

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/013899 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
H01B 5/02 (2006.01) *H05K 3/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068613
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 8 日(08.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-161485 2012 年 7 月 20 日(20.07.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 浜崎 亮(HAMASAKI, Ryou); 〒5200292
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡株式
会社内 Shiga (JP). 大前 慎太郎(OHMAE,
Shintarou); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1
番 1 号東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE FOR LASER ETCHING, CONDUCTIVE THIN FILM, AND CONDUCTIVE LAMINATE

(54) 発明の名称: レーザーエッチング加工用導電性ペースト、導電性薄膜および導電性積層体

(57) Abstract: [Problem] To provide a conductive paste for laser etching, which is suitable for laser etching that is capable of producing a high-density electrode circuit wiring line having an L/S of 50/50 μm or less at low cost with a little burden on the environment, said high-density electrode circuit wiring line having been considered difficult to be produced by conventional screen printing methods. [Solution] A conductive paste for laser etching, which contains (A) a binder resin that is formed of a thermoplastic resin, (B) a metal powder and (C) an organic solvent; a conductive thin film that is formed using the conductive paste; a conductive laminate; an electrical circuit; and a touch panel.

(57) 要約: 【課題】 従来のスクリーン印刷法では対応困難とされている L/S が 50/50 μm 以下の高密度電極回路配線を、低コストかつ低い環境負荷で製造することができるレーザーエッチング加工に適したレーザーエッチング加工用導電性ペーストを提供する。【解決手段】 熱可塑性樹脂からなるバインダ樹脂 (A)、金属粉 (B) および有機溶剤 (C) を含有するレーザーエッチング加工用導電性ペースト、左記導電性ペーストを用いて形成された導電性薄膜、導電性積層体、電気回路およびタッチパネル。



WO 2014/013899 A1

明 細 書

発明の名称：

レーザーエッチング加工用導電性ペースト、導電性薄膜および導電性積層体

技術分野

[0001] 本発明は、平面方向の配置密度が高い導電性パターンを製造することができる導電性パターンの製造方法およびこの製造方法に好適に用いることのできる導電性ペーストに関する。本発明の導電性パターンは、典型的には透明タッチパネルの電極回路配線に用いることができる。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話や、ノートパソコン、電子書籍などに代表される透明タッチパネルを搭載する電子機器の高性能化と小型化が急激に進んでいる。これらの電子機器の高性能化と小型化には、搭載される電子部品の小型化、高性能化、集積度の向上に加え、これら電子部品相互を接合する電極回路配線の高密度化が求められている。透明タッチパネルの方式として電極回路配線の数が少ない抵抗膜方式に加え、電極回路配線の数が飛躍的に多い静電容量方式の普及が近年急速に進んでおり、このような観点から電極回路配線の高密度化が強く求められている。また、ディスプレイ画面をより大きくするために、また商品デザイン上の要求により、電極回路配線が配置される額縁部をより狭くしたいとの要求があり、このような観点からも電極回路配線の高密度化が求められている。以上のような要求を満たすために、従来以上の電極回路配線の高密度配置を行うことができる技術が求められている。

[0003] 抵抗膜方式の透明タッチパネルの額縁部分の電極回路配線の配置密度は、平面方向のラインとスペースの幅が各々 $200\mu\text{m}$ （以下、 $L/S=200/200\mu\text{m}$ というように略記する）以上程度であり、これを導電性ペーストのスクリーン印刷によって形成することが従来から行われている。静電容量方式のタッチパネルでは、 L/S の要求は $100/100\mu\text{m}$ 程度以下と

なっており、さらには L/S が $50/50\mu m$ 以下を求められる場合もあり、スクリーン印刷による電極回路配線形成技術では対応困難な状況になりつつある。

[0004] スクリーン印刷に替わる電極回路配線形成技術の候補の一例として、フォトリソグラフィ法が挙げられる。フォトリソグラフィ法を用いれば、 L/S が $50/50\mu m$ 以下の細線を形成することも十分に可能である。しかしながらフォトリソグラフィ法にも課題がある。フォトリソグラフィ法の最も典型的な事例は感光性レジストを用いる手法であり、一般的には、銅箔層を形成した表面基板の銅箔部位に感光性レジストを塗布し、フォトマスクあるいはレーザー光の直接描画等の方法により所望のパターンを露光し、感光性レジストの現像を行ない、その後、所望のパターン以外の銅箔部位を薬品で溶解・除去することにより、銅箔の細線パターンを形成させる。このため、廃液処理による環境負荷が大きく、さらには工程が煩雑であり、生産効率の観点、コスト的観点を含め多くの課題を抱えている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-237573号公報

特許文献2：特開2011-181338号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、スクリーン印刷法では対応困難とされている L/S が $50/50\mu m$ 以下の高密度電極回路配線を、低コストかつ低い環境負荷で製造することができる製造方法を提供することにある。また、このような製造方法に好適に用いることのできる導電性ペーストを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは平面方向に高密度で電極回路配線を配置する製造方法について鋭意検討した結果、バインダ樹脂と導電粉体からなる層を絶縁性基材上に

形成し、その一部をレーザー光照射により絶縁性基材上から除去することにより、スクリーン印刷法では実現困難な L/S が $50/50\mu m$ 以下の高密度電極回路配線を製造することができることを見出した。また、このような製造方法に適するバインダ樹脂と導電粉体からなる層を形成するのに適する導電性ペーストを見出した。すなわち、本願発明は以下の構成からなるものである。

(1) 熱可塑性樹脂からなるバインダ樹脂(A)、金属粉(B)および有機溶剤(C)を含有するレーザーエッチング加工用導電性ペースト。

(2) 前記バインダ樹脂(A)が、数平均分子量が $5,000\sim 60,000$ であり、なおかつ、ガラス転移温度が $60\sim 100^{\circ}C$ である熱可塑性樹脂であることを特徴とする、(1)に記載のレーザーエッチング加工用導電性ペースト。

(3) 前記バインダ樹脂(A)が、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、繊維素誘導体樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする(1)または(2)に記載のレーザーエッチング加工用導電性ペースト。

(4) 前記バインダ樹脂(A)が、酸価 $50\sim 300$ 当量/ 10^6g であるポリエステル樹脂および酸価 $50\sim 300$ 当量/ 10^6g であるポリウレタン樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする(1)または(2)に記載のレーザーエッチング加工用導電性ペースト。

(5) 更にレーザー光吸収剤(D)を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の導電性レーザーエッチング加工用導電性ペースト。

(6) (1)～(5)のいずれかに記載のレーザーエッチング加工用導電性ペーストから形成された導電性薄膜。

(7) (6)に記載の導電性薄膜と基材とが積層されている導電性積層体。

(8) 前記基材が透明導電性層を有することを特徴とする(7)に記載の導電性積層体。

(9) (6)に記載の導電性薄膜、または、(7)または(8)に記載の導電性積層体、を用いてなる電気回路。

(10) (6)に記載の導電性薄膜の一部に、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、ファイバーレーザーおよび半導体レーザーから選ばれるレーザー光を照射して、前記導電性薄膜の一部を除去することによって形成された配線部位を有する電気回路。

(11) 前記導電性薄膜が透明導電性層上に形成されていることを特徴とする(9)に記載の電気回路。

(12) (9)～(11)のいずれかに記載の電気回路を構成部材として含むタッチパネル。

発明の効果

[0008] 本発明の導電性ペーストは、熱可塑性樹脂からなるバインダ樹脂(A)、金属粉(B)および有機溶剤(C)を含有する導電性ペーストであり、このような構成をとることによって、レーザーエッチング加工適性に優れ、なおかつレーザーエッチング加工後においても基材に対する初期および湿熱環境負荷後の密着性に優れる導電性薄膜を形成することができる。なおここで、レーザーエッチング加工適性に優れるとは、レーザーエッチング加工により導電性薄膜の少なくとも一部を基材から剥離させ、 $L/S = 30/30\mu m$ 程度の細線を形成させたときに、1)細線両端間の導通が確保され、2)隣接細線間の絶縁が確保され、3)細線形状が良好であること、の3条件を満たすことを指す。また、本発明の実施態様であるレーザー光吸収剤(D)を含有する導電性ペーストは、レーザー光吸収剤(D)を含有しない導電性ペーストよりもレーザー光照射による対する感度が高くなるので、レーザー走査速度の向上、レーザー出力の低減等が可能となる、との更に優れた効果をも発揮する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施例、比較例で用いたレーザーエッチング加工適性評価試験片にレーザー光を照射するパターンを表す模式図である。白色部位にレーザー光が照射され、基材上に形成された導電性薄膜が除去される。網点部位にはレーザー光が照射されない。図中の寸法表示の単位はmmである。

発明を実施するための形態

[0010] <<本発明の導電性ペーストを構成する成分>>

本発明におけるレーザーエッチング加工用導電性ペーストは、熱可塑性樹脂からなるバインダ樹脂（A）、金属粉（B）および有機溶剤（C）を必須成分として含有する。

[0011] <バインダ樹脂（A）>

バインダ樹脂（A）の種類は熱可塑性樹脂であれば特に限定されないが、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、スチレンーアクリル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、フェノール樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、スチレンーアクリル樹脂、スチレンーブタジエン共重合樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合、ポリスチレン、シリコン樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができ、これらの樹脂は単独で、あるいは2種以上の混合物として、使用することができる。ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、繊維素誘導体樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることが好ましい。また、これらの樹脂の中でも、ポリエステル樹脂および／またはポリエステル成分を共重合成分として含有するポリウレタン樹脂（以下ポリエステルポリウレタン樹脂と呼ぶ場合がある）が、バインダ樹脂（A）として好ましい。

[0012] 本発明におけるバインダ樹脂（A）としてポリエステル樹脂を用いること

の利点の一つとして、分子設計の自由度の高さにある。ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸およびグリコール成分を選定し、共重合成分を自在に変化させることができ、また、分子鎖中、もしくは分子末端への官能基の付与も容易である。このため、得られるポリエステル樹脂のガラス転移温度や基材および導電性ペーストに配合される他の成分との親和性等の樹脂の特性を適宜調整することができる。

[0013] 本発明におけるバインダ樹脂（A）として用いられるポリエステル樹脂の共重合成分として使用することのできるジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ダイマー酸等の炭素数12～28の二塩基酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸、1，3-シクロヘキサンジカルボン酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、2-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ジカルボキシ水素添加ビスフェノールA、ジカルボキシ水素添加ビスフェノールS、ダイマー酸、水素添加ダイマー酸、水素添加ナフタレンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、ヒドロキシ安息香酸、乳酸等のヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。また、発明の効果を損なわない範囲で、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の三価以上のカルボン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸、および／または、5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩等のスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸を共重合成分として併用してもよい。

[0014] 本発明におけるバインダ樹脂（A）として用いられるポリエステル樹脂の共重合成分として使用することのできるポリオール例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、2-メ

チルー 1, 5-ペンタンジオール、2-メチルー 1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチルー 1, 3-プロパンジオール、2-ブチルー 2-エチルー 1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、ダイマージオール等の脂環族ジオールが挙げられる。また、発明の効果を損なわない範囲でトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリグリセリン等の三価以上のポリオールを共重合成分として併用してもよい。

[0015] 本発明におけるバインダ樹脂 (A) として用いられるポリエステル樹脂は、強度や耐熱性、耐湿性、及び耐熱衝撃性等の耐久性等の観点から、前記ポリエステル樹脂を構成する全酸成分のうち芳香族ジカルボン酸が 60 モル%以上共重合されていることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上、さらに好ましくは 90 モル%以上、特に好ましくは 98 モル%以上である。全酸成分が芳香族ジカルボン酸からなることは好ましい実施態様である。芳香族ジカルボン酸成分の共重合比率が低すぎると、得られるポリエステル樹脂のガラス転移温度が 60℃より低くなり、得られる導電性薄膜の耐湿熱性、耐久性が低下する傾向にある。

[0016] 本発明におけるバインダ樹脂 (A) として用いられるポリエステル樹脂は、強度や耐熱性、耐湿性、及び耐熱衝撃性等の耐久性等の観点から、前記ポリエステル樹脂を構成する全ポリオールのうち主鎖の炭素数が 4 以下であるグリコールが 60 モル%以上であることが好ましく、80 モル%以上であることがより好ましく、95 モル%以上であることがさらに好ましい。全ポリオール成分の内、主鎖の炭素数が 4 以下であるグリコールの共重合比率が低すぎると得られるポリウレタン樹脂のガラス転移温度が 60℃より低くなり、得られる導電性薄膜の耐湿熱性、耐久性が低下する傾向にある。

[0017] 本発明におけるバインダ樹脂 (A) としてポリウレタン樹脂を用いることも好ましい実施態様である。ポリエステル樹脂の場合と同様、ポリウレタン

樹脂に関しても、ポリウレタン樹脂を構成する共重合成分として適切な成分を選定し、また、分子鎖中、もしくは分子末端への官能基の付与をおこなうことにより、ガラス転移温度や基材および導電性ペーストに配合される他の成分との親和性等の樹脂の特性を適宜調整することができる。

[0018] ポリウレタン樹脂の共重合成分に関しても特に限定はされないが、設計の自由度や耐湿熱性、耐久性の維持といった観点から、ポリエステルポリオールを共重合成分として用いるポリエステルポリウレタン樹脂であることが好ましい。前記ポリエステルポリオールの好適な例としては、前述の本発明におけるバインダ樹脂（A）として用いることのできるポリエステル樹脂のうちポリオールであるものを挙げることができる。

[0019] 本発明におけるバインダ樹脂（A）として用いられるポリウレタン樹脂は、例えばポリオールとポリイソシアネートの反応によって得ることができる。前記ポリウレタン樹脂の共重合成分として用いることのできるポリイソシアネートとしては、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、3，3'-ジメトキシ-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、2，6-ナフタレンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニレンジイソシアネート、4，4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1，5-ナフタレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等を挙げることがで、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートのいずれであっても良い。また、本発明の効果を損なわない範囲で、三価以上のイソシアネート化合物を共重合成分として併用しても良い。

[0020] 本発明におけるバインダ樹脂（A）として用いられるポリウレタン樹脂には、イソシアネートと反応し得る官能基を有する化合物を必要に応じて共重

合することができる。イソシアネートと反応し得る官能基としては、水酸基及びアミノ基が好ましく、いずれか一方を有するものでも双方を有するものであっても良い。その具体的な例としては、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2', 2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネート、2-ノルマルブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-エチル-1, 5-ペンタンジオール、3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3-オクチル-1, 5-ペンタンジオール、3-フェニル-1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ジメチル-3-ナトリウムスルホ-2, 5-ヘキサンジオール、ダイマージオール（たとえば、ユニケマ・インターナショナル社製PRIPOL-2033）等の1分子中に2個の水酸基を有する化合物、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリグリセリン等の1分子中に3個以上の水酸基を有するアルコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の1分子に1個以上の水酸基とアミノ基を有するアミノアルコール、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタレンジアミン、1, 9-ノンレンジアミン、1, 10-デカレンジアミン、1, 11-ウンデカレンジアミン、1, 12-ドデカレンジアミンなどの脂肪族ジアミンやメタキシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンなどの1分子中に2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。上記の数平均分子量1, 000未満の1分子に2個以上のイソシアネートと反応し得る官能基を有する化合物は単独で用いてもよいし複数を併用しても何ら問題はない。

[0021] 本発明におけるバインダ樹脂（A）の数平均分子量は特に限定はされないが、数平均分子量が5,000～60,000であることが好ましい。数平均分子量が低すぎると、形成された導電性薄膜の耐久性、耐湿熱性の面で好ましくない。一方、数平均分子量が高すぎると、樹脂の凝集力が増し、導電性薄膜としての耐久性等は向上するものの、レーザーエッチング加工適性が顕著に悪化する。

[0022] 本発明におけるバインダ樹脂（A）のガラス転移温度は60℃以上であることが好ましく、65℃以上であることがより好ましい。ガラス転移温度が低いと、レーザーエッチング加工適性が向上する場合があるが、導電性薄膜としての湿熱環境信頼性が低下するおそれがあり、また、表面硬度の低下を誘発しタック性により製造工程及び／又は使用の際に接触相手側へのペースト含有成分の移行が生じて導電性薄膜信頼性が低下するおそれがある。一方、本発明に用いるバインダ樹脂（A）のガラス転移温度は、印刷性、密着性、溶解性、ペースト粘度、及びレーザーエッチング加工適性等を考慮すると、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。

[0023] 本発明におけるバインダ樹脂（A）の酸価は特に限定されないが、特定の範囲の酸価を有していることで、基材に対する密着性を著しく向上させることができる場合がある。導電性薄膜のレーザーエッチング加工時において、レーザー照射部位周辺の温度が上昇し導電性薄膜と基材との密着性が低下する場合があるが、バインダ樹脂（A）として、特定範囲の酸価を有するバインダ樹脂を用いることにより、密着性の低下を抑制することができる場合がある。バインダ樹脂（A）の酸価は、50～350eq／tonであることが好ましく、100～250eq／tonであることがより好ましい。酸価が低すぎると、形成される導電性薄膜と基材との密着性が低くなる傾向がある。一方、酸価が高すぎると、形成される導電性薄膜の吸水性が高くなる上、カルボキシル基による触媒作用によりバインダ樹脂の加水分解が促進される可能性があり、導電性薄膜の信頼性の低下につながる傾向がある。

[0024] <金属粉 (B)>

本発明に用いられる金属粉 (B) としては、銀粉、金粉、白金粉、パラジウム粉等の貴金属粉、銅粉、ニッケル粉、アルミ粉、真鍮粉等の卑金属粉、銀等の貴金属でめっき又は合金化した卑金属粉等を挙げることができる。これらの金属粉は、単独で用いてもよく、また、併用してもよい。これらの中でも導電性、安定性、コスト等を考慮すると銀粉単独又は銀粉を主体とするものが好ましい。

[0025] 本発明に用いられる金属粉 (B) の形状は特に限定されない。従来から知られている金属粉の形状の例としては、フレーク状 (リン片状)、球状、樹枝状 (デンドライト状)、特開平 9-306240 号公報に記載されている球状の 1 次粒子が 3 次元状に凝集した形状 (凝集状) 等があり、これらの中で、球状、凝集状およびフレーク状の金属粉を用いることが好ましい。

[0026] 本発明に用いられる金属粉 (B) の中心径 (D_{50}) は $4\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。中心径が $4\ \mu\text{m}$ 以下の金属粉 (B) を用いることで、レーザーエッチング加工部位の細線形状が良好となる傾向にある。中心径が $4\ \mu\text{m}$ より大きい金属粉を用いた場合には、レーザーエッチング加工後の細線形状が悪くなり、結果として細線同士が接触を起こし、短絡を招く可能性がある。さらには、レーザーエッチング加工で、一旦剥離・除去した導電性薄膜が再度加工部位に付着する可能性がある。金属粉 (B) の中心径の下限は特に限定されないが、コスト的観点ならびに、粒径が細くなると凝集し易く、結果として分散が困難となるため中心径は $80\ \text{nm}$ 以上であることが好ましい。中心径が $80\ \text{nm}$ より小さくなると、金属粉の凝集力が増し、レーザーエッチング加工適正が悪化する他、コスト的観点からも好ましくない。

[0027] なお、中心径 (D_{50}) とは、何らかの測定方法によって得られた累積分布曲線 (体積) において、その累積値が 50% となる粒径 (μm) のことである。本発明においては、累積分布曲線をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (日機装 (株) 製、MICROTRAC HRA) を用い全反射モードで測定することとする。

[0028] 金属粉（Ｂ）の含有量は、形成された導電性薄膜の導電性が良好であるという観点から、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対して、４００質量部以上が好ましく、５６０質量部以上がより好ましい。また、（Ｂ）成分の含有量は、基材とのとの密着性において良好であるという観点から、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１，９００質量部以下が好ましく、１，２３０質量部以下がより好ましい。

[0029] <有機溶剤（Ｃ）>

本発明に用いることのできる有機溶剤（Ｃ）は、とくに限定されないが、有機溶剤の揮発速度を適切な範囲に保つ観点から、沸点が１００℃以上、３００℃未満であることが好ましく、より好ましくは沸点が１５０℃以上、２８０℃未満である。本発明の導電性ペーストは、典型的には熱可塑性樹脂（Ａ）、金属粉（Ｂ）、有機溶剤（Ｃ）および必要に応じてその他の成分を三本ロールミル等で分散して作製するが、その際に有機溶剤の沸点が低すぎると、分散中に溶剤が揮発し、導電性ペーストを構成する成分比が変化する懸念がある。一方で、有機溶剤の沸点が高すぎると、乾燥条件によっては溶剤が塗膜中に多量に残存する可能性があり、塗膜の信頼性低下を引き起こす懸念がある。

[0030] また、本発明に用いることのできる有機溶剤（Ｃ）としては、熱可塑性樹脂（Ａ）が可溶であり、かつ、金属粉（Ｂ）を良好に分散させることができるものが好ましい。具体例としては、エチルジグリコールアセテート（ＥＤＧＡＣ）、ブチルグリコールアセテート（ＢＭＧＡＣ）、ブチルジグリコールアセテート（ＢＤＧＡＣ）、シクロヘキサノン、トルエン、イソホロン、γ-ブチロラクトン、ベンジルアルコール、エクソン化学製のソルベッソ１００，１５０，２００、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アジピン酸、こはく酸およびグルタル酸のジメチルエステルの混合物（例えば、デュボン（株）社製ＤＢＥ）、ターピオネール等が挙げられるが、これらの中で、熱可塑性樹脂（Ａ）の配合成分の溶解性に優れ、連続印刷時の溶剤揮発性が適度でありスクリーン印刷法等による印刷に対する

適性が良好であるという観点から、EDGAC、BMGAC、BDGACおよびそれらの混合溶剤が好ましい。

[0031] 有機溶剤（C）の含有量としては、ペースト全重量100重量部に対して5重量部以上、40重量部以下であることが好ましく、10重量部以上、35重量部以下であることがさらに好ましい。有機溶剤（C）の含有量が高すぎるとペースト粘度が低くなりすぎ、細線印刷の際にダレを生じやすくなる傾向にある。一方で有機溶剤（C）の含有量が低すぎると、ペーストとしての粘度が極めて高くなり、導電性薄膜を形成させる際の例えばスクリーン印刷性が顕著に低下する他、形成された導電性薄膜の膜厚が厚くなり、レーザーエッチング加工性が低下する場合がある。

[0032] <レーザー光吸収剤（D）>

本発明の導電ペーストには、レーザー光吸収剤（D）を配合しても良い。ここでレーザー光吸収剤（D）とは、レーザー光の波長に強い吸収を有する添加剤のことであり、レーザー光吸収剤（D）自身は導電性であっても非導電性であってもよい。例えば、基本波の波長が1064nmであるYAGレーザーを光源として用いる場合には、波長1064nmに強い吸収を有する染料および／又は顔料を、レーザー光吸収剤（D）として用いることができる。レーザー光吸収剤（D）を配合することにより、本発明の導電性薄膜はレーザー光を高効率に吸収し、発熱によるバインダ樹脂（A）の揮散や熱分解が促進され、その結果レーザーエッチング加工適性が向上する。

[0033] 本発明に用いることのできるレーザー光吸収剤（D）のうち、導電性を有するものの例としては、カーボンブラック、グラファイト粉などの炭素系のフィラーを挙げることができる。炭素系のフィラーの配合は、本発明の導電性薄膜導電性を高める効果もあるが、例えばカーボンブラックは1060nm近傍に吸収波長を有しているので、YAGレーザー、ファイバーレーザーなどの1064nmの波長のレーザー光を照射すれば導電性薄膜がレーザー光を高効率で吸収するのでレーザー光照射に対する感度が高まり、レーザー

照射の走査速度を上げた場合および／またはレーザー光源が低出力な場合においても良好なレーザーエッチング加工適性が得られる、との効果が期待できる。前記炭素系フィラーの含有量としては金属粉（B）100重量部に対し、0.1～5重量部であることが好ましく、0.3～2重量部であることがより好ましい。炭素系フィラーの配合比率が低すぎる場合は、導電性を高める効果およびレーザー光照射に対する感度を上げる効果が小さい。一方で炭素系フィラーの配合比率が高すぎる場合は、導電性薄膜の導電性が低下する傾向にあり、更に、カーボンの空隙部位へ樹脂が吸着し、基材との密着性が低下するという問題点が生じる場合もある。

- [0034] 本発明に用いることのできるレーザー光吸収剤（D）のうち、非導電性のものの例としては、従来公知の染料、顔料および赤外線吸収剤を挙げることができる。より具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料、顔料としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノロン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、が使用できる。赤外線吸収剤の例としてはジイモニウム塩タイプの赤外線吸収剤であるNIR-IM1、アミニウム塩タイプのNIR-AM1（ともにナガセケムテックス社製）を挙げることができる。これらの非導電性のレーザー光吸収剤（D）は0.01～5重量部、好ましくは0.1～2重量部含むことが好ましい。非導電性のレーザー光吸収剤（D）の配合比率が低すぎる場合は、レーザー光照射に対する感度を上げる効果が小さい。非

導電性のレーザー光吸収剤（D）の配合比率が高すぎる場合は、導電性薄膜の導電性が低下するおそれがあり、またレーザー光吸収剤の色目が顕著となり、用途によっては好ましくない場合がある。

[0035] 本発明の導電性ペーストには、下記の無機物を添加することができる。無機物としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブテン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物；窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物；酸化チタン（チタニア）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物；二硫化モリブデン等の硫化物；フッ化マグネシウム、フッ化炭素等の各種フッ化物；ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸；その他、滑石、ベントナイト、タルク、炭酸カルシウム、ベントナイト、カオリン、ガラス繊維、雲母等を用いることができる。これらの無機物を添加することによって、印刷性や耐熱性、さらには機械的特性や長期耐久性を向上させることが可能となる場合がある。中でも、本発明の導電性ペーストにおいては、耐久性、印刷適性、特にスクリーン印刷適性を付与するという観点でシリカが好ましい。

[0036] また、本発明の導電性ペーストには、チキソ性付与剤、消泡剤、難燃剤、粘着付与剤、加水分解防止剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料を配合することができる。さらには樹脂分解抑制剤としてカルボジイミド、エポキシ等を適宜配合することもできる。これらは単独でもしくは併用して用いることができる。

[0037] <硬化剤（E）>

本発明の導電性ペーストには、バインダ樹脂（A）と反応し得る硬化剤を

、本発明の効果を損なわない程度に配合してもよい。硬化剤を配合することにより、硬化温度が高くなり、生産工程の負荷が増す可能性はあるが、塗膜乾燥時あるいはレーザーエッチング時に発生する熱による架橋で塗膜の耐湿熱性の向上が期待できる。

[0038] 本発明のバインダ樹脂（A）に反応し得る硬化剤は、種類は限定しないが密着性、耐屈曲性、硬化性等からイソシアネート化合物が特に好ましい。さらに、これらのイソシアネート化合物として、イソシアネート基をブロック化したものを使用すると、貯蔵安定性が向上し、好ましい。イソシアネート化合物以外の硬化剤としては、メチル化メラミン、ブチル化メラミン、ベンゾグアナミン、尿素樹脂等のアミノ樹脂、酸無水物、イミダゾール類、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の公知の化合物が挙げられる。これらの硬化剤には、その種類に応じて選択された公知の触媒あるいは促進剤を併用することもできる。硬化剤の配合量としては、本発明の効果を損なわない程度に配合されるものであり、特に制限されるものではないが、バインダ樹脂（A）100質量部に対して、0.5～50質量部が好ましく、1～30質量部がより好ましく、2～20質量部がさらに好ましい。

[0039] 本発明の導電性ペーストに配合することができるイソシアネート化合物の例としては、芳香族又は脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネート等があり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、等の芳香族ジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、あるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量と例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ト

リエタノールアミン等の低分子活性水素化合物又は各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物等と反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。また、イソシアネート基のブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類；アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレンクロルヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等のハロゲン置換アルコール類；*t*-ブタノール、*t*-ペンタノール等の第三級アルコール類； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピロラクタム等のラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステル等の活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、イミダゾール類、尿素類、ジアリール化合物類、重亜硫酸ソーダ等も挙げられる。このうち、硬化性よりオキシム類、イミダゾール類、アミン類が特に好ましい。

[0040] <<本発明の導電性ペーストに求められる物性>>

[0041] 本発明の導電性ペーストは、F値が60～95%であることが好ましく、より好ましくは75～95%である。F値とはペースト中に含まれる全固形分100質量部に対するフィラー質量部を示す数値であり、 $F\text{値} = (\text{フィラー質量部} / \text{固形分質量部}) \times 100$ で表される。ここで言うフィラー質量部とは導電性粉末の質量部、固形分質量部とは溶剤以外の成分の質量部であり、導電性粉末、バインダ樹脂、その他の硬化剤や添加剤を全て含む。F値が低すぎると良好な導電性を示す導電性薄膜が得られず、F値が高すぎると導電性薄膜と基材との密着性及び／又は導電性薄膜の表面硬度が低下する傾向にあり、印刷性の低下も避けられない。尚、ここで導電性粉末とは、金属粉(B)および非金属からなる導電性粉末の双方を指す。

[0042] <<本発明の導電性ペーストの製造方法>>

本発明の導電性ペーストは前述したように熱可塑性樹脂（Ａ）、金属粉（Ｂ）、有機溶剤（Ｃ）および必要に応じてその他の成分を三本ロール等で分散して作製することができる。ここで、より具合的な作製手順の例を示す。熱可塑性樹脂（Ａ）をまずは有機溶剤（Ｃ）に溶解する。その後、金属粉（Ｂ）ならびに、必要に応じて添加剤を添加し、ダブルプラネタリーやディゾルバー、遊星式の攪拌機等で予備分散を実施する。その後、三本ロールミルで分散して、導電性ペーストを得る。このようにして得られた導電性ペーストは必要に応じて濾過することができる。その他の分散機、例えばビーズミル、ニーダー、エクストルーダーなどを用いて分散しても何ら問題はない。

[0043] <<本発明の導電性薄膜、導電性積層体およびこれらの製造方法>>

本発明の導電性ペーストを基材上に塗布または印刷して塗膜を形成し、次いで塗膜に含まれる有機溶剤（Ｃ）を揮散させ塗膜を乾燥させることにより、本発明の導電性薄膜を形成することができる。導電性ペーストを基材上に塗布または印刷する方法はとくに限定されないが、スクリーン印刷法により印刷することが工程の簡便さおよび導電性ペーストを用いて電気回路を形成する業界で普及している技術である点から好ましい。また、導電性ペーストは、最終的に電気回路として必要とされる導電性薄膜部位よりも幾分広い部位に塗布または印刷することが、レーザーエッチング工程の負荷を下げ効率よく本発明の電気回路を形成するとの観点から、好ましい。

[0044] 本発明の導電性ペーストを塗布する基材としては、寸法安定性に優れた材料が好ましく用いられる。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート或いはポリカーボネート等の可撓性に優れる材料からなるフィルムを挙げることができる。また、ガラス等の無機材料も基材として使用することができる。基材の厚みはとくに限定されないが、 $50 \sim 350 \mu\text{m}$ であることが好ましくは、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ がパターン形成材料の機械的特性、形状安定性あるいは取り扱い性等から更に好ましい。

[0045] また、本発明の導電性ペーストを塗布する基材の表面に物理的処理および／または化学的処理を行うことにより、導電性薄膜と基材との密着性を向上させることができる。物理的処理方法の例としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウエットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線あるいは真空紫外線照射処理法などを挙げることができる。また、化学的処理方法の例としては、強酸処理法、強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などを挙げることができる。

[0046] また、前記基材は透明導電性層を有するものであってもよい。本発明の導電性薄膜を透明導電性層上に積層することができる。前記透明導電性層の素材は特に限定されず、例えば、酸化インジウム・スズを主成分としてなるITO膜を挙げることができる。また、透明導電性層は基材全面に形成されたものだけでなく、エッチング等により透明導電性層の一部が除去されたものを使用することもできる。

[0047] 有機溶剤（C）を揮散させる工程は、常温下および／または加熱下で行うことが好ましい。加熱する場合、乾燥後の導電性薄膜の導電性や密着性、表面硬度が良好となることから、加熱温度は80℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましく、110℃以上がさらに好ましい。また、下地の透明導電性層の耐熱性、及び生産工程における省エネルギーの観点から、加熱温度は150℃以下が好ましく、135℃以下がより好ましく、130℃以下がさらに好ましい。本発明の導電性ペーストに硬化剤が配合されている場合には、有機溶剤（C）を揮散させる工程を加熱下で行うと、硬化反応が進行する。

[0048] 本発明の導電性薄膜の厚さは、用いられる用途に従って適切な厚さに設定すればよい。但し、乾燥後の導電性薄膜の導電性が良好であるという観点と、レーザーエッチング加工適性が良好であるという観点から、導電性薄膜の膜厚は3 μm 以上、30 μm 以下が好ましく、より好ましくは5 μm 以上、20 μm 以下である。導電性薄膜の膜厚が薄すぎると、回路としての所望の導電性が得られない可能性がある。膜厚が厚すぎると、レーザーエッチング

加工に要する照射量が過大になり、基材にダメージを与える場合がある。また、膜厚のばらつきが大きいと、導電性薄膜のエッチングされやすさにばらつきが生じ、エッチング不足による線間の短絡やエッチング過剰による断線が生じやすくなる傾向にある。このため、膜厚のばらつきは小さい方がよい。

[0049] <<本発明の電気回路およびその製造方法>>

[0050] レーザー光が照射され吸収された部位においては、レーザー光のエネルギーが熱へと変換され、温度上昇により熱分解および／または揮散が生じ、照射部位が剥離・除去される。本発明の導電性薄膜のレーザー光を照射された部位が効率よく基材から除去されるためには、本発明の導電性薄膜が照射レーザー光の波長に強い吸収を有することが好ましい。よって、レーザー種としては、本発明の導電性薄膜を構成するいずれかの成分が強い吸収を有する波長領域にエネルギーを有するレーザー種を選択することが好ましい。

[0051] 一般的なレーザー種としては、エキシマレーザ（基本波の波長が193～308nm）、YAGレーザ（基本波の波長が1064nm）、ファイバーレーザ（基本波の波長が1060nm）、CO₂レーザ（基本波の波長が10600nm）、半導体レーザなどが挙げられ、基本的にはどのような方式、どのような波長のレーザー種を用いても何ら問題はない。導電性薄膜のいずれかの構成成分の吸収波長領域と一致し、なおかつ基材が強い吸収を有さない波長を照射することのできるレーザー種を選択することにより、レーザー光照射部位の導電性薄膜の除去を効率的に行い、なおかつ基材のダメージを避けることができる。このような観点から、照射するレーザー種としては、基本波の波長が、532～10700nmの範囲が好ましい。例えば、ポリエステルフィルム、ポリエステルフィルム上にITO層を形成した透明導電性積層体、または、ポリエステルフィルム上にITO層を形成しその一部をエッチングにより除去された積層体を基材として用いる場合には、YAGレーザまたはファイバーレーザを使用することが、基本波の波長に基材が吸収を有さないので基材にダメージを与

えにくい点で特に好ましい。

- [0052] レーザー出力、Q変調周波数は特に限定されないが、レーザー光照射部位の導電性薄膜を除去でき、かつ下地の基材が損傷しないように調節する。一般的には、レーザー出力は、0.5～100W、Q変調周波数10～400kHzの範囲で適宜調節することが好ましい。レーザー出力が低すぎると、導電性薄膜の除去が不十分となる傾向にあるが、レーザーの走査速度を低くしたり走査回数を増やしたりすることにより園そのような傾向はある程度回避できる。レーザー出力が高すぎると、照射部分からの熱の拡散によって導電性薄膜が剥離される部位がレーザービーム径よりも極端に大きくなり、線幅が細くなりすぎたり断線したりする可能性がある。
- [0053] レーザー光の走査速度は、タクトタイムの減少による生産効率向上の観点からは高いほどよく、具体的には、1000mm/s以上が好ましく、1500mm/s以上がより好ましく、さらに好ましくは2000mm/s以上である。走査速度が遅すぎると、生産効率が低下するのみならず、導電性薄膜および基材が熱履歴によりダメージを受けるおそれがある。加工速度の上限は特には定めがないが、走査速度が高すぎると、レーザー光照射部位の導電性薄膜の除去が不完全となり回路が短絡する可能性がある。また、走査速度が速すぎると、形成するパターンのコーナー部位において、直線部位と比較して走査速度を減速させることが避けられなくなるため、コーナー部位の熱履歴が直線部位にくらべて高くなり、コーナー部位のレーザーエッチング加工部位周辺の導電性薄膜の物性が顕著に低下するおそれがある。
- [0054] レーザー光の走査は、レーザー光の発射体を動かす、レーザー光を照射される被照射体を動かす、あるいは双方を組み合わせる、のいずれでも良く、例えばXYステージを用いることにより実現できる。また、ガルバノミラー等を用いてレーザー光の照射方向を変更することによりレーザー光を走査することもできる。
- [0055] レーザー光の照射に際して、集光レンズ（アクロマティックレンズ等）を使用することにより、単位面積あたりのエネルギー密度を高めることができ

る。この方法の利点としては、マスクを使用する場合と比較して、単位面積当たりのエネルギー密度を大きくすることができるため、小さな出力のレーザー発振器であっても高い走査速度でレーザーエッチング加工を行うことが可能になる点が挙げられる。集光したレーザー光を導電性薄膜へ照射する場合、焦点距離を調節する必要がある。焦点距離の調節は、特に基材に塗布されている膜厚によって調節する必要があるが、基材に損傷を与えず、かつ所定の導電性薄膜パターンを剥離・除去できるように調節することが好ましい。

[0056] レーザー光の走査を複数回同一パターンで繰り返し行うことは、好ましい実施態様のひとつである。1回目の走査において除去不完全な導電性薄膜部位があった場合、もしくは除去した導電性薄膜を構成する成分が再度基材に付着した場合であっても、複数回の走査でレーザー光照射部位の導電性薄膜を完全に除去することが可能となる。走査回数の上限は特には限定されないが、加工部位周辺が熱履歴を複数回受けることで、ダメージを受け、変色したり、塗膜物性が低下する可能性があるため、注意が必要となる。また、生産効率の点からは、走査回数は少ないほど良いのは当然である。

[0057] レーザー光の走査を複数回同一パターンで繰り返し行なわないことも、好ましい実施態様のひとつである。得られる導電性薄膜、導電性積層体および電気回路の特性に悪影響を及ぼさない限り、走査回数は少ないほど生産効率的に優れることは当然である。

[0058] <<本発明のタッチパネル>>

本発明の導電性薄膜、導電性積層体および／または電気回路はタッチパネルの構成部材としてを用いることができる。前記タッチパネルは、抵抗膜方式であっても静電容量方式であってもよい。いずれのタッチパネルにも適用が可能であるが、本ペーストは、細線形成に好適であるため、静電容量方式のタッチパネルの電極配線用に特に好適に用いることができる。尚、前記タッチパネルを構成する基材としては、ITO膜等の透明導電性層を有している基材、もしくはそれらがエッチングによって一部除去された基材を用いる

ことが好ましい。

実施例

[0059] 本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例、比較例を挙げるが、本発明は実施例によってなんら限定されるものではない。尚、実施例、比較例に記載された各測定値は次の方法によって測定したものである。

[0060] 1. 数平均分子量

試料樹脂を、樹脂濃度が0.5重量%程度となるようにテトラヒドロフランに溶解し、孔径0.5 μm のポリ四フッ化エチレン製メンブランフィルターで濾過し、GPC測定試料とした。テトラヒドロフランを移動相とし、島津製作所社製のゲル浸透クロマトグラフ (GPC) Prominenceを用い、示差屈折計 (RI計) を検出器として、カラム温度30℃、流量1 ml / 分にて樹脂試料のGPC測定を行なった。尚、数平均分子量は標準ポリスチレン換算値とし、分子量1000未満に相当する部分を省いて算出した。GPCカラムは昭和電気 (株) 製のshodex KF-802、804 L、806 Lを用いた。

[0061] 2. ガラス転移温度 (T_g)

試料樹脂5 mgをアルミニウム製サンプルパンに入れて密封し、セイコーインスツルメンツ (株) 製の示差走査熱量分析計 (DSC) DSC-220を用いて、200℃まで、昇温速度20℃ / 分にて測定し、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と遷移部における最大傾斜を示す接線との交点の温度で求めた。

[0062] 3. 酸価

試料樹脂0.2 gを精秤し20 mlのクロロホルムに溶解した。ついで、指示薬にフェノールフタレイン溶液を用い、0.01 Nの水酸化カリウム (エタノール溶液) で滴定を行った。酸価の単位はeq / ton、すなわち試料1トン当たりの当量とした。

[0063] 4. 樹脂組成

クロロホルム-dに試料樹脂を溶解し、VARIAN製400 MHz-N

MR装置を用い、 ^1H -NMR分析により樹脂組成を求めた。

[0064] 5. ペースト粘度

粘度の測定はサンプル温度 25°C において、BH型粘度計（東機産業社製、）を用い、
 20rpm において測定を実施した。

[0065] 6. 導電性ペーストの貯蔵安定性

導電性ペーストをポリ容器に入れ、密栓したものを 40°C で1ヶ月貯蔵した。貯蔵後に粘度測定及び上記5. 導電性積層体テストピースにより作製したテストピースの評価を行った。

○：著しい粘度変化はなく、初期の比抵抗、鉛筆硬度および密着性を維持している。

×：著しい粘度上昇（初期粘度の2倍以上）または著しい粘度低下（初期粘度の $1/2$ 以

下）、および／または、比抵抗、鉛筆硬度および／または密着性の低下、のいずれかが認められる。

[0066] 7. 導電性積層体テストピースの作成

厚み $100\mu\text{m}$ のアニール処理をしたPETフィルム（東レ社製ルミラーS）およびITO膜（尾池工業（株）製、KH300）のそれぞれに、 200 メッシュのポリエステルスクリーンを用いてスクリーン印刷法により導電性ペーストを印刷し、幅 25mm 、長さ 450mm のべた塗りパターンを形成し、次いで熱風循環式乾燥炉にて 120°C で30分加熱したものを導電性積層体テストピースとした。なお、乾燥膜厚が $6\sim 10\mu\text{m}$ になるように印刷時の塗布厚を調整した。

[0067] 8. 密着性

前記導電性積層体テストピースを用いてJIS K-5400-5-6：1990に従って、セロテープ（登録商標）（ニチバン（株）製）を用い、剥離試験により評価した。但し、格子パターンの各方向のカット数は11個、カット間隔は 1mm とした。 $100/100$ は剥離がなく密着性が良好な

ことを示し、0/100は全て剥離してしまったことを表す。

[0068] 9. 比抵抗

前記導電性積層体テストピースのシート抵抗と膜厚を測定し、比抵抗を算出した。膜厚はゲージスタンドST-022（小野測器社製）を用い、PETフィルムの厚みをゼロ点として硬化塗膜の厚みを5点測定し、その平均値を用いた。シート抵抗はMILLIOHMMETER 4338B（HEWLETT PACKARD社製）を用いてテストピース4枚について測定し、その平均値を用いた。尚、本ミリオームメーターで検出できる範囲は 1×10^{-2} 以下（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）であり、 1×10^{-2} （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）以上の比抵抗は測定限界外となる。

[0069] 10. 鉛筆硬度

導電性積層体テストピースを厚さ2mmのSUS304板上に置き、JIS K 5600-5-4:1999に従って鉛筆硬度を測定した。

[0070] 11. 耐湿熱性試験：

導電性積層体テストピースを、80℃で300時間加熱し、次いで85℃、85%RH（相対湿度）で300時間加熱し、その後24時間常温で放置した後、各種評価を行った。

[0071] 12. レーザーエッチング加工適性の評価

スクリーン印刷法により、ポリエステル基材（東レ社製ルミラーS（厚み $100 \mu\text{m}$ ））上に、導電性ペーストを $2.5 \times 10 \text{ cm}$ の長方形に印刷塗布した。スクリーン版としてT400ステンレスメッシュ（乳剤厚 $10 \mu\text{m}$ 、線径 $23 \mu\text{m}$ （東京プロセスサービス社製））を用い、スキージ速度 150 mm/s で印刷した。印刷塗布後、熱風循環式乾燥炉にて 120°C で30分間の乾燥を行って導電性薄膜を得た。尚、膜厚は $5 \sim 12 \mu\text{m}$ となるようにペーストを希釈調整した。次いで、上記方法にて作成した導電性薄膜にレーザーエッチング加工を行い、図1に示す長さ 50 mm の4本の直線部分を有するパターンを作製し、レーザーエッチング加工適性評価試験片とした。上記直線部分の線間のレーザーエッチング加工は、ビーム径 $30 \mu\text{m}$ のレーザー光

を $60\mu\text{m}$ ピッチで各 2 回走査することによって行った。レーザー光源にはファイバーレーザーを用い、Q 変調周波数 200kHz 、出力 10W 、走査速度 2700mm/s とした。

[0072] 評価項目、測定条件は以下の通りである。

[0073] (レーザーエッチング加工幅評価)

前記レーザーエッチング加工適性評価試験片において、導電性薄膜が除去された部位の線幅を測定した。測定は、レーザー顕微鏡 (キーエンス VHX-1000) を用いて行い、下記の評価判断基準で判定した。

○; 導電性薄膜が除去された部位のライン幅が $28\sim 32\mu\text{m}$

△; 導電性薄膜が除去された部位のライン幅が $24\sim 27\mu\text{m}$ もしくは $33\sim 36\mu\text{m}$

×; 導電性薄膜が除去された部位のライン幅が $23\mu\text{m}$ 以下、もしくは $37\mu\text{m}$ 以上

[0074] (レーザーエッチング加工適性評価(1)細線両端間導通性)

前記レーザーエッチング加工適性評価試験片において、細線 1b、2b、3b、4b の両端の間の導通が確保されているかにより評価した。具体的には、端子 1a-端子 1c 間、端子 2a-端子 2c 間、端子 3a-端子 3c 間、端子 4a-端子 4c 間、のそれぞれについてテスターを当てて導通の有無を確認し、下記評価基準で判定した。

○; 4 本の細線の全てについて細線の両端間に導通がある

△; 4 本の細線のうち、1~3 本について細線の両端間に導通がない

×; 4 本の細線の全てについて細線の両端間に導通がない

(レーザーエッチング加工適性評価(2)隣接細線間絶縁性)

前記レーザーエッチング加工適性評価試験片において、隣接する細線の間で絶縁が確保されているかにより評価した。具体的には、端子 1a-端子 2a 間、端子 2a-端子 3a 間、端子 3a-端子 4a 間、のそれぞれについてテスターを当てて導通の有無を確認し、下記評価基準で判定した。

○; すべての隣接細線間が絶縁されている

△；一部の隣接細線間が絶縁されている

×；すべての隣接細線間が絶縁されていない

[0075] (導電性薄膜が除去された部位の残渣の評価)

前記レーザーエッチング加工適性評価試験片において、導電性薄膜が除去された部位をレーザー顕微鏡で観察し、残渣の付着有無を下記評価基準により判定した。

○：導電性薄膜が除去された部位に残渣がない。

△：導電性薄膜が除去された部位に残渣が多少ある。

×：導電性薄膜が除去された部位に残渣が多く見られる。

[0076] (レーザーエッチング後の導電性薄膜と基材との密着性の評価)

前記レーザーエッチング加工適性評価試験片における導電性薄膜が除去された部位に挟まれている導電性薄膜が残存している部位の、基材に対する密着性を、セロテープ（登録商標）（ニチバン（株）製）を用いたテープ剥離テストにより、評価した。この評価は、試験片作成の24時間後直後（初期）とその後さらに85℃、85％RH（相対湿度）の湿熱環境下に120時間静置しさらに24時間常温で静置した後（耐湿熱試験後）に行った。

○：剥離がない。 △：一部剥離する。 ×：全て剥離する。

[0077] 樹脂の製造例

ポリエステル樹脂P-1の製造例

攪拌機、コンデンサー、及び温度計を具備した反応容器にテレフタル酸700部、イソフタル酸700部、無水トリメリット酸16.9部、エチレングリコール983部、2-メチルー1,3-プロパンジオール154部を仕込み、窒素雰囲気2気圧加圧下、160℃から230℃まで3時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。放圧後、テトラブチルチタネート0.92部を仕込み、次いで系内を徐々に減圧していき、20分かけて5mmHgまで減圧し、さらに0.3mmHg以下の真空下、260℃にて40分間重縮合反応を行った。次いで、窒素気流下、220℃まで冷却し、無水トリメリット酸を50.6部投入し、30分間反応を行いポリエステル樹脂を得た。

得られた共重合ポリエステル樹脂 P-1 の組成及び物性を表 1 に示した。

[0078] ポリエステル樹脂 P-2 ～ P-11 の製造例

ポリエステル樹脂 P-1 の製造例においてモノマーの種類と配合比率を変更し、ポリエステル樹脂 P-2 ～ P-11 を製造した。得られた共重合ポリエステル樹脂の組成及び樹脂物性を表 1 ～ 2 に示した。

[0079] [表1]

			ポリエステル樹脂					
			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
組成 (モル比)	酸成分	テレフタル酸	48	49	48	48	58.5	74
		イソフタル酸	48	49	48	48	—	23
		セバシン酸	—	—	—	—	—	—
		アジピン酸	—	—	—	—	—	—
		1, 4-シクロ ヘキサジカルボン酸	—	—	—	—	38.5	—
		トリメリット酸	4	2	4	4	3	3
	アルコール成分	エチレングリコール	85	45	50	10	—	27
		プロピレン グリコール	—	—	—	—	10	72.5
		ネオペンチル グリコール	—	—	50	—	—	—
		2-メチル-1, 3- プロパンジオール	15	—	—	—	—	—
		1, 2-プロピレン グリコール	—	—	—	—	—	—
		1, 6-ヘキサン ジオール	—	—	—	—	—	—
		BPE-20F	—	55	—	90	—	—
		BPX-11	—	—	—	—	90	—
		トリメチロール プロパン	—	—	—	—	—	0.5
物性	ガラス転移温度 (°C)		62	71	67	61	67	79
	酸価 (eq/ton)		250	80	180	160	170	140
	数平均分子量		12,000	20,000	22,000	45,000	25,000	25,000

[0080]

[表2]

			ポリエステル樹脂				
			P-7	P-8	P-9	P-10	P-11
組成 (モル比)	酸成分	テレフタル酸	50	100	50	50	—
		イソフタル酸	50	—	20	50	—
		セバシン酸	—	—	30	—	—
		アジピン酸	—	—	—	—	100
		1, 4-シクロ ヘキサンジカルボン酸	—	—	—	—	—
		トリメリット酸	—	—	—	—	—
	アルコール成分	エチレングリコール	50	—	57	—	—
		プロピレン グリコール	—	—	—	—	—
		ネオペンチル グリコール	50	—	43	50	30
		2-メチル-1, 3- プロパンジオール	—	—	—	—	—
		1, 2-プロピレン グリコール	—	100	—	—	—
		1, 6-ヘキサン ジオール	—	—	—	50	70
		B P E - 2 0 F	—	—	—	—	—
		B P X - 1 1	—	—	—	—	—
		トリメチロール プロパン	—	—	—	—	—
物性	ガラス転移温度 (°C)		58	63	10	17	-30
	酸価 (eq/ton)		2	8	8	6	3
	数平均分子量		2, 000	2, 000	18, 000	4, 000	2, 000

[0081] B P E - 2 0 F : ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物 (三洋化成工業社製)

B P X - 1 1 : ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物 (旭電化社製)

[0082] ポリウレタン樹脂U-1の製造例

攪拌機、コンデンサー、温度計を具備した反応容器にポリエステル樹脂P-7を1000部、ネオペンチルグリコール（NPG）を80部、ジメチロールブタン酸（DMBA）を90部投入した後、エチルジグリコールアセテート（EDGAC）1087部仕込み、85℃において溶解した。その後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を460部加え、85℃、2時間反応を行った後、触媒としてジブチルチンジラウレート（DBTL）を0.5部添加し、85℃でさらに4時間反応させた。ついで、EDGAC1940部で溶液を希釈し、ポリウレタン樹脂U-1の溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液の固形分濃度は35質量%であった。このようにして得た樹脂溶液をポリプロピレンフィルム上に滴下し、ステンレス鋼製のアプリケーションャーを用いて延展し、樹脂溶液の薄膜を得た。これを120℃に調整した熱風乾燥機内に3時間静置して溶剤を揮散させ、次いでポリプロピレンフィルムから樹脂薄膜を剥がし、フィルム状の乾燥樹脂薄膜を得た。乾燥樹脂薄膜の厚みは約30μmであった。左記乾燥樹脂薄膜をポリウレタン樹脂U-1の試料樹脂として、各種樹脂物性の評価結果を表3に示した。

[0083] ポリウレタン樹脂U-2～U-8の製造例

ポリウレタン樹脂U-2～U-8は、ポリエステルポリオール、イソシアネートと反応する基を有する化合物及びポリイソシアネートを表3に示すものに代えた以外は、ポリウレタン樹脂U-1の製造例と同様の方法にて製造した。ポリウレタン樹脂U-2～U-8の樹脂物性の評価結果を表3に示した。

[0084]

[表3]

			ポリウレタン樹脂						
			U-1	U-2	U-3	U-4	U-6	U-7	U-8
組成物	ポリエステル ポリオール	種類	P-7	P-8	P-7	P-7	P-1	P-1	P-2
		質量部	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	イソシアネート と反応する基を 有する化合物	種類	—	—	P-10	—	P-11	—	—
		質量部	—	—	170	—	1500	—	—
		種類	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA
		質量部	90	30	40	20	30	20	40
		種類	NPG	—	—	DMH	1, 6HD	—	—
		質量部	80	—	—	50	50	—	—
		種類	—	—	—	—	NPG	—	—
		質量部	—	—	—	—	150	—	—
	ポリ イソシアネート	種類	MDI	MDI	MDI	IPDI	MDI	MDI	MDI
		質量部	460	180	220	140	810	63	202
物性	ガラス転移温度 (°C)		70	97	71	70	-12	70	95
	酸価 (eq/ton)		380	180	150	110	60	125	220
	数平均分子量		25, 000	30, 000	60, 000	20, 000	40, 000	3, 800	#####

[0085] DMBA : ジメチロールブタン酸

NPG : ネオペンチルグリコール

DMH : 2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール

MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

IPDI : イソホロンジイソシアネート

[0086] 実施例 1

ポリエステル樹脂 P-1 を固形分濃度が 35 質量%となるように EDGAC に溶解した溶液 2860 部（固形部換算 1000 部）、フレーク状銀粉 1 を 7, 888 部、レベリング剤として共栄社化学（株）製の MK コンクを 71 部、分散剤としてビックケミー・ジャパン（株）製の Disperbyk 130 を 30 部、溶剤として EDGAC を 300 部を配合し、チルド三本ロール混練り機に 3 回通して分散した。その後、得られた導電性ペーストを所定のパターンに印刷後、120°C×30 分間乾燥し、導電性薄膜を得た。本導電性薄膜を用いて基本物性を測定し、次いで、レーザーエッチング加工の検討を行った。ペーストおよびペースト塗膜、レーザーエッチング加工性の評価結果を表 4 に示した。

[0087] 実施例 2 ～ 1 3

導電性ペーストの樹脂および配合を変えて実施例 2 ～ 1 7 を実施した。導電性ペーストの配合および評価結果を表 4 ～ 表 6 に示した。実施例においてはオープン 1 2 0 °C × 3 0 分という比較的低温かつ短時間の加熱により良好な塗膜物性を得ることができた。また I T O 膜への密着性、湿熱環境試験後の密着性も良好であった。

[0088] なお、表 4 ～ 表 7 において、バインダ樹脂、導電粉末、添加剤及び溶剤は以下のものを用いた。

バインダ樹脂 PH-1 : I n Chem 製 P K K H (フェノキシ樹脂、数平均分子量 1 4 0 0 0、 $T_g = 71^\circ\text{C}$)

銀粉 1 : フレーク状銀粉 ($D_{50} : 2 \mu\text{m}$)

銀粉 2 : 球状銀粉 ($D_{50} : 1 \mu\text{m}$)

カーボンプラック : 東海カーボン (株) 製 # 4 4 0 0

ケッチェンプラック : ライオン (株) 製 ケッチェン E C P 6 0 0 J D

グラファイト粉 : (株) 中越黒鉛工業所製のグラファイト B F

硬化剤 : 旭化成ケミカルズ (株) 製 M F - K 6 0 X

硬化触媒 : 共同薬品 (株) 製 K S 1 2 6 0

レベリング剤 : 共栄社化学 (株) M K コンク

分散剤 1 : ビックケミー・ジャパン (株) 社製の D i s p e r b y k 1 3 0

分散剤 2 : ビックケミー・ジャパン (株) 社製の D i s p e r b y k 2 1 5 5

分散剤 3 : ビックケミー・ジャパン (株) 社製の D i s p e r b y k 1 8 0

添加剤 1 : 日本アエロジル (株) 製 シリカ R 9 7 2

添加剤 2 : ナガセケムテックス (株) 製 NIR-AM1

添加剤 3 : 共栄社化学 (株) 製 ライトアクリレート P E - 3 A (ペンタエリスリトールトリアクリレート)

EDGAC : (株) ダイセル製エチルジグリコールアセテート

BMGAC : (株) ダイセル製ブチルグリコールアセテート

BDGAC : (株) ダイセル製ブチルジグリコールアセテート

TPOL : 日本テルペン化学(株) 製ターピネオール

[0089] [表4]

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
導電性 ペーストの 配合（質量部）	バインダ 樹脂	P-1		1000	－	－	－	－	－
		P-2		－	1000	－	－	－	－
		P-3		－	－	1000	－	－	－
		P-4		－	－	－	1000	－	－
		P-5		－	－	－	－	1000	－
		P-6		－	－	－	－	－	1000
	金属粉	銀粉1		7888	－	11500	－	7517	8500
		銀粉2		－	8090		14000	－	－
	レーザー光吸収剤	カーボンブラック		－					10
		ケッチェンブラック			－		－	100	10
		グラファイト			－	－	－	100	－
	その他の添加剤	硬化剤		－	－	－	－	－	－
		硬化触媒		－	－	－	－	－	－
		レベリング剤		71	71	－	－	71	71
		分散剤1		30	31	－	30	30	30
分散剤2		－	－	－	－	－	－		
分散剤3		－	－	31	－	－	－		
添加剤1		－	－	213	－	－	－		
添加剤2		－	－	－	－	5	－		
添加剤3		－	－	－	－	－	－		
有機溶剤	EDGAC		2160	2700	4200	4500	2250	2860	
	BMGAC		－	－	－	－	750	－	
	BDGAC		－	－	－	500	－	320	

評価 結果	導電性 薄膜の 特性	基材が PET フィルム の 場合	初期	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100		
				鉛筆硬度	H	2H	H	H	2H	2H		
				比抵抗 （10 ⁻⁵ Ω・cm）	7.6	5.4	6.6	4.3	7.2	6.0		
			耐湿熱 試験後	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100		
				鉛筆硬度	H	2H	H	H	2H	2H		
				基材が ITO膜 の 場合	初期	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
			鉛筆硬度			H	2H	2H	H	2H	2H	
			耐湿熱 試験後			密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
					鉛筆硬度	H	2H	2H	H	2H	2H	
	ペーストの特性				粘度（dPa・s）		250	300	320	250	300	300
			貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○		
	レーザー エッチング 特性		膜厚		7	8	8	7	8	8		
					細線幅（μm）		32	30	27	25	31	28
							○	○	○	○	○	○
			細線両端間導通性		○	○	○	○	○	○		
			隣接細線間絶縁性		○	○	○	○	○	○		
			細線形状		○	○	○	○	○	○		
					密着性	初期	○	○	○	○	○	○
						耐湿熱試験後	○	○	○	○	○	○

[0090]

[表5]

				実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
導電性ペーストの配合（質量部）	バインダ樹脂	U-1		1000	—	—	—	950	—
		U-2		—	1000	—	—	—	900
		U-3		—	—	1000	—	—	—
		U-4		—	—	—	1000	—	—
		P-8		—	—	—	—	—	100
		PH-1		—	—	—	—	50	—
	金属粉	銀粉1		7888	9000	—	—	9500	9850
		銀粉2		—	—	11500	8000	—	—
	レーザー光吸収剤	カーボンブラック		—	10	40	87	—	21
		ケッチェンブラック		76	—	—	—	87	90
		グラファイト		76	—	—	87	87	111
	その他の添加剤	硬化剤		—	—	—	—	—	30
		硬化触媒		—	—	—	—	—	8
		レベリング剤		58	71	—	58	58	58
		分散剤1		—	—	—	—	—	—
		分散剤2		50	30	—	—	17	17
		分散剤3		—	—	—	17	—	—
		添加剤1		—	40	—	—	—	—
添加剤2		—	—	—	17	—	—		
添加剤3		—	—	—	—	—	—		
有機溶剤	EDGAC		3520	2930	4800	3574	4000	3150	
	BMGAC		—	980	—	—	—	1050	
	BDGAC		—	—	—	—	150	—	

評価結果	導電性薄膜の特性	基材がPETフィルムの場合	初期	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
				鉛筆硬度	H	2H	2H	H	2H	2H	
				比抵抗 ($10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$)	7.6	6.9	8.6	9.0	9.4	9.4	
			耐湿熱試験後	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
				鉛筆硬度	H	2H	2H	H	2H	2H	
				基材がITO膜の場合	初期	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		鉛筆硬度	H			2H	2H	H	2H	2H	
		耐湿熱試験後	密着性			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
			鉛筆硬度		H	2H	2H	H	2H	2H	
			ペーストの特性		粘度 (dPa・s)		250	250	300	280	300
		貯蔵安定性			○	○	○	○	○	○	
		レーザーエッチング特性		膜厚		7	7	8	7	8	7
	細線幅 (μm)		27	26	25	31	27	34			
			○	○	○	○	○	○			
	細線両端間導通性		○	○	○	○	○	○			
	隣接細線間絶縁性		○	○	○	○	○	○			
	細線形状		○	○	○	○	○	○			
	密着性		初期	○	○	○	○	○	○		
			耐湿熱試験後	○	○	○	○	○	○		

[0091]

[表6]

					実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17			
導電性ペーストの配合（質量部）	バインダ樹脂		P-9		1000	－	－	－			
			U-6		－	1000	－	－			
			U-7		－	－	1000	－			
			U-8		－	－	－	1000			
	金属粉		銀粉1		－	8000	10500	－			
			銀粉2		7888	－	－	7888			
	レーザー光吸収剤		カーボンブラック		－	10	5	5			
			ケッチェンブラック		111	－	5	5			
			グラファイト		111	－	－	－			
	その他の添加剤		硬化剤		－	－	30	－			
			硬化触媒		－	－	8	－			
			レベリング剤		71	71	71	71			
			分散剤1		－	17	17	－			
			分散剤2		31	－	－	17			
			分散剤3		－	－	－	－			
			添加剤1		－	40	40	－			
添加剤2			－	－	17	－					
有機溶剤		添加剤3		－	－	17	－				
		EDGAC		2100	2800	3800	3780				
		BMGAC		700	－	－	－				
		BDGAC		－	－	－	420				
評価結果	導電性薄膜の特性		初期		密着性	100/100	100/100	100/100	100/100		
					鉛筆硬度	HB	H	HB	2H		
					比抵抗 ($10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$)	8.6	7.6	14	4.4		
			耐湿熱試験後		密着性	85/100	100/100	100/100	100/100		
					鉛筆硬度	HB	H	HB	2H		
					密着性	100/100	100/100	90/100	100/100		
			基材がITO膜の場合		初期		密着性	100/100	100/100	90/100	100/100
							鉛筆硬度	HB	H	H	2H
					耐湿熱試験後		密着性	45/100	70/100	65/100	100/100
	鉛筆硬度	B	B	HB			2H				
	ペーストの特性			粘度 (dPa・s)		320	260	340	350		
				貯蔵安定性		○	○	○	○		
	レーザーエッチング特性			膜厚		8	7	9	5		
				細線幅 (μm)		32	32	35	24		
						○	○	△	△		
				細線両端間導通性		○	○	○	△		
				隣接細線間絶縁性		○	○	○	△		
細線形状				○	○	○	△				
密着性				初期	○	○	△	○			
				耐湿熱試験後	○	○	△	○			

[0092] 比較例 1

ラウリルカルボン酸銀（1000g）とブチルアミン（480g）とをトルエン（10L）に溶解させた。次いで、蟻酸（150g）を滴下し、そのまま室温で1.5時間攪拌した。大量のメタノールを加えると銀ナノ粒子の凝集物が沈殿するのでこれをデカンテーションした。デカンテーションを3

回繰り返したのち、沈殿物を減圧下で乾燥させた。次いで、得られた沈殿物 1000 g（うち 920 g 銀、カルボン酸銀アミン錯体 80 g）をターピネオール 1860 g 中へ再分散させ、銀ナノ粒子（銀粉 3）を含んだ導電性ペーストを得た。得られた銀粉 3 は透過型電子顕微鏡写真より粒子径が約 10 nm であった。導電性ペーストの固形分濃度は 35 質量% であった。得られた導電性ペーストを用いて実施例と同様に導電性積層体テストピースおよびレーザーエッチング加工適性評価試験片を作成し、実施例と同様に評価を行った。評価結果を表 7 に示した。本導電性銀ペースト組成物は初期塗膜物性が顕著に劣り、特には密着性に乏しく、実用には耐えないものであった。

[0093] 比較例 2

ターピネオールにドデシルアミンを溶解し、固形分濃度 12 重量% の溶液とした。この溶液 1000 部（固形 120 重量部）に、銀粉 4（球状銀粉（ $D_{50} = 1 \mu m$ ）を 8083 部、さらに平均粒径 $1.5 \mu m$ となるようにビーズミルで粉碎したガラスフリット（酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）を主成分するガラス粉末（酸化ビスマス含有量 80.0~99.9%）を 250 部加えて混合を継続し、均一となってから、この溶液を三本ロールミルで分散し、ガラスフリット含有導電性ペーストを作製した。得られた導電性ペーストを用いて実施例と同様に導電性積層体テストピースおよびレーザーエッチング加工適性評価試験片を作成し、実施例と同様に評価を行った。評価結果を表 7 に示した。本導電性銀ペースト組成物は初期塗膜物性が顕著に劣り、特には密着性に乏しく、実用には耐えないものであった。また、レーザーエッチング加工性が顕著に劣り、照射部位よりも広い範囲で照射したレーザービームの幅よりも大幅に広い巾の塗膜が剥離されてしまい、所定の線幅を加工することはできなかった。また、レーザーエッチング加工後の細線部分の密着性および耐湿熱性にも乏しかった。

[0094]

[表7]

					比較例 1	比較例 2
導電性ペーストの配合（質量部）	バインダ樹脂		-		-	-
	金属粉		銀粉3		920	-
			銀粉4		-	8080
	レーザー光吸収剤		カーボンブラック		-	-
			ケッチェンブラック		-	-
			グラファイト		-	-
	その他の添加剤		硬化剤		-	-
			硬化触媒		-	-
			レベリング剤		-	-
			分散剤		-	-
			ガラスフリット		-	250
			カルボン酸銀アミン錯体		80	-
		ドデシルアミン		-	120	
有機溶剤		TPOL		1860	880	
評価結果	導電性薄膜の特性	基材がPETフィルムの場合	初期	密着性	0/100	0/100
				鉛筆硬度	2B	6B
				比抵抗 ($10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$)	測定 限界外	測定 限界外
			耐湿熱試験後	密着性	0/100	0/100
		鉛筆硬度		2B	6B	
		基材がITO膜の場合	初期	密着性	0/100	0/100
				鉛筆硬度	2B	6B
			耐湿熱試験後	密着性	0/100	0/100
	鉛筆硬度			2B	6B	
	ペーストの特性		粘度 (dPa・s)		20	10
			貯蔵安定性		○	○
	レーザーエッチング特性		膜厚		3	10
			細線幅 (μm)		(測定不可)	18
					×	×
			細線両端間導通性		×	×
			隣接細線間絶縁性		×	×
			細線形状		×	×
			密着性	初期	×	×
				耐湿熱試験後	×	×

産業上の利用可能性

[0095] 本発明のレーザーエッチング加工用導電性ペーストは、レーザーエッチング加工適性を保持しながら、湿熱環境信頼性に優れ、導電性薄膜としての塗膜耐久性を維持することができる導電性薄膜を提供することができ、例えば、携帯電話、ノートパソコン、電子書籍等に搭載されるタッチパネルに用い

られる導電性ペーストとして有用である。

符号の説明

- [0096] 1 a、2 a、3 a、4 a ： 端子 1 a、2 a、3 a、4 a
1 b、2 b、3 b、4 b ： 細線 1 b、2 b、3 b、4 b
1 c、2 c、3 c、4 c ： 端子 1 c、2 c、3 c、4 c
5 ： レーザーエッチング加工適性評価試験片上に形成されるパターン

請求の範囲

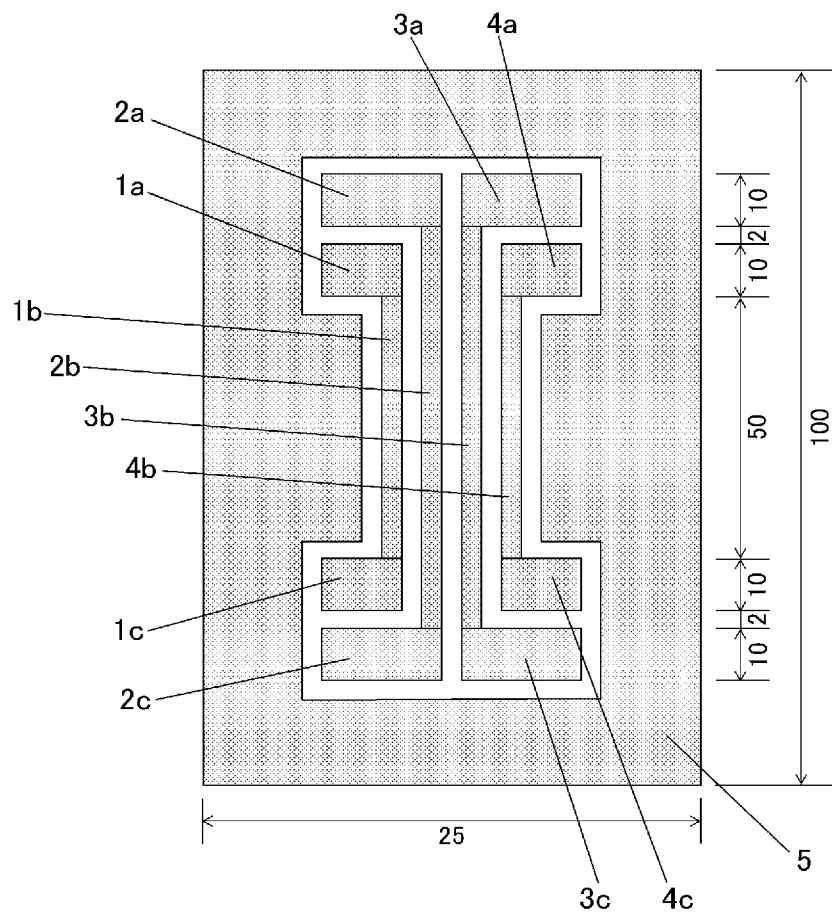
- [請求項1] 熱可塑性樹脂からなるバインダ樹脂（A）、金属粉（B）および有機溶剤（C）を含有するレーザーエッチング加工用導電性ペースト。
- [請求項2] 前記バインダ樹脂（A）が、数平均分子量が5,000～60,000であり、なおかつ、ガラス転移温度が60～100℃である熱可塑性樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載のレーザーエッチング加工用導電性ペースト。
- [請求項3] 前記バインダ樹脂（A）が、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、繊維素誘導体樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザーエッチング加工用導電性ペースト。
- [請求項4] 前記バインダ樹脂（A）が、酸価50～300当量/10⁶gであるポリエステル樹脂および酸価50～300当量/10⁶gであるポリウレタン樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザーエッチング加工用導電性ペースト。
- [請求項5] 更にレーザー光吸収剤（D）を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の導電性レーザーエッチング加工用導電性ペースト。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のレーザーエッチング加工用導電性ペーストから形成された導電性薄膜。
- [請求項7] 請求項6に記載の導電性薄膜と基材とが積層されている導電性積層体。
- [請求項8] 前記基材が透明導電性層を有することを特徴とする請求項7に記載の導電性積層体。
- [請求項9] 請求項6に記載の導電性薄膜、または、請求項7または8に記載の導電性積層体、を用いてなる電気回路。
- [請求項10] 請求項6に記載の導電性薄膜の一部に、炭酸ガスレーザー、YAG

レーザー、ファイバーレーザーおよび半導体レーザーから選ばれるレーザー光を照射して、前記導電性薄膜の一部を除去することによって形成された配線部位を有する電気回路。

[請求項11] 前記導電性薄膜が透明導電性層上に形成されていることを特徴とする請求項9に記載の電気回路。

[請求項12] 請求項9～11のいずれかに記載の電気回路を構成部材として含むタッチパネル。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, G06F3/041, H01B5/02, H01B5/14, H05K1/09, H05K3/08, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-13809 A (AZ Electronic Materials Kabushiki Kaisha), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; paragraphs [0015] to [0022], [0028], [0029]; examples & KR 10-2008-0004390 A & TW 200814143 A	1, 3, 6, 7, 9, 10, 12 5, 8, 11 2, 4
X Y A	JP 2010-44968 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims; paragraphs [0023] to [0028], [0035], [0037]; examples (Family: none)	1, 3, 6, 7, 9, 10, 12 5, 8, 11 2, 4
Y A	JP 10-65312 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 06 March 1998 (06.03.1998), claims; paragraph [0028] (Family: none)	5 1-4, 6-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2013 (06.08.13)

Date of mailing of the international search report
20 August, 2013 (20.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068613

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2011/046076 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; examples & JP 4968410 B & CN 102576581 A & TW 201122064 A & KR 10-2012-0052408 A	8, 11 1-7, 9, 10, 12
Y A	WO 2011/046094 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; examples & JP 4888604 B	8, 11 1-7, 9, 10, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01B1/22, G06F3/041, H01B5/02, H01B5/14, H05K1/09, H05K3/08, C08L101/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 3 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2008-13809 A（A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社） 2008.01.24, 特許請求の範囲、【0015】－【0022】、【0028】、【0029】、実施例 & KR 10-2008-0004390 A & TW 200814143 A	1, 3, 6, 7, 9, 10, 12 5, 8, 11 2, 4
X Y A	JP 2010-44968 A（日本写真印刷株式会社）2010.02.25, 特許請求の範囲、【0023】－【0028】、【0035】、【0037】、実施例（ファミリーなし）	1, 3, 6, 7, 9, 10, 12 5, 8, 11 2, 4
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 0 6 . 0 8 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 2 0 . 0 8 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大久保 智之 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 10-65312 A (太陽誘電株式会社) 1998.03.06, 特許請求の範囲、 【0028】 (ファミリーなし)	5 1-4, 6-12
Y A	WO 2011/046076 A1 (東洋紡績株式会社) 2011.04.21, 請求の範囲、 実施例 & JP 4968410 B & CN 102576581 A & TW 201122064 A & KR 10-2012-0052408 A	8, 11 1-7, 9, 10, 12
Y A	WO 2011/046094 A1 (東洋紡績株式会社) 2011.04.21, 請求の範囲、 実施例 & JP 4888604 B	8, 11 1-7, 9, 10, 12