(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
2009 年5 月22 日 (22.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/063883 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 3/38 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)
H05K 3/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/070530

(22) 国際出願日: 2008 年11 月11 日 (11.11.2008)

(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 2007-293873
2007 年11 月13 日 (13.11.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セーレン株式会社 (SEIREN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9188560 福井県福井市毛矢１丁目１０番１号 Fukui (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坪田 将典 (TSUBOTA, Masanori) [JP/JP]; 〒9188560 福井県福井市毛矢１丁目１０番１号 セーレン株式会社内 Fukui (JP). 塩見 秀数 (SHIOMI, Hidekazu) [JP/JP]; 〒9188560 福井県福井市毛矢１丁目１０番１号 セーレン株式会社内 Fukui (JP). 小形 寛 (OGATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒9188560 福井県福井市毛矢１丁目１０番１号 セーレン株式会社内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 鷹野 みふね (TAKANO, Mifune); 〒1500002 東京都渋谷区渋谷１－１２－１２ 宮益坂東豊エステート６０２号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** METHOD FOR FORMING ELECROCONDUCTIVE THIN LINE

(54) **発明の名称:** 導電性細線の形成方法

(57) **Abstract:** [PROBLEMS] To provide a method for forming a high-definition electroconductive thin line free from blurring at low cost. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A resin film having a hardness of 20 to 70, as measured by a type A measuring method specified in JIS K 6253, is formed on a surface of a resin base material. A thin line pattern is formed on the resin film using an electroconductive paste by intaglio printing or stencil printing or using an electroless plating catalyst ink by intaglio printing or stencil printing. Subsequently, a metal film is formed on the thin line pattern by plating to form an electroconductive thin line.

(57) 要約: 【課題】にじみのない高精細な導電性細線を安価に形成する方法を提供することを課題とする。【解決手段】樹脂基材表面にＪＩＳ－Ｋ－６２５３タイプＡ測定法による硬度が２０～７０である樹脂被膜を形成したのち、前記樹脂被膜上に凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて導電性ペーストによる細線パターンを形成するか、あるいは凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて無電解めっき触媒インクによる細線パターンを形成し、次いでめっき処理により該細線パターン上に金属被膜を形成する細線パターンを形成することにより、導電性細線を形成する。

WO 2009/063883 A1

明 細 書

導電性細線の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子回路や電子部品などに用いられる電磁波遮蔽能を有する導電性細線を、樹脂基材表面に形成する方法に関する。詳しくは、本発明は、にじみのない高精細な導電性細線を安価に形成する方法に関する。

背景技術

[0002] 電子回路や電子部品などの表面には、それらの発する電磁波による様々な不具合を回避するために、電磁波遮蔽能を有する板状やフィルム状の導電性部材を設けることが必要となる。

[0003] 電磁遮蔽機能を有する導電性部材を製造する方法には、透明な導電膜を基材に形成する方法や、基材上に導電性細線を網状あるいは格子状に形成する方法等が提案されている。

[0004] 網状あるいは格子状の導電性細線を基材上に形成して電磁波遮蔽能を有する導電性部材を製造する場合、高い電磁波遮蔽能を付与するためには、できるだけ微細な導電性細線を、高い精度で正確且つ高密度に形成する必要がある。

[0005] かかる微細な導電性細線を基材上に形成する方法として、導電性ペーストを用いてスクリーン印刷法によって基材上に導電性細線を印刷する方法が提案されている。しかしながら、スクリーン印刷で形成されるパターン層と基材との密着性が低く隙間が生じると、その隙間に導電性ペーストが入り込むことでにじみが発生し、細線の印刷精度が低下する。

[0006] スクリーン印刷による導電性細線の印刷精度を高める方法として、樹脂膜表面の平滑製を高めたスクリーン印刷用版を製造する方法が提案されている(特許文献1)。

しかしながら、この方法では版の製造が複雑になるために、コスト高になり、大面積化に容易に対応できないという欠点がある。

[0007] また、スクリーン印刷に先立って、被印刷物の印刷面に、インク溶剤に可溶か又は該溶剤を吸収する樹脂からなる特殊な下地膜を形成する方法が提案されている(特

許文献2)。しかしながら、インクが吸収されるよりもインクの広がりの方が早く、にじみが生じる欠点がある。

[0008] このように、網状あるいは格子状の導電性細線を高精細に形成することは容易ではなく、精度の高い細線を簡便で安価な方法で形成する方法の開発が望まれている。

[0009] 特許文献1:特開2004－325552号公報

特許文献2:特開2003－145709号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、にじみのない高精細な導電性細線を安価に形成する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、樹脂基材表面に、予め特定範囲の硬度を有する樹脂被膜(すなわち適度なクッション性を有する層)を形成した後、その上に導電性ペーストにより若しくは無電解めっきにより細線パターンを形成することによって、にじみのない導電性細線を形成しうることを見いだし、本発明に到達した、

[0012] すなわち、本発明は、以下の1)～7)に示す導電性細線の形成方法に関する。

(1)樹脂基材の表面に導電性を有する細線を形成する方法であって、少なくとも以下の工程(a)及び(b)を含むことを特徴とする、導電性細線の形成方法。

(a)樹脂基材表面にJIS－K－6253タイプA測定法による硬度が20～70である樹脂被膜を形成する工程(樹脂被膜形成工程)

(b)前記樹脂被膜上に凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて細線パターンを形成する工程(細線パターン形成工程)

[0013] (2)前記(b)工程が、前記樹脂被膜上に、凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて導電性ペーストによる細線パターンを形成する工程である、(1)記載の導電性細線の形成方法。

[0014] (3)前記(b)工程が、前記樹脂被膜上に、凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて無電解めっき触媒インクによる細線パターンを形成し、次いでめっき処理により該

細線パターン上に金属被膜を形成する工程である、(1)記載の導電性細線の形成方法。

(4)前記樹脂被膜が、内部に空隙を有することを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載の導電性細線の形成方法。

[0015] (5)前記樹脂被膜の空隙率が10～40%であることを特徴とする、(4)記載の導電性細線の形成方法。

(6)前記樹脂被膜が、粒径10～200nmの微粒子を含むことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の導電性細線の形成方法。

[0016] (7)前記樹脂被膜が、導電性ペースト又は無電解めっき触媒インクに用いられる溶媒に対して非溶解性であることを特徴とする、(1)～(6)のいずれかに記載の導電性細線の形成方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、樹脂基材上に一定範囲の硬度を有する樹脂被膜(すなわち適度なクッション性を有する層)を形成させ、その上にスクリーン印刷等により細線パターンを形成させることによって、パターン層と樹脂被膜が密着し、印刷用インクがパターン外へはみ出して線がにじむことを防ぐことができる。よって、より微細な導電性細線を高精度で形成させることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の導電性細線の形成方法は、少なくとも以下の工程(a)及び(b)を含むことを特徴とする。

(a)樹脂基材表面にJIS－K－6253タイプA測定法による硬度が20～70である樹脂被膜を形成する工程(樹脂被膜形成工程)

(b)前記樹脂被膜上に細線パターンを形成する工程(細線パターン形成工程)

[0019] 1. 工程(a):樹脂被膜工程

本発明の工程(a)では、樹脂基材上に樹脂被膜を形成する。

[0020] (1)樹脂基材

本発明で用いられる樹脂基材としては、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂(具体的にはポリエチレンテレフタレート)

、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、液晶ポリマー（具体的には芳香族ポリエステル系樹脂）等から選択される1種又は2種以上の絶縁性樹脂を用いることができる。かかる絶縁性樹脂は熱硬化性樹脂や感光性樹脂であってもよい。これらのうちで特に好ましいものは、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート）である。

[0021] また、上記絶縁性樹脂には、基材強度を上げるため、補強材としてガラスクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、アラミドフィルム、ポリイミドフィルム等を任意の面に積層してもよい。

[0022] 樹脂基材の厚みは特に限定されないが、好ましくは25～500μm、より好ましくは75～250μm程度である。補強材を積層する場合、該補強材の厚みは特に限定されないが、好ましくは25～500μm、より好ましくは35～65μm程度である

[0023] （2）樹脂被膜

本発明で樹脂基材表面に形成される樹脂被膜は、JIS－K－6253タイプA測定法による硬度が20～70であることが必要である。すなわち、本発明では、樹脂基材表面に直接細線パターンを形成させるのではなく、該樹脂基材表面に適度なクッション性を有する樹脂層を設け、その上に細線パターンを形成させる。これにより、にじみのない高精細な導電性細線を簡便に形成することができる。樹脂被膜の硬度が上記範囲未満の場合、皮膜強度が低下し、上記範囲を超える場合、印刷パターンのライン幅が精細でなくなる。

[0024] （i）空隙率

上記硬度条件を満たす樹脂被膜を形成する好ましい方法として、内部に一定量の空隙を形成する方法が挙げられる。空隙率は特に制限されないが、10～40％、より好ましくは15～35％である。空隙率が低すぎると樹脂被膜が硬くなりすぎ、空隙率が高すぎると硬度が不足する場合がある。

[0025] 内部に空隙を形成する具体的な方法は特に限定されないが、例えば樹脂皮膜用材料を沸点の異なる2種の有機溶剤と水との混合溶媒に溶解させた後、異なる条件で複数工程に分けて乾燥させる方法が挙げられる。これにより、樹脂被膜用材料が不均一に分散し、その間に空隙を有する樹脂被膜が形成される。

また、樹脂被膜用材料として樹脂に一定量の微粒子を配合したものを用い、樹脂被膜用材料の塗布後急激に乾燥させることにより、所定量の空隙を有する樹脂被膜を形成することができる。

[0026] (ii)樹脂被膜形成用材料

上記硬度条件を満たす樹脂被膜を形成しうる樹脂(樹脂皮膜用材料)としては、複数段階の乾燥条件等により空隙を形成し上記硬度条件を満たす樹脂被膜を形成しうる樹脂、あるいは樹脂に微粒子を配合したものであって、急激な乾燥により所定の空隙を形成し上記硬度条件を持たす樹脂被膜を形成しうる複合材料等が挙げられる。

[0027] 樹脂被膜形成用の樹脂としては、樹脂基材がポリエステル樹脂の場合に好ましいものを挙げると、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、カルボキシル化スチレン/ブタジエン共重合体樹脂およびポリエステル樹脂が例示できる。これらの分子量は特に限定されないが、好ましくは500～5000である。これらの樹脂は単独で、または2種以上を混合して使用することができる。これらは、微粒子等の添加剤を添加することなく、混合溶媒に溶解した後複数段階の乾燥工程で上記硬度条件を満たすことができる。

[0028] これらの中では、ポリウレタン樹脂が樹脂基材との密着性、耐クラック性、めっき液に対する耐薬品性、経済性の点で好ましい。ポリウレタン樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは500～5000である。

[0029] ポリウレタン樹脂を溶解する有機溶剤としては、メチルエチルケトン(MEK)やアセトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤、石油スピリット等の石油系溶剤が挙げられ、これらの溶剤は、単独または混合して用いることができる。

[0030] より好ましくは、沸点の異なる2種の有機溶剤(低沸点のものと高沸点のもの)を組み合わせた混合有機溶剤が用いられる。この場合、第1の有機溶剤(低沸点のもの)の好ましい沸点は50～100℃、より好ましくは60～80℃であり、そのような有機溶剤の具体例としてはケトン系溶剤及びエーテル系溶剤が挙げられる。第2の有機溶剤(高沸点のもの)の好ましい沸点は100℃以上、より好ましくは100～130℃であり、そ

のような有機溶剤の具体例としては芳香族系溶剤及び石油系溶剤が挙げられる。

[0031] このような組み合わせの混合有機溶剤としては、特に後述するMEKとトルエンの組み合わせを用いるのが好ましい。

[0032] また、混合有機溶剤中における第1の有機溶剤と第2の有機溶剤との比率は、好ましくは第1の有機溶剤:第2の有機溶剤＝9:1～3:7(重量比)である。

[0033] 一方、微粒子等の添加剤を添加して上記硬度条件を満たす樹脂被膜を形成する場合、かかる樹脂被膜用材料に用いられる樹脂としては、水に分散させた微粒子と混合して使用するため親水性樹脂が好ましく、例えばポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ゼラチン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらは単独、もしくは混合して使用することができる。

[0034] なかでも重合度1000～2000、けん化度85%以上のポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールが樹脂基材との密着性、耐クラック性、めっき液に対する耐薬品性、経済性の点で好ましい。

[0035] 重合度が1000未満の場合、樹脂被膜強度が不足するおそれがある。2000を超えると塗工安定性が悪くなる場合がある。けん化度が85%未満の場合にも樹脂被膜強度が不足するおそれがある。

[0036] (iii)微粒子

上記樹脂被膜用材料に使用される微粒子としては無機微粒子が好ましく、具体的にはマイカ、タルク、アルミナ、擬ベーマイト、炭酸カルシウム、ガラス、シリカ、ゼオライト、カオリナイト、ジルコニア、セリア、アルミノシリケート等のセラミック系微粒子を用いることができる。これらは単独、もしくは混合して使用することができる。これらの中では、アルミナ、擬ベーマイトが耐久性、経済性の点で特に好ましい。

[0037] 粒径は特に限定されないが、10～200nmが好ましく、特に25～100nmのものが好ましい。粒径が10nm未満の場合、充分な空隙を確保できない場合がある。200nmを超えると樹脂被膜の強度低下、塗工液の安定性低下を招き、加えて樹脂被膜の透明性が下がることで用途によっては基材の変色が問題になる場合もある。

[0038] 微粒子を配合する場合、上記親水性樹脂と微粒子との重量比は、親水性樹脂:微粒子＝1:6～1:15の割合が好ましい。微粒子の比率が多すぎると、微粒子間をつなぐ樹脂が不足するために微粒子同士の密着性が悪くなり、充分な被膜強度が得られないおそれがある。微粒子の比率が少なすぎると、余剰な樹脂が粒子間を埋めてしまうため空隙率が低下し、充分なクッション効果が得られないおそれがある。

[0039] (iv)その他の添加剤

本発明の樹脂被膜用樹脂材料には、必要に応じて種々の公知の添加剤、例えば表面調整剤、架橋剤等を添加することができる。

[0040] 表面調整剤は、樹脂溶液の基材への濡れ性や被膜の表面状態の調整を目的として配合される。例えばアセチレンアルコール系、アセチレングリコール系、シリコン系、フッ素系の界面活性剤が挙げられる。

[0041] 架橋剤は、樹脂同士や樹脂と微粒子の間を架橋することにより被膜強度を向上させ、被膜の密着性を向上させる目的で配合される。例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－4，4´－ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート類およびそのブロック体、ｎ－ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン尿素共縮合樹脂等のアミノ樹脂類、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂類等のエポキシ樹脂類、ホウ酸、グリオキザール、カップリング剤等が挙げられる。さらにその硬化促進剤として、ジブチルスズジラウレート、3級アミン類およびその塩、多塩基酸無水物類、イミダゾール類、ジシアンジアミド、メラミン、ベンゾグアナミン、メタンスルホン、パラトルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0042] (3)樹脂被膜の形成方法

樹脂被膜は、必要成分を溶解もしくは分散させた塗工液を基材に塗工して乾燥させることで得ることができる。塗工方法はロールコーター、バーコーター、フローティングナイフコーター、ダイコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ブレードコーター、スプレー法、浸漬法等の公知の方法を用いることができる。

[0043] 微粒子を含まない樹脂被膜を形成する場合、樹脂被膜形成用材料の樹脂を特定

の有機溶剤及び水に溶解したもの(懸濁液)を塗工液として用い、該塗工液の塗布後、塗膜に対して複数工程による乾燥処理を行うことにより、所望の空隙を有し本発明の硬化条件を満たす樹脂被膜を形成することができる。

[0044] 有機溶剤としては、メチルエチルケトン(MEK)やアセトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤、石油スピリット等の石油系溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、沸点の異なる2種(低沸点のものと高沸点のもの)を組み合わせて混合有機溶剤として用いる。

[0045] 低沸点の有機溶剤の好ましい沸点は50～100℃、より好ましくは60～80℃であり、そのような有機溶剤の具体例としてはケトン系溶剤及びエーテル系溶剤が挙げられる。

高沸点の有機溶剤の好ましい沸点は100℃以上、より好ましくは100～130℃であり、そのような有機溶剤の具体例としては芳香族系溶剤及び石油系溶剤が挙げられる。

[0046] また、低沸点の有機溶剤と高沸点の有機溶剤の比率は、好ましくは低沸点の有機溶剤:高沸点の有機溶剤＝9:1～3:7(重量比)である。

このような混合有機溶剤の特に好ましい組み合わせは、MEKとトルエンの組み合わせである。

かかる混合有機溶剤と水との組み合わせからなる混合溶媒において、有機溶剤と水との割合は、好ましくは混合有機溶剤:水＝5:3～8:1(重量比)である。

[0047] また、塗工液中の樹脂固形分の割合(樹脂濃度)は特に限定されないが、樹脂としてポリウレタンを用いた場合、塗工液全量に対し5～20重量%の固形分を含むように塗工液を調製するのが好ましい。

[0048] 微粒子を含まない樹脂被膜の形成において、塗膜に対する複数工程による乾燥処理は、具体的には初期乾燥工程(乾燥温度100℃未満:有機溶剤Aの沸点以下)及び後期乾燥工程(乾燥温度100℃以上)からなるのが好ましい。

[0049] 微粒子を含まない樹脂被膜の好ましい被膜形成条件を以下に記述する。なお、「有機溶剤A」は沸点の異なる2種の有機溶剤のうち低沸点のものであり、「有機溶剤B]は高沸点のものである。

[0050] ＜条件＞

初期乾燥工程（乾燥温度100℃未満：有機溶剤Aの沸点以下）の好ましい条件は、ここでは、乾燥温度＝50℃～79．6℃未満、乾燥時間＝30sec～120secである。低沸点の有機溶剤A（たとえばMEK）が優先的に蒸発し、塗布された基材上の樹脂分散溶液が相分離を始める。樹脂は有機溶剤B（たとえばトルエン）に多く存在するようになり、不均一な塗布状態になる。（空隙形成の初期状態）。

後期乾燥工程（乾燥温度100℃以上）の好ましい条件は、ここでは、乾燥温度＝100℃～130℃、乾燥時間＝30sec～120secである。相分離した水相が基材上にて弾き空隙形成を発展させながら、水及び有機溶剤Bを蒸発させ、形成された空隙を固定安定化する。

[0051] 一方、微粒子を含む樹脂被膜の形成においては、塗工液は親水性樹脂と微粒子を水に溶解（分散）させたものである。塗工液全量中における固形分（親水性樹脂及び微粒子）の割合は特に限定されないが、好ましくは5～20重量％である。

[0052] また、上記塗工液の塗布後、塗膜に対し高温での急激な乾燥を行う。具体的には、塗工液の塗布後、100～150℃の高温にて2～5分間乾燥させることで、硬度20～70の樹脂被膜を得ることができる。微粒子を含む塗膜から高温にて急激に水を蒸発させることで、樹脂被膜内に空隙を形成させることができるものと考えられる。乾燥時間が長すぎると樹脂の硬化が進み過ぎて硬度が70を超えてしまうため、印刷パターンのライン幅が精細でなくなるおそれがあり、また乾燥時間が短すぎると被膜強度が低下する場合がある。

[0053] このようにして得られる樹脂被膜の厚みは特に限定されないが、好ましくは3～15μm、より好ましくは5～10μmである。樹脂被膜の厚みが少なすぎると印刷パターンのライン幅が精細でなくなるという欠点が生じ、厚すぎると皮膜強度が低下するという欠点が生じる。

また後述するように、この樹脂被膜は、導電性ペーストあるいは無電解めっき触媒インクに用いられる溶媒に対し、非溶解性であることが好ましい。上記樹脂被膜用材料によって形成される樹脂被膜は、かかる溶媒に対しおおむね非溶解性である。

[0054] 2．工程（b）：細線パターン形成工程

工程(b)では、工程(a)で形成された樹脂被膜上に細線パターンを形成する。細線パターンの形成としては、凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて導電性ペーストによる細線パターンを形成する方法、あるいは凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて無電解めっき触媒インクによる細線パターンを形成し、次いでめっき処理により該細線パターン上に金属被膜を形成する方法が挙げられる。

[0055] (1)導電性ペーストによる細線パターンの形成

導電性ペーストによって細線パターンを形成する場合、使用する導電性ペーストには、おおよそこの分野で通常使用されるものが含まれる。成分としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エチルセルロース樹脂、又はアクリル樹脂等のバインダーに、カーボン、金、銀、銅、又はニッケル等の導電性付与粉末を40%～95重量%含有させ、体積抵抗率を$10ラ10^{-3}$～$10ラ10^{0}$Ω・cmとしたペーストが最適である。

また、溶剤としては、テルピネオール、グリコールエーテル系、グリコールエステル系等が用いられる。

[0056] 導電性ペーストを用いて細線パターンを印刷する場合の印刷方法としては、凹版印刷もしくは孔版印刷が選択される。凹版印刷としては、グラビアロールを用いたダイレクトグラビア印刷が好ましい。孔版印刷としては、謄写印刷やスクリーン印刷が挙げられるが、スクリーン印刷が好ましい。

[0057] (2)無電解めっき処理による導電性細線の形成

無電解めっき処理によって導電性細線を形成する場合は、まず無電解めっき触媒インクによって細線パターンを形成する。無電解めっき触媒インクは、無電解めっき触媒成分を含有するインクであり、通常、無電解めっき触媒成分の他にバインダー樹脂及び溶剤が含まれる。

[0058] (i)無電解めっき触媒成分

前記無電解めっき触媒インクに含まれる無電解めっき触媒成分としては、Pd、Au、Ag、Pt等の貴金属コロイド粒子、Cu、Ni、Fe、Co等の各種金属微粒子、及びこれらの塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニア塩などを用いることができる。特に触媒能と経済性のバランスの点でPd(パラジウム)が好ましい。

[0059] (ii)バインダー樹脂

バインダー樹脂は、無電解めっき触媒インクに対し、印刷方法に適した粘性を与え、触媒－樹脂被膜間の結合力を向上させる目的で配合される。例えばポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂物、酢酸ビニル、塩化ビニル、PVA、PVB等のビニル系樹脂、エチルセルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、PVB等のビニル系樹脂、エチルセルロース系樹脂である。

[0060] (iii)溶剤

溶剤は、バインダー樹脂を溶解し、インクに流動性を与える目的で配合される。塗装方法に適した乾燥性を有する溶剤を一種あるいは二種以上適宜組み合わせて使用する。

例えば水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコール、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリアルキレングリコール類とその誘導体、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、γ－ブチロラクトン、N－メチルピロリドン、イソホロン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ターピネオール、ソルベントナフサ等が挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、酢酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンである。

[0061] なお、導電性ペースト又は無電解めっき触媒インクに用いられる溶剤としては、樹脂被膜に含まれる樹脂に対して非溶解性となるような溶剤の組み合わせを選択しなければならない。ここで言う非溶解性とは、樹脂基材上に樹脂被膜を形成したものを、溶剤に10分間浸漬させ充分に乾燥させた後に、JIS－K－5600－5－6のクロスカット法により剥離試験を行った結果が15％以下であることを意味する。

[0062] (iv)印刷方法

無電解めっき触媒インクを用いて細線パターンを印刷する方法としては、凹版印刷もしくは孔版印刷が選択される。凹版印刷としては、グラビアロールを用いたダイレクトグラビア印刷が好ましい。孔版印刷としては、謄写印刷やスクリーン印刷が挙げられるが、スクリーン印刷が好ましい。

[0063] (v)めっき処理

無電解めっき処理方法としては、通常行われている銅やニッケル、もしくはそれらの合金を用いる方法が挙げられる。さらにこれらを熱処理して被印刷物との接着強度を高めたり、酸化や硫化により黒色化したりすることによって、接着性や色を変化させることもできる。

[0064] 本発明では、この無電解めっきによって形成された金属被膜の上に、必要であれば、電気めっきなどの手法で、重ねて金属被膜を形成しても良い。電気めっきには、通常用いられる銅やニッケル、もしくはそれらの合金を使用することができる。また、さらに無電解めっきを施して導電性を高めたり、金属層を酸化や硫化させて黒色化したりするなどにより、導電性や色を変化させることもできる。

[0065] (3)細線パターン

本発明の導電性細線のパターンは、ストライプやメッシュ状の形状を取ることができ、例えば、三角形、四角形、六角形、八角形などの多角形や円形などを複数組み合わせてメッシュ状とすることができる。この導電性細線のライン幅は5～50μmが好ましく、ラインとラインのスペースは100～700μmが好ましい。また、モアレを解消するためにバイアスをつけても良い。ライン幅幅が5μm未満では、導電性が不足し、十分な電磁波の遮蔽ができない虞があり、またライン幅が50μmを超えると透光性が低下する虞がある。また、ラインとラインのスペースが100μm未満の場合には、透光性が低下する虞があり、スペースが700μmを超えた場合は、導電性が悪くなる虞がある。

[0066] 導電性細線の厚さは0．1～15μmが好ましく、且つ、1≦W／T≦500（導電性細線の幅W、導電性細線の高さT）を満たすものであると、他基材との貼り合わせで気泡の混入を防ぐことができる。W／Tが1未満では、他基材との張り合わせた時に、気

泡が混入するため透光性が悪くなる場合があり、W／Tが500を超えると、導電性細線そのものにより透光性が悪くなったり、導電性細線の剥がれが起き易くなったりする場合がある。

実施例

[0067] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例で「部」は「重量部」を表す。

[0068] [評価方法]

以下の各実施例、比較例により得られた各試料は、次の方法により評価をした。なお、上記各評価はいずれも該試料の5ヵ所を測定して実施した。結果を表1に示す。

(1)樹脂被膜の硬度の測定

樹脂被膜を形成後、JIS－K－6253タイプAの測定方法にて硬度を測定した。

[0069] (2)空隙率の算出

樹脂被膜が形成されている樹脂基材を10cm×10cmに切り取り、被膜の厚みを測定して見かけの体積V(cm^3)を求めた。さらに、試料の重量(g)を測定し、樹脂被膜に使用されている固形分成分の比重(ρ)から樹脂被膜が占める体積v(cm^3)を求め、次式により樹脂被膜の体積空隙率(%)を算出した。

式:体積空隙率(%)＝{(V－v)／V}×100

[0070] (3)細線の精細性評価

得られた導電性細線のライン幅をレーザー顕微鏡(オリンパス株式会社製 LEXT OLS3000)にて観察し、ライン幅を評価した。

(4)被膜強度の評価

樹脂被膜を形成後、JIS－K－5600－5－1のマンドレル10mmにおける測定方法にて被膜強度を測定し、レーザー顕微鏡にて皮膜表面を観察して以下の基準で被膜強度を評価した。

○:クラックなし

×:クラック多数有り

××:クラック多数、被膜の剥離

－:測定対象が無いため未測定

[0071] ＜実施例1＞

(1)樹脂被膜形成用塗工液の調液

ポリビニルアルコール水溶液(積水化学工業株式会社製、商品名「エスレックKW－1」、固形分10部に調製)8部、粒径20～30μmのアルミナを分散させた水溶液(アルミナ微粒子量;10重量%)92部を混合して塗工液1を調液した。

[0072] (2)樹脂被膜の形成

厚み125μmのポリエステルフィルムに、上記塗工液1を塗工液量60g／m^2となるようにダイコーターにて塗工し、熱風乾燥機中150℃で2分間乾燥して樹脂被膜を得た。得られた樹脂被膜の厚みは6～7μmであった。

[0073] (3)パターン印刷

正方形格子柄の細線からなるメッシュパターンのスクリーン版を使用して、スクリーン印刷を行い、印刷パターンを作成した。このときの印刷インクにはパラジウム触媒インクを使用した。パラジウム触媒インクに使用した溶剤はジエチレングリコールブチルエーテルアセテートであり、樹脂被膜に対する前記JIS－K－5600－5－6のクロスカット法による剥離試験結果が15%以下であることを確認してある。スクリーン版の細線の線幅は20μm、ラインとラインのスペースは200μmとした。

[0074] (4)めっきによる金属被膜の形成

印刷パターン作成後、無電解銅めっき(奥野製薬株式会社製、OPC－750無電解銅M)を施した。さらに電解銅めっき液(硫酸銅水溶液)を用いて電気銅めっき処理を施して、導電性細線を形成したフィルム(試料)を得た。得られた試料について各評価を行った結果を、表1に示す。

[0075] ＜実施例2＞

(1)樹脂被膜形成用塗工液の調液

ポリビニルアルコール水溶液(積水化学工業株式会社製、商品名「エスレックKW－1」、固形分10部に調製)12部、粒径20～30μmのアルミナを分散させた水溶液(固形分10部)88部を混合して塗工液2を調液した。

[0076] (2)樹脂被膜の形成

厚み125μmのポリエステルフィルムに上記塗工液2を塗工液量60g／m^2となるよ

うにダイコーターにて塗工し、熱風乾燥機中150℃で2分間乾燥して樹脂被膜を得た。

(3)パターン印刷

実施例1と同様に、スクリーン印刷にてパラジウム触媒インクを印刷し、印刷パターンを作製した。

(4)めっきによる金属被膜の形成

実施例1と同様にめっき処理を施して、導電性細線を形成したフィルム(試料)を得た。得られた試料について各評価を行った結果を、表1に示す。

[0077] ＜実施例3＞

(1)樹脂被膜形成用塗工液の調液

ポリウレタン樹脂100部、架橋剤1部、MEK／トルエン混合液(混合比1:2)60部、MEK／水混合液(混合比1:10)70部を混合して塗工液3を調液した。

[0078] (2)樹脂被膜の形成

厚み125μmのポリエステルフィルムに上記塗工液3を塗工液量30g／m^2となるようにドクターナイフコーターで塗工し、熱風乾燥機中70℃で1分間、その後130℃で1分間乾燥して樹脂被膜を得た。

[0079] (3)パターン印刷

正方形格子柄の細線からなるメッシュパターンのグラビア印刷用版を使用してグラビア印刷を行い、印刷パターンを作成した。このときの印刷インクは導電性ペーストを使用した。ここで使用した導電性ペーストは、エチルセルロース樹脂(8重量%)に導電性付与粉末である銀を含む固形成分(60重量%)を配合したものである。また、使用した溶剤はグリコールエステル系であり、JIS－K－5600－5－6のクロスカット法による剥離試験結果は15%以下であることを確認してある。グラビア印刷用版の細線の線幅は20μm、ラインとラインのスペースは200・mとした。

このようにして得られた導電性細線を形成したフィルム(試料)について、各評価を行った結果を、表1に示す。

[0080] ＜比較例1＞

(1)樹脂被膜形成用塗工液の調液

実施例1と同様に、塗工液1を調液した。

(2)樹脂被膜の形成

厚み125μmのポリエステルフィルムに塗工液1を塗工液量60g／m^2となるようにダイコーターにて塗工し、熱風乾燥機中150℃で8分間乾燥して樹脂被膜を得た。

(3)パターン印刷

実施例1と同様に、スクリーン印刷にてパラジウム触媒インク印刷し、印刷パターンを作製した。

(4)めっきによる金属被膜の形成

実施例1と同様に、めっき処理を施して、導電性細線を形成したフィルム(試料)を得た。得られた試料について各評価を行った結果を、表1に示す。

[0081] ＜比較例2＞

(1)樹脂被膜形成用塗工液の調液

ポリビニルアルコール水溶液(積水化学工業株式会社製、商品名「エスレックKW－1」、固形分10部に調製)5部、粒径20～30μmのアルミナを分散させた水溶液(固形分10部)95部を混合して塗工液4を調液した。

(2)樹脂被膜の形成

厚み125μmのポリエステルフィルムに塗工液4を塗工液量60g／m^2となるようにダイコーターにて塗工し、熱風乾燥機中150℃で2分間乾燥して樹脂被膜を得た。

(3)パターン印刷

実施例1と同様に、スクリーン印刷にてパラジウム触媒インクを印刷し、印刷パターンを作製した。

(4)めっきによる金属被膜の形成

実施例1と同様に、めっき処理を施して、導電性細線を形成したフィルム(試料)を得た。得られた試料について各評価を行った結果を、表1に示す。

[0082] ＜比較例3＞

(1)パターン印刷

樹脂被膜を形成させていない厚み125μmのポリエステルフィルムに対して、実施例1と同様に、スクリーン印刷にてパラジウム触媒インクを印刷し、印刷パターンを作

製した。

(2)めっきによる金属被膜の形成

実施例1と同様に、めっき処理を施して、導電性細線を形成したフィルム(試料)を得た。得られた試料について各評価を行った結果を、表1に示す。

[0083] [表1]

表1

	樹脂被膜			ライン幅		被膜強度
	樹脂：粒子	硬度	空隙率(%)	μm	評価	
実施例1	1：11.5	47～50	18～20	25～27	○	○
実施例2	1： 7.3	23～25	31～33	25～28	○	○
実施例3	－	63～68	30～36	30～34	○	○
比較例1	1：11.5	75～77	7～10	45～68	×	×
比較例2	1：19	12～16	44～48	40～63	×	××
比較例3	－	－	－	62～80	×	－

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、にじみや断裂のない高精細な導電性細線を有する導電性部材を安価に製造することができる。

請求の範囲

[1] 樹脂基材の表面に導電性を有する細線を形成する方法であって、少なくとも以下の工程(a)及び(b)を含むことを特徴とする、導電性細線の形成方法。

(a)樹脂基材表面にJIS－K－6253タイプA測定法による硬度が20～70である樹脂被膜を形成する工程(樹脂被膜形成工程)

(b)前記樹脂被膜上に凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて細線パターンを形成する工程(細線パターン形成工程)

[2] 前記(b)工程が、前記樹脂被膜上に、凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて導電性ペーストによる細線パターンを形成する工程である、請求項1記載の導電性細線の形成方法。

[3] 前記(b)工程が、前記樹脂被膜上に、凹版印刷もしくは孔版印刷の手法を用いて無電解めっき触媒インクによる細線パターンを形成し、次いでめっき処理により該細線パターン上に金属被膜を形成する工程である、請求項1記載の導電性細線の形成方法。

[4] 前記樹脂被膜が、内部に空隙を有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の導電性細線の形成方法。

[5] 前記樹脂被膜の空隙率が10～40%であることを特徴とする、請求項4記載の導電性細線の形成方法。

[6] 前記樹脂被膜が、粒径10～200nmの微粒子を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の導電性細線の形成方法。

[7] 前記樹脂被膜が、導電性ペースト又は無電解めっき触媒インクに用いられる溶媒に対して非溶解性であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の導電性細線の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/070530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05K3/38(2006.01)i, *H05K3/12*(2006.01)i, *H05K3/18*(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)
H05K3/38, H05K3/12, H05K3/18

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	JP 2004-296504 A (Toshiba Corp.), 21 October, 2004 (21.10.04), Par. Nos. [0016] to [0026], [0052] to [0059], [0071] & US 2004/0191497 A1 & CN 1532926 A	1-7
A	JP 4-176193 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 June, 1992 (23.06.92), (Family: none)	1-7
A	JP 5-295553 A (Ibiden Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93), Par. Nos. [0015] to [0018] (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 February, 2009 (05.02.09)	17 February, 2009 (17.02.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/070530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-210236 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 23 August, 2007 (23.08.07), Par. Nos. [0019], [0068], [0070] (Family: none)	1-7
A	JP 7-193373 A (Ibiden Co., Ltd.), 28 July, 1995 (28.07.95), Par. Nos. [0017] to [0028] (Family: none)	1-7
A	JP 62-207878 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology, Toda Kogyo Corp.), 12 September, 1987 (12.09.87), Page 4, upper right column, lines 5 to 9 (Family: none)	3
A	JP 2001-144446 A (Ibiden Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Par. Nos. [0070] to [0071] (Family: none)	6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０７０５３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K3/38(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i, H05K3/18(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K3/38, H05K3/12, H05K3/18

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2004-296504 A (株式会社東芝) 2004.10.21, 段落【００１６】－【００２６】,【００５２】－【００５９】,【００７１】 & US 2004/0191497 A1 & CN 1532926 A	1-7
A	JP 4-176193 A (松下電器産業株式会社) 1992.06.23, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-295553 A (イビデン株式会社) 1993.11.09, 段落【００１５】－【００１８】(ファミリーなし)	1-7

☑　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 ０５．０２．２００９	国際調査報告の発送日 １７．０２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　３Ｓ　３８２７ 黒石　孝志 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３９１

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	関連する請求の範囲の番号
A		1-7
A	JP 2007-210236 A（東洋ゴム工業株式会社）2007.08.23, 段落【００１９】,【００６８】,【００７０】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 7-193373 A（イビデン株式会社）1995.07.28, 段落【００１７】－【００２８】（ファミリーなし）	3
A	JP 62-207878 A（工業技術院長、戸田工業株式会社）1987.09.12, 第４頁右上欄第５行－第９行（ファミリーなし）	6
	JP 2001-144446 A（イビデン株式会社）2001.05.25, 段落【００７０】－【００７１】（ファミリーなし）	