

(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
2022年6月23日(23.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/130892 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042517
- (22) 国際出願日: 2021年11月19日(19.11.2021)
- (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 2020-207192 2020年12月15日(15.12.2020) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 李 万里(LI Wanli); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発

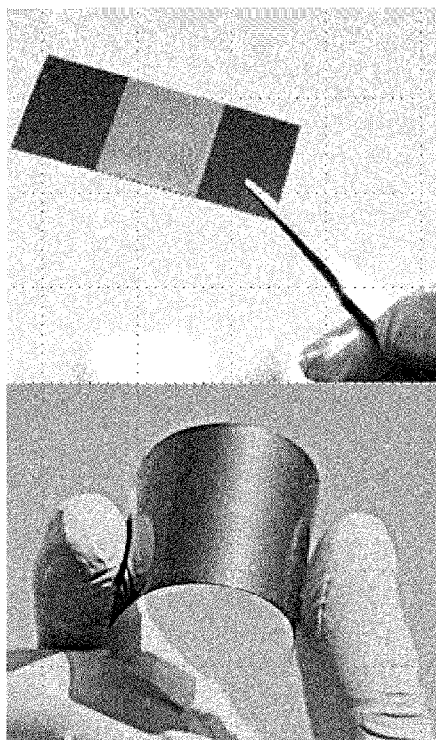
法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 三成 剛生(MINARI Takeo); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 續 成朗(TSUZUKI Noriaki); 〒1010044 東京都千代田区鍛冶町1-10-4 丸石ビル3階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: CONDUCTIVE INK FOR COPPER-NICKEL ALLOY ELECTRODES, COPPER-NICKEL ALLOY ELECTRODE-BEARING SUBSTRATE, AND THEIR METHODS OF PRODUCTION

(54) 発明の名称: 銅ニッケル合金電極用導電性インク、銅ニッケル合金電極付基板、および、それらの製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a conductive ink for copper-nickel alloy electrodes, a copper-nickel alloy electrode-bearing substrate, and their methods of production. A conductive ink for copper-nickel alloy electrodes according to the present invention comprises a copper complex given by $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{L}^1)_m$ and a nickel complex given by $\text{Ni}(\text{HCOO})_2(\text{L}^2)_n$, wherein the proportion of the nickel with respect to the total mass of the contained copper and nickel is in the range from at least 5 mass% to less than 80 mass%. Here, m and n are each natural numbers from 2-4, and each L^1 is the same or a different amino alcohol having one amino group and each L^2 is the same or a different aliphatic amine having one amino group, or the reverse is true.

(57) 要約: 本発明は、銅ニッケル合金電極用導電性インク、銅ニッケル合金電極付基板、および、それらの製造方法を提供する。本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクは、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{L}^1)_m$ で表される銅錯体と、 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2(\text{L}^2)_n$ で表されるニッケル錯体とを含有し、含有される銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%未満の範囲である。ここで、 m および n は、それぞれ、2~4の自然数であり、 L^1 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有するアミノアルコールであり、 L^2 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有する脂肪族アミンであるか、または、その逆である。

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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))

明 細 書

発明の名称：

銅ニッケル合金電極用導電性インク、銅ニッケル合金電極付基板、および、それらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅ニッケル合金電極用導電性インク、銅ニッケル合金電極付基板、および、それらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子、電子回路等への配線技術としてプリントドエレクトロニクスが開発されている。プリントドエレクトロニクスは、フォトリソグラフィ法などの既存の半導体製造技術に比べて、製造コストを低減できるため注目されている。

[0003] このようなプリントドエレクトロニクス用のインクとして錯体を用いたインクが開発されている（例えば、非特許文献 1、非特許文献 2 を参照）。非特許文献 1 によれば、銅粒子と銀錯体とを用い、銅粒子を銅銀合金が被覆したコアシェル構造を有する金属配線を可能にする。非特許文献 2 によれば、銅錯体と銀錯体とを用い、銅銀合金からなる金属配線を可能にする。これらのいずれも、銅銀合金を形成することによって、銅単体の金属配線に比べて耐酸化性が改善されているが、実用化にはさらなる改善が求められている。また、使用時に電極に凹凸やバンプ、クラックが生じ得、安定性も十分とはいえない。加えて、材料に銀を含むため高価となる。

[0004] 銅粒子よりも化学的に安定であり、銀粒子よりも安価であることからニッケル粒子も電極に使用される（例えば、特許文献 1 を参照）。特許文献 1 によれば、ギ酸ニッケル二水和物と脂肪族アミンとから得られるニッケル錯体が、ニッケル粒子を得られることを開示し、脂肪族アミンのアルキル基の鎖長を変化させることで、ニッケル粒子の粒径を制御できることを報告する。

[0005] 表層部にニッケル－銅合金を有する銅ナノ粒子が開発されている（例えば

、特許文献2を参照)。特許文献2によれば、表層部のニッケル-銅合金によって耐酸化性が向上し、印刷法やコーティング法による微細配線に使用することを開示する。しかしながら、このような銅ナノ粒子を用いても、インク安定性は依然として実用レベルには足りず、また焼成温度が高かったり、コスト高であったりという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-064983号公報

特許文献2：特開2011-063828号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Wanli Liら, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 24711-24721

非特許文献2：Wanli Liら, Nanoscale, 2018, 10, 5254

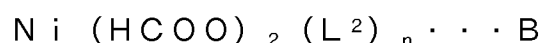
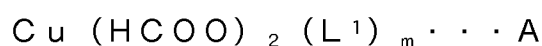
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上より、本発明の課題は、低価格で大気安定性に優れ、表面のなめらかな金属配線を可能にする銅ニッケル合金電極用導電性インク、銅ニッケル合金電極付基板、および、それらの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明による銅ニッケル合金電極用導電性インクは、一般式Aで表される銅錯体と、一般式Bで表されるニッケル錯体とを含有し、銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%未満の範囲であり、これにより上記課題を解決する。



ここで、mおよびnは、それぞれ、2～6の自然数であり、L¹は、同一ま

または別異の、アミノ基を1つ有するアミノアルコールであり、L²は、同一または別異の、アミノ基を1つ有する脂肪族アミンであるか、または、その逆である。

前記アミノアルコールは、第一級アミノ基を1つ有し、水酸基を少なくとも1つ有し、炭素数1以上20以下の、飽和または不飽和である、直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基を有してもよい。

前記アミノアルコールは、2-アミノエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-3,3-ジメチル-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチル-1-ペンタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、3-アミノ-2,2-ジメチル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、8-アミノ-1-オクタノール、10-アミノ-1-デカノール、12-アミノ-1-ドデカノール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノ-2-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、および、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールからなる群から選択されてもよい。

前記脂肪族アミンは、第一級アミノ基を1つ有し、炭素数1以上20以下の、飽和または不飽和である、直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基を有してもよい。

前記脂肪族アミンは、2-エチルヘキシルアミン、n-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンジルアミン、n-ヘキシルアミン、2-ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン、および、n-ドデシルアミンからなる群から選択されてもよい。

前記ニッケルの含有割合は、10質量%以上70質量%以下の範囲であっ

てもよい。

前記ニッケルの含有割合は、19質量%以上67質量%以下の範囲であってもよい。

上記導電性インクは、銅粒子および／またはニッケル粒子をさらに含有してもよい。

上記導電性インクは、一価アルコールおよび／または多価アルコールをさらに含有してもよい。

前記一価アルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、および、2-メチル-2-ブタノールからなる群から選択されてもよい。

前記多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および、グリセリンからなる群から選択されてもよい。

本発明による上記導電性インクを製造する方法は、ギ酸銅と L^1 で表されるアミン配位子とを混合し、銅錯体を形成することと、ギ酸ニッケルと L^2 で表されるアミン配位子とを混合し、ニッケル錯体を形成することと、前記銅錯体と前記ニッケル錯体とを、前記銅錯体に対する前記ニッケル錯体の質量比が、0.05以上6未満を満たすように混合することとを包含し、前記 L^1 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有するアミノアルコールであり、前記 L^2 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有する脂肪族アミンであるか、または、その逆であり、これにより上記課題を解決する。

前記ニッケル錯体を形成することは、多価アルコールをさらに混合してもよい。

前記多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および、グリセリンからなる群から選択されてもよい。

前記混合することは、一価アルコールをさらに添加してもよい。

前記混合することは、銅粒子および／またはニッケル粒子をさらに混合してもよい。

本発明による銅ニッケル合金電極付基板は、基板と、前記基板上に位置する銅ニッケル合金を含有する電極とを備え、前記銅ニッケル合金中の銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%未満の範囲であり、これにより上記課題を解決する。

前記基板は、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、および、ポリオレフィン樹脂からなる群から選択されてもよい。

本発明による銅ニッケル合金電極付基板を製造する方法は、上記導電性インクを基板に塗布することと、前記導電性インクが塗布された基板を加熱することとを包含し、これにより上記課題を解決する。

前記塗布することは、スピンコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法を用いてもよい。

前記加熱することは、170℃以上250℃以下の温度範囲で1分以上60分以下の時間範囲で加熱してもよい。

上記方法は、前記加熱することについて、光照射による加熱を行うことをさらに包含してもよい。

発明の効果

[0010] 本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクは、上述の一般式Aで表される銅錯体と、一般式Bで表されるニッケル錯体とを含有し、銅錯体中の銅と

ニッケル錯体中のニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%未満の範囲である。特定の銅錯体とニッケル錯体とを含有することにより、酸化銅の生成を抑制し、銅ニッケル合金の形成が促進され、安価で大気安定性に優れる。また、ニッケルの含有量が上述の範囲に制御されることによって、なめらかでクラックのない金属配線を可能にする。

[0011] また、本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクを用いれば、低温で容易に銅ニッケル合金を形成できるため、銅ニッケル合金電極付高分子基板を提供でき、ウェアラブルデバイスに適用できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の導電性インクを製造する工程を示すフローチャート

[図2]本発明の銅ニッケル合金電極付基板を示す模式図

[図3]本発明の銅ニッケル合金電極付基板を製造する工程を示すフローチャート

[図4]例1の電極の外観を示す図

[図5]例1～例6の電極の光学顕微鏡写真を示す図

[図6]例7～例10の電極の光学顕微鏡写真を示す図

[図7]例1の電極のSEM像を示す図

[図8]例1の電極のEDS元素マッピングを示す図

[図9]例7～例9の電極のSEM像を示す図

[図10]例17～例18の電極のSEM像を示す図

[図11]例1～例4の電極のXRDパターンを示す図

[図12]例1～例4の電極の電気抵抗を示す図

[図13]電極の電気抵抗のニッケル含有割合依存性を示す図

[図14]耐酸化性試験の結果を示す図

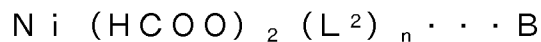
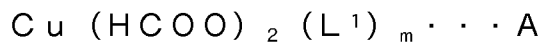
発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0014] (実施の形態1)

実施の形態1では、本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクおよびその製造方法について説明する。

[0015] 本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インク（以降では単に導電性インクと称する）は、一般式Aで表される銅錯体と、一般式Bで表されるニッケル錯体とを含有する。



ここで、 m および n は、それぞれ、2～6の自然数であり、 L^1 および L^2 はアミン配位子である。詳細には、 L^1 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有するアミノアルコールであり、 L^2 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有する脂肪族アミンであるか、または、その逆、すなわち、 L^1 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有する脂肪族アミンであり、 L^2 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有するアミノアルコールである。このようなアミノアルコールと脂肪族アミンとの組み合わせにすることにより、塗布後の熱処理において、銅ニッケル合金が得られるので、耐酸化性に優れ、安定な金属配線を提供できる。

[0016] さらに、本発明の導電性インクは、含有される銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合が、5質量%以上80質量%未満の範囲を満たす。ニッケルの含有割合が5質量%未満の場合、表面に凹凸が生じ、なめらかな金属配線が得られない。ニッケル含有割合が80質量%以上の場合、銅ニッケル合金にクラックが生じ、電気抵抗が増大するため、電極として機能し得ない。

[0017] L^1 であるアミノ基を1つ有するアミノアルコールは、好ましくは、第一級アミノ基を1つ有し、水酸基を少なくとも1つ有し、炭素数1以上20以下の、飽和または不飽和である、直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基を有するものである。第一級アミノ基を有することにより、銅イオンと配位し、錯形成する。水酸基を1以上有することにより、ニッケル錯体との親和性に優

れる。炭素数が1以上20以下であれば、銅ニッケル合金が得られる。ニッケル錯体との親和性および銅ニッケル合金の形成促進の観点から、より好ましくは、炭素数は2以上10以下、さらに好ましくは2以上5以下である。

L¹は、同一であっても異なってもよいが、収率の観点から同一がよい。

[0018] アミノ基を1つ有するアミノアルコールとしては、従来の銅ナノ粒子を用いたインクの製造において銅錯体を形成する際に使用されるアミノアルコールを適用することができる。好ましくは、アミノ基を1つ有するアミノアルコールは、2-アミノエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-3, 3-ジメチル-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチル-1-ペンタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、3-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、8-アミノ-1-オクタノール、10-アミノ-1-デカノール、12-アミノ-1-ドデカノール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノ-2-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、および、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオールからなる群から選択される。これらは、入手が容易であり、銅錯体の形成を促進する。

[0019] L²であるアミノ基を1つ有する脂肪族アミンは、第一級アミノ基を有し、炭素数1以上20以下の飽和または不飽和である、直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基を有する。第一級アミノ基を有することにより、ニッケルイオンと配位し、錯形成する。炭素数が1以上20以下であれば、銅ニッケル合金が得られる。銅錯体との親和性および銅ニッケル合金の形成促進の観点から、より好ましくは、炭素数は2以上10以下、さらに好ましくは2以上7以下である。L²は、同一であっても異なってもよいが、収率の観点から

同一がよい。

[0020] アミノ基を1つ有する脂肪族アミンは、好ましくは、2-エチルヘキシルアミン、n-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンジルアミン、n-ヘキシルアミン、2-ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン、および、n-ドデシルアミンからなる群から選択される。これらは、入手が容易であり、ニッケル錯体の形成を促進する。

[0021] なお、 L^2 である上述の脂肪族アミンのうちのいくつかは、水酸基を有してもよく、アミノアルコールであってもよい。この場合において、アミノアルコールには上述のアミノアルコールを採用できる。

[0022] また、 L^1 および L^2 は、上述のアミノアルコールと脂肪族アミンとの組み合わせであれば、 L^2 がアミノアルコールであり、 L^1 が脂肪族アミンであってもよい。本発明においては、この組み合わせを満たすことにより、銅ニッケル合金が形成され、なめらかな金属配線となる。なお、 L^1 が脂肪族アミンである場合においても、当該脂肪族アミンのうちのいくつかは、水酸基を有してもよく、例えば、上述のアミノアルコールであってもよい。

[0023] 一般式Aのギ酸銅および一般式Bのギ酸ニッケルにおけるギ酸イオンは、使用する配位子 L^1 および L^2 の種類により配位形式が容易に変化する。このため、 m および n の範囲は2以上6以下であればよい。例えば、一般式Aにおいて、 L^1 として2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）を選択した場合には二座配位となり、 m は2であるが、一般式Bにおいて、 L^2 として2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）を選択した場合には四座配位となり、 n は4となる。このような配位数の変化については、当業者であれば容易に理解する。 m および n の範囲は、好ましくは、2以上4以下である。これにより、導電性インク中の金属含有量が多くなるため、好ましい。

[0024] 本発明の導電性インクにおいて、銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、好ましくは、10質量%以上70質量%以下の範囲を満たす。この範囲であれば、表面の凹凸が少なく、なめらかな金属配線となり

得る。ニッケルの含有割合は、さらに好ましくは、19質量%以上67質量%以下の範囲を満たす。この範囲であれば、表面の凹凸が極めて少なく、非常になめらかな金属配線となり得る。ニッケルの含有割合は、なお好ましくは、30質量%以上50質量%以下の範囲である。この範囲であれば、耐酸化性を有し、表面の凹凸が極めて少なく、非常になめらかな金属配線となり得る。

[0025] 本発明の導電性インクは、好ましくは、銅粒子および／またはニッケル粒子をさらに含有する。これにより、数 μm 以上の厚い金属配線を可能にする。これらの粒子の粒径は、好ましくは、50nm以上1 μm 以下の範囲であり、より好ましくは、50nm以上400nm以下の範囲である。これにより、表面の凹凸が少なく、クラックのない厚い金属配線を可能とする。

[0026] 銅粒子をさらに含有する場合、銅粒子は、銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合が上述の範囲を満たすように含有されればよい。これにより、塗布性に優れ、表面の凹凸が少なく、クラックのない厚い金属配線を可能にする。ニッケル粒子の場合も同様である。両方の粒子を含有する場合にも同様である。

[0027] 本発明の導電性インクは、一価アルコールおよび／または多価アルコールをさらに含有してもよい。これにより、粘性が調整され、銅錯体とニッケル錯体とが均一に混合するので、塗布性に優れたインクとなる。

[0028] 一価アルコールは、好ましくは、炭素数が5以下であるアルキルアルコール、アルケニルアルコール、シクロアルキルアルコールであり、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノールなどが挙げられる。一価アルコールは、好ましくは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブ

タノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、および、2-メチル-2-ブタノールからなる群から選択される。これらは入手が容易であり、沸点が150℃以下であるため、粘度の調整に好ましい。

[0029] 多価アルコールは、二価アルコールであっても三価アルコールであってもよい。多価アルコールは、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および、グリセリンからなる群から選択される。これらは入手が容易であり、銅錯体とニッケル錯体とが均一に混合した導電性インクとなる。

[0030] 導電性インクの粘度は用途に応じて適宜調整されてよいが、例えば、導電性インクをインクジェット印刷に用いる場合は、一価アルコールおよび／または多価アルコールは、導電性インクの粘度が1 mPa・s以上20 mPa・s以下となるよう添加されてよい。

[0031] 次に、本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクの例示的な製造方法について説明する。

図1は、本発明の導電性インクを製造する工程を示すフローチャートである。

[0032] ステップS110：ギ酸銅とL¹で表されるアミン配位子とを混合し、銅錯体を形成する。L¹は、上述したアミノ基を1つ有するアミノアルコールと同じであるため、説明を省略する。得られる銅錯体は上述の一般式Aとなる。

[0033] ギ酸銅に対するアミノアルコールの混合割合（質量比）は、好ましくは、0.6以上1.5以下の範囲である。より好ましくは、アミノアルコールの混合割合は、0.6以上1.0以下の範囲である。2種以上のアミノアルコールを用いる場合には、アミノアルコールの合計量が上記範囲となるように

調製される。混合は、室温において、攪拌機等により行われてよい。目視にて濃青色が確認されれば、銅錯体が得られたと判定できる。

[0034] ステップS 1 2 0：ギ酸ニッケルと L^2 で表されるアミン配位子とを混合し、ニッケル錯体を形成する。 L^2 は、上述したアミノ基を1つ有する脂肪族アミンと同じであるため、説明を省略する。得られるニッケル錯体は上述の一般式Bとなる。

[0035] ギ酸ニッケルに対する脂肪族アミンの混合割合（質量比）は、好ましくは、0.75以上2.4未満の範囲である。より好ましくは、脂肪族アミンの混合割合は、1.0以上2.0以下の範囲である。2種以上の脂肪族アミンを用いる場合には、脂肪族アミンの合計量が上記範囲となるように調製される。混合は、室温において、攪拌機等によって行われてよい。目視にて水色、紫色、薄緑色または濃緑色が確認されれば、ニッケル錯体が得られたと判定できる。

[0036] 混合において、溶媒として多価アルコールを添加してもよい。これにより、ギ酸ニッケルと脂肪族アミンとの混合が容易になり、ニッケル錯体の形成が促進される。多価アルコールは、上述した多価アルコールを用いることができる。

[0037] ステップS 1 3 0：ステップS 1 1 0で得られた銅錯体と、ステップS 1 2 0で得られたニッケル錯体とを混合する。ここで、混合は、銅錯体に対するニッケル錯体の質量比が、0.05以上6未満を満たすように行われる。これにより、導電性インク中の銅とのニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合が、5質量%以上80質量%未満の範囲を満たし、表面の凹凸が少なく、クラックのない、金属配線が得られる。混合は、室温において、攪拌機等によって行われてよい。

[0038] 混合は、より好ましくは、銅錯体に対するニッケル錯体の質量比が、0.15以上3.5以下を満たすように行われる。これにより、導電性インク中の銅とのニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合が、10質量%以上70質量%未満の範囲を満たし、表面の凹凸が少なく、クラックのない

、金属配線が得られる。

[0039] 混合は、さらに好ましくは、銅錯体に対するニッケル錯体の質量比が、0.3以上3以下を満たすように行われる。これにより、導電性インク中の銅とのニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合が、19質量%以上67質量%未満の範囲を満たし、表面の凹凸が少なく、クラックのない、金属配線が得られる。

[0040] ステップS130において、銅粒子および／またはニッケル粒子を添加してもよい。これにより、数 μm 以上の厚い金属配線を可能にする。これらの粒子の添加量や粒径等は上述したとおりであるため、説明を省略する。銅粒子を添加する場合は、最終の導電性インク中の銅とのニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合が、5質量%以上80質量%未満の範囲を満たすように、添加されればよい。ニッケル粒子を添加する場合、両方の粒子を添加する場合も同様である。

[0041] ステップS130において、一価アルコールを添加してもよい。これにより、導電性インクの粘性が調整され、塗布性に優れたインクとなる。一価アルコールは上述したとおりであるため、説明を省略する。

[0042] なお、ステップS110においてアミン配位子 L^1 としてアミノアルコール、ステップS120においてアミン配位子 L^2 として脂肪族アミンを用いる場合を説明したが、ステップS110において脂肪族アミン、ステップS120においてアミノアルコールを用いてもよい。この場合も、上述の質量比を採用できる。

[0043] (実施の形態2)

実施の形態2では、本発明の銅ニッケル合金電極付基板およびその製造方法を説明する。

[0044] 図2は、本発明の銅ニッケル合金電極付基板を示す模式図である。

[0045] 本発明の銅ニッケル合金電極付基板（以降では単に電極付基板と称する）200は、基板210と、基板210上に位置する銅ニッケル合金を含有する電極220とを備える。電極220は、実施の形態1で説明した導電性イ

ンクによって形成される。そのため、銅ニッケル合金中の銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%以下の範囲を満たす。これにより、なめらかでクラックのない電極または金属配線を有する基板を提供できる。特に、銅ニッケル合金が形成されることにより、安価で大気安定性に優れる。

[0046] 電極220は、銅ニッケル合金に加えて、銅粒子および／またはニッケル粒子を含有してもよい。これにより、電極220は数 μm 以上の厚い電極となり得る。これらの粒子の粒径は、好ましくは、50nm以上1 μm 以下の範囲であり、より好ましくは、50nm以上400nm以下の範囲である。これにより、表面の凹凸が少なく、クラックのない厚い金属配線を可能とする。

[0047] 電極220は、基板210全体を覆う面電極であってよいし、楕形、格子状などの所定のパターンを有してもよい。

[0048] 基板210は、高分子基板、Siウエハ、ガラス、セラミック、金属板などを使用できる。高分子基板としては、170℃程度の温度に耐性を有するものであれば特に制限はないが、好ましくは、ポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリオレフィン樹脂などがあり得る。基板は、板状に限らず、曲率を有する面を有していてもよい。また、基板は、自立可能なフィルムであってもよい。基板の表面に半導体膜、金属膜、誘電体膜、有機膜などの下地層が形成されていてもよい。後述するように、本発明の導電性インクは、比較的低温な170℃の加熱によって銅ニッケル合金を形成することもできるため、高分子基板を採用できる。

[0049] 基板210が、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリオレフィン樹脂からなる群から選択される高分子基板である場合、フレキシブルな電極付基板を提供できる。このような電極付基板は、ウェアラブルデバイスに有利である。

[0050] 次に、本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクを用いた電極付基板の製造方法について説明する。

図3は、本発明の銅ニッケル合金電極付基板を製造する工程を示すフローチャートである。

- [0051] ステップS310：本発明の銅ニッケル合金電極用導電性インクを基板に塗布する。導電性インクは、実施の形態1で説明したとおりであるため、説明を省略する。基板は、上述の基板を採用できる。
- [0052] 導電性インクの基板への塗布は、成膜できれば特に制限はないが、例示的には、スピコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法が採用される。これらを用いれば、均一な膜が形成される。
- [0053] ステップS320：ステップS310で得られた導電性インクが塗布された基板を加熱（焼成）する。これにより、導電性インク中の銅錯体から銅が析出し、ニッケル錯体からニッケルが析出し、銅とニッケルとが反応し、銅ニッケル合金となる。また、加熱によってアミノアルコール、脂肪族アミンは、分解する。ここで、本発明の導電性インクからの銅ニッケル合金の生成過程においては、銅錯体からの銅の析出が先に生じることから、銅錯体の形成に用いられるアミン配位子であるアミノアルコールとしては、上で例示した従来の銅ナノ粒子を用いたインクの製造で使用される材料を広く適用することができる。また、ニッケル錯体からのニッケルの析出においては、析出したニッケルが緻密な膜状体であると、銅との反応性が向上し、十分に合金化した銅ニッケル合金が得られやすい。そのため、ニッケル錯体の形成に用いられるアミン配位子である脂肪族アミンとして上で例示した材料を用いると、ニッケル錯体から析出したニッケルがより緻密な膜状体となりやすく、好ましい。なお、銅錯体の形成に用いるアミン配位子を脂肪族アミンとし、ニッケル錯体の形成に用いるアミン配位子をアミノアルコールとして製造された導電性インクを用いる場合であっても、脂肪族アミンおよびアミノアルコールの種類を適切に選択することで、十分に合金化した銅ニッケル合金を

得ることは可能である。

[0054] 加熱は、好ましくは、 170°C 以上 250°C 以下の温度範囲で1分以上60分以下の時間範囲で加熱する。この温度範囲および加熱時間であれば、銅ニッケル合金が生成する。加熱には、ホットプレート、恒温槽、オーブン等を使用できる。加熱の雰囲気は、好ましくは、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気である。これにより、酸化銅の生成が抑制される。

[0055] ステップS320に続いて、光照射による加熱（焼成）を行ってもよい。これにより、銅ニッケル合金の粒子の焼結がさらに進み、電気抵抗が低減する。さらに、電極と基板との密着性も向上し得る。このような光照射には、インテンスパルスライト（IPL）、近赤外線レーザを用いてもよい。

[0056] 次に、具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例

[0057] [試薬]

ギ酸銅二水和物 $(\text{HCOO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ およびギ酸ニッケル二水和物 $(\text{HCOO})_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。アミン配位子として表1に示すアミン配位子Lをナカライテスク株式会社から購入した。エチレングリコールおよびイソプロパノールをナカライテスク株式会社から購入した。

[0058]

[表1]

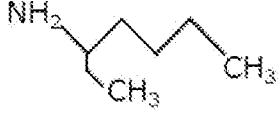
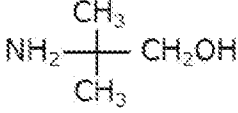
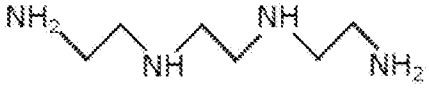
アミン配位子L	構造式
2-エチルヘキシルアミン(2EHA)	
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)	
トリエチレントトラミン(TETA)	
エチレンジアミン(ED)	
ヘキシルアミン(HEA)	
2-ヘプチルアミン(2HEPA)	

表 1 : アミン配位子Lの一覧

[0059] [例 1 ～ 例 2 1]

例 1 ～ 例 2 1 では、ギ酸銅二水和物、ギ酸ニッケル二水和物、および、表 1 に示す種々のアミン配位子 L を用いて、種々の導電性インクを製造し、それを用いて電極を形成した。

[0060] 表 2 に示すように、ギ酸銅二水和物と、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、または、2-エチルヘキシルアミン (2EHA) とを混合し、銅錯体を形成した (図 1 のステップ S 1 1 0)。混合は、室温 (25℃) にて攪拌機 (株式会社シンキー製、型番 ARE-310) を用いて行った。攪拌後、表 2 に示すように濃青色となり、銅錯体が形成された。得られた銅錯体を、それぞれ、Cu-AMP および Cu-2EHA と称する。

[0061]

[表2]

	ギ酸銅 量(g)	アミン配位子L ¹		質量比 アミン配位子/ギ酸銅	色
		種類	量(g)		
Cu-AMP	2.53	AMP	2	0.79	濃青
Cu-2EHA	2	2EHA	1.06	0.53	濃青

表 2：銅錯体の製造条件の一覧

[0062] 表 3 に示すように、ギ酸ニッケル二水和物と、2－アミノ－2－メチルー

1-プロパノール（AMP）、2-エチルヘキシルアミン（2EHA）、エチレンジアミン（ED）、トリエチレントトラミン（TETA）、ヘキシルアミン（HEA）、または、2-ヘプチルアミン（2HEPA）と、溶媒としてエチレングリコール（0.5 g）とを混合し、ニッケル錯体を形成した（図1のステップS120）。混合は、室温（25℃）にて攪拌機を用いて行った。攪拌後、表3に示すように水色、紫色、薄緑色または濃緑色となり、ニッケル錯体が形成された。得られたニッケル錯体を、それぞれ、Ni-AMP、Ni-2EHA、Ni-ED、Ni-TETA、Ni-HEAおよびNi-2HEPAと称する。

[0063]

[表3]

	ギ酸ニッケル 量(g)	アミン配位子L ²		質量比 アミン配位子/ギ酸ニッケル	色
		種類	量(g)		
Ni-AMP	1	AMP	1.9	1.9	濃緑
Ni-2EHA	2	2EHA	2.8	1.4	水色
Ni-ED	2.5	ED	2.4	0.96	紫
Ni-TETA	2.5	TETA	6	2.4	紫
Ni-HEA	2	HEA	2.2	1.1	水色
Ni-2HEPA	2	2HEPA	2.5	1.25	薄緑

表 3：ニッケル錯体の製造条件の一覧

[0064] 表4に示すように、銅錯体とニッケル錯体とを混合した（図1のステップS130）。混合は、室温（25℃）にて攪拌機を用いて行った。例11～例16の導電性インクは、例1の導電性インクと同じであったが、続く電極の形成条件が異なった。例17および例18では、混合後、銅粒子（メジアン径D50の平均：350nm）を銅錯体とニッケル錯体との混合物（4.4g）に1gを添加した。例21の導電性インクは、ニッケル錯体と混合されておらず、銅錯体単体であった。このようにして得られた導電性インク中に含有される銅とニッケルとの合計質量に対するニッケル含有割合を表4に示す。

[0065]

[表4]

例	銅錯体		ニッケル錯体		ニッケル錯体/銅錯体 質量比	Cu粒子の添加 量(g)	Ni/(Cu+Ni) (質量%)
	種類	量(g)	種類	量(g)			
1	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
2	Cu-AMP	1	Ni-AMP	1	1	—	41
3	Cu-AMP	1	Ni-TETA	1	1	—	41
4	Cu-AMP	1	Ni-ED	1	1	—	41
5	Cu-2EHA	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
6	Cu-AMP	11	Ni-2EHA	1	0.09	—	6
7	Cu-AMP	3	Ni-2EHA	0.5	0.17	—	10
8	Cu-AMP	3	Ni-2EHA	1	0.33	—	19
9	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	3	3	—	67
10	Cu-AMP	0.5	Ni-2EHA	3	6	—	80
11	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
12	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
13	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
14	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
15	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
16	Cu-AMP	1	Ni-2EHA	1	1	—	41
17	Cu-AMP	1.1	Ni-2EHA	3.3	3	1g*	23
18	Cu-AMP	1.1	Ni-2EHA	3.3	3	1g*	23
19	Cu-AMP	1	Ni-HEA	2	2	—	65
20	Cu-AMP	1	Ni-2HEPA	1	1	—	47
21	Cu-AMP	1	—	—	0	—	0

表4：例1～例21の導電性インクの製造条件の一覧

*；銅錯体とニッケル錯体との混合物(4.4g)に対する添加量、最終的な導電性インク中のNi含有割合は23質量%

[0066] 例1～例21の導電性インクを、ポリイミド基板（東レ株式会社製）およ

びガラス基板（CORNING製）にスクリーン印刷法で塗布した（図3のステップS310）。なお、基板は、エタノールの超音波浴で15分、次いで蒸留水で1分洗浄され、表面の汚れを除去した。導電性インクが塗布された基板を表5に示す条件で加熱（焼成）した（図3のステップS320）。加熱は、窒素雰囲気中、表5に示す条件の温度で所定時間維持し、放冷した。例16および例18では、加熱に続いて、インテンスパルスライト（IPL、NovaCentrix製、PulseForge Invent）を400V、2ms間照射した。

[0067]

[表5]

例	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	IPL
1	230	15	—
2	230	15	—
3	230	15	—
4	230	15	—
5	230	15	—
6	230	15	—
7	230	15	—
8	230	15	—
9	230	15	—
10	230	15	—
11	250	15	—
12	210	15	—
13	210	5	—
14	190	15	—
15	170	30	—
16	230	15	400V,2ミリ秒
17	230	15	—
18	230	15	400V,2ミリ秒
19	230	15	—
20	230	15	—
21	230	15	—

表 5 : 例 1 ～ 例 2 1 の導電性インクの焼成条件

[0068] このようにして得られた例 1 ～ 例 2 1 の電極を評価した。電極の厚さを、微細形状測定機（小坂研究所製、型番 E T 2 0 0）により測定した。電極表面を光学顕微鏡（株式会社ニコン製）および走査型電子顕微鏡（SEM、株式会社日立ハイテク製、S-4800）によって観察した。SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器（EDS）による元素マッピングを行った。これらの結果を図 4 ～ 図 1 0 に示す。

[0069] 例1～例21の電極の金属を、X線回折測定装置（XRD、株式会社リガク製、SmartLab）を用いて同定した。結果を図11に示す。例1～例21の電極の電気抵抗を四端子法（日置電機株式会社製、RM3545）によって測定した。これらの結果を図12、図13および表6に示す。

[0070] 例1、例6～例8および例21の電極の耐酸化性試験を行った。試験は、各電極を大気中180℃まで加熱し、所定時間保持した後の電気抵抗を測定した。結果を図14に示す。

[0071] 図4は、例1の電極の外観を示す図である。

[0072] 図4の上段は、ガラス基板上の電極であり、図4の下段は、ポリイミド基板上の電極を示す。図4によれば、いずれの基板上の電極も、金属光沢を示し、目視では凹凸やクラックなどは見られなかった。図示しないが、例6～例9、例11～例20の電極も同様であった。本発明の導電性インクを用いれば、比較的低温で電極形成できるため、高分子基板も採用できる。

[0073] 図5は、例1～例6の電極の光学顕微鏡写真を示す図である。

図6は、例7～例10の電極の光学顕微鏡写真を示す図である。

[0074] 図5によれば、例1の電極の表面は、均一で凹凸がなくなめらかであった。図示しないが、例19および例20の電極の表面も、均一で凹凸がなくなめらかであった。一方、例2～例5の電極のそれは、例1の電極と同じニッケル含有割合（導電性インク中に含有される銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合）にもかかわらず、不均一であり、凹凸、スポット、クラック等があった。このことから、ギ酸銅と所定のアミノアルコールとからなる銅錯体と、ギ酸ニッケルとアミノ基を1つ有する所定の脂肪族アミンとからなるニッケル錯体とを含有する導電性インクが、表面のなめらかな金属配線に有効であることが示された。クラックを有した例5の電極については、電気特性を測定していない。

[0075] 図5および図6において、例1、例6～例10の電極の表面を比較すると、ニッケル含有割合が増大するにつれて均一でなめらかな様態となる傾向を示したが、ニッケル含有割合が80質量%以上になるとクラックが発生した

。中でも、ニッケル含有割合が15質量%以上～70質量%以下である導電性インクを用いた場合に、均一な金属配線となることが分かった。このことから、導電性インク中に含有されるニッケル含有割合は、5質量%以上80質量%未満が有効であることが示された。

[0076] 図7は、例1の電極のSEM像を示す図である。

図8は、例1の電極のEDS元素マッピングを示す図である。

図9は、例7～例9の電極のSEM像を示す図である。

図10は、例17～例18の電極のSEM像を示す図である。

[0077] 図7によれば、例1の電極は、75nm以上150nm以下の平均粒径を有する粒子からなることが分かった。図8によれば、この粒子は、銅(Cu)とニッケル(Ni)とからなり、CuとNiとが粒子内で均一に分散していることが分かった。

[0078] 図9によれば、例7～例9の電極は、いずれも、粒径10nm以上1μm以下の範囲の粒径を有する粒子からなるが、例1および例7～例9の電極の粒径を比較すると、粒径は、ニッケル含有割合に依存しており、ニッケル含有割合が小さいほど、粒径が大きくなり、ニッケル含有割合が大きいほど、粒径が小さくなることが分かった。

[0079] 図10によれば、加熱後に光照射した例18の電極では、例17の電極に比べて、粒子間の焼結が進行していることが分かった。

[0080] 図11は、例1～例4の電極のXRDパターンを示す図である。

[0081] 図11によれば、例1～例3の電極は、Cu(111)およびCu(200)のピークのみを示した。このことから、例1～例3の電極は、銅とニッケルが均一に混合した合金を含有することが分かった。この結果は、図8の結果に一致した。なお、図示しないが、例6～例9および例11～20の電極も例1の電極と同様のXRDパターンを示した。一方、例4の電極は、Cu(111)およびCu(200)のピークとNi(111)およびNi(200)のピークとを示し、合金化が不十分であった。

[0082] 図12は、例1～例4の電極の電気抵抗を示す図である。

図 1 3 は、電極の電気抵抗のニッケル含有割合依存性を示す図である。

[0083] 図 1 2 によれば、例 1 の電極の電気抵抗がもっとも小さく、電極として有効であることが示された。図 1 3 は、例 1、例 6～例 1 0 および例 2 1 の電極の電気抵抗とニッケル含有割合との関係を示す。図 1 3 によれば、クラックが発生した例 1 0 の電極において電気抵抗が増大したが、クラックが発生していない例 1、例 6～例 9 の電極は、ニッケルを含有しない例 2 1 の電極と同様に低い電気抵抗を示した。このことから、ギ酸銅と所定のアミノアルコールとからなる銅錯体と、ギ酸ニッケルとアミノ基を 1 つ有する所定の脂肪族アミンとからなるニッケル錯体とを含有し、ニッケルの含有割合が 5 質量%以上 8 0 質量%未満の範囲である導電性インクは、金属配線に有効であることが示された。

[0084] これらの結果を表 6 にまとめて示す。

表 6 において、「銅ニッケル合金の生成」の欄の記号の意味は、それぞれ、次の通りである。丸印：銅とニッケルが均一に混合した合金が生成された、三角印：銅とニッケルの合金化が不十分であった、バツ印：導電性インクの製造にニッケル錯体を用いなかった。また、「モルフォロジ」の欄には、上述した各電極の表面の様態を簡単に示した。

[0085]

[表6]

例	銅ニッケル合金の生成	電極厚さ (μm)	モルフォロジ	電気抵抗 (Ω)
1	○	1.5	非常になめらか	25
2	○	1.5	凹凸多	4000
3	○	1.5	凹凸多	175
4	△	1.5	凹凸多	200
5	○	1.5	クラック多	—
6	○	1.5	凹凸有	5.7
7	○	1.5	なめらか	9.5
8	○	1.5	凹凸有	27
9	○	1.5	非常になめらか	35
10	○	1.5	クラック有	160
11	○	1.5	なめらか	26
12	○	1.5	なめらか	28
13	○	1.5	なめらか	30
14	○	1.5	なめらか	48
15	○	1.5	なめらか	29
16	○	1.5	なめらか	7
17	○	3	なめらか	4
18	○	3	なめらか	2
19	○	1.5	なめらか	38
20	○	1.5	なめらか	65
21	×	3	凹凸有	5

表6：例1～例21の導電性インクによって得られた電極の特性

[0086] 表6によれば、ギ酸銅と所定のアミノアルコールとからなる銅錯体と、ギ酸ニッケルとアミノ基を1つ有する所定の脂肪族アミンとからなるニッケル錯体とを含有し、ニッケルの含有割合が5質量%以上80質量%未満の範囲である導電性インクを用いれば、凹凸のないなめらかな金属配線を提供できることが示された。

[0087] 図14は、耐酸化性試験の結果を示す図である。

[0088] 図14によれば、本発明の導電性インクによって得られた例1、例6～例8の電極は、大気中加熱後も低い抵抗を維持したが、ニッケルを含有しない例21の電極は、大気中の加熱時間が増大するにつれて抵抗が増大し、電極として機能しなくなった。これは、例1、例6～例8の電極は、銅ニッケル合金からなるため、大気中で加熱しても酸化銅が生成されなかったためであ

る。このことから、本発明の導電性インクは、耐酸化性に優れた銅ニッケル合金からなる電極を生成するに有利であることが示された。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の導電性インクを用いれば、安価な材料により、低価格で大気安定性に優れ、表面のなめらかな金属配線を提供できる。

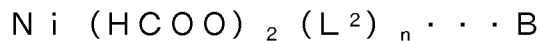
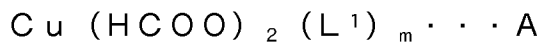
符号の説明

[0090] 200 銅ニッケル合金電極付基板
 210 基板
 220 銅ニッケル合金を含有する電極

請求の範囲

【請求項1】 一般式Aで表される銅錯体と、一般式Bで表されるニッケル錯体とを含有し、

銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%未満の範囲である、銅ニッケル合金電極用導電性インク。



ここで、mおよびnは、それぞれ、2～6の自然数であり、 L^1 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有するアミノアルコールであり、 L^2 は、同一または別異の、アミノ基を1つ有する脂肪族アミンであるか、または、その逆である。

【請求項2】 前記アミノアルコールは、第一級アミノ基を1つ有し、水酸基を少なくとも1つ有し、炭素数1以上20以下の、飽和または不飽和である、直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基を有する、請求項1に記載の導電性インク。

【請求項3】 前記アミノアルコールは、2-アミノエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-3, 3-ジメチル-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチル-1-ペンタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、3-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、8-アミノ-1-オクタノール、10-アミノ-1-デカノール、12-アミノ-1-ドデカノール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノ-2-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2

ーアミノー２－メチルー１，３－プロパンジオール、３－アミノー１，２－プロパンジオール、および、２－アミノー２－エチルー１，３－プロパンジオールからなる群から選択される、請求項２に記載の導電性インク。

[請求項４] 前記脂肪族アミンは、第一級アミノ基を１つ有し、炭素数１以上２０以下の、飽和または不飽和である、直鎖、分岐鎖または環状の炭化水素基を有する、請求項１～３のいずれかに記載の導電性インク。

[請求項５] 前記脂肪族アミンは、２－エチルヘキシルアミン、*n*－ブチルアミン、*tert*－ブチルアミン、ベンジルアミン、*n*－ヘキシルアミン、２－ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン、および、*n*－ドデシルアミンからなる群から選択される、請求項４に記載の導電性インク。

[請求項６] 前記ニッケルの含有割合は、１０質量％以上７０質量％以下の範囲である、請求項１～５のいずれかに記載の導電性インク。

[請求項７] 前記ニッケルの含有割合は、１９質量％以上６７質量％以下の範囲である、請求項６に記載の導電性インク。

[請求項８] 銅粒子および／またはニッケル粒子をさらに含有する、請求項１～７のいずれかに記載の導電性インク。

[請求項９] 一価アルコールおよび／または多価アルコールをさらに含有する、請求項１～８のいずれかに記載の導電性インク。

[請求項１０] 前記一価アルコールは、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチルー１－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチルー１－ブタノール、２－メチルー１－ブタノール、２，２－ジメチルー１－プロパノール、３－メチルー２－ブタノール、および、２－メチルー２－ブタノールからなる群から選択される、請求項９に記載の導電性インク。

[請求項１１] 前記多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコー

ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および、グリセリンからなる群から選択される、請求項 9 または 10 に記載の導電性インク。

[請求項12] ギ酸銅と L^1 で表されるアミン配位子とを混合し、銅錯体を形成することと、

ギ酸ニッケルと L^2 で表されるアミン配位子とを混合し、ニッケル錯体を形成することと、

前記銅錯体と前記ニッケル錯体とを、前記銅錯体に対する前記ニッケル錯体の質量比が、0.05 以上 6 未満を満たすように混合することと

を包含し、

前記 L^1 は、同一または別異の、アミノ基を 1 つ有するアミノアルコールであり、前記 L^2 は、同一または別異の、アミノ基を 1 つ有する脂肪族アミンであるか、または、その逆である、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の導電性インクを製造する方法。

[請求項13] 前記ニッケル錯体を形成することは、多価アルコールをさらに混合する、請求項 12 に記載の方法。

[請求項14] 前記多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および、グリセリンからなる群から選択される、請求項 13 に記載の方法。

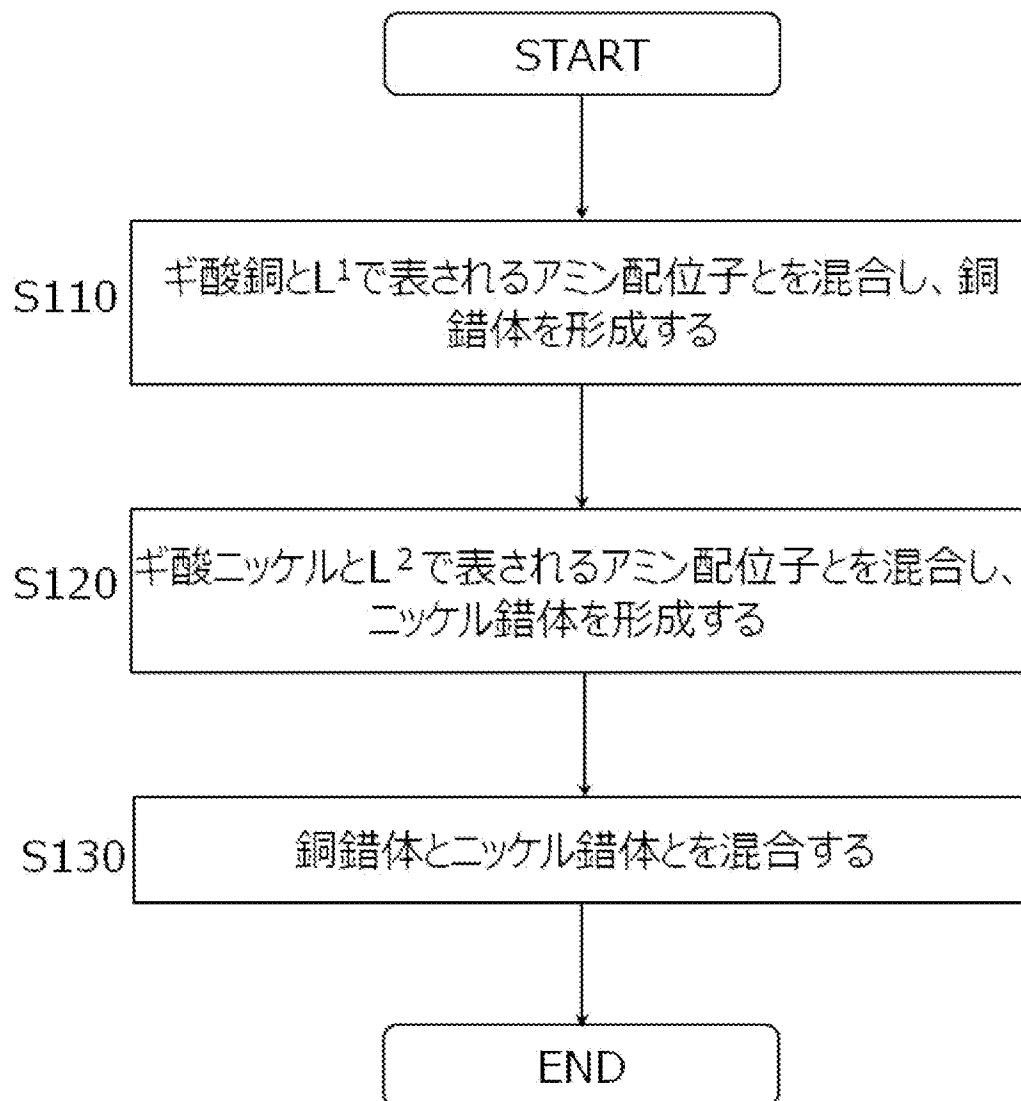
[請求項15] 前記混合することは、一価アルコールをさらに添加する、請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載の方法。

[請求項16] 前記混合することは、銅粒子および／またはニッケル粒子をさらに

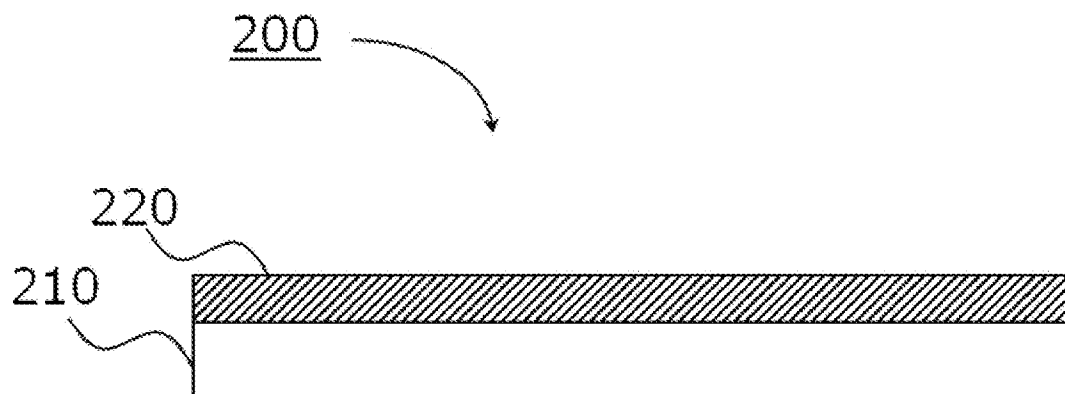
混合する、請求項 12～15 のいずれかに記載の方法。

- [請求項17] 基板と、
前記基板上に位置する銅ニッケル合金を含有する電極と
を備え、
前記銅ニッケル合金中の銅とニッケルとの合計質量に対するニッケルの含有割合は、5質量%以上80質量%未満の範囲である、銅ニッケル合金電極付基板。
- [請求項18] 前記基板は、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、および、ポリオレフィン樹脂からなる群から選択される、請求項17に記載の基板。
- [請求項19] 請求項1～11のいずれかに記載の導電性インクを基板に塗布することと、
前記導電性インクが塗布された基板を加熱すること
とを包含する、銅ニッケル合金電極付基板を製造する方法。
- [請求項20] 前記塗布することは、スピコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法を用いる、請求項19に記載の方法。
- [請求項21] 前記加熱することは、170℃以上250℃以下の温度範囲で1分以上60分以下の時間範囲で加熱する、請求項19または20に記載の方法。
- [請求項22] 前記加熱することについて、光照射による加熱を行うことをさらに包含する、請求項19～21のいずれかに記載の方法。

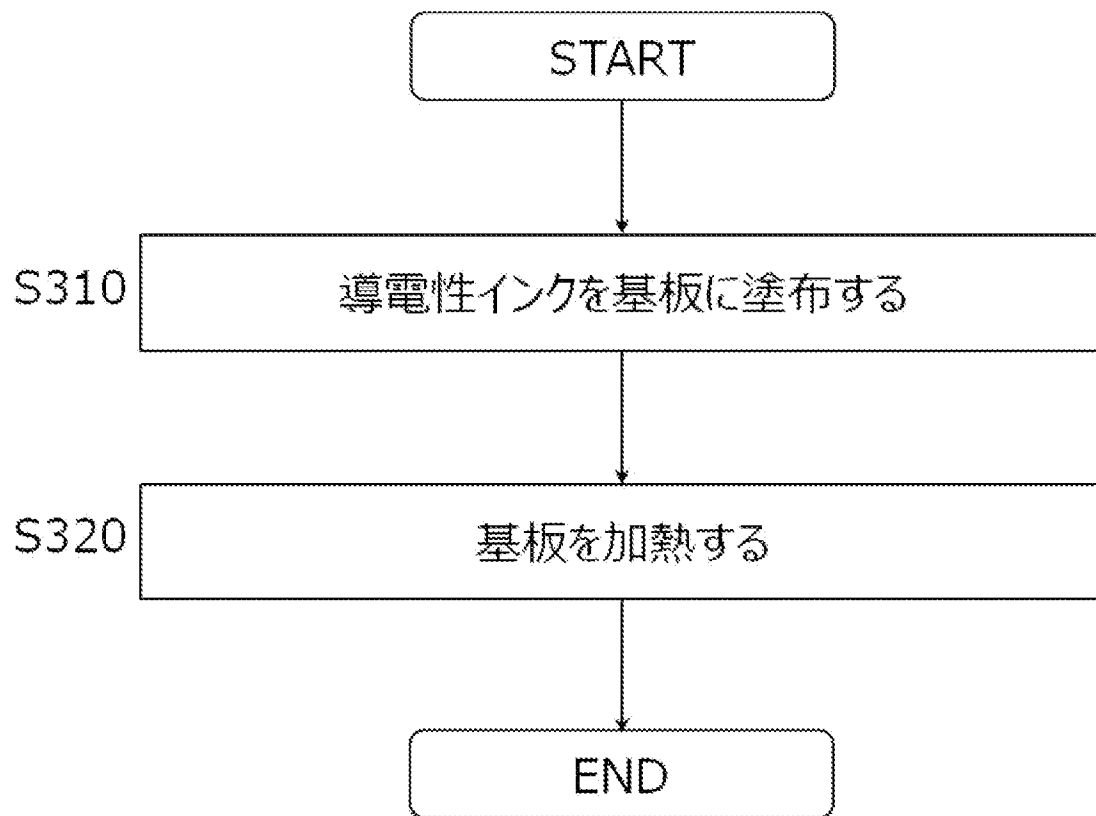
[図1]



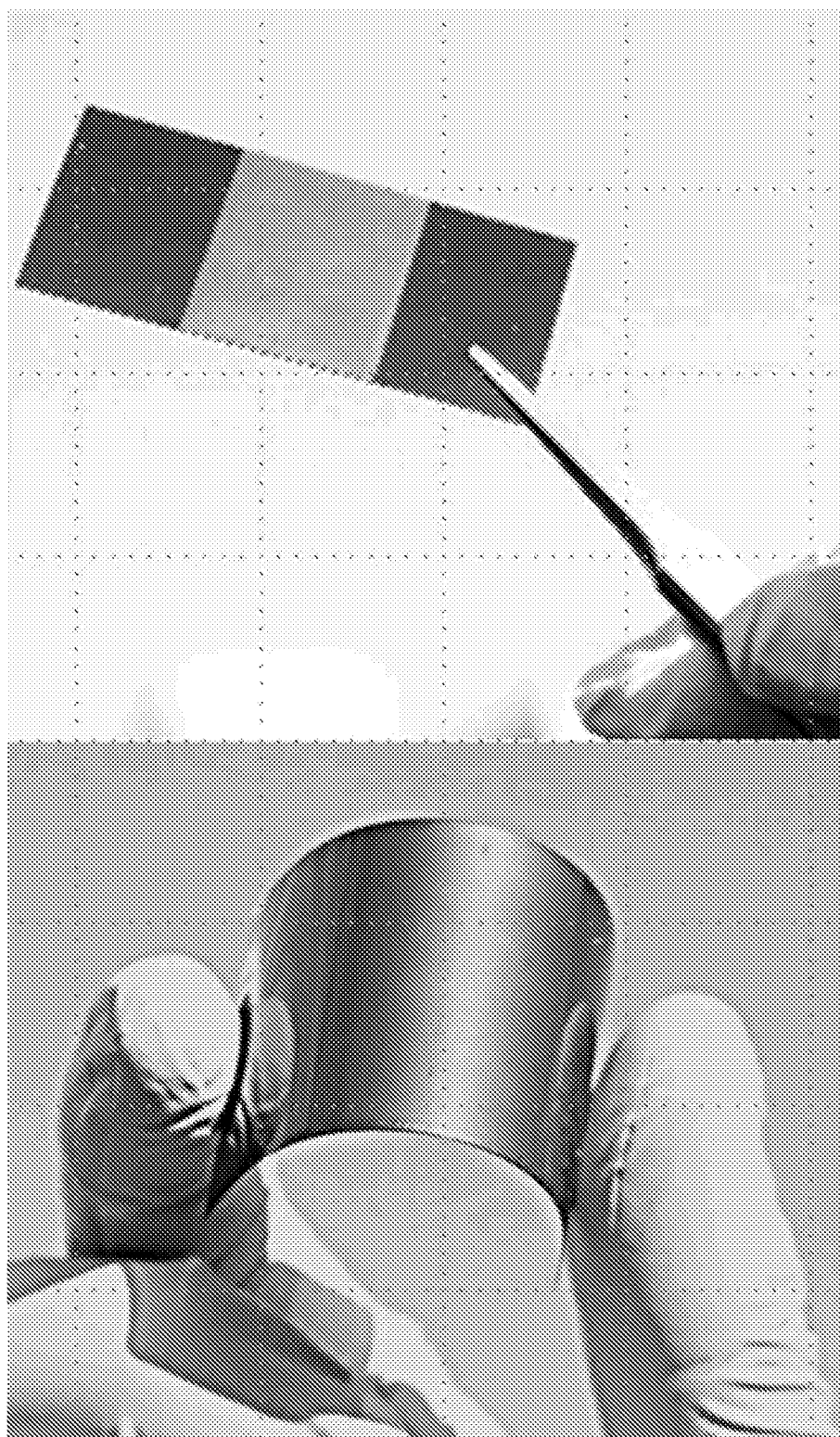
[図2]



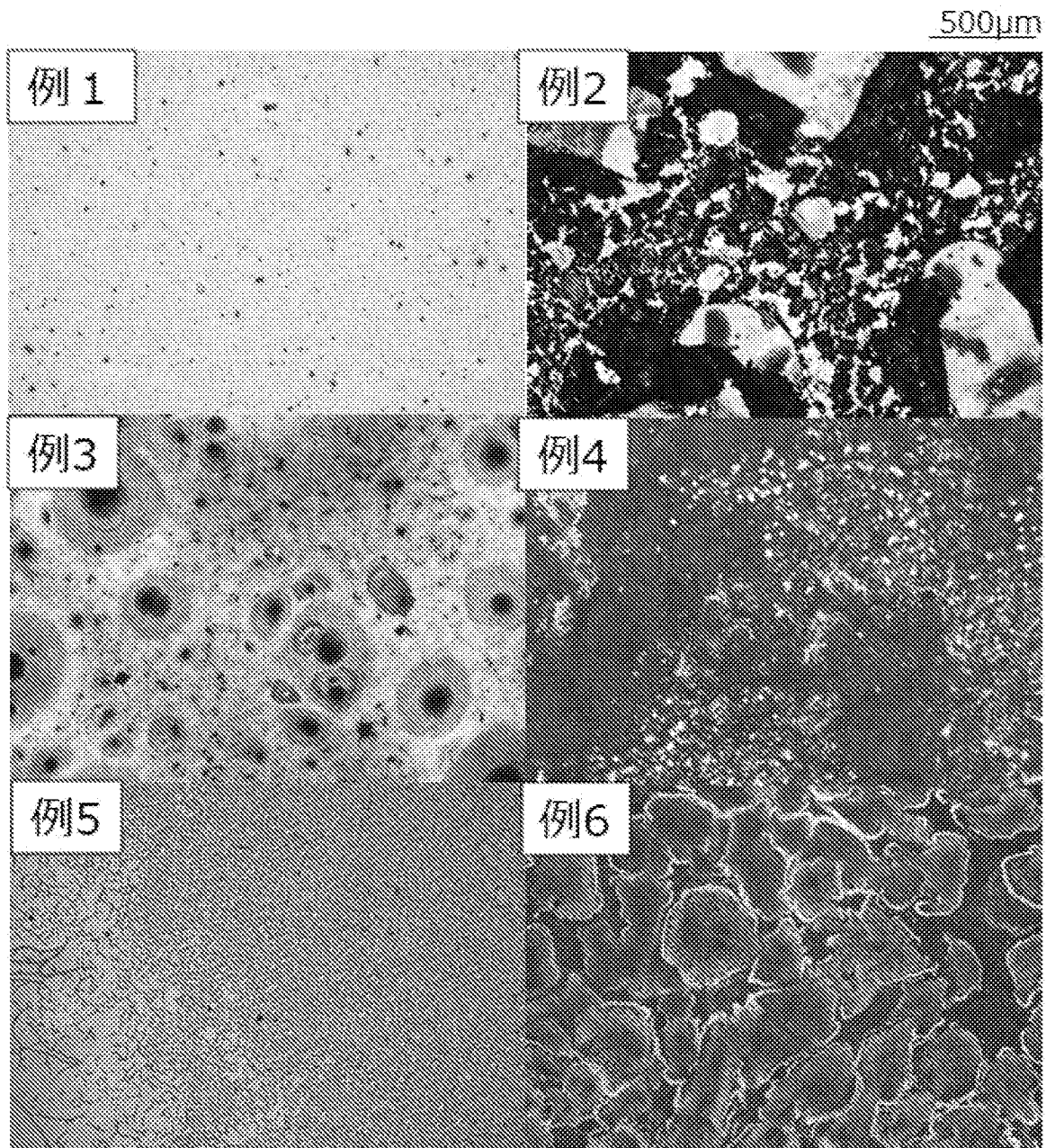
[図3]



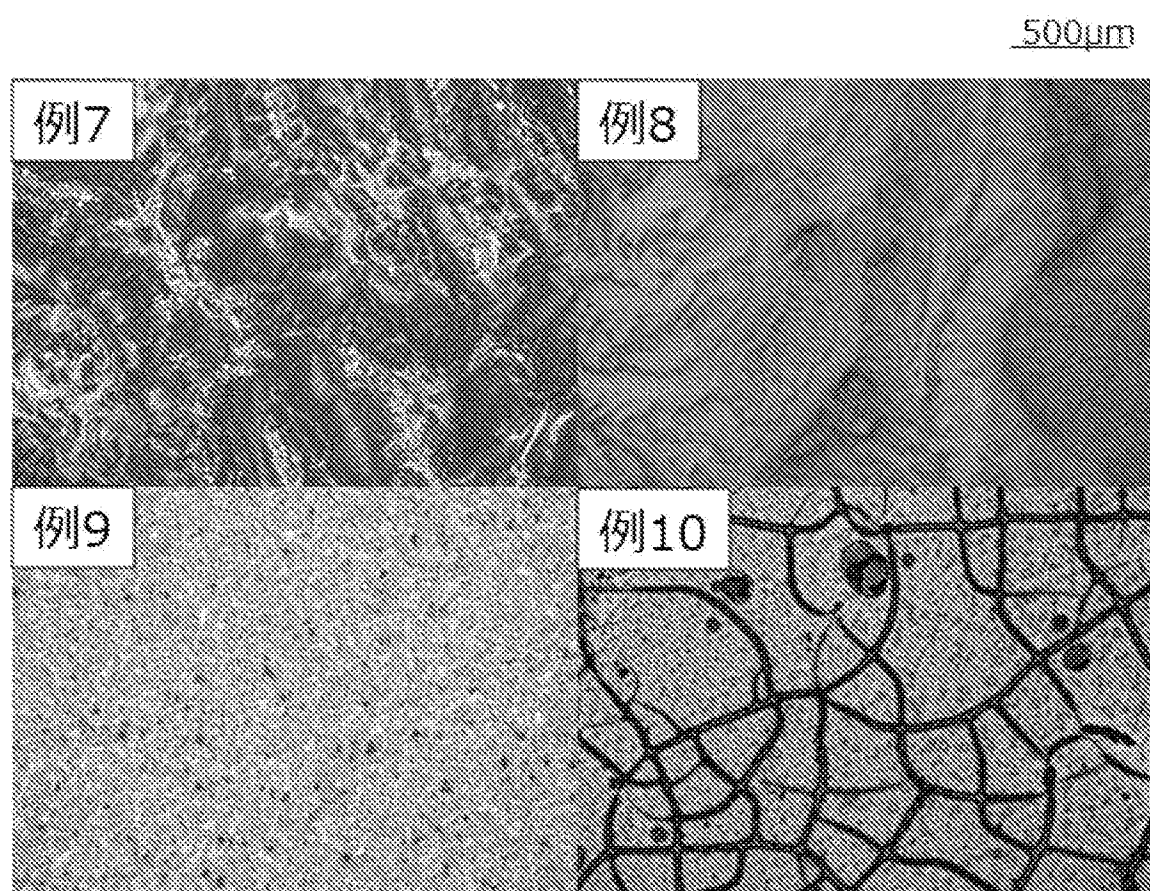
[図4]



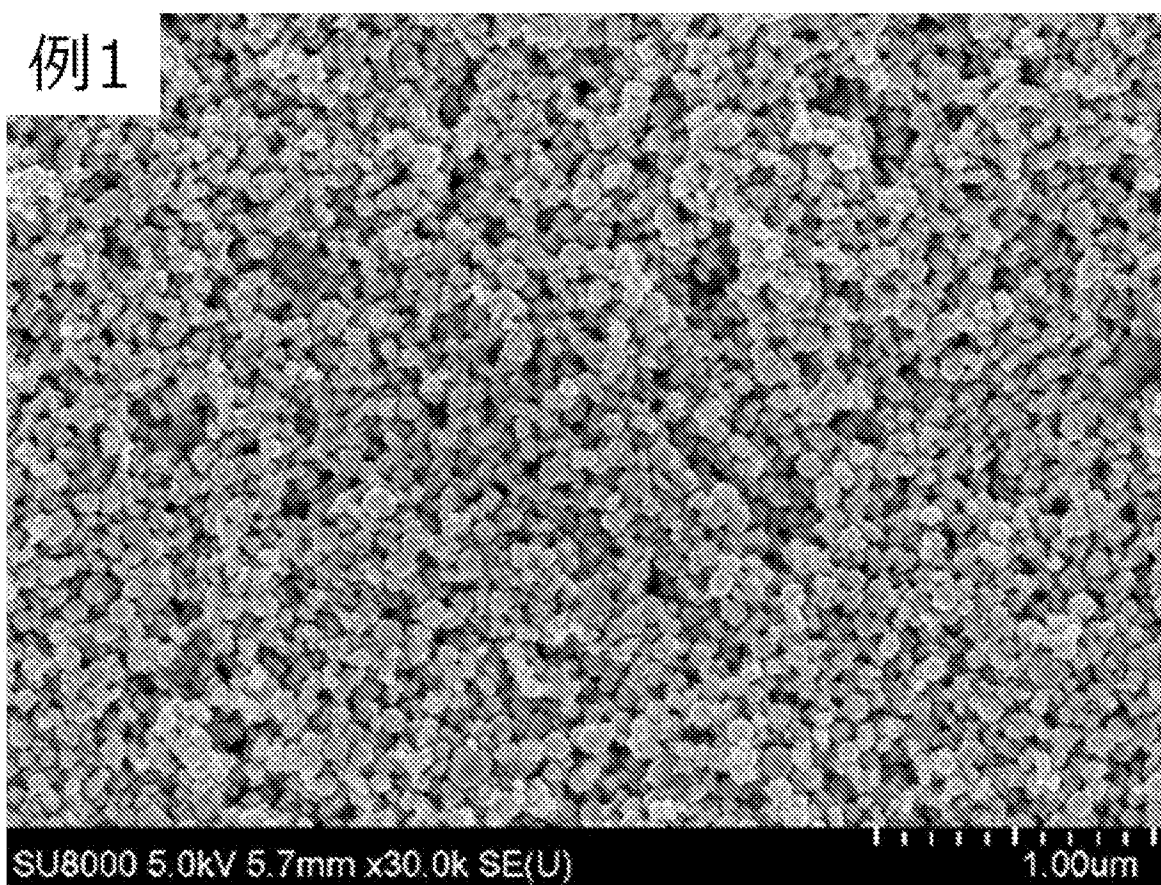
[図5]



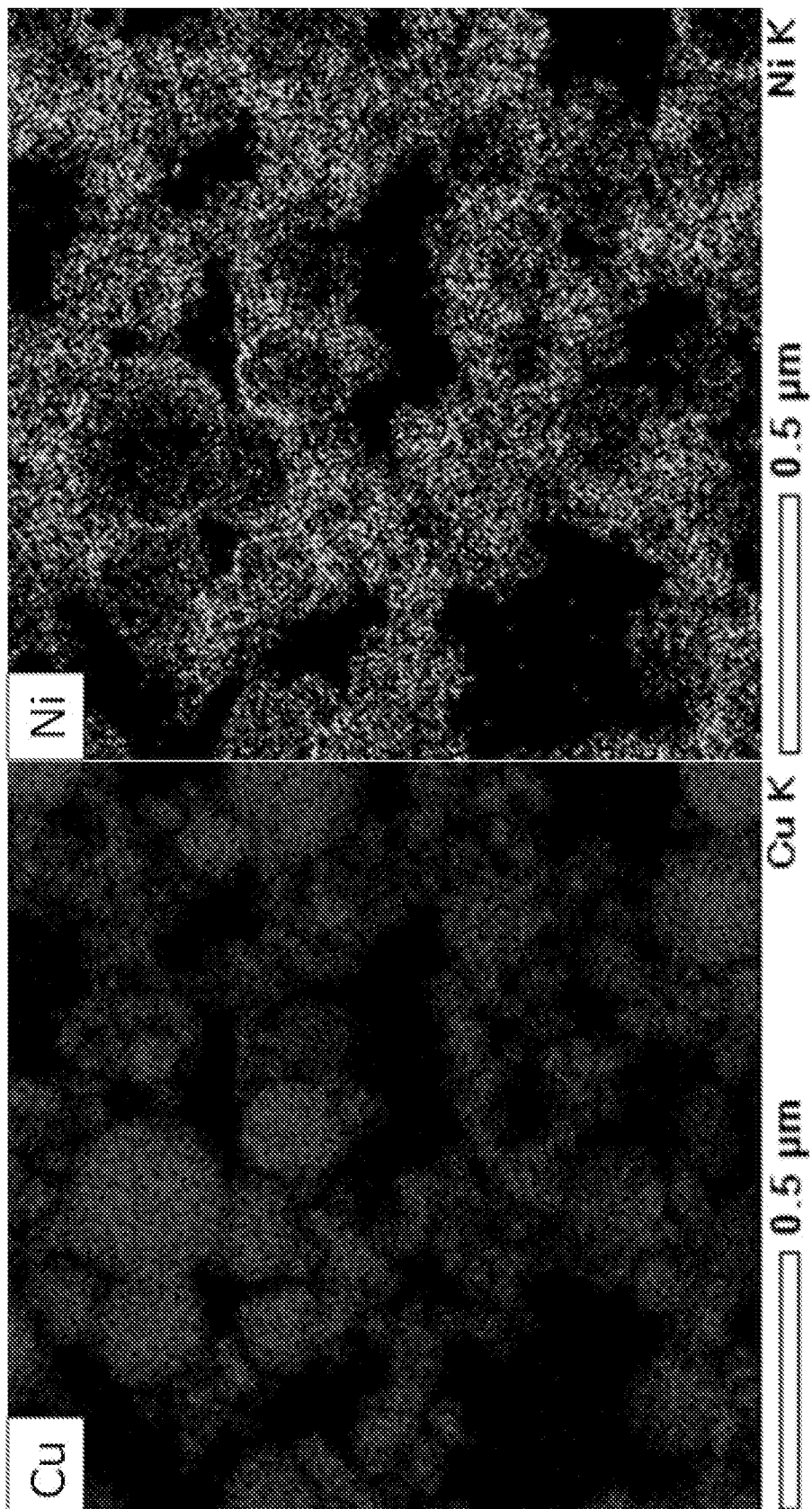
[図6]



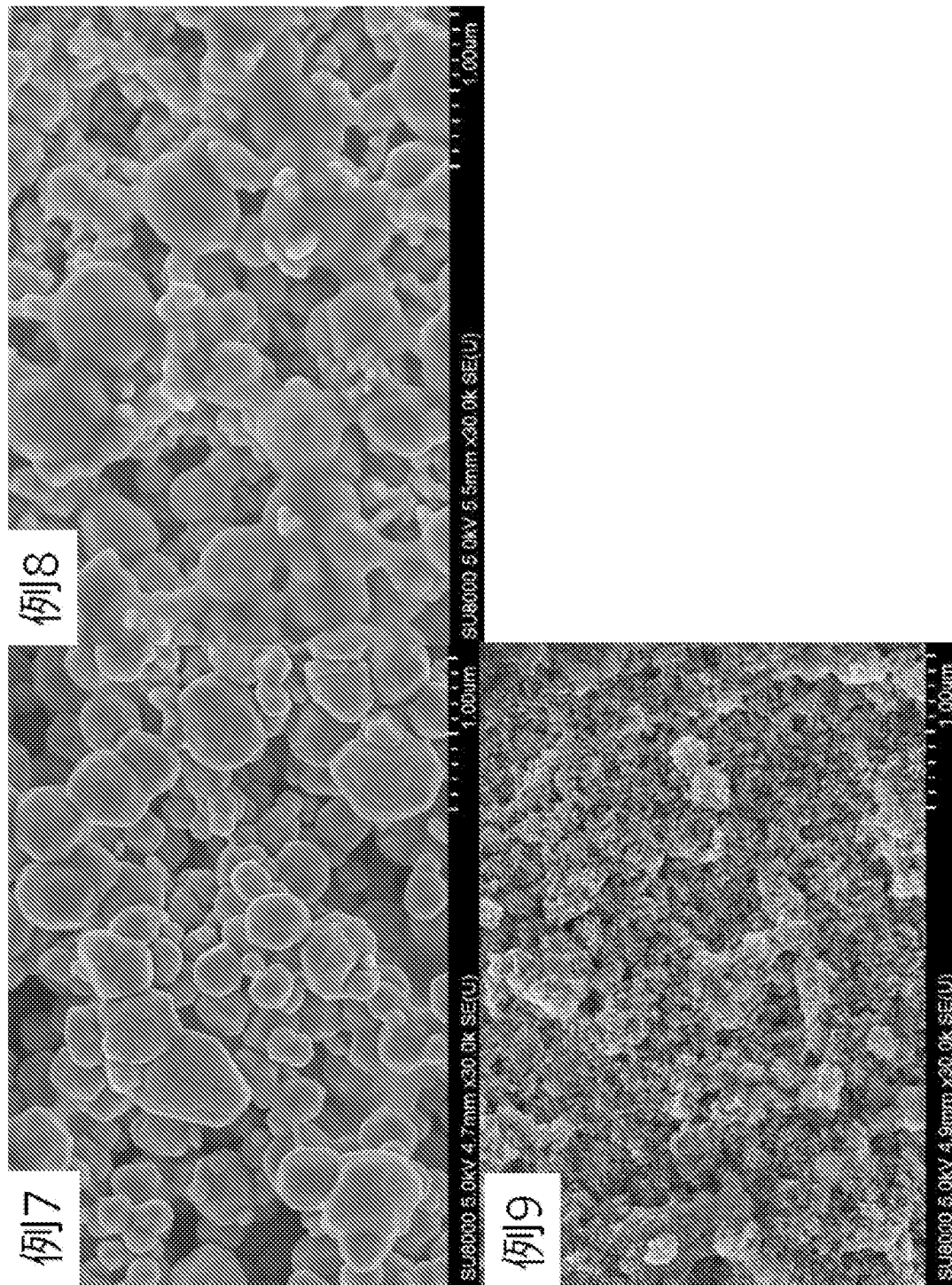
[図7]



[図8]

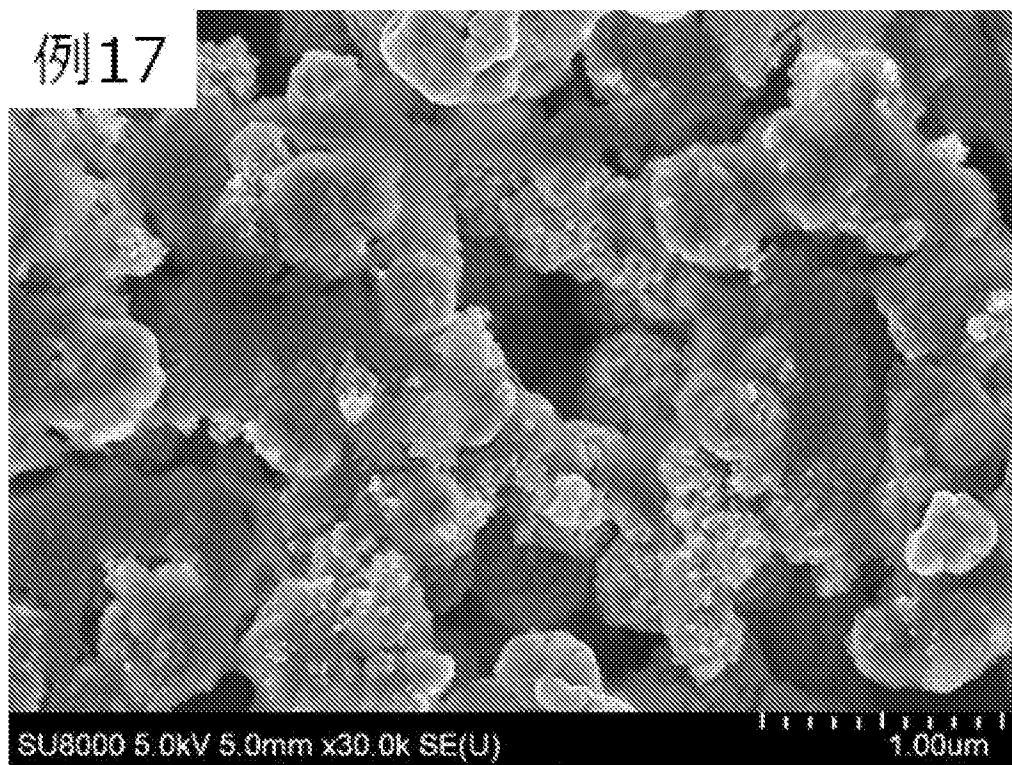


[図9]

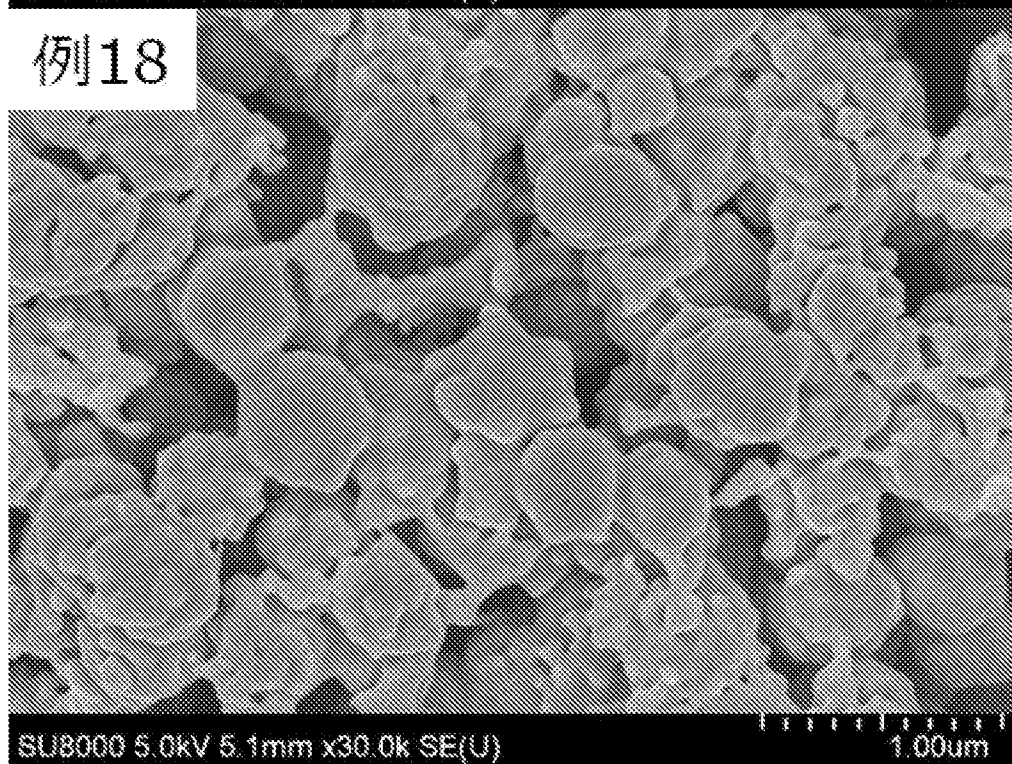


[図10]

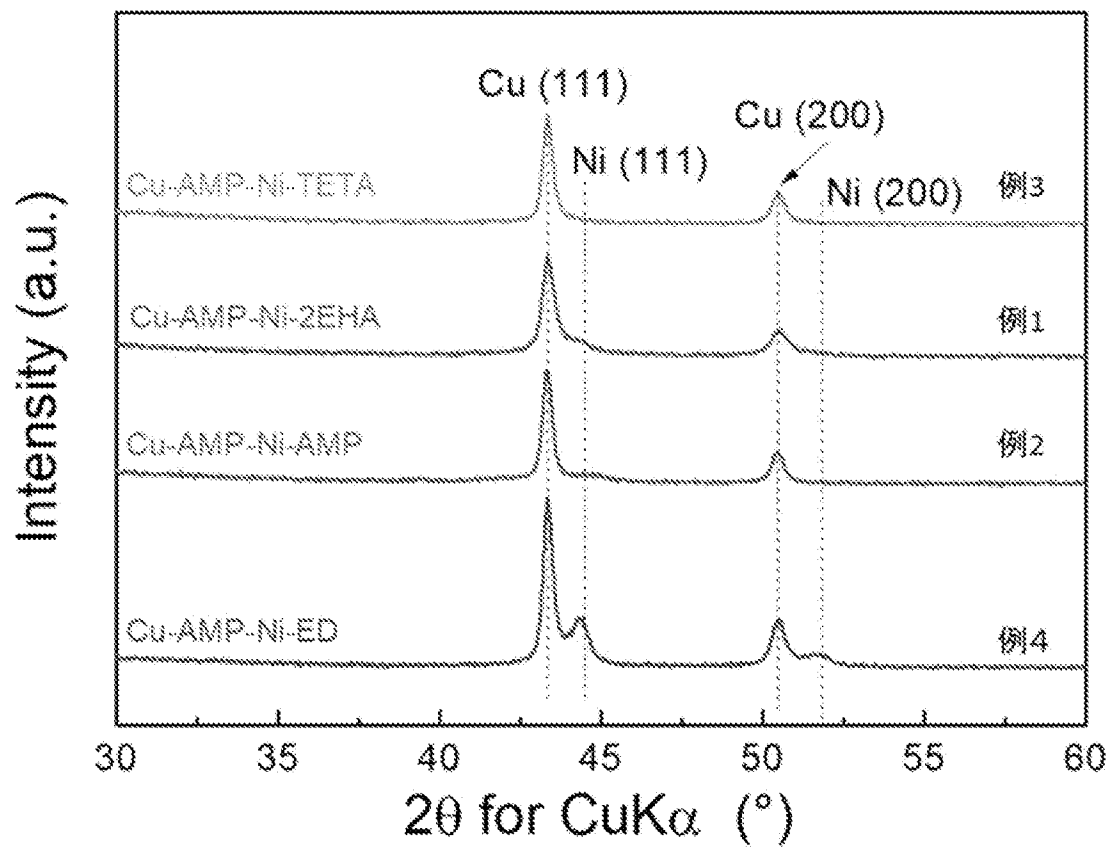
例17



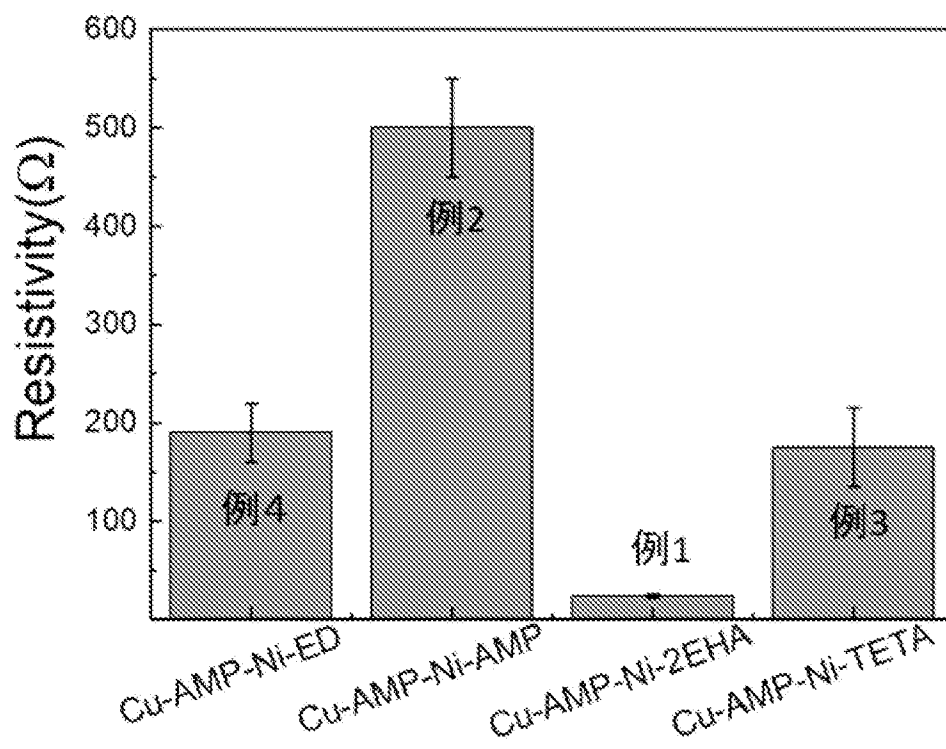
例18



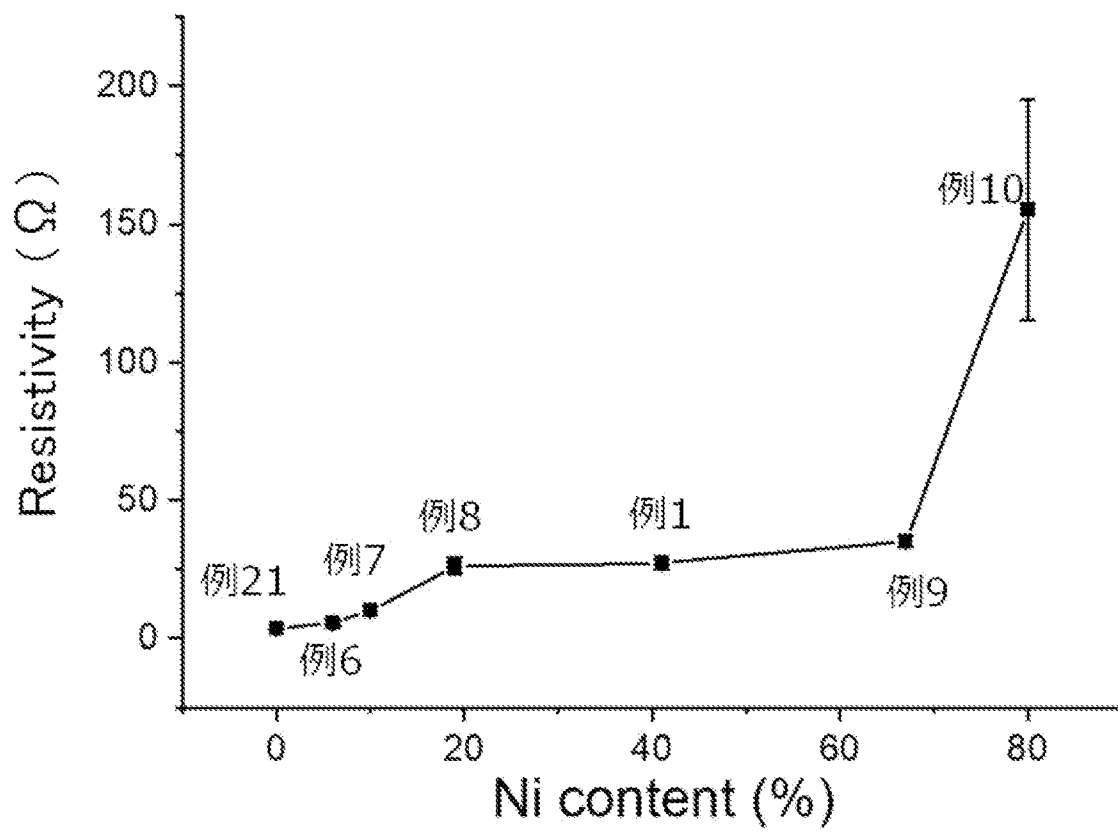
[図11]



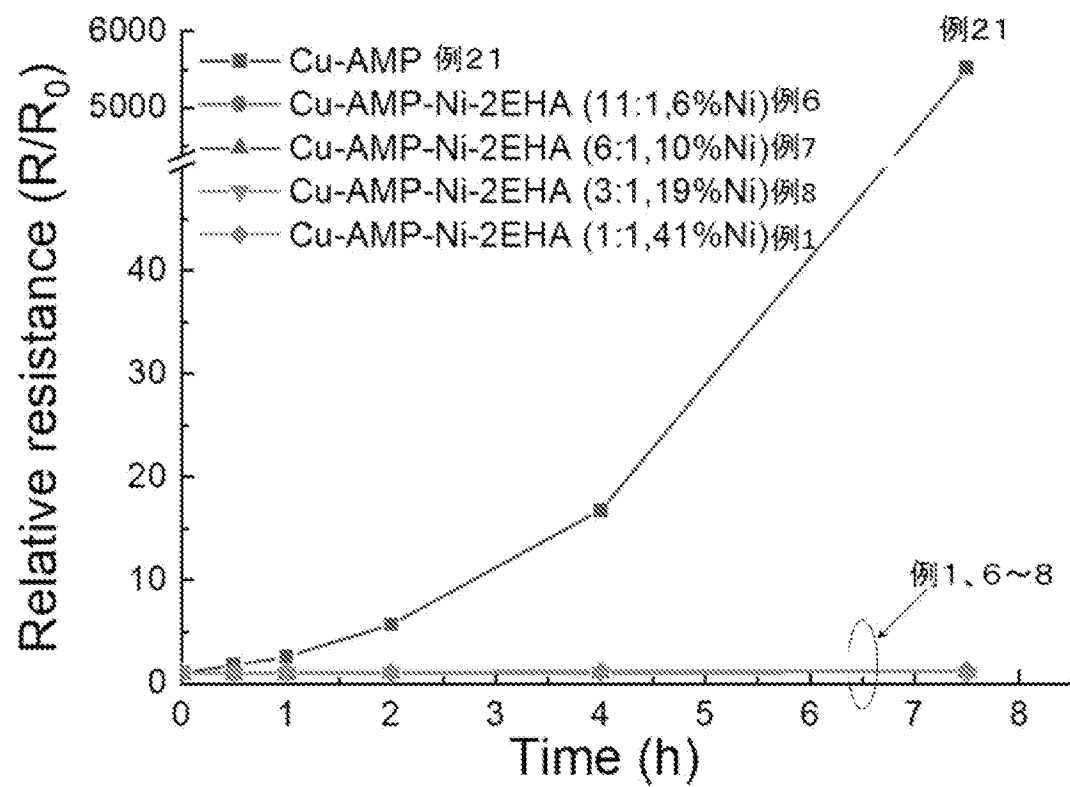
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B22F 9/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/52</i> (2014.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/09</i> (2006.01)i FI: C09D11/52; H01B1/22 A; B22F9/00 B; H05K1/09 A 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) B22F9/00-9/30; C09D1/00-10/00; C09D11/00-13/00; C09D101/00-201/10; H01B1/00-1/24; H01B5/00-5/16; H05K1/09; H05K1/16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 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	JP 2016-183296 A (TOSOH CORP) 20 October 2016 (2016-10-20) claims, paragraphs [0001], [0007], [0021]-[0026], [0030]-[0033], examples 1-6, 9-10	1-4, 6-7, 12, 17-21
Y		22
A		5, 8-11, 13-16
X	JP 2005-537386 A (SUPERIOR MICROPOWDERS LLC) 08 December 2005 (2005-12-08) claims 149-150, 158-163, 171-176, 185-187, 194, paragraphs [0065], [0087]-[0088], [0099]-[0106], [0118], [0125]-[0126], [0139], [0162], [0223]-[0226], example 37	1-4, 6-7, 9-15, 17-22
A		5, 8, 16
X	JP 2016-141860 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 08 August 2016 (2016-08-08) claims 1-2, 10, paragraphs [0059]-[0064], examples 15, 17	17-21
Y		22
A		1-16
☒ 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 28 January 2022		Date of mailing of the international search report 08 February 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042517**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-162966 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO LTD) 08 September 2014 (2014-09-08)	17, 19-20
Y	claims 1, 16, paragraphs [0001], [0030], [0036], [0072], [0099], example 17	22
A		1-16, 18, 21
X	JP 2017-107524 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 15 June 2017 (2017-06-15)	17-18
A	claims 1-3, 5-9, paragraphs [0027]-[0028], [0102]-[0105], examples 1-4	1-16, 19-22
Y	JP 2013-125655 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 24 June 2013 (2013-06-24)	22
A	claims 1-11, paragraphs [0073], [00881]	1-21
Y	JP 2014-139893 A (FUJIFILM CORP) 31 July 2014 (2014-07-31)	22
A	claims 1-15, paragraphs [0006], [0047], [0056], [0069]-[0071], [0075], example 20	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/042517

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-183296	A	20 October 2016	(Family: none)	
JP	2005-537386	A	08 December 2005	US 2003/0180451 A1 claims 1-2, 10-15, 23-28, 37- 39, 46, paragraphs [0076], [0103]-[0105], [0116]-[0122], [0133], [0141]-[0142], [0155], [0180], [0239]-[0245], example 27 EP 1448725 A4 CN 1806356 A KR 10-2005-0033513 A	
JP	2016-141860	A	08 August 2016	(Family: none)	
JP	2014-162966	A	08 September 2014	(Family: none)	
JP	2017-107524	A	15 June 2017	CN 108290381 A claims 1-3, 5-9, paragraphs [0044]-[0045], [0119]-[0123], examples 1-4 KR 10-2018-0088800 A	
JP	2013-125655	A	24 June 2013	(Family: none)	
JP	2014-139893	A	31 July 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 9/00(2006.01)i; C09D 11/52(2014.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H05K 1/09(2006.01)i FI: C09D11/52; H01B1/22 A; B22F9/00 B; H05K1/09 A										
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（IPC）） B22F9/00-9/30; C09D1/00-10/00; C09D11/00-13/00; C09D101/00-201/10; H01B1/00-1/24; H01B5/00-5/16; H05K1/09; H05K1/16										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 2 年</td> </tr> </table>			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 2 2 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 年
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 2 2 年									
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年									
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 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 2016-183296 A（東ソー株式会社）20.10.2016（2016 - 10 - 20） 特許請求の範囲, [0001], [0007], [0021]-[0026], [0030]-[0033], 実施例1-6, 9-10	1-4, 6-7, 12, 17-21 22 5, 8-11, 13-16								
X A	JP 2005-537386 A（スーペリア マイクロパウダーズ リミテッド ライアビリティ カ ンパニー）08.12.2005（2005 - 12 - 08） [請求項 1 4 9]-[請求項 1 5 0], [請求項 1 5 8]-[請求項 1 6 3], [請求項 1 7 1]-[請求項 1 7 6], [請求項 1 8 5]-[請求項 1 8 7], [請求項 1 9 4], [0065], [0087]-[0088], [0099]-[0106], [0118], [0125]-[0126], [0139], [0162], [0223]- [0226], 実施例37	1-4, 6-7, 9-15, 17-22 5, 8, 16								
X Y A	JP 2016-141860 A（古河電気工業株式会社）08.08.2016（2016 - 08 - 08） [請求項 1]-[請求項 2], [請求項 1 0], [0059]-[0064], 実施例15, 17	17-21 22 1-16								
☒ 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の日の 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抵 触するものではなく、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 28.01.2022		国際調査報告の発送日 08.02.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 藤田 雅也 4Z 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3480								

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	JP 2014-162966 A (新日鉄住金化学株式会社) 08.09.2014 (2014 - 09 - 08) [請求項 1], [請求項 1 6], [0001], [0030], [0036], [0072], [0099], 実施例17	17, 19-20
Y		22
A		1-16, 18, 21
X	JP 2017-107524 A (住友金属鉱山株式会社) 15.06.2017 (2017 - 06 - 15) [請求項 1]-[請求項 3], [請求項 5]-[請求項 9], [0027]-[0028], [0102]-[0105], 実施例1-4	17-18
A		1-16, 19-22
Y	JP 2013-125655 A (日立化成株式会社) 24.06.2013 (2013 - 06 - 24) [請求項 1]-[請求項 1 1], [0073], [0081]	22
A		1-21
Y	JP 2014-139893 A (富士フイルム株式会社) 31.07.2014 (2014 - 07 - 31) [請求項 1]-[請求項 1 5], [0006], [0047], [0056], [0069]-[0071], [0075], 実施例 20	22
A		1-21

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/042517

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-183296	A	20.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2005-537386	A	08.12.2005	US 2003/0180451 A1 Claims1-2, 10-15, 23-28, 37-39, 46, [0076], [0103]- [0105], [0116]-[0122], [0133], [0141]-[0142], [01 55], [0180], [0239]-[0245], Example27 EP 1448725 A4 CN 1806356 A KR 10-2005-0033513 A	
JP	2016-141860	A	08.08.2016	(ファミリーなし)	
JP	2014-162966	A	08.09.2014	(ファミリーなし)	
JP	2017-107524	A	15.06.2017	CN 108290381 A [請求項1]-[請求項3], [請 求項5]-[請求項9], [0044]- [0045], [0119]-[0123], 実施 例1-4 KR 10-2018-0088800 A	
JP	2013-125655	A	24.06.2013	(ファミリーなし)	
JP	2014-139893	A	31.07.2014	(ファミリーなし)	