

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6105352号
(P6105352)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017. 3. 29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017. 3. 10)

(51) Int. Cl.

F 1

B 3 2 B 15/082 (2006. 01)

B 3 2 B 15/082 Z

B 3 2 B 7/02 (2006. 01)

B 3 2 B 7/02

請求項の数 3 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2013-67321 (P2013-67321)	(73) 特許権者	000110217
(22) 出願日	平成25年3月27日 (2013. 3. 27)		トッパン・フォームズ株式会社
(65) 公開番号	特開2014-188874 (P2014-188874A)		東京都港区東新橋一丁目7番3号
(43) 公開日	平成26年10月6日 (2014. 10. 6)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成28年3月11日 (2016. 3. 11)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(72) 発明者	本間 美紀
			東京都港区東新橋1-7-3 トッパン・
			フォームズ株式会社内
		審査官	春日 淳一
			最終頁に続く

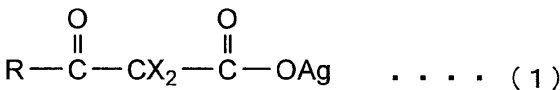
(54) 【発明の名称】 積層体及び通信機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材、導電層及びオーバーコート層がこの順に積層されてなり、
前記導電層が、下記一般式（1）で表わされるβ-ケトカルボン酸銀が配合されてなる銀インク組成物を用いて形成されたものであり、
前記オーバーコート層が、ウレタンアクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂からなる群から選択される一種以上を用いて形成されたものであり、
前記ウレタンアクリレート樹脂が、イソシアネート骨格を有するウレタンアクリレート樹脂であり、
前記エポキシアクリレート樹脂が、ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート樹脂であり、
J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準拠した硬度試験による前記オーバーコート層の鉛筆硬度が、H B 以上であることを特徴とする積層体。

【化1】



（式中、Rは1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基若しくはフェニル基、水酸基、アミノ基、又は一般式「R¹-CY₂-」、「CY₃-」、「R¹-CHY-」、「R²O-」、「R⁵R⁴N-」、「(R³O)

${}_2\text{CY}-$ 」若しくは「 $\text{R}^6-\text{C}(=\text{O})-\text{CY}_2-$ 」で表される基であり；

Yはそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は水素原子であり； R^1 は炭素数1～19の脂肪族炭化水素基又はフェニル基であり； R^2 は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり； R^3 は炭素数1～16の脂肪族炭化水素基であり； R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～18の脂肪族炭化水素基であり； R^6 は炭素数1～19の脂肪族炭化水素基、水酸基又は式「 $\text{AgO}-$ 」で表される基であり；

Xはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはベンジル基、シアノ基、N-フタロイル-3-アミノプロピル基、2-エトキシビニル基、又は一般式「 $\text{R}^7\text{O}-$ 」、「 $\text{R}^7\text{S}-$ 」、「 $\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-$ 」若しくは「 $\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 」で表される基であり；

10

R^7 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、チエニル基、又は1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはジフェニル基である。）

【請求項2】

前記オーバーコート層が、重量平均分子量が3000以下の樹脂を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の積層体を用い、前記基材を筐体として備えたことを特徴とする通信機器。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電層及びオーバーコート層を備えた積層体、並びに該積層体を用いた通信機器に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属である銀では、優れた光学的性質及び電気化学的性質を有することから、古くから装飾品、貨幣、食器、電子材料、歯科用材料等として利用されてきており、最近では、照明機器、写真材料、半導体材料、導電材料、航空・宇宙材料等にも利用され、その用途が急激に拡大しており、産業資材として極めて重要である。

30

【0003】

一方で、銀は化学的に不安定で、例えば、硫化水素、亜硫酸等と容易に反応して硫化銀となり、このような変質に伴って褐色や黒色に変色するという問題点がある。このような銀の変質（硫化）を防止する方法としては、銅、白金、パラジウム、イリジウム、亜鉛又はスズ等の他の金属との合金とする方法が知られているが、展延性や外観が悪化したりするなど、銀特有の性質が減じられるため実用的ではない。これに対して、銀の硫化を防止する他の方法としては、銀を各種樹脂で被覆（オーバーコート）して、硫化原因物質との接触を防止する方法が開示されている（特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献1】特開2008-010591号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1で開示されている方法で、銀の硫化防止効果を具体的に確認しているのは、シリコン樹脂からなるオーバーコート層を用いた場合だけであり、オーバーコート層を用いて、銀層等の導電層の硫化を防止する実用的な方法は、まだ十分には検討されていない。

【0006】

50

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、導電層と、この導電層の硫化を防止するオーバーコート層と、を備えた新規の積層体、及び該積層体を用いた通信機器を提供することを課題とする。

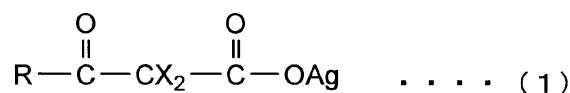
【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、

本発明は、基材、導電層及びオーバーコート層がこの順に積層されてなり、前記導電層が、下記一般式(1)で表わされるβ-ケトカルボン酸銀が配合されてなる銀インク組成物を用いて形成されたものであり、前記オーバーコート層が、ウレタンアクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂からなる群から選択される一種以上を用いて形成されたものであり、前記ウレタンアクリレート樹脂が、イソシアネート骨格を有するウレタンアクリレート樹脂であり、前記エポキシアクリレート樹脂が、ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート樹脂であり、JIS K 5600-5-4に準拠した硬度試験による前記オーバーコート層の鉛筆硬度が、HB以上であることを特徴とする積層体を提供する。

【化1】



(式中、Rは1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基若しくはフェニル基、水酸基、アミノ基、又は一般式「 R^1-CY_2- 」、「 CY_3- 」、「 $\text{R}^1-\text{CHY}-$ 」、「 $\text{R}^2\text{O}-$ 」、「 $\text{R}^5\text{R}^4\text{N}-$ 」、「 $(\text{R}^3\text{O})_2\text{CY}-$ 」若しくは「 $\text{R}^6-\text{C}(=\text{O})-\text{CY}_2-$ 」で表される基であり；

Yはそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は水素原子であり； R^1 は炭素数1～19の脂肪族炭化水素基又はフェニル基であり； R^2 は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり； R^3 は炭素数1～16の脂肪族炭化水素基であり； R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～18の脂肪族炭化水素基であり； R^6 は炭素数1～19の脂肪族炭化水素基、水酸基又は式「 $\text{AgO}-$ 」で表される基であり；

Xはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはベンジル基、シアノ基、N-フタロイル-3-アミノプロピル基、2-エトキシビニル基、又は一般式「 $\text{R}^7\text{O}-$ 」、「 $\text{R}^7\text{S}-$ 」、「 $\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-$ 」若しくは「 $\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 」で表される基であり；

R^7 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、チエニル基、又は1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはジフェニル基である。)

本発明の積層体においては、前記オーバーコート層が、重量平均分子量が3000以下の樹脂を用いて形成されたものであることが好ましい。

【0008】

また、本発明は、前記積層体を用い、前記基材を筐体として備えたことを特徴とする通信機器を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、導電層と、この導電層の硫化を防止するオーバーコート層と、を備えた新規の積層体、及び該積層体を用いた通信機器が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係る積層体を例示する概略断面図である。

【図2】本発明に係る、密着層が設けられた積層体を例示する概略断面図である。

【図3】本発明に係る積層体の製造方法を説明するための概略断面図である。

【図4】実施例9で製造した積層体における導電層の(a)電圧印加前、(b)電圧印加後の、それぞれの撮像データである。

10

20

30

40

50

【図5】実施例10で製造した積層体における導電層の(a)電圧印加前、(b)電圧印加後の、それぞれの撮像データである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<積層体>

本発明に係る積層体は、基材、導電層及びオーバーコート層がこの順に積層されてなり、JIS K 5600-5-4に準拠した硬度試験による前記オーバーコート層の鉛筆硬度が、HB以上であることを特徴とする。

かかる積層体は、オーバーコート層が上記のような硬度(鉛筆硬度)を有することにより、導電層の硫化原因物質との接触が高度に抑制され、導電層の硫化(変質)を抑制する効果に極めて優れる。

10

【0012】

図1は、本発明に係る積層体を例示する概略断面図である。

ここに示す積層体1は、基材11上に導電層12が積層され、導電層12上にオーバーコート層13が積層されたものである。導電層12は、基材11上においてオーバーコート層13により被覆されており、露出部位がないように構成されている。また、導電層12は、基材11上で所定の形状にパターニングされており、基材11の表面(一方の主面)11aのうち、導電層12が積層されていない部位には、オーバーコート層13がじかに接して積層されている。なお、ここでは、基材11の表面11a全面に導電層12又はオーバーコート層13が積層されたものを示しているが、積層体1においては、導電層12の露出部位がないように構成されていればよく、例えば、基材11の表面11aのうち、導電層12が積層されていない部位にはオーバーコート層13が積層されず、当該部位が露出していてもよい。

20

積層体1は、本発明に係る積層体の一例を示すものであり、本発明に係る積層体はこれに限定されるものではなく、例えば、導電層12は、基材11の表面11a全面に積層されていてもよい。

【0013】

<基材>

基材11は、目的に応じて任意の形状を選択できるが、プレート状、フィルム状又はシート状であることが好ましく、厚さが0.05~5mmであることが好ましく、0.1~3mmであることがより好ましい。

30

【0014】

基材11の材質は特に限定されず、目的に応じて選択すればよいが、後述する銀インク組成物の加熱処理による導電層形成時に変質しない耐熱性を有するものが好ましい。

基材11の材質として具体的には、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリシクロオレフィン、ポリ塩化ビニル(PVC)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ビニロン、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリスチレン(PS)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル(PEMA)、ポリメタクリル酸ブチル(PBMA)、ポリアクリル酸メチル(PMA)、ポリアクリル酸エチル(PEA)、ポリアクリル酸ブチル(PBA)、AS樹脂、ABS樹脂、ポリアミド(PA)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート(PET)、グリコール変性ポリエチレンテレフタレート(PET-G)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリフェニレンスルファイド(PPS)、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリカーボネート(PC)、ポリウレタン、ポリフェニレンエーテル(PPE)、変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)、ポリアリレート、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等の合成樹脂が例示できる。

40

50

また、基材 1 1 の材質としては、上記以外にも、ガラス、シリコン等のセラミックス；上質紙、薄葉紙、グラシン紙、硫酸紙等の紙類が例示できる。

また、基材 1 1 は、ガラスエポキシ樹脂、ポリマーアロイ等の、二種以上の材質を併用したものでもよい。

【0015】

基材 1 1 は、単層からなるものでもよいし、二層以上の複数層からなるものでもよい。基材 1 1 が複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよい。すなわち、すべての層が同一であってもよいし、すべての層が異なってもよく、一部の層のみが異なってもよい。そして、複数層が互いに異なる場合、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。ここで、複数層が互いに異なるとは、各層の材質及び厚さの少なくとも一方が互いに異なることを意味する。

10

なお、基材 1 1 が複数層からなる場合には、各層の合計の厚さが、上記の好ましい基材 1 1 の厚さとなるようにするとよい。

【0016】

<導電層>

導電層 1 2 の材質は、導電性を有するものであれば特に限定されないが、抵抗値が低い導電層を容易に形成できる点から、銀、銅等の単体金属、又は合金（以下、これらをまとめて「金属」と略記することがある）であることが好ましく、銀であることがより好ましく、後述する金属銀の形成材料を用いて形成されたものが特に好ましい。

【0017】

20

導電層 1 2 の形状は特に限定されず、例えば、基材 1 1 の表面 1 1 a を上方から見下ろすように、積層体 1 を平面視したときの、導電層 1 2 の形状は、目的に応じて任意に設定できる。

【0018】

導電層 1 2 の厚さは、目的に応じて任意に設定できるが、0.01～5 μm であることが好ましく、0.05～3 μm であることがより好ましい。導電層 1 2 の厚さが前記下限値以上であることで、導電性をより向上させることができ、さらに、導電層 1 2 の構造をより安定して維持できる。また、導電層 1 2 の厚さが前記上限値以下であることで、積層体 1 をより薄層化できる。

【0019】

30

導電層 1 2 は、単層からなるものでもよいし、二層以上の複数層からなるものでもよい。導電層 1 2 が複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、基材 1 1 の場合と同様に構成できる。例えば、複数層からなる導電層 1 2 は、各層の合計の厚さが、上記の好ましい導電層 1 2 の厚さとなるようにするとよい。

【0020】

<オーバーコート層>

オーバーコート層 1 3 は、JIS K 5600-5-4 に準拠した硬度試験による鉛筆硬度が HB 以上であり、十分な硬度を有し、導電層 1 2 の硫化原因物質との接触を高度に抑制する、すなわち、硫化耐性に優れるので、導電層 1 2 の硫化（変質）を抑制する効果に極めて優れる。

40

【0021】

オーバーコート層 1 3 の材質は、このような硬度を有する限り特に限定されず、有機化合物及び無機化合物のいずれでもよく、有機化合物及び無機化合物の両方からなるものでもよいが、オーバーコート層 1 3 をより容易に形成できる点から、有機化合物であることが好ましく、各種樹脂であることがより好ましい。

また、オーバーコート層 1 3 の材質は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に調節できる。

【0022】

なかでも、オーバーコート層 1 3 の材質は、ウレタンアクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂からなる群から選択される一種以上を用いて形成されたものが好ましく、

50

ウレタンアクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂からなる群から選択される一種以上を重合して形成されたものがより好ましい。

【0023】

オーバーコート層13の形成に用いる前記ウレタンアクリレート樹脂は、イソシアネート骨格を有するウレタンアクリレート樹脂（以下、「イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂」と記載することがある）であることが好ましく、脂環状イソシアネート骨格を有するウレタンアクリレート樹脂（以下、「脂環状イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂」と記載することがある）であることがより好ましい。

【0024】

オーバーコート層13の形成に用いる前記エポキシアクリレート樹脂は、ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート樹脂であることが好ましい。

10

【0025】

オーバーコート層13の材質が、各種樹脂（以下、「ベース樹脂」と略記することがある）を重合して形成されたものである場合、重合に供する前記ベース樹脂の重量平均分子量は、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1500以下であることが特に好ましい。ここで、重量平均分子量とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算基準で求められたものであり、例えば、東ソー社製「HLC-8120GPC」等の分析装置を用い、TSKゲル等のカラム、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等の溶離液を用いて分析することで求められる。このようなベース樹脂を用いることで、オーバーコート層13は、導電層12

20

【0026】

導電層12に電圧を印加したときのマイグレーションを抑制する効果が高い点においては、前記ベース樹脂は、ウレタンアクリレート樹脂であることが好ましく、脂環状イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂であることがより好ましい。

ここで、「マイグレーション」とは、導電層の構成成分が導電層表面から導電層外へ伸張して移動していく現象であり、導電層が銀層である場合には、金属銀が移動する。マイグレーションは、高湿度条件下で生じ易く、例えば、導電層のラインアンドスペースパターンでは、隣接するライン間で生じ易い。

【0027】

30

オーバーコート層13は、絶縁性であることが好ましく、JIS K 6911に準拠した表面抵抗値が 1×10^8 ($\Omega/\square$) 以上であることが好ましい。

【0028】

オーバーコート層13の厚さは、目的に応じて任意に設定できるが、0.5~50 μm であることが好ましく、0.7~30 μm であることがより好ましい。オーバーコート層13の厚さが前記下限値以上であることで、導電層12の硫化を抑制する効果がより高くなる。また、オーバーコート層13の厚さが前記上限値以下であることで、積層体1をより薄層化できる。

【0029】

オーバーコート層13は、単層からなるものでもよいし、二層以上の複数層からなるものでもよい。オーバーコート層13が複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なっていてよく、基材11の場合と同様に構成できる。例えば、複数層からなるオーバーコート層13は、各層の合計の厚さが、上記の好ましいオーバーコート層13の厚さとなるようにするとよい。

40

【0030】

本発明に係る積層体は、図1に示すものに限定されず、本発明の効果を損なわない範囲において、一部構成が適宜変更されたものでもよい。例えば、基材11上に導電層12及びオーバーコート層13以外のその他の層が設けられたものでもよく、前記その他の層としては、基材11及び導電層12の密着性を向上させるために、これらの層の間に設けられる密着層が例示できる。

50

【0031】

図2は、本発明に係る、密着層が設けられた積層体を例示する概略断面図である。なお、図2に示す構成要素のうち、図1に示すものと同じものには、図1の場合と同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。これは、以降の図においても同様である。

【0032】

ここに示す積層体2は、基材11及び導電層12間に密着層14が設けられたものであり、この点以外は、上記の積層体1と同じものである。

密着層14は、基材11の表面11aの全面に積層され、導電層12は密着層14の表面14aの一部に積層されており、導電層12が積層されていない部位においては、密着層14にオーバーコート層13がじかに接して積層されている。なお、ここでは、基材11の表面11a全面に密着層14が積層されたものを示しているが、積層体2においては、導電層12の裏面（他方の主面）12bの全面が密着層14の表面14aと接触していることが好ましい。また、例えば密着層14は、基材11の表面11aの全面ではなく一部のみに積層されていてもよいし、その場合、密着層14はパターンニングされていてもよく、基材11の表面11aのうち、密着層14が積層されていない部位には、オーバーコート層13がじかに接して積層されていてもよいし、何も積層されずに露出していてもよい。

【0033】

<密着層>

密着層14の材質は、基材11及び導電層12の種類に応じて適宜調節すればよく、特に限定されず、オーバーコート層13の材質と同様のものが例示できる。

密着層の材質は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に調節できる。

密着層14の材質が、例えば、樹脂である場合、かかる樹脂で好ましいものとしては、ウレタンアクリレート樹脂が例示でき、ポリカーボネート骨格を有するウレタンアクリレート樹脂（以下、「ポリカーボネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂」と記載することがある）であることがより好ましい。

【0034】

密着層14の厚さは、目的に応じて任意に設定できるが、0.5～50μmであることが好ましく、0.7～30μmであることがより好ましい。密着層14の厚さが前記下限値以上であることで、基材11及び導電層12の密着性がより向上する。また、密着層14の厚さが前記上限値以下であることで、積層体2をより薄層化できる。

【0035】

密着層14は、単層からなるものでもよいし、二層以上の複数層からなるものでもよい。密着層14が複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、基材11の場合と同様に構成できる。例えば、複数層からなる密着層14は、各層の合計の厚さが、上記の好ましい密着層14の厚さとなるようにするとよい。

【0036】

<積層体の製造方法>

本発明に係る積層体は、例えば、基材上に導電層を形成する工程と、前記導電層上にオーバーコート層を形成する工程と、を有する製造方法で製造できる。

図3は、図1に示す積層体1の製造方法を説明するための概略断面図である。

【0037】

[基材上に導電層を形成する工程]

積層体1を製造するためには、まず、図3(b)に示すように、基材11の表面（一方の主面）11a上に導電層12を形成する。

導電層12の形成方法は、導電層12の材質に応じて適宜選択すればよい。

例えば、導電層12を形成するための組成物（以下、「導電層用組成物」）を調製し、これを基材11の表面11a上の所望の箇所に付着させ、必要に応じて乾燥処理や加熱（焼成）処理等の後処理を適宜選択して行うことで、導電層12を形成できる。加熱処理は

10

20

30

40

50

、乾燥処理を兼ねて行ってもよい。

また、導電層用組成物を調製し、これを基材11の表面11a上の所定の箇所又は全面に付着させ、必要に応じて乾燥処理や加熱（焼成）処理等の後処理を適宜選択して行うことで導電層（パターンニング前の導電層、図示略）を形成した後、エッチング等の公知の手法でこの導電層を所望の形状となるようにパターンニングすることで、導電層12を形成できる。

また、導電箔等の所望の材質からなる導電膜（図示略）を、基材11の表面11a上に加熱融着させる方法や、接着剤を用いて表面11a上に接着させる方法で固定し、エッチング等の公知の手法でこの導電膜を所望の形状となるようにパターンニングすることで、導電層12を形成できる。ここで、前記接着剤としては、例えば、ポリエステル系のものや、エポキシ樹脂を含有するポリウレタン等の公知のものが適宜使用できる。

10

【0038】

〔導電層上にオーバーコート層を形成する工程〕

次いで、図3（c）に示すように、導電層12上にオーバーコート層13を形成することで、積層体1が得られる。

オーバーコート層13の形成方法は、オーバーコート層13の材質に応じて適宜選択すればよい。

例えば、オーバーコート層13を形成するための組成物（以下、「コート用組成物」と略記することがある）を調製し、これを、導電層12を被覆するように基材11上の所定の箇所に付着させ、必要に応じて後処理を行うことにより、オーバーコート層13を形成できる。このときの後処理は、コート用組成物の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば、オーバーコート層13の形成材料（以下、「コート材料」と略記することがある）として硬化性のモノマー、オリゴマー又はポリマー（ここで、オリゴマー及びポリマーは、上記の「ベース樹脂」に該当する）が配合されてなるものである場合には、紫外線照射処理や加熱処理を行えばよい。また、形成したオーバーコート層は、必要に応じてエッチング等の公知の手法で、さらにパターンニングしてもよい。

20

【0039】

以下、導電層12及びオーバーコート層13の形成方法について、より詳細に説明する。

まず、導電層12の形成方法について、より詳細に説明する。

30

導電層12の材質が金属である場合には、導電層用組成物として、金属の形成材料が配合されてなる金属インク組成物を調製し、これを基材11の表面11a上に付着させて、乾燥処理や加熱（焼成）処理等の後処理を適宜選択して行うことで、導電層12を形成することが好ましい。

金属インク組成物中の金属の形成材料は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

【0040】

金属の形成材料は、該当する金属原子（元素）を有し、分解等の構造変化によって金属を生じるものであればよく、金属塩、金属錯体、有機金属化合物（金属－炭素結合を有する化合物）等が例示できる。なかでも金属の形成材料は、有機基を有する金属化合物であることが好ましく、かかる金属化合物は、金属－炭素結合を有する化合物、及び金属－炭素結合を有しない化合物のいずれでもよい。

40

金属の形成材料を用いることで、かかる材料から金属が生じ、この金属を含む導電層12が形成される。この場合の導電層12は、前記金属を主成分とするものであり、前記金属の比率が、見かけ上金属だけからなるとみなし得る程度に十分に高く、導電層12中の金属の比率は、好ましくは99質量%以上である。

【0041】

金属インク組成物としては、液状のものが好ましく、前記金属の形成材料が均一に分散されたものが好ましい。

【0042】

50

以下、金属インク組成物として、金属銀の形成材料が配合されてなる銀インク組成物を用いた場合の、導電層 12 の形成方法について説明するが、金属種が銀以外の場合にも同様の方法で、導電層 12 を形成できる。

前記金属銀の形成材料は、加熱等によって分解し、金属銀を形成するものである。

【0043】

[カルボン酸銀]

金属銀の形成材料としては、式「 —COOAg 」で表される基を有するカルボン酸銀が例示できる。

前記カルボン酸銀は、式「 —COOAg 」で表される基を有していれば特に限定されない。例えば、式「 —COOAg 」で表される基の数は 1 個のみでもよいし、2 個以上でもよい。また、カルボン酸銀中の式「 —COOAg 」で表される基の位置も特に限定されない。

10

【0044】

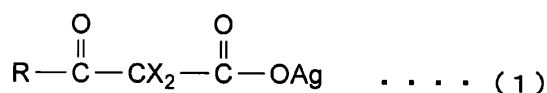
前記カルボン酸銀は、下記一般式 (1) で表わされる β -ケトカルボン酸銀（以下、「 β -ケトカルボン酸銀 (1)」と略記することがある）及び下記一般式 (4) で表されるカルボン酸銀（以下、「カルボン酸銀 (4)」と略記することがある）からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。

なお、本明細書においては、単なる「カルボン酸銀」との記載は、特に断りの無い限り、「 β -ケトカルボン酸銀 (1)」及び「カルボン酸銀 (4)」だけではなく、これらを包括する、「式「 —COOAg 」で表される基を有するカルボン酸銀」を意味するものとする。

20

【0045】

【化 1】



（式中、R は 1 個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよい炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基若しくはフェニル基、水酸基、アミノ基、又は一般式「 $\text{R}^1 - \text{CY}_2 -$ 」、「 $\text{CY}_3 -$ 」、「 $\text{R}^1 - \text{CHY} -$ 」、「 $\text{R}^2 \text{O} -$ 」、「 $\text{R}^5 \text{R}^4 \text{N} -$ 」、「 $(\text{R}^3 \text{O})_2 \text{CY} -$ 」若しくは「 $\text{R}^6 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CY}_2 -$ 」で表される基であり；

30

Y はそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は水素原子であり； R^1 は炭素数 1～19 の脂肪族炭化水素基又はフェニル基であり； R^2 は炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基であり； R^3 は炭素数 1～16 の脂肪族炭化水素基であり； R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数 1～18 の脂肪族炭化水素基であり； R^6 は炭素数 1～19 の脂肪族炭化水素基、水酸基又は式「 $\text{AgO} -$ 」で表される基であり；

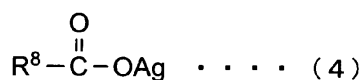
X はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、1 個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはベンジル基、シアノ基、N-フタロイル-3-アミノプロピル基、2-エトキシビニル基、又は一般式「 $\text{R}^7 \text{O} -$ 」、「 $\text{R}^7 \text{S} -$ 」、「 $\text{R}^7 - \text{C}(=\text{O}) -$ 」若しくは「 $\text{R}^7 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -$ 」で表される基であり；

40

R^7 は、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、チエニル基、又は 1 個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはジフェニル基である。）

【0046】

【化 2】



（式中、 R^8 は炭素数 1～19 の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基又は式「 $\text{—C}(=\text{O})$

50

）－OAg」で表される基であり、前記脂肪族炭化水素基がメチレン基を有する場合、1個以上の該メチレン基はカルボニル基で置換されていてもよい。）

【0047】

（β－ケトカルボン酸銀（1））

β－ケトカルボン酸銀（1）は、前記一般式（1）で表される。

式中、Rは1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基若しくはフェニル基、水酸基、アミノ基、又は一般式「 R^1-CY_2- 」、「 CY_3- 」、「 R^1-CHY- 」、「 R^2O- 」、「 R^5R^4N- 」、「 $(R^3O)_2CY-$ 」若しくは「 $R^6-C(=O)-CY_2-$ 」で表される基である。

【0048】

Rにおける炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状（脂肪族環式基）のいずれでもよく、環状である場合、単環状及び多環状のいずれでもよい。また、前記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基及び不飽和脂肪族炭化水素基のいずれでもよい。そして、前記脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～6であることがより好ましい。Rにおける好ましい前記脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が例示できる。

【0049】

Rにおける直鎖状又は分岐鎖状の前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、n－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert－ペンチル基、1－メチルブチル基、2－メチルブチル基、n－ヘキシル基、1－メチルペンチル基、2－メチルペンチル基、3－メチルペンチル基、4－メチルペンチル基、1, 1－ジメチルブチル基、2, 2－ジメチルブチル基、3, 3－ジメチルブチル基、2, 3－ジメチルブチル基、1－エチルブチル基、2－エチルブチル基、3－エチルブチル基、1－エチル－1－メチルプロピル基、n－ヘプチル基、1－メチルヘキシル基、2－メチルヘキシル基、3－メチルヘキシル基、4－メチルヘキシル基、5－メチルヘキシル基、1, 1－ジメチルペンチル基、2, 2－ジメチルペンチル基、2, 3－ジメチルペンチル基、2, 4－ジメチルペンチル基、3, 3－ジメチルペンチル基、4, 4－ジメチルペンチル基、1－エチルペンチル基、2－エチルペンチル基、3－エチルペンチル基、4－エチルペンチル基、2, 2, 3－トリメチルブチル基、1－プロピルブチル基、n－オクチル基、イソオクチル基、1－メチルヘプチル基、2－メチルヘプチル基、3－メチルヘプチル基、4－メチルヘプチル基、5－メチルヘプチル基、1－エチルヘキシル基、2－エチルヘキシル基、3－エチルヘキシル基、4－エチルヘキシル基、5－エチルヘキシル基、1, 1－ジメチルヘキシル基、2, 2－ジメチルヘキシル基、3, 3－ジメチルヘキシル基、4, 4－ジメチルヘキシル基、5, 5－ジメチルヘキシル基、1－プロピルペンチル基、2－プロピルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基が例示できる。

Rにおける環状の前記アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、1－アダマンチル基、2－アダマンチル基、トリシクロデシル基が例示できる。

【0050】

Rにおける前記アルケニル基としては、ビニル基（エテニル基、 $-CH=CH_2$ ）、アリル基（2－プロペニル基、 $-CH_2-CH=CH_2$ ）、1－プロペニル基（ $-CH=CH-CH_3$ ）、イソプロペニル基（ $-C(CH_3)=CH_2$ ）、1－ブテニル基（ $-CH=CH-CH_2-CH_3$ ）、2－ブテニル基（ $-CH_2-CH=CH-CH_3$ ）、3－ブテニル基（ $-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ ）、シクロヘキセニル基、シクロペンテニル基等の、Rにおける前記アルキル基の炭素原子間の1個の単結合（C－C）が二重結合（C＝C）に置換された基が例示できる。

10

20

30

40

50

Rにおける前記アルキニル基としては、エチニル基 ($-C \equiv CH$)、プロパルギル基 ($-CH_2-C \equiv CH$) 等の、Rにおける前記アルキル基の炭素原子間の1個の単結合 ($C-C$) が三重結合 ($C \equiv C$) に置換された基が例示できる。

【0051】

Rにおける炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、好ましい前記置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が例示できる。また、置換基の数及び位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、すべての置換基が同一であってもよいし、すべての置換基が異なってもよく、一部の置換基のみが異なってもよい。

10

【0052】

Rにおけるフェニル基は、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、好ましい前記置換基としては、炭素数が1～16の飽和又は不飽和の一価の脂肪族炭化水素基、該脂肪族炭化水素基が酸素原子に結合してなる一価の基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基 ($-OH$)、シアノ基 ($-C \equiv N$)、フェノキシ基 ($-O-C_6H_5$) 等が例示でき、置換基の数及び位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

置換基である前記脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～16である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。

【0053】

20

RにおけるYは、それぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子又は水素原子である。そして、一般式「 R^1-CY_2- 」、「 CY_3- 」及び「 $R^6-C(=O)-CY_2-$ 」においては、それぞれ複数個のYは、互いに同一でも異なってもよい。

【0054】

Rにおける R^1 は、炭素数1～19の脂肪族炭化水素基又はフェニル基 (C_6H_5-) であり、 R^1 における前記脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～19である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。

Rにおける R^2 は、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。

Rにおける R^3 は、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基であり、炭素数が1～16である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。

30

Rにおける R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に炭素数1～18の脂肪族炭化水素基である。すなわち、 R^4 及び R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1～18である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。

Rにおける R^6 は、炭素数1～19の脂肪族炭化水素基、水酸基又は式「 $AgO-$ 」で表される基であり、 R^6 における前記脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～19である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。

【0055】

Rは、上記の中でも、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、一般式「 $R^6-C(=O)-CY_2-$ 」で表される基、水酸基又はフェニル基であることが好ましい。そして、 R^6 は、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、水酸基又は式「 $AgO-$ 」で表される基であることが好ましい。

40

【0056】

一般式(1)において、Xはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはベンジル基 ($C_6H_5-CH_2-$)、シアノ基、N-フタロイル-3-アミノプロピル基、2-エトキシビニル基 ($C_2H_5-O-CH=CH-$)、又は一般式「 R^7O- 」、「 R^7S- 」、「 $R^7-C(=O)-$ 」若しくは「 $R^7-C(=O)-O-$ 」で表される基である。

Xにおける炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、Rにおける前記脂肪族炭化水

50

素基と同様のものが例示できる。

【0057】

Xにおけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。

Xにおけるフェニル基及びベンジル基は、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、好ましい前記置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）等が例示でき、置換基の数及び位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なっているともよい。

【0058】

Xにおける R^7 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、チエニル基（ $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-$ ）、又は1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはジフェニル基（ビフェニル基、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）である。 R^7 における前記脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～10である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。また、 R^7 におけるフェニル基及びジフェニル基の前記置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等が例示でき、置換基の数及び位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なっているともよい。

R^7 がチエニル基又はジフェニル基である場合、これらの、Xにおいて隣接する基又は原子（酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基）との結合位置は、特に限定されない。例えば、チエニル基は、2-チエニル基及び3-チエニル基のいずれでもよい。

【0059】

一般式(1)において、2個のXは、2個のカルボニル基で挟まれた炭素原子と二重結合を介して1個の基として結合していてもよく、このようなものとしては式「 $=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 」で表される基が例示できる。

【0060】

Xは、上記の中でも、水素原子、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、ベンジル基、又は一般式「 $\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-$ 」で表される基であることが好ましく、少なくとも一方のXが水素原子であることが好ましい。

【0061】

β -ケトカルボン酸銀(1)は、2-メチルアセト酢酸銀（ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、アセト酢酸銀（ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、2-エチルアセト酢酸銀（ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、プロピオニル酢酸銀（ $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、イソブチリル酢酸銀（ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、ピバロイル酢酸銀（ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、2-n-ブチルアセト酢酸銀（ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、2-ベンジルアセト酢酸銀（ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、ベンゾイル酢酸銀（ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、ピバロイルアセト酢酸銀（ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、イソブチリルアセト酢酸銀（ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、2-アセチルピバロイル酢酸銀（ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、2-アセチルイソブチリル酢酸銀（ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）、又はアセトンジカルボン酸銀（ $\text{AgO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OAg}$ ）であることが好ましく、2-メチルアセト酢酸銀、アセト酢酸銀、2-エチルアセト酢酸銀、プロピオニル酢酸銀、イソブチリル酢酸銀、ピバロイル酢酸銀、2-n-ブチルアセト酢酸銀、2-ベンジルアセト酢酸銀、ベンゾイル酢酸銀、ピバロイルアセ

10

20

30

40

50

ト酢酸銀、イソブチリルアセト酢酸銀、又はアセトンジカルボン酸銀であることがより好ましい。

【0062】

β-ケトカルボン酸銀(1)は、乾燥処理や加熱(焼成)処理等の後処理により形成された導電体(金属銀)において、残存する原料や不純物の濃度をより低減できる。原料や不純物が少ない程、例えば、形成された金属銀同士の接触が良好となり、導通が容易となり、抵抗率が低下する。

【0063】

β-ケトカルボン酸銀(1)は、後述するように、当該分野で公知の還元剤等を使用しなくても、好ましくは60～210℃、より好ましくは60～200℃という低温で分解し、金属銀を形成することが可能である。そして、還元剤と併用することで、より低温で分解して金属銀を形成する。

10

【0064】

本発明において、β-ケトカルボン酸銀(1)は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

【0065】

(カルボン酸銀(4))

カルボン酸銀(4)は、前記一般式(4)で表される

式中、R⁸は炭素数1～19の脂肪族炭化水素基、カルボキシ基(—COOH)又は式「—C(=O)—OAg」で表される基である。

20

R⁸における前記脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～19である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが例示できる。ただし、R⁸における前記脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～15であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。

【0066】

R⁸における前記脂肪族炭化水素基がメチレン基(—CH₂—)を有する場合、1個以上の該メチレン基はカルボニル基で置換されていてもよい。カルボニル基で置換されていてもよいメチレン基の数及び位置は特に限定されず、すべてのメチレン基がカルボニル基で置換されていてもよい。ここで「メチレン基」とは、単独の式「—CH₂—」で表される基だけでなく、式「—CH₂—」で表される基が複数個連なったアルキレン基中の1個の式「—CH₂—」で表される基も含むものとする。

30

【0067】

カルボン酸銀(4)は、ピルビン酸銀(CH₃—C(=O)—C(=O)—OAg)、酢酸銀(CH₃—C(=O)—OAg)、酪酸銀(CH₃—(CH₂)₂—C(=O)—OAg)、イソ酪酸銀((CH₃)₂CH—C(=O)—OAg)、2-エチルヘキサン酸銀(CH₃—(CH₂)₃—CH(CH₂CH₃)—C(=O)—OAg)、ネオデカン酸銀(CH₃—(CH₂)₅—C(CH₃)₂—C(=O)—OAg)、シュウ酸銀(AgO—C(=O)—C(=O)—OAg)、又はマロン酸銀(AgO—C(=O)—CH₂—C(=O)—OAg)であることが好ましい。また、上記のシュウ酸銀(AgO—C(=O)—C(=O)—OAg)及びマロン酸銀(AgO—C(=O)—CH₂—C(=O)—OAg)の2個の式「—COOA g」で表される基のうち、1個が式「—COOH」で表される基となったもの(HO—C(=O)—C(=O)—OAg、HO—C(=O)—CH₂—C(=O)—OAg)も好ましい。

40

【0068】

カルボン酸銀(4)も、β-ケトカルボン酸銀(1)と同様に、乾燥処理や加熱(焼成)処理等の後処理により形成された導電体(金属銀)において、残存する原料や不純物の濃度をより低減できる。そして、還元剤と併用することで、より低温で分解して金属銀を形成する。

【0069】

50

本発明において、カルボン酸銀（４）は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

【００７０】

銀インク組成物において、金属銀の形成材料に由来する銀の含有量は、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましい。このような範囲であることで、形成された導電層１２は品質により優れたものとなる。前記銀の含有量の上限値は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、取り扱い性等を考慮すると２５質量％であることが好ましい。

なお、本明細書において、「金属銀の形成材料に由来する銀」とは、特に断りの無い限り、銀インク組成物の製造時に配合された金属銀の形成材料中の銀を意味し、配合後に引き続き金属銀の形成材料を構成している銀と、配合後に金属銀の形成材料が分解して生じた分解物中の銀及び銀自体と、の両方を含む概念とする。

【００７１】

[含窒素化合物]

前記銀インク組成物は、特に金属銀の形成材料が前記カルボン酸銀である場合、金属銀の形成材料以外に、さらに、炭素数２５以下のアミン化合物及び第４級アンモニウム塩、アンモニア、並びに前記アミン化合物又はアンモニアが酸と反応してなるアンモニウム塩からなる群から選択される一種以上の含窒素化合物（以下、単に「含窒素化合物」と略記することがある）が配合されてなるものが好ましい。

以下、炭素数２５以下のアミン化合物を「アミン化合物」、炭素数２５以下の第４級アンモニウム塩を「第４級アンモニウム塩」、炭素数２５以下のアミン化合物が酸と反応してなるアンモニウム塩を「アミン化合物由来のアンモニウム塩」、アンモニアが酸と反応してなるアンモニウム塩を「アンモニア由来のアンモニウム塩」と略記することがある。

【００７２】

(アミン化合物、第４級アンモニウム塩)

前記アミン化合物は、炭素数が１～２５であり、第１級アミン、第２級アミン及び第３級アミンのいずれでもよい。また、前記第４級アンモニウム塩は、炭素数が４～２５である。前記アミン化合物及び第４級アンモニウム塩は、鎖状及び環状のいずれでもよい。また、アミン部位又はアンモニウム塩部位を構成する窒素原子（例えば、第１級アミンのアミノ基（ $-NH_2$ ）を構成する窒素原子）の数は１個でもよいし、２個以上でもよい。

【００７３】

前記第１級アミンとしては、１個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいモノアルキルアミン、モノアリールアミン、モノ（ヘテロアリール）アミン、ジアミン等が例示できる。

【００７４】

前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよく、Rにおける前記アルキル基と同様のものが例示でき、炭素数が１～１９の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数が３～７の環状のアルキル基であることが好ましい。

好ましい前記モノアルキルアミンとして、具体的には、*n*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、３-アミノペンタン、３-メチルブチルアミン、２-アミノオクタン、２-エチルヘキシルアミン、１，２-ジメチル-*n*-プロピルアミンが例示できる。

【００７５】

前記モノアリールアミンを構成するアリール基としては、フェニル基、１-ナフチル基、２-ナフチル基等が例示でき、炭素数が６～１０であることが好ましい。

【００７６】

前記モノ（ヘテロアリール）アミンを構成するヘテロアリール基は、芳香族環骨格を構

10

20

30

40

50

成する原子として、ヘテロ原子を有するものであり、前記ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ホウ素原子が例示できる。また、芳香族環骨格を構成する前記ヘテロ原子の数は特に限定されず、1個でもよいし、2個以上でもよい。2個以上である場合、これらヘテロ原子は互いに同一でも異なっているもよい。すなわち、これらヘテロ原子は、すべて同じでもよいし、すべて異なっているもよく、一部だけ異なっているもよい。

前記ヘテロアリール基は、単環状及び多環状のいずれでもよく、その環員数（環骨格を構成する原子の数）も特に限定されないが、3～12員環であることが好ましい。

【0077】

前記ヘテロアリール基で、窒素原子を1～4個有する単環状のものとしては、ピロリル基、ピロリニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、プリジル基、プリミジル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ピペリジニル基、ピラゾリジニル基、ピペラジニル基が例示でき、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

10

前記ヘテロアリール基で、酸素原子を1個有する単環状のものとしては、フラニル基が例示でき、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリール基で、硫黄原子を1個有する単環状のものとしては、チエニル基が例示でき、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリール基で、酸素原子を1～2個及び窒素原子を1～3個有する単環状のものとしては、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、モルホリニル基が例示でき、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

20

前記ヘテロアリール基で、硫黄原子を1～2個及び窒素原子を1～3個有する単環状のものとしては、チアゾリル基、チアジアゾリル基、チアゾリジニル基が例示でき、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリール基で、窒素原子を1～5個有する多環状のものとしては、インドリル基、イソインドリル基、インドリジニル基、ベンズイミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、インダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、テトラゾロピリジル基、テトラゾロピリダジニル基、ジヒドロトリアゾロピリダジニル基が例示でき、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

30

前記ヘテロアリール基で、硫黄原子を1～3個有する多環状のものとしては、ジチアナフタレニル基、ベンゾチオフェニル基が例示でき、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリール基で、酸素原子を1～2個及び窒素原子を1～3個有する多環状のものとしては、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾオキサジアゾリル基が例示でき、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリール基で、硫黄原子を1～2個及び窒素原子を1～3個有する多環状のものとしては、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基が例示でき、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

【0078】

40

前記ジアミンは、アミノ基を2個有していればよく、2個のアミノ基の位置関係は特に限定されない。好ましい前記ジアミンとしては、前記モノアルキルアミン、モノアリールアミン又はモノ（ヘテロアリール）アミンにおいて、アミノ基（ $-NH_2$ ）を構成する水素原子以外の1個の水素原子が、アミノ基で置換されたものが例示できる。

前記ジアミンは炭素数が1～10であることが好ましく、より好ましいものとしてはエチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタンが例示できる。

【0079】

前記第2級アミンとしては、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジアルキルアミン、ジアリールアミン、ジ（ヘテロアリール）アミン等が例示できる。

【0080】

50

前記ジアルキルアミンを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素数が1～9の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数が3～7の環状のアルキル基であることが好ましい。また、ジアルキルアミン一分子中の2個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。

好ましい前記ジアルキルアミンとして、具体的には、N-メチル-n-ヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミンが例示できる。

【0081】

前記ジアリールアミンを構成するアリール基は、前記モノアリールアミンを構成するアリール基と同様であり、炭素数が6～10であることが好ましい。また、ジアリールアミン一分子中の2個のアリール基は、互いに同一でも異なってもよい。

10

【0082】

前記ジ(ヘテロアリール)アミンを構成するヘテロアリール基は、前記モノ(ヘテロアリール)アミンを構成するヘテロアリール基と同様であり、6～12員環であることが好ましい。また、ジ(ヘテロアリール)アミン一分子中の2個のヘテロアリール基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0083】

前記第3級アミンとしては、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいトリアルキルアミン、ジアルキルモノアリールアミン等が例示できる。

【0084】

前記トリアルキルアミンを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素数が1～19の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数が3～7の環状のアルキル基であることが好ましい。また、トリアルキルアミン一分子中の3個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。すなわち、3個のアルキル基は、すべてが同じでもよいし、すべてが異なってもよく、一部だけが異なってもよい。

20

好ましい前記トリアルキルアミンとして、具体的には、N, N-ジメチル-n-オクタデシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンが例示できる。

【0085】

前記ジアルキルモノアリールアミンを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素数が1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数が3～7の環状のアルキル基であることが好ましい。また、ジアルキルモノアリールアミン一分子中の2個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。

30

前記ジアルキルモノアリールアミンを構成するアリール基は、前記モノアリールアミンを構成するアリール基と同様であり、炭素数が6～10であることが好ましい。

【0086】

本発明において、前記第4級アンモニウム塩としては、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等が例示できる。

前記ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素数が1～19であることが好ましい。また、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム一分子中の4個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。すなわち、4個のアルキル基は、すべてが同じでもよいし、すべてが異なってもよく、一部だけが異なってもよい。

40

前記ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムを構成するハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示できる。

好ましい前記ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムとして、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミドが例示できる。

【0087】

ここまでは、主に鎖状のアミン化合物及び第4級有機アンモニウム塩について説明したが、前記アミン化合物及び第4級アンモニウム塩は、アミン部位又はアンモニウム塩部位

50

を構成する窒素原子が環骨格構造（複素環骨格構造）の一部であるようなヘテロ環化合物であってもよい。すなわち、前記アミン化合物は環状アミンでもよく、前記第4級アンモニウム塩は環状アンモニウム塩でもよい。この時の環（アミン部位又はアンモニウム塩部位を構成する窒素原子を含む環）構造は、単環状及び多環状のいずれでもよく、その環員数（環骨格を構成する原子の数）も特に限定されず、脂肪族環及び芳香族環のいずれでもよい。

環状アミンであれば、好ましいものとして、ピリジンが例示できる。

【0088】

前記第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン及び第4級アンモニウム塩において、「置換基で置換されていてもよい水素原子」とは、アミン部位又はアンモニウム塩部位を構成する窒素原子に結合している水素原子以外の水素原子である。この時の置換基の数は特に限定されず、1個でもよいし、2個以上でもよく、前記水素原子のすべてが置換基で置換されていてもよい。置換基の数が複数の場合には、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、複数個の置換基はすべて同じでもよいし、すべて異なってもよく、一部だけが異なってもよい。また、置換基の位置も特に限定されない。

10

【0089】

前記アミン化合物及び第4級アンモニウム塩における前記置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、トリフルオロメチル基（ CF_3 ）等が例示できる。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。

20

【0090】

前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基が置換基を有する場合、かかるアルキル基は、置換基としてアリール基を有する、炭素数が1～9の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は置換基として好ましくは炭素数が1～5のアルキル基を有する、炭素数が3～7の環状のアルキル基が好ましく、このような置換基を有するモノアルキルアミンとして、具体的には、2-フェニルエチルアミン、ベンジルアミン、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミンが例示できる。

また、置換基である前記アリール基及びアルキル基は、さらに1個以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、このようなハロゲン原子で置換された置換基を有するモノアルキルアミンとしては、2-ブロモベンジルアミンが例示できる。ここで、前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。

30

【0091】

前記モノアリールアミンを構成するアリール基が置換基を有する場合、かかるアリール基は、置換基としてハロゲン原子を有する、炭素数が6～10のアリール基が好ましく、このような置換基を有するモノアリールアミンとして、具体的には、ブロモフェニルアミンが例示できる。ここで、前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。

【0092】

前記ジアルキルアミンを構成するアルキル基が置換基を有する場合、かかるアルキル基は、置換基として水酸基又はアリール基を有する、炭素数が1～9の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、このような置換基を有するジアルキルアミンとして、具体的には、ジエタノールアミン、N-メチルベンジルアミンが例示できる。

40

【0093】

前記アミン化合物は、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、n-オクタデシルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、3-アミノペンタン、3-メチルブチルアミン、2-アミノオクタン、2-エチルヘキシルアミン、2-フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、N-メチル-n-ヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミ

50

ン、1，2－ジメチル－*n*－プロピルアミン、N，N－ジメチル－*n*－オクタデシルアミン又はN，N－ジメチルシクロヘキシルアミンであることが好ましい。

また、後述するように、二酸化炭素を供給して銀インク組成物を調製する場合には、二酸化炭素供給時において、銀インク組成物（第二の混合物）中の成分がより均一に分散して、品質が安定することから、前記アミン化合物は分岐鎖状のアルキル基を有するものが好ましい。

【0094】

（アミン化合物由来のアンモニウム塩）

本発明において、前記アミン化合物由来のアンモニウム塩は、前記アミン化合物が酸と反応してなるアンモニウム塩であり、前記酸は、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸でもよいし、酢酸等の有機酸でもよく、酸の種類は特に限定されない。

10

前記アミン化合物由来のアンモニウム塩としては、*n*－プロピルアミン塩酸塩、N－メチル－*n*－ヘキシルアミン塩酸塩、N，N－ジメチル－*n*－オクタデシルアミン塩酸塩等が例示できるが、これらに限定されない。

【0095】

（アンモニア由来のアンモニウム塩）

本発明において、前記アンモニア由来のアンモニウム塩は、アンモニアが酸と反応してなるアンモニウム塩であり、ここで酸としては、前記アミン化合物由来のアンモニウム塩の場合と同じものが例示できる。

前記アンモニア由来のアンモニウム塩としては、塩化アンモニウム等が例示できるが、これに限定されない。

20

【0096】

本発明においては、前記アミン化合物、第4級アンモニウム塩、アミン化合物由来のアンモニウム塩及びアンモニア由来のアンモニウム塩は、それぞれ一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

そして、前記含窒素化合物としては、前記アミン化合物、第4級アンモニウム塩、アミン化合物由来のアンモニウム塩及びアンモニア由来のアンモニウム塩からなる群から選択される一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

30

【0097】

銀インク組成物において、前記含窒素化合物の配合量は、前記カルボン酸銀の配合量1モルあたり0.4～15モルであることが好ましく、0.8～5モルであることがより好ましい。

前記含窒素化合物の配合量を上記のように規定することで、銀インク組成物は安定性がより向上し、導電層（導電体、金属銀）の品質がより向上する。さらに、高温による加熱処理を行わなくても、より安定して導電層を形成できる。

【0098】

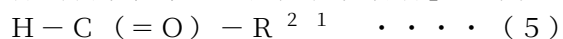
〔還元剤〕

銀インク組成物は、前記金属銀の形成材料以外に、さらに還元剤が配合されてなるものが好ましい。還元剤を配合することで、前記銀インク組成物は、金属銀をより形成し易くなり、例えば、低温での加熱処理でも十分な導電性を有する導電層（導電体、金属銀）を形成できる。

40

【0099】

前記還元剤は、シュウ酸、ヒドラジン及び下記一般式（5）で表される化合物（以下、「化合物（5）」と略記することがある）からなる群から選択される一種以上の還元性化合物（以下、単に「還元性化合物」と略記することがある）であることが好ましい。



（式中、 R^{21} は、炭素数20以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはN，N－ジアアルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基である。）

50

【0100】

(還元性化合物)

前記還元性化合物は、シュウ酸 ($\text{HOOC}-\text{COOH}$)、ヒドラジン ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) 及び前記一般式 (5) で表される化合物 (化合物 (5)) からなる群から選択される一種以上のものである。すなわち、配合される還元性化合物は、一種のみでよいし、二種以上でもよく、二種以上を併用する場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

【0101】

式中、 R^{21} は、炭素数 20 以下のアルキル基、アルコキシ基若しくは N, N-ジアルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基である。

R^{21} における炭素数 20 以下のアルキル基は、炭素数が 1～20 であり、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよく、前記一般式 (1) の R における前記アルキル基と同様のものが例示できる。

10

【0102】

R^{21} における炭素数 20 以下のアルコキシ基は、炭素数が 1～20 であり、 R^{21} における前記アルキル基が酸素原子に結合してなる一価の基が例示できる。

【0103】

R^{21} における炭素数 20 以下の N, N-ジアルキルアミノ基は、炭素数が 2～20 であり、窒素原子に結合している 2 個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよく、該アルキル基はそれぞれ炭素数が 1～19 である。ただし、これら 2 個のアルキル基の炭素数の合計値が 2～20 である。

20

窒素原子に結合している前記アルキル基は、それぞれ直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよく、炭素数が 1～19 である点以外は、前記一般式 (1) の R における前記アルキル基と同様のものが例示できる。

【0104】

前記還元性化合物として、ヒドラジンは、一水和物 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いてもよい。

【0105】

前記還元性化合物は、ギ酸 ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$)、ギ酸メチル ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$)、ギ酸エチル ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、ギ酸ブチル ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)、プロパナール ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、ブタナール ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$)、ヘキサナール ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)、ホルムアミド ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$)、N, N-ジメチルホルムアミド ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 又はシュウ酸であることが好ましい。

30

【0106】

銀インク組成物において、還元剤の配合量は、前記金属銀の形成材料の配合量 1 モルあたり 0.04～3.5 モルであることが好ましく、0.06～2.5 モルであることがより好ましい。このように規定することで、銀インク組成物は、より容易に、より安定して導電層を形成できる。

【0107】

[アルコール]

40

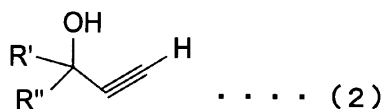
銀インク組成物は、前記金属銀の形成材料以外に、さらにアルコールが配合されてなるものでもよい。

【0108】

前記アルコールは、下記一般式 (2) で表されるアセチレンアルコール類 (以下、「アセチレンアルコール (2)」と略記することがある) であることが好ましい。

【0109】

【化 3】



(式中、R' 及び R'' は、それぞれ独立に炭素数 1～20 のアルキル基、又は 1 個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基である。)

【0110】

(アセチレンアルコール (2))

10

アセチレンアルコール (2) は、前記一般式 (2) で表される。

式中、R' 及び R'' は、それぞれ独立に炭素数 1～20 のアルキル基、又は 1 個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基である。

R' 及び R'' における炭素数 1～20 のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよく、環状である場合、単環状及び多環状のいずれでもよい。R' 及び R'' における前記アルキル基としては、R における前記アルキル基と同様のものが例示できる。

【0111】

R' 及び R'' におけるフェニル基の水素原子が置換されていてもよい前記置換基としては、炭素数が 1～16 の飽和又は不飽和の一価の脂肪族炭化水素基、該脂肪族炭化水素基が酸素原子に結合してなる一価の基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基、シアノ基、フェノキシ基等が例示でき、R におけるフェニル基の水素原子が置換されていてもよい前記置換基と同様である。そして、置換基の数及び位置は特に限定されず、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

20

【0112】

R' 及び R'' は、炭素数 1～20 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

【0113】

好ましいアセチレンアルコール (2) としては、3, 5-ジメチル-1-ヘキシ-3-オール、3-メチル-1-ブチ-3-オール、3-メチル-1-ペンチ-3-オールが例示できる。

30

【0114】

アセチレンアルコール (2) を用いる場合、銀インク組成物において、アセチレンアルコール (2) の配合量は、前記金属銀の形成材料の配合量 1 モルあたり 0.03～0.7 モルであることが好ましく、0.05～0.3 モルであることがより好ましい。このような範囲とすることで、銀インク組成物の安定性がより向上する。

【0115】

前記アルコールは、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合で、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

【0116】

40

銀インク組成物は、前記金属銀の形成材料、含窒素化合物、還元剤及びアルコール以外の、その他の成分が配合されてなるものでもよい。

銀インク組成物における前記その他の成分は、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されず、好ましいものとしては、アルコール以外の溶媒が例示でき、配合成分の種類や量に応じて任意に選択できる。

銀インク組成物における前記その他の成分は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合で、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

銀インク組成物において、配合成分の総量に対する前記その他の成分の配合量の割合は、10 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以下であることがより好ましい。

50

【0117】

銀インク組成物中の成分は、すべて溶解していてもよいし、一部又はすべてが溶解していなくてもよいが、溶解していない成分は、均一に分散されていることが好ましい。

【0118】

銀インク組成物は、前記金属銀の形成材料、及び前記金属銀の形成材料以外の成分を配合することで得られる。

各成分の配合時には、すべての成分を添加してからこれらを混合してもよいし、一部の成分を順次添加しながら混合してもよく、すべての成分を順次添加しながら混合してもよい。

混合方法は特に限定されず、撈拌子又は撈拌翼等を回転させて混合する方法、ミキサーを使用して混合する方法、超音波を加えて混合する方法等、公知の方法から適宜選択すればよい。

10

【0119】

配合時の温度は、各配合成分が劣化しない限り特に限定されないが、 $-5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

また、配合時間（混合時間）も、各配合成分が劣化しない限り特に限定されないが、5分～5時間であることが好ましい。

【0120】

[二酸化炭素]

銀インク組成物は、さらに二酸化炭素が供給されてなるものでもよい。このような銀インク組成物は高粘度となり、例えば、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、グラビアオフセット印刷法、パッド印刷法等の、インクを厚盛りすることが必要な印刷法への適用に好適である。

20

【0121】

二酸化炭素は、銀インク組成物製造時のいずれの時期に供給してもよい。

そして、本発明においては、例えば、前記金属銀の形成材料及び含窒素化合物が配合されてなる第一の混合物に、二酸化炭素を供給して第二の混合物とし、必要に応じて前記第二の混合物に、さらに、前記還元剤を配合して、銀インク組成物を製造することが好ましい。また、前記アルコール又はその他の成分を配合する場合、これらは、第一の混合物及び第二の混合物のいずれか一方又は両方の製造時に配合でき、目的に応じて任意に選択できる。

30

【0122】

前記第一の混合物は、配合成分が異なる点以外は、上記の銀インク組成物と同様の方法で製造できる。

【0123】

第一の混合物は、配合成分がすべて溶解していてもよいし、一部の成分が溶解せずに分散した状態であってもよいが、配合成分がすべて溶解していることが好ましく、溶解していない成分は均一に分散していることが好ましい。

【0124】

第一の混合物製造時の配合温度は、各配合成分が劣化しない限り特に限定されないが、 $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。また、配合時間は、配合成分の種類や配合時の温度に応じて適宜調節すればよいが、例えば、0.5～1.2時間であることが好ましい。

40

【0125】

第一の混合物に供給される二酸化炭素(CO_2)は、ガス状及び固形状（ドライアイス）のいずれでもよく、ガス状及び固形状の両方でもよい。二酸化炭素が供給されることにより、この二酸化炭素が第一の混合物に溶け込み、第一の混合物中の成分に作用することで、得られる第二の混合物の粘度が上昇すると推測される。

【0126】

二酸化炭素ガスの供給は、液体中にガスを吹き込む公知の各種方法で行えばよく、適した供給方法を適宜選択すればよい。例えば、配管の一端を第一の混合物中に浸漬し、他端

50

を二酸化炭素ガスの供給源に接続して、この配管を通じて二酸化炭素ガスを第一の混合物に供給する方法が例示できる。この時、配管の端部から直接二酸化炭素ガスを供給してもよいが、例えば、多孔質性のものなど、ガスの流路となり得る空隙部が多数設けられ、導入されたガスを拡散させて微小な気泡として放出することが可能なガス拡散部材を配管の端部に接続し、このガス拡散部材を介して二酸化炭素ガスを供給してもよい。また、第一の混合物の製造時と同様の方法で、第一の混合物を攪拌しながら二酸化炭素ガスを供給してもよい。このようにすることで、効率的に二酸化炭素を供給できる。

【0127】

二酸化炭素ガスの供給量は、供給先の第一の混合物の量や、目的とする銀インク組成物又は第二の混合物の粘度に応じて適宜調節すればよく、特に限定されない。例えば、20～25℃における粘度が5 Pa・s以上である銀インク組成物を100～1000 g程度得るためには、二酸化炭素ガスを100 L以上供給することが好ましく、200 L以上供給することがより好ましい。なお、ここでは銀インク組成物の20～25℃における粘度について説明したが、銀インク組成物の使用時の温度は、20～25℃に限定されるものではなく、任意に選択できる。

10

【0128】

二酸化炭素ガスの流量は、必要とされる二酸化炭素ガスの供給量を考慮して適宜調節すればよいが、第一の混合物1 gあたり0.5 mL/分以上であることが好ましく、1 mL/分以上であることがより好ましい。流量の上限値は特に限定されないが、取り扱い性等を考慮すると、混合物1 gあたり40 mL/分であることが好ましい。

20

そして、二酸化炭素ガスの供給時間は、必要とされる二酸化炭素ガスの供給量や、流量を考慮して適宜調節すればよい

【0129】

二酸化炭素ガス供給時の第一の混合物の温度は、5～70℃であることが好ましく、7～60℃であることがより好ましく、10～50℃であることが特に好ましい。前記温度が前記下限値以上であることで、より効率的に二酸化炭素を供給でき、前記温度が前記上限値以下であることで、不純物が少ないより良好な品質の銀インク組成物が得られる。

【0130】

二酸化炭素ガスの流量及び供給時間、並びに二酸化炭素ガス供給時の前記温度は、それぞれの値を相互に考慮しながら適した範囲に調節すればよい。例えば、前記温度を低めに設定しても、二酸化炭素ガスの流量を多めに設定するか、二酸化炭素ガスの供給時間を長めに設定することで、あるいはこの両方を行うことで、効率的に二酸化炭素を供給できる。また、二酸化炭素ガスの流量を少なめに設定しても、前記温度を高めにするか、二酸化炭素ガスの供給時間を長めに設定することで、あるいはこの両方を行うことで、効率的に二酸化炭素を供給できる。すなわち、二酸化炭素ガスの流量、二酸化炭素ガス供給時の前記温度として例示した上記数値範囲の中の数値を、二酸化炭素ガスの供給時間も考慮しつつ柔軟に組み合わせることで、良好な品質の銀インク組成物が効率的に得られる。

30

【0131】

二酸化炭素ガスの供給は、第一の混合物を攪拌しながら行うことが好ましい。このようにすることで、供給した二酸化炭素ガスがより均一に第一の混合物中に拡散し、より効率的に二酸化炭素を供給できる。

40

この時の攪拌方法は、二酸化炭素を用いない上記の銀インク組成物の製造時における前記混合方法の場合と同様でよい。

【0132】

ドライアイス（固形状二酸化炭素）の供給は、第一の混合物中にドライアイスを添加することで行えばよい。ドライアイスは、全量を一括して添加してもよいし、分割して段階的に（添加を行わない時間帯を挟んで連続的に）添加してもよい。

ドライアイスの使用量は、上記の二酸化炭素ガスの供給量を考慮して調節すればよい。

ドライアイスの添加中及び添加後は、第一の混合物を攪拌することが好ましく、例えば、二酸化炭素を用いない上記の銀インク組成物の製造時と同様の方法で攪拌することが好

50

ましい。このようにすることで、効率的に二酸化炭素を供給できる。

攪拌時の温度は、二酸化炭素ガス供給時と同様でよい。また、攪拌時間は、攪拌温度に応じて適宜調節すればよい。

【0133】

第二の混合物の粘度は、銀インク組成物又は第二の混合物の取り扱い方法など、目的に応じて適宜調節すればよく、特に限定されない。例えば、銀インク組成物をスクリーン印刷法、フレキソ印刷法等の高粘度インクを使用する印刷法へ適用する場合には、第二の混合物の20～25℃における粘度は、3 Pa・s以上であることが好ましい。なお、ここでは第二の混合物の20～25℃における粘度について説明したが、第二の混合物の使用時の温度は、20～25℃に限定されるものではなく、任意に選択できる。

10

【0134】

前記第二の混合物には、さらに、必要に応じて前記還元剤、アルコール及びその他の成分からなる群から選択される一種以上を配合して、銀インク組成物とすることができる。

このときの銀インク組成物は、配合成分が異なる点以外は、二酸化炭素を用いない上記の銀インク組成物と同様の方法で製造できる。そして、得られた銀インク組成物は、配合成分がすべて溶解していてもよいし、一部の成分が溶解せずに分散した状態であってもよいが、配合成分がすべて溶解していることが好ましく、溶解していない成分は均一に分散していることが好ましい。

【0135】

前記還元剤配合時の温度は、各配合成分が劣化しない限り特に限定されないが、－5～60℃であることが好ましい。また、配合時間は、配合成分の種類や配合時の温度に応じて適宜調節すればよいが、例えば、0.5～12時間であることが好ましい。

20

【0136】

前記その他の成分は、先に説明したように、前記第一の混合物及び第二の混合物のいずれかの製造時に配合されてもよく、両方の製造時に配合されてもよい。すなわち、第一の混合物及び第二の混合物を経て銀インク組成物を製造する過程において、二酸化炭素以外の配合成分の総量に対する前記その他の成分の配合量の割合（ $\left[\frac{\text{その他の成分（質量）}}{\text{金属銀の形成材料、含窒素化合物、還元剤、アルコール、及びその他の成分（質量）}}\right] \times 100$ ）は、10質量％以下であることが好ましく、5質量％以下であることがより好ましく、0質量、すなわちその他の成分を配合しなくても、銀インク組成物は十分にその効果を発現する。

30

【0137】

例えば、還元剤の配合時には、得られる配合物（銀インク組成物）は比較的発熱し易い。そして、還元剤の配合時の温度が高い場合、この配合物は、後述する銀インク組成物の加熱処理時と同様の状態になるため、還元剤による前記カルボン酸銀の分解促進作用によって、前記カルボン酸銀の少なくとも一部において金属銀の形成が開始されることがあると推測される。このような金属銀を含有する銀インク組成物は、導電層形成時において、金属銀を含有しない銀インク組成物よりも温和な条件で後処理を行うことにより、導電層（導電体）を形成できることがある。また、還元剤の配合量が十分に多い場合にも、同様に温和な条件で後処理を行うことにより、導電層を形成できることがある。このように、前記カルボン酸銀の分解を促進する条件を採用することで、後処理として、より低温での加熱処理で、あるいは加熱処理を行わずに常温での乾燥処理のみで、導電層を形成できることがある。また、このような金属銀を含有する銀インク組成物は、金属銀を含有しない銀インク組成物と同様に扱うことができ、特に取り扱い性が劣ることもない。

40

【0138】

本発明においては、還元剤を滴下しながら配合することが好ましく、さらに滴下速度の変動を抑制することで、導電層の表面粗さをより低減できる傾向にある。

【0139】

二酸化炭素が供給されてなる銀インク組成物は、例えば、銀インク組成物をスクリーン印刷法、フレキソ印刷法等の高粘度インクを使用する印刷法へ適用する場合には、20～

50

25℃における粘度が、1 Pa・s 以上であることが好ましい。

【0140】

銀インク組成物は、例えば、印刷法、塗布法、浸漬法等の公知の方法で基材上に付着させることができる。

前記印刷法としては、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、ディップ式印刷法、インクジェット式印刷法、ディスペンサー式印刷法、グラビア印刷法、グラビアオフセット印刷法、パッド印刷法等が例示できる。

前記塗布法としては、スピンコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ロールコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、グラビアコーター等の各種コーターや、ワイヤーバー等を用いる方法が例示できる。

10

【0141】

上記の導電層を形成する工程においては、基材11上に付着させる銀インク組成物の量、又は銀インク組成物における前記金属銀の形成材料の配合量を調節することで、導電層12の厚さを調節できる。

【0142】

基材11上に付着させた銀インク組成物を乾燥処理する場合には、公知の方法で行えばよく、例えば、常圧下、減圧下及び送風条件下のいずれで行ってもよく、大気下及び不活性ガス雰囲気下のいずれでおこなってもよい。そして、乾燥温度も特に限定されず、加熱乾燥及び常温乾燥のいずれでもよい。加熱処理が不要な場合の好ましい乾燥方法としては、18～30℃で大気下において乾燥させる方法が例示できる。

20

【0143】

基材11上に付着させた銀インク組成物を加熱（焼成）処理する場合、その条件は、銀インク組成物の配合成分の種類に応じて適宜調節すればよい。通常は、加熱温度が60～200℃であることが好ましく、70～180℃であることがより好ましい。加熱時間は、加熱温度に応じて調節すればよいが、通常は、0.2～12時間であることが好ましく、0.4～10時間であることがより好ましい。前記カルボン酸銀の中でもβ-ケトカルボン酸銀(1)は、例えば、酸化銀等の金属銀形成材料とは異なり、当該分野で公知の還元剤等を使用しなくても、低温で分解する。そして、このような分解温度を反映して、前記銀インク組成物は、上記のように、従来のものより極めて低温で金属銀を形成できる。

30

【0144】

銀インク組成物の加熱処理の方法は特に限定されず、例えば、電気炉による加熱、感熱方式の熱ヘッドによる加熱、遠赤外線照射による加熱等で行うことができる。また、銀インク組成物の加熱処理は、大気下で行ってもよいし、不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。そして、常圧下及び減圧下のいずれで行ってもよい。

【0145】

銀インク組成物を用いた場合の導電層12は、銀インク組成物の前記後処理により形成された導電体からなる層で、金属銀を主成分とするものである。ここで「金属銀を主成分とする」とは、金属銀の比率が、見かけ上金属銀だけからなるとみなし得る程度に十分に高いことを意味し、例えば、前記導電体中の金属銀の比率は99質量%以上であることが好ましい。

40

【0146】

次に、オーバーコート層13の形成方法について、より詳細に説明する。

オーバーコート層13は、上記のコート材料が配合されてなるコート用組成物を調製し、これを先に説明したように、導電層12を被覆するように基材11上の所望の箇所に付着させ（導電層12上に積層し）、必要に応じて後処理を行うことで、オーバーコート層13を形成することが好ましい。

コート用組成物中のコート材料は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

【0147】

50

コート材料は、樹脂の形成材料（モノマー又はベース樹脂）であることが好ましく、上記のようにウレタンアクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂からなる群から選択される一種以上であることがより好ましい。そして、上記のように、前記ウレタンアクリレート樹脂は、イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂であることが好ましく、脂環状イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂であることがより好ましい。また、前記エポキシアクリレート樹脂は、ビスフェノール A タイプエポキシアクリレート樹脂であることが好ましい。

【0148】

コート材料が前記樹脂の形成材料である場合、コート用組成物は、樹脂の形成材料、開始剤（重合開始剤）及び溶媒が配合されてなるものが好ましい。

10

前記開始剤は、樹脂の形成材料の種類に応じて、公知のものから適宜選択すればよく、特に限定されない。

前記溶媒は、重合反応を阻害しないものであればよく、シクロヘキサノン、トルエン、エタノール、2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）、3, 5, 5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン（イソホロン）、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン（ジアセトンアルコール）等、公知のものから適宜選択すればよい。

【0149】

コート用組成物において、配合成分の総量に対する前記樹脂の形成材料の配合量の割合は、30～85質量%であることが好ましく、45～75質量%であることがより好ましい。

20

また、コート用組成物において、開始剤の配合量は、樹脂の形成材料の配合量に対して0.01～0.1質量倍であることが好ましく、0.02～0.08質量倍であることがより好ましい。

また、コート用組成物において、溶媒の配合量は、樹脂の形成材料の配合量に対して0.1～1質量倍であることが好ましく、0.2～0.8質量倍であることがより好ましい。

【0150】

コート用組成物は、前記樹脂の形成材料、開始剤及び溶媒以外の、その他の成分が配合されてなるものでもよい。

30

コート用組成物における前記その他の成分は、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。

コート用組成物における前記その他の成分は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合で、その組み合わせ及び比率は、任意に調節できる。

コート用組成物において、配合成分の総量に対する前記その他の成分の配合量の割合は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

【0151】

コート用組成物は、前記コート材料、及び必要に応じて前記コート材料以外の成分（コート材料として前記樹脂の形成材料を用いる場合には、開始剤、溶媒等）を配合することで得られる。

40

各成分の配合方法及び配合条件は、配合成分が異なる点以外は、銀インク組成物の場合と同様とすることができる。

【0152】

コート用組成物は、銀インク組成物と同様の方法で、基材11上の所望の箇所に付着させることができる。

【0153】

上記のオーバーコート層を形成する工程においては、基材11上の所望の箇所に付着させるコート用組成物の量、又はコート用組成物における前記コート材料の配合量を調節することで、オーバーコート層13の厚さを調節できる。

50

【0154】

基材11上に付着させたコート用組成物を後処理する場合には、公知の方法で行えばよく、例えば、コート材料が前記樹脂の形成材料である場合には、紫外線照射処理や加熱処理を行えばよい。

【0155】

本発明に係る積層体が、基材及び導電層間に密着層が設けられたもの（例えば、図2に示す積層体2）である場合、かかる積層体は、例えば、基材上に密着層を形成する工程と、密着層上に導電層を形成する工程と、前記導電層上にオーバーコート層を形成する工程と、を有する製造方法で製造できる。

【0156】

[基材上に密着層を形成する工程]

密着層は、例えば、密着層を形成するための組成物（以下、「密着層用組成物」と略記することがある）を調製し、これを基材上に付着させ、必要に応じて後処理を行うことにより形成できる。

【0157】

密着層用組成物は、配合成分が異なる点以外は、上記の銀インク組成物又はコート用組成物の場合と同様の方法で得られ、銀インク組成物と同様の方法で、基材上に付着させることができる。

密着層形成時の前記後処理は、密着層用組成物の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば、密着層の形成材料として、オーバーコート層形成時の前記樹脂の形成材料と同様のものを用いる場合には、紫外線照射処理や加熱処理を行えばよい。

【0158】

[密着層上に導電層を形成する工程、導電層上にオーバーコート層を形成する工程]

基材上に密着層を形成する工程の後、例えば、図3に示す基材11のような、密着層が形成されていない基材に代えて、密着層が形成された基材を用いること以外は、図3を参照して説明した、基材上に導電層を形成する工程と同様の方法で、密着層上に導電層を形成できる。

そして、図3に示すような、密着層が形成されておらず、導電層が形成された基材に代えて、密着層及び導電層が形成された基材を用いること以外は、図3を参照して説明した、導電層上にオーバーコート層を形成する工程と同様の方法で、導電層上にオーバーコート層を形成できる。

【0159】

本発明に係る積層体は、上記のように、オーバーコート層が硫化耐性に優れ、導電層の硫化が高度に抑制されるので、導電層は長期に渡って変質が抑制され、各種デバイスの構成要素として極めて有用である。例えば、パターンニングされた前記導電層をアンテナとすることで、前記積層体をアンテナ構造体とすることができ、かかるアンテナ構造体を用いること以外は、公知のデータ受送信体と同様の構成とすることで、データ受送信体とすることができる。例えば、図1に示す積層体1において、基材11上に導電層12と電気的に接続されたICチップを設けてアンテナ部とすることにより、非接触型データ受送信体を構成できる。

【0160】

<<通信機器>>

本発明に係る通信機器は、前記積層体（アンテナ構造体）を用い、前記基材を筐体として備えたことを特徴とし、例えば、前記積層体中の基材で筐体の少なくとも一部を構成したこと以外は、公知の通信機器と同様の構成とすることができる。例えば、前記積層体に加え、音声入力部、音声出力部、操作スイッチ、表示部等を組み合わせることにより、携帯電話機を構成できる。

なお、例えば、図1に示す積層体においては、導電層が基材上においてオーバーコート層により、露出部位がないように被覆されている例を示しているが、通信機器においては、この積層体中の導電層が、他の部品との接続のために、オーバーコート層により被覆さ

10

20

30

40

50

れずに、露出された部位を有する場合がある。

本発明に係る通信機器は、長期に渡って安定した通信性能を維持することが可能である。

【実施例】

【0161】

以下、具体的実施例により、本発明についてより詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に、何ら限定されるものではない。

【0162】

[実施例1]

<積層体の製造>

(銀インク組成物の製造)

液温が50℃以下となるように、2-エチルヘキシルアミン（後述する2-メチルアセト酢酸銀に対して1倍モル量）に2-メチルアセト酢酸銀を添加して、15分間攪拌することにより、液状物を得た。この液状物に、反応液の温度が50℃以下となるように、ギ酸（2-メチルアセト酢酸銀に対して0.8倍モル量）を30分間かけて滴下した。ギ酸の滴下終了後、25℃にて反応液をさらに1.5時間攪拌することにより、銀インク組成物を得た。各成分の配合比を表1に示す。表1中、「含窒素化合物（モル比）」とは、カルボン酸銀の配合量1モルあたりの含窒素化合物の配合量（モル数）（ $[\text{含窒素化合物のモル数}] / [\text{カルボン酸銀のモル数}]$ ）を意味する。「還元剤（モル比）」も同様に、カルボン酸銀の配合量1モルあたりの還元剤の配合量（モル数）（ $[\text{還元剤のモル数}] / [\text{カルボン酸銀のモル数}]$ ）を意味する。

【0163】

(密着層用組成物の製造)

表2に示す配合量となるように、紫外線硬化性のポリカーボネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂（日本合成社性「UV3310B」）、シクロヘキサノン（和光純薬社製）、及び光開始剤（BASF社製「イルガキュア127」）を添加し、室温（25℃）で10分間攪拌して、密着層用組成物を調製した。なお、表2中において質量％単位で表示している配合量は、配合成分の総量に対する各配合成分の割合を意味する。

【0164】

(コート用組成物の製造)

表3に示す配合量となるように、脂環状イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂（新中村化学社製「U-6LPA」）、シクロヘキサノン（和光純薬社製）、及び光開始剤（BASF社製「イルガキュア127」）を添加し、室温（25℃）で10分間攪拌して、コート用組成物を調製した。なお、表3中において質量％単位で表示している配合量は、配合成分の総量に対する各配合成分の割合を意味する。また、用いた樹脂の物性等の特性を表4に示す。表4中、「粘度」は、アントンパール社製レオメータ「MCR301」を用いて測定した値である。

【0165】

(積層体の製造)

バーコーター（#01）を用いて、上記で得られた密着層用組成物をポリカーボネート／ABS樹脂アロイからなる基材（厚さ2mm）の一方の主面（表面）上に塗布し、オープン内で80℃、5分間の条件で乾燥させた後、オゾンレス高圧水銀ランプを用いて乾燥させた塗膜に対して、 $100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の線量で紫外線を照射し、基材表面の全面に密着層（厚さ1μm）を形成した。

【0166】

次いで、密着層上にスクリーン印刷法により、上記で得られた銀インク組成物を塗布した後、これを80℃で2時間、オープン内で加熱（焼成）処理することにより、導電層として銀層（厚さ1～2μm）を密着層の表面上に、線幅0.5mm、線長30mmとなるようにライン状にパターンニングして形成した。

【0167】

10

20

30

40

50

次いで、導電層を形成した密着層上にスクリーン印刷法により、上記で得られたコート用組成物を塗布し、オープン内で80℃、5分間の条件で乾燥させた後、オゾンレス高圧水銀ランプを用いて乾燥させた塗膜に対して、500mJ/cm²（すなわち、推奨照射量）の線量で紫外線を照射し、密着層の導電層形成面全面（導電層の表面と、この導電層が形成されていない密着層の露出面）に、オーバーコート層（厚さ1μm）を形成して、積層体を得た。

【0168】

＜積層体の評価＞

（オーバーコート層の絶縁性及び硬度の評価）

得られた積層体のオーバーコート層について、JIS K 6911に準拠して表面抵抗値を測定し、JIS K 5600-5-4に準拠して硬度（鉛筆硬度）を測定した。結果を表5に示す。

10

【0169】

（積層体の硫化耐性の評価）

得られた積層体について、下記方法により硫化耐性を評価した。

すなわち、硫化水素濃度3ppm、温度40℃、相対湿度80%（JIS H8620に準拠）の環境下で、得られた積層体を静置保存した。このとき、静置保存開始前（開始後0時間、製造直後）、開始後24時間、開始後192時間の各段階で、上記の環境外において積層体の導電層について、抵抗値及び色彩（L*、a*、b*）を測定した。抵抗値はテスター（三和電気計器社製「PC-7000」）を、色彩は色差測定器（エックスライト社製「X-rite 530」）を、それぞれ用いて測定した。そして、静置保存開始後24時間及び192時間の段階で、下記方法により抵抗値変化率及び色差（ΔE）を算出し、導電層の硫化防止効果から積層体の硫化耐性を評価した。結果を表6に示す。

20

【0170】

（抵抗値変化率の算出）

下記式（I）により、抵抗値変化率を算出した。

$$[\text{抵抗値変化率}(\%)] = \{ [R1] - [R2] \} / [R2] \times 100$$

（式中、R1は静置保存開始後24時間又は192時間での抵抗値であり、R2は静置保存開始前の抵抗値である。）

【0171】

30

（色差（ΔE）の算出）

色差測定器を用いて測定したL*、a*、b*の値により、下記式（II）にしたがって、静置保存前後での色差（ΔE）を算出した。

$$\Delta E = [(L1^* - L2^*)^2 + (a1^* - a2^*)^2 + (b1^* - b2^*)^2]^{1/2} \dots (II)$$

（式中、L1*は静置保存開始後24時間又は192時間でのL*の値であり、L2*は静置保存開始前のL*の値であり、a1*は静置保存開始後24時間又は192時間でのa*の値であり、a2*は静置保存開始前のa*の値であり、b1*は静置保存開始後24時間又は192時間でのb*の値であり、b2*は静置保存開始前のb*の値であり、ただしL1*、a1*及びb1*は同時期の値であり、L2*、a2*及びb2*は同時期の値である。）

40

【0172】

〔実施例2、比較例1〕

＜積層体の製造及び評価＞

コート用組成物として、表3に示す配合成分及び配合量のものを用い、オーバーコート層形成時の紫外線照射線量を800mJ/cm²（すなわち、推奨照射量）としたこと以外は、実施例1と同じ方法で積層体を製造した。そして、得られた積層体を、実施例1と同じ方法で評価した。結果を表5及び6に示す。

なお、これら実施例及び比較例で用いたベース樹脂は、以下の市販品である。

ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート樹脂：ダイセル化学社製「EB3700

50

」

ポリカーボネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂：日本合成化学社製「UV3310B」

【0173】

[比較例2]

＜積層体の製造及び評価＞

オーバーコート層を形成しなかったこと以外は、実施例1と同じ方法で積層体を製造及び評価した。結果を表6に示す。

【0174】

【表1】

10

	銀インク組成物の配合成分		
	カルボン酸銀	含窒素化合物 (モル比)	還元剤 (モル比)
実施例1～2, 比較例1～2	2-メチルアセト酢酸銀	2-エチルヘキシルアミン (1.0)	ギ酸 (0.80)

【0175】

【表2】

20

	密着層用組成物の配合成分（質量％）		
	ベース樹脂	溶媒	開始剤
実施例1～2, 比較例1～2	ポリカーボネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂 (48.8)	シクロヘキサノン (48.8)	イルガキュア127 (2.4)

【0176】

【表3】

30

	コート用組成物の配合成分（質量％）		
	ベース樹脂	溶媒	開始剤
実施例1	脂環状イソシアネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂 (64.5)	シクロヘキサノン (32.3)	イルガキュア127 (3.2)
実施例2	ビスフェノールAタイプ エポキシアクリレート樹脂 (64.5)	シクロヘキサノン (32.3)	イルガキュア127 (3.2)
比較例1	ポリカーボネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂 (48.8)	シクロヘキサノン (48.8)	イルガキュア127 (2.4)

40

【0177】

【表 4】

		ベース樹脂の物性			
		粘度 (mPa・s)	官能基 数	重量平均 分子量	推奨UV 照射量 (mJ/cm ²)
実施例 1	脂環状イソシアネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂 (64.5)	463000 (25℃)	6	1300	500
実施例 2	ビスフェノールAタイプ エポキシアクリレート樹脂 (64.5)	829000 (25℃)	2	793	800
比較例 1	ポリカーボネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂 (48.8)	4390000 (25℃)	2	3520	800

10

【0178】

【表 5】

	オーバーコート層の評価結果	
	表面抵抗値 ($\Omega/\square$)	鉛筆硬度
実施例 1	1×10^{14} 以上	H B
実施例 2	1×10^{14} 以上	F
比較例 1	1×10^{14} 以上	2 B
比較例 2	—	—

20

【0179】

【表 6】

	積層体の硫化耐性の評価結果			
	導電層の抵抗値変化率 (%)		導電層の色差 (ΔE)	
	24 時間後	192 時間後	24 時間後	192 時間後
実施例 1	2	9	0.1	1.1
実施例 2	0	6	0.1	0.7
比較例 1	7	35	18.5	52.4
比較例 2	76	266	26.1	42.7

30

40

【0180】

上記結果から明らかなように、オーバーコート層の表面抵抗値は、実施例 1～2 及び比較例 1 でいずれも 1×10^{14} ($\Omega/\square$) 以上で、オーバーコート層は十分な絶縁層を有していた。また、オーバーコート層の鉛筆硬度は、実施例 2、実施例 1、比較例 1 の順で大きかった。

【0181】

50

また、実施例 1 及び 2 の導電層は、静置保存後の抵抗値変化率が 12 % 以下、色差 (ΔE) が 2 以下という好ましい条件を満たし、性状の変化が抑制されており、積層体の硫化耐性が顕著に高かった。

これに対して、比較例 1 の導電層は、オーバーコート層が設けられているにも関わらず、静置保存後の抵抗値変化率及び色差 (ΔE) がいずれも大きく、性状が大きく変化しており、積層体の硫化耐性が低かった。比較例 2 の導電層は、オーバーコート層が設けられていないことにより、静置保存後の抵抗値変化率及び色差 (ΔE) が比較例 1 よりもさらに大きい傾向にあり、外観は黒色であり、特に抵抗値変化率が著しく大きくなっており、積層体の硫化耐性は著しく低かった。

【0182】

10

[実施例 3～5]

<積層体の製造及び評価>

コート用組成物の塗布量を調節して、オーバーコート層の厚さを 1 μm に代えて 5 μm (実施例 3)、12 μm (実施例 4)、24 μm (実施例 5) としたこと以外は、実施例 1 と同じ方法で積層体を製造及び評価した。結果を実施例 1 のものとあわせて表 7 に示す。

【0183】

[実施例 6～8]

<積層体の製造及び評価>

コート用組成物の塗布量を調節して、オーバーコート層の厚さを 1 μm に代えて 5 μm (実施例 6)、15 μm (実施例 7)、22 μm (実施例 8) としたこと以外は、実施例 2 と同じ方法で積層体を製造及び評価した。結果を実施例 2 のものとあわせて表 7 に示す。

20

【0184】

[比較例 3～5]

<積層体の製造及び評価>

コート用組成物の塗布量を調節して、オーバーコート層の厚さを 1 μm に代えて 6 μm (比較例 3)、12 μm (比較例 4)、15 μm (比較例 5) としたこと以外は、比較例 1 と同じ方法で積層体を製造及び評価した。結果を比較例 1 及び 2 のものとあわせて表 7 に示す。

30

【0185】

【表 7】

	コート用組成物の ベース樹脂	オーバー コート層 の厚さ (μm)	積層体の硫化耐性の評価結果 (192時間後)	
			導電層の抵抗値 変化率 (%)	導電層の色差 (ΔE)
実施例 1	脂環状イソシアネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂	1	9	1.1
実施例 3		5	5	0.3
実施例 4		12	8	0.1
実施例 5		24	5	0.3
実施例 2	ビスフェノール A タイプ エポキシアクリレート樹脂	1	6	0.7
実施例 6		5	-1	0.7
実施例 7		15	5	0.7
実施例 8		22	12	0.9
比較例 1	ポリカーボネート骨格含有 ウレタンアクリレート樹脂	1	35	52.4
比較例 3		6	36	46.7
比較例 4		12	33	52.0
比較例 5		15	37	46.2
比較例 2	—	0	266	42.7

【0186】

上記結果から明らかなように、脂環状イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂を用いてオーバーコート層を形成した実施例 1 及び 3～5 では、オーバーコート層の厚さが変化しても、静置保存開始後 192 時間で導電層の抵抗値変化率及び色差 (ΔE) にほとんど変化は見られず、いずれも小さい値であり、これを裏付けるように外観の変化も認められなかった。ビスフェノール A タイプエポキシアクリレート樹脂を用いてオーバーコート層を形成した実施例 2 及び 6～8 でも同様に、オーバーコート層の厚さが変化しても、静置保存開始後 192 時間で導電層の抵抗値変化率及び色差 (ΔE) にほとんど変化は見られず、いずれも小さい値であり、外観の変化が認められなかった。すなわち、これら実施例の積層体は、オーバーコート層の厚さによらず硫化耐性に優れ、導電層は性状の

変化が顕著に抑制された。

これに対して、ポリカーボネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂を用いてオーバーコート層を形成した比較例 1 及び 3～5 では、オーバーコート層の厚さがいずれであっても、静置保存開始後 192 時間で導電層の抵抗値変化率及び色差 (ΔE) は、いずれも大きい値であり、抵抗値変化率はオーバーコート層の厚さが変化しても、ほとんど変化は見られなかったが、色差 (ΔE) は、オーバーコート層の厚さが薄い方が大きく、外観がより黒くなる傾向にあった。

【0187】

[実施例 9]

<積層体の製造>

導電層として、幅 $220\mu\text{m}$ のラインを $80\mu\text{m}$ 間隔（スペース幅が $80\mu\text{m}$ ）で設けたラインアンドスペースパターンを密着層の表面上に形成し、密着層の導電層形成面全面（導電層の表面と、この導電層が形成されていない密着層の露出面）にオーバーコート層（厚さ $1\mu\text{m}$ ）を形成したこと以外は、実施例1と同じ方法で積層体を製造した。

【0188】

<積層体の評価>

（積層体のマイグレーション耐性の評価）

得られた積層体を、温度 85°C 、相対湿度 85% の環境下に置き、導電層に 100V の電圧を 500 時間印加した。そして、電圧印加前後において、光学顕微鏡を用いて導電層を観察し、電圧印加によるマイグレーションの有無を確認した。このとき取得した撮像データを図4に示す。図4中、（a）が電圧印加前、（b）が電圧印加 500 時間後の、それぞれの撮像データである。

10

【0189】

[実施例10]

<積層体の製造及び評価>

導電層として、幅約 $220\mu\text{m}$ のラインを約 $80\mu\text{m}$ 間隔で設けたラインアンドスペースパターンを密着層の表面上に形成し、密着層の導電層形成面全面（導電層の表面と、この導電層が形成されていない密着層の露出面）にオーバーコート層（厚さ $1\mu\text{m}$ ）を形成したこと以外は、実施例2と同じ方法で積層体を製造した。そして、得られた積層体について、実施例9と同じ方法でマイグレーション耐性を評価した。このとき取得した撮像データを図5に示す。図5中、（a）が電圧印加前、（b）が電圧印加 500 時間後の、それぞれの撮像データである。

20

【0190】

図4から明らかなように、実施例9の導電層にはマイグレーションが認められなかったが、実施例10の導電層にはマイグレーションが僅かに認められた（矢印で示す丸囲み部分）。すなわち、コート用組成物のベース樹脂として脂環状イソシアネート骨格含有ウレタンアクリレート樹脂を用いることにより、ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート樹脂を用いた場合よりも、導電層のマイグレーションの抑制効果が高くなり、導電層の安定性がより高くなることを確認できた。

【産業上の利用可能性】

30

【0191】

本発明は、基材上に導電層を備えたいずれの積層体にも利用可能であり、特に、データ受送信体、又は携帯電話機等の通信機器への利用に好適である。

【符号の説明】

【0192】

1, 2・・・積層体、11・・・基材、11a・・・基材の表面、12・・・導電層、12b・・・導電層の裏面、13・・・オーバーコート層、14・・・密着層、14a・・・密着層の表面

【図 1】

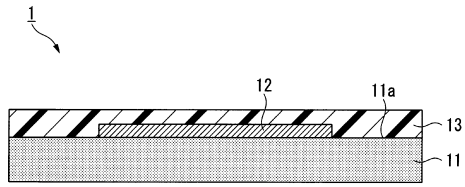


図 1

【図 2】

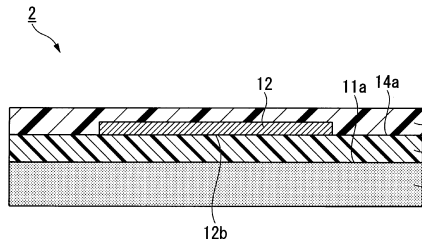


図 2

【図 3】

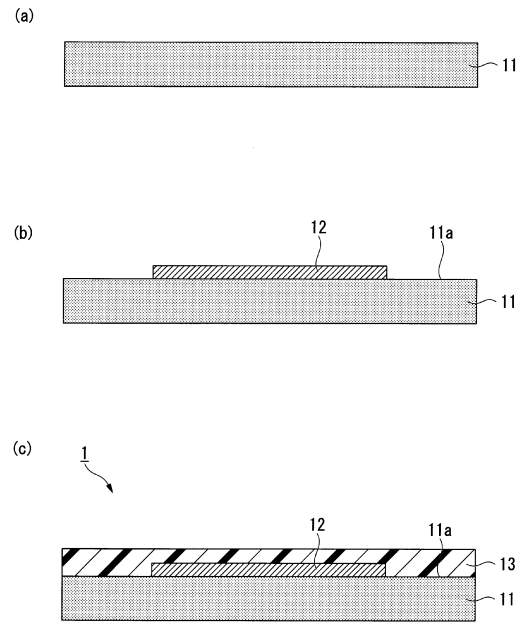


図 3

【図 4】

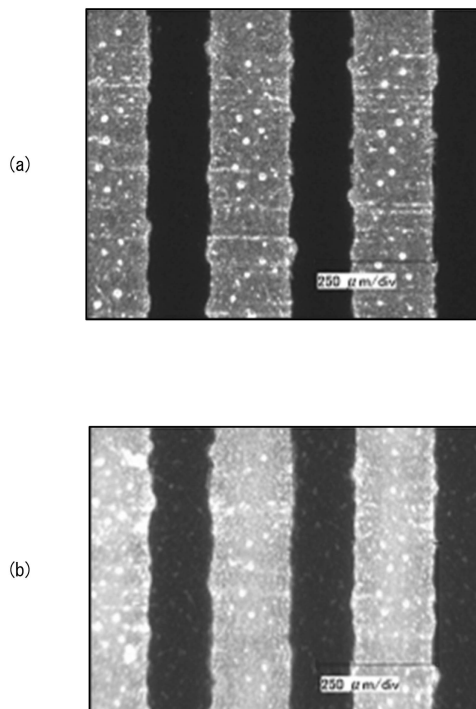


図 4

【図 5】

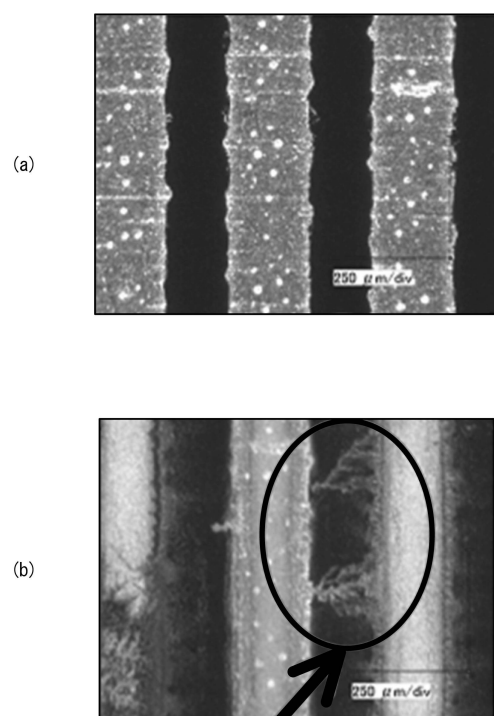


図 5

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-093679 (JP, A)
特開2003-231725 (JP, A)
実開平01-091344 (JP, U)
特開2007-325138 (JP, A)
国際公開第2007/004437 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B, H01Q