

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104796 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) H05K 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086423
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (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 2014-266006 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土屋 哲男(TSUCHIYA Tetsuo); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
鵜澤 裕子(UZAWA Yuuko); 〒3058565 茨城県つく

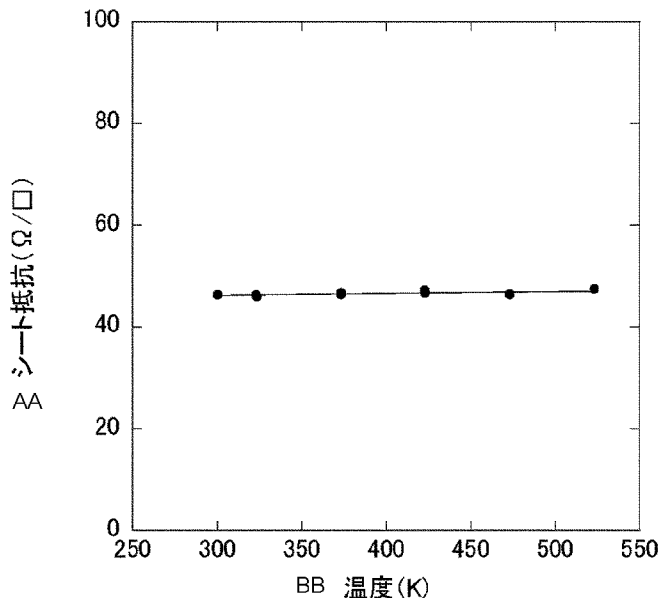
くば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 中島 智彦(NAKAJIMA Tomohiko); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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),

[続葉有]

(54) Title: FLEXIBLE ELECTROCONDUCTIVE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: フレキシブル導電性膜及びその製造方法



AA Sheet resistivity (Ω/□)
BB Temperature (K)

(57) Abstract: A first purpose of the present invention is to provide an electroconductive film which can be regarded as flexible because the film changes little in electrical resistance upon bending in, for example, a bending test. Provided is a process characterized by applying, to a base, a solution or dispersion containing at least one of organometallic compounds, metals, and metal oxides and treating the coating film by a heating step performed at a temperature at which the base does not deteriorate and/or by a step for irradiation with ultraviolet light, microwaves, or a plasma, thereby forming a flexible electroconductive film.

(57) 要約: ベンディング試験などの曲げによって電気抵抗が大きく変化しない点でフレキシブルといえる導電性膜を提供することを第1の課題とし、基材上に金属有機化合物、金属、金属酸化物の少なくともいずれか一つを含む溶液又は分散液を基材に塗布し、該塗布膜を、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも一方の工程によって処理してフレキシブル導電性膜に形成することを特徴とする。

WO 2016/104796 A1

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：フレキシブル導電性膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物を含むフレキシブル導電性膜及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子デバイス・エネルギーデバイス等の小型・軽量化や高効率化には、軽量、フレキシブルな電子部品・センサ・配線が必要、不可欠となってきた。フレキシブルな回路配線としては、導電性ペーストを、プリント配線板やフレキシブルプリント基板の上にパターン塗布して回路や電極を形成することが知られており、そのペーストとしては、A g（銀）、A u（金）、C u（銅）、A l（アルミニウム）、N i（ニッケル）、P t（白金）及びP d（パラジウム）などの金属（A）、エポキシ基、オキセタン基、3，4－エポキシシクロヘキシル基、及び環員数5～8の環状エーテル基からなる群より選択される基でカルボキシル基と反応可能な基を1種又は2種以上有する樹脂（B）と、前記の樹脂と反応可能な硬化剤（C）とを含有する導電性ペーストなどが知られている（特許文献1参照）。

しかしながら、これらの導電性ペーストを用いた回路や電極では、例えば、300℃～400℃程度の高温下において、樹脂の分解や耐熱性のない金属では酸化の問題がある。

[0003] 一方、金属酸化物材料は、高温まで酸化反応に対して安定である点や貴金属に比べて安価である特徴があり、抵抗器材料として広く用いられている。しかしながら、従来、抵抗体などの電子部品は、導電性材料とガラスフリット、ビヒクルと適宜の有機溶剤とを混合した無機材料ペーストをアルミナ等無機材料基材にスクリーン印刷し、その後、乾燥、焼成することで作製されてきた。このため、通常高温の焼成過程を含むためポリエチレンテレフタレート（PET）などのフレキシブル基板上への作製が困難であった（特許文献2

～4 参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-355933公報

特許文献2：特開2009-105263号公報

特許文献3：特開2001-196201号公報

特許文献4：特開平10-335110号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来、無機材料ペーストは、無機材料とガラス、及びバインダーを含む材料であり、例えば、抵抗体の作製には、ルテニウム酸化物を含むペーストをスクリーン印刷などにより基材に塗布し、800℃で焼成することで作製される。このため、耐熱性のない基板に酸化物抵抗体を作製することが困難であった。

また、耐熱性のない基板に酸化物導電膜が形成されたとしても、ベンディング試験などの曲げによって亀裂等が生じ、電気抵抗が増加してしまうという点で、その導電性膜は、フレキシブルなものではなかった。さらに、厚さが500nm以下で、室温でのシート抵抗が300Ω/□以下にならなかったり、室温から300℃までの温度での電気抵抗が室温での電気抵抗に比べ5%超変化するものであった。

[0006] 本発明は、上述のような従来技術を背景とするものであり、ベンディング試験などの曲げによって電気抵抗が大きく変化しない点でフレキシブルと言える導電性膜を提供することを課題とする。

また、本発明は、厚さが500nm以下で、室温でのシート抵抗が300Ω/□以下となる導電性膜を提供することを追加的な課題とする。

また、本発明は、室温での電気抵抗に対する300℃までの温度での電気抵抗変化〔(25～300℃の所定温度でのシート抵抗－25℃でのシート抵抗)/25℃

でのシート抵抗] が5%以下である導電性膜を提供することを追加的な課題とする。

さらに、本発明は、上記のようなフレキシブル導電性膜の製造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

[0007] 本発明者は、前記課題のもとで試験研究を重ね、次の（ア）～（ウ）のような知見を得た。

（ア）有機材料等の基材上に金属有機化合物、金属、金属酸化物の少なくともいずれか一つを含む溶液又は分散液を基材に塗布し、該塗布膜を、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも一方の工程によって処理することで、金属酸化物を含むフレキシブル導電性膜が作製できる。

（イ）前記フレキシブル導電性膜は、膜厚が500nm以下で、室温のシート抵抗が1K Ω /□以下や300 Ω /□以下等の各種のものとすることができる。

（ウ）前記フレキシブル導電性膜は、室温から300℃までの温度の電気抵抗変化を5%以下とすることができる。

[0008] 本発明は、上記のような知見に基づいて完成したものであり、この出願によれば、以下の発明が提供される。

<1>基材上に形成された金属酸化物を含むフレキシブル導電性膜。

<2>前記導電性膜が、ルテニウム酸化物、ペロブスカイト酸化物、スズ酸化物から選択される1種又は2種以上を主要成分として含むことを特徴とする<1>に記載のフレキシブル導電性膜。

<3>前記導電性膜が、金属膜と金属酸化物膜の積層構造であることを特徴とする<1>又は<2>に記載のフレキシブル導電性膜。

<4>前記導電性膜が、金属微粒子と金属酸化物微粒子のコンポジットであることを特徴とする<1>又は<2>に記載のフレキシブル導電性膜。

<5>膜厚が500nm以下で、室温のシート抵抗が300 Ω /□以下であることを特徴とする<1>～<4>のいずれか1項に記載のフレキシブル導電性膜。

<6>室温～300℃までの抵抗変化が5%以内であることを特徴とする<1>～<5>のいずれか1項に記載のフレキシブル導電性膜。

<7>基材上に金属有機化合物、金属、金属酸化物の少なくともいずれか一つを含む溶液又は分散液を基材に塗布し、該塗布膜を、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも一方の工程によって処理してフレキシブル導電性膜に形成することを特徴とする<1>～<6>のいずれか1項に記載のフレキシブル導電性膜の製造方法。

[0009] 本発明は、次のような態様を含むことができる。

<8>金属材料がパラジウムであり、金属酸化物がルテニウム酸化物であることを特徴とする<3>又は<4>に記載のフレキシブル導電性膜。

<9>基材が有機材料から形成されたものであることを特徴とする<1>～<6>、<8>のいずれか1項に記載のフレキシブル導電性膜。

<10> 前記金属有機化合物が、金属有機酸塩、金属アセチルアセトナート、金属塩化物、金属アルコキシドのいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする<7>に記載のフレキシブル導電性膜の製造方法。

<11>前記溶液の溶媒が、プロピオン酸、アセチルアセトナート、エチレングリコール、ピリジン、トルエン、キシレン、エタノール、メタノール、ブタノール、プロピレングリコール、エチレングリコールのいずれか一つを含むことを特徴とする<7>又は<10>に記載のフレキシブル導電性膜の製造方法。

<12> 前記紫外線の光源が、エキシマランプ、エキシマレーザ、YAGレーザ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、マイクロ波励起メタルハライドランプ、マイクロ波励水銀ランプ、フラッシュランプから選択されるものであることを特徴とする<7>に記載のフレキシブル導電性膜の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明のフレキシブル導電性膜は、可撓性の基材上に形成され、曲げを繰り返しても抵抗値があまり変化しないという点で「フレキシブル」と言える

ものである。

本発明のフレキシブル導電性膜は、膜厚が500nm以下で、室温のシート抵抗を $1\text{K}\Omega/\square$ 以下や $300\Omega/\square$ 以下とすることができるし、また、金属酸化物材料を主成分とするため、高温環境下においても腐食や酸化による抵抗変化を防ぐことができるので、室温から300℃までの温度の抵抗変化を5%以下とすることもできる。

また、本発明のフレキシブル導電性膜は、可撓性の有機材料基材を用いることにより、デバイス等の軽量、且つ省スペース化を可能とすることができる。

更に、本発明のフレキシブル導電性膜は、製造効率が良く、大量生産に適しており低コスト化が可能となる発明である。例えば、ポリイミド基板上に抵抗体膜を作製する場合においては、本発明によるフレキシブル抵抗体は、 $1\mu\text{m}$ 以下の膜でも $10\Omega\sim 1\text{M}\Omega$ の抵抗に制御でき、ベンディングによる疲労を行っても、安定性にも優れ、抵抗値変化の少ないものである。また、抵抗体に限らず半導体的性質を示す各種酸化物材料のフレキシブル導電性膜を簡便に製造する発明であるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施例のポリイミド基材上に形成されたフレキシブル導電性膜（抵抗体膜）のX線回折パターンを示す図面。

[図2]本発明の実施例のフレキシブル導電性膜（抵抗体膜）のシート抵抗と温度との関係を示す図面。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のフレキシブル導電性膜は、基材上に形成され、導電性の金属酸化物を含み、フレキシブル性（可撓性）を有するものである。

本発明において、「フレキシブル」とは、基材上の膜を、 180° 曲げ伸ばしを150回繰り返し行うベンディング試験後、膜のシート抵抗変化が10%以下であることを意味する。

前記導電性膜の厚みは、限定するものではないが、通常 $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 、好

ましくは50nm～1 μ m、より好ましくは100～500nm程度である。前記導電性膜のシート抵抗は、回路膜、電極膜、抵抗体膜、半導体膜、電磁波遮蔽膜、帯電防止膜等の用途に応じて、10 Ω /□～10¹⁰ Ω /□の範囲内の適宜の数値（例えば、100 Ω /□以下、200 Ω /□以下、300 Ω /□以下、500 Ω /□～10K Ω /□、50K Ω /□～1M Ω /□等）のものとすることができる。特に、膜厚が500nm以下で、室温のシート抵抗が1K Ω /□以下や300 Ω /□以下とすることができる。

[0013] 前記導電性膜に含まれる金属酸化物としては、電気抵抗値が10⁵ $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下（好ましくは10⁴ $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは10³ $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下）のものであれば良く、例えば、酸化ルテニウム、ペロブスカイト酸化物、酸化スズ、酸化バナジウム、これらの複合酸化物、ペロブスカイト型酸化物（例えば、ランタンマンガン酸化物、ランタン鉄酸化物、ランタン銅酸化物等）などを挙げることができる。また、酸化ルテニウム、酸化スズは、アンチモン、ニオブ、タンタル、ニッケル、アルミニウムの1種又は2種以上を2～25原子%（好ましくは5～15原子%）ドーピングしたものでも良い。

これらの金属酸化物は、1種類を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

[0014] 本発明の導電性膜は、導電性の金属酸化物を主要成分（50～100wt%）として含むものであるが、安定性のために50wt%未満の金属微粒子を含むコンポジットであっても良い。金属微粒子の材料としては、ニオブ、タンタル、銅、バナジウム、鉄、パラジウム、銀等が挙げられる。

また、本発明の導電性膜は、導電性金属酸化物膜よりも大きな抵抗値とするため、電気抵抗値が10⁶ $\Omega \cdot \text{cm}$ 超の絶縁性微粒子を50wt%未満含んでいても良い。絶縁性微粒子の材料としては、ガラス、アルミナ、酸化ジルコニウムが挙げられる。絶縁性材料であれば高耐熱樹脂を用いてもよい。

このような導電性膜を構成する無機膜は、無機材料粒子、金属有機化合物の少なくともいずれかを溶媒に溶解又は分散させ、ガラス、ビヒクルを目的に応じて混合した前駆体溶液又は分散液を基材に塗布し、該塗布膜に対し、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズ

マを照射する照射工程の少なくとも1つの工程で処理することで作製される。前記塗布工程と、加熱及び／又は照射工程との組み合わせを複数回繰り返し、無機酸化物の複数層からなる導電性膜を形成することもできる。

特に前駆体に含まれる無機材料粒子は、あらかじめ結晶化した微粒子やアモルファスの微粒子を、単独ないしは混合することで、抵抗温度係数（電気抵抗変化）を変えることができ、例えば、チップ抵抗で用いられる抵抗温度係数：100ppm/K以下の導電性膜を樹脂基板上に作製できる。また、溶液に含まれる金属有機化合物が、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも1つの工程により、アモルファス相や結晶相の生成割合を制御することで、抵抗温度係数（電気抵抗変化）を最適化することができる。

更に、スパッタやCVDなどのより基材に形成した無機膜上に基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも1つの工程で処理することによって作製が可能である。

本発明の導電性膜は、このような製造方法により、曲げ試験前後での抵抗変化が10%以下（好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下）のフレキシブルなものとすることができるし、また、室温での電気抵抗に対する200℃までの温度での電気抵抗変化〔（25～200℃の所定温度でのシート抵抗－25℃でのシート抵抗）／25℃でのシート抵抗〕を10%以下（好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下）とすることができる。

[0015] さらに、本発明の導電性膜は、金属膜と金属酸化物膜を積層させることで、より低抵抗な導電性膜とすることもできる。該金属膜は、金属酸化物膜の一方の面に形成しても良いし、両面に形成しても良い。該金属膜の膜厚（複数の金属膜を含む場合、合計の膜厚）は、フレキシブル導電性膜の0～50%、好ましくは0～30%である。金属膜の材料としては、コストの点からPd, Agが好ましいが、白金、金、錫、ニッケルなどを用いることもできる。

該金属膜は、金属有機化合物、金属ナノ粒子の少なくともいずれかを溶媒に溶解又は分散させ、ビヒクルを目的に応じて混合した前駆体溶液又は分散

液を基材又は無機酸化物膜に塗布し、該塗布膜に対し、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも1つの工程で処理することで作製できるが、気相合成、メッキなど、基材が劣化しない条件での製膜が可能であればいずれを用いても良い。

[0016] 前記金属酸化物膜や金属膜を作製する際に使用する有機金属化合物としては、限定するものではないが、金属有機酸塩、金属アセチルアセトナート、金属塩化物、金属アルコキシド等が挙げられる。

[0017] 前記金属酸化物膜や金属膜を作製する際に使用する溶媒としては、限定するものではないが、プロピオン酸、アセチルアセトナート、エチレングリコール、ピリジン、トルエン、キシレン、エタノール、メタノール、ブタノール、プロピレングリコール、エチレングリコール等が挙げられ、それらのうちの1種単独、又は、2種以上の混合物として使用することができる。

[0018] 前記金属酸化物膜や金属膜を作製する際に必要に応じ用いることができるベヒクルとしては、限定するものではないが、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、アクリル樹脂、アクリルラッカー樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンージエン共重合体、塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニル樹脂、ブチラール樹脂、乾性油、ボイル油等が挙げられる。

[0019] 前記照射工程における紫外線の光源としては、限定するものではないが、エキシマランプ、エキシマレーザ、YAGレーザ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、マイクロ波励起メタルハライドランプ、マイクロ波励起水銀ランプ、フラッシュランプ等を使用することができるが、コストの面から、ランプ照射を用いることが好ましい。

[0020] 表面にフレキシブル導電性膜が形成される基材は、有機材料であっても良いし、無機材料であっても良い。

有機材料としては、限定するものではないが、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリエステル〔PET、ポリエチレンナフタレート（PEN）等〕、ポリアクリロニトリル、アラミド樹脂、液晶ポリマー（LCP）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリカーボネイトなどを用いることができる。

これらの基材を用いた場合導電性膜は、紫外線照射により先駆体原料及び樹脂の光反応により生成したカーボンを含んだ膜を形成することも可能である。

無機材料としては、例えば、フレキシブル化が可能な薄膜ガラス、金属などを用いることができる。

基材の厚さは、可撓性を示す範囲内であれば良く、通常は $20\mu\text{m}$ ～ 2mm 程度、好ましくは $30\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度、より好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 程度である。

実施例

[0021] 以下、実施例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0022] <実施例 1>

ルテニウム粉末 0.1g(和光純薬)にルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル(ナガオシステム製、Planet M2-3F)により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、紫外線を照射したところ、 $30\Omega/\square$ の導電性膜が得られた。この導電性膜は、X線回折測定でルテニウム酸化物膜であることを確認した。この導電性膜を有するポリイミド基材 { $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ } を 180° 曲げ伸ばしを150回繰り返したが、復元後の導電性膜のシート抵抗の変化は2.7%未満であった。

[0023] <実施例 2>

実施例 1 で、基材をポリイミドからアルミナ基材とした以外は、同様の操作を行った。その結果、 $180\Omega/\square$ の導電性膜が得られた。この導電性膜については、曲げ伸ばし試験を行っていないが、実施例 1 と同様にフレキシブル

なものと考えられる。

[0024] <実施例 3>

実施例 1 で、基材をアルミナ基材とし、紫外線照射の代わりに500℃で焼成を行った結果、200Ω/□の導電性膜が得られた。この導電性膜については、曲げ伸ばし試験を行っていないが、実施例 1 と同様にフレキシブルなものと考えられる。

[0025] <実施例 4>

ルテニウム金属有機化合物溶液 1ml(大研化学製)をトルエン1mlと混合し、ポリイミドフィルムに2000rpmでスピンコーティング後、紫外線を20min照射することで、300Ω/□の導電性膜が得られた。また、図 1 に示すようにX線回折測定で、該導電性膜はルテニウム酸化物膜であることを確認した。

[0026] <実施例 5>

実施例 2 で得られたポリイミドフィルム上の導電性膜について、更に、前記溶液のコーティングと紫外線照射とを繰り返すことで、3層で、50Ω/□導電性膜が作製された。3層コートしたポリイミドフィルム上のルテニウム酸化物膜の電気特性の温度依存性を評価したところ、室温での抵抗値は50Ω/□、200℃までの抵抗変化率は0.2%、250℃までの抵抗変化率は2.4%を示した(図 2 参照)。

また、この3層コート膜を有するポリイミド基材 {2cm×2cm} を180° 曲げ伸ばしを150回繰り返したが、復元後の導電性膜のシート抵抗の変化は2.5%未満であった。

[0027] <実施例 6>

実施例 4 で、基材をアルミナ基材とし、紫外線照射の代わりに500℃で焼成を行った結果、600kΩ/□の導電性膜が得られた。この導電性膜については、曲げ伸ばし試験を行っていないが、実施例 4、5 と同様にフレキシブルなものと考えられる。

[0028] <実施例 7>

上記実施例 2 と同様にして、ルテニウム金属有機化合物溶液をポリイミド

フィルムにコーティングし、紫外線を照射してルテニウム酸化物膜を形成した。

その後、パラジウム金属有機酸塩〔和光純薬工業(株)製〕をルテニウム酸化物膜上にコーティングし、更に紫外線を照射することで $20\Omega/\square$ の導電性膜が作製された。ルテニウム酸化物/パラジウム膜を有するポリイミド基材 { $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ } を 180° 曲げ伸ばしを150回繰り返したが、復元後の導電性膜のシート抵抗の変化は3.3%未満であった。

[0029] <実施例 8>

上記実施例 1 と同様にして、前駆体溶液をポリイミドに塗布し、エキシマレーザ248nmを照射してルテニウム酸化物膜を形成した。

[0030] <実施例 9>

上記実施例 1 と同様にして、前駆体溶液をLCP(液晶ポリマー)に塗布し、紫外線を照射してルテニウム酸化物膜を形成した。

[0031] <実施例 10>

上記実施例 1 と同様にして、ルテニウム金属有機化合物溶液をLCP(液晶ポリマー)に塗布し、エキシマレーザ248nmを照射してルテニウム酸化物膜を形成した。

[0032] <実施例 11>

上記実施例 4 と同様にして、ルテニウム金属有機化合物溶液をSiN/ポリイミドに塗布、248nmのエキシマレーザを照射してルテニウム酸化物膜を形成した。

[0033] <実施例 12>

実施例1のルテニウム粉末 を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、紫外線を照射したところ、 $15\Omega/\square$ の導電性膜が得られた。

[0034] <実施例 13>

実施例1のルテニウム粉末を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム

金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、エキシマランプを照射したところ導電性膜が得られた。

[0035] <実施例 1 4>

実施例1のルテニウム粉末を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、高圧水銀ランプを照射したところ導電性膜が得られた。

[0036] <実施例 1 5>

実施例1のルテニウム粉末を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、248nmのエキシマレーザを照射したところ導電性膜が得られた。

[0037] <実施例 1 6>

実施例1のルテニウム粉末を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、193nmのエキシマレーザを照射したところ導電性膜が得られた。

[0038] <実施例 1 7>

実施例1のルテニウム粉末を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布しプラズマを5分照射したところ導電性膜が得られた。

[0039] <実施例 1 8>

実施例1のルテニウム粉末を0.1から0.3g(和光純薬)に代えて、ルテニウム金属有機化合物溶液 2.5ml(大研化学製)を入れ、遊星ミル (ナガオシステム製、Planet M2-3F) により700rpmで粉碎した。この溶液をポリイミド基材に塗布しエキシマレーザを照射したところ導電性膜が得られ、ラマンスペクト

ルからカーボンが同定された。

[0040] <実施例 19>

ルテニウム金属有機化合物溶液をポリイミド基材に塗布しエキシマレーザを照射したところ導電性膜が得られ、ラマンスペクトルからカーボンが同定された。

[0041] <実施例 20>

実施例1のルテニウム粉末をアンチモンドープ酸化スズに代えて、アンチモンドープ及びスズ金属有機化合物溶液を入れ、遊星ミル（ナガオシステム製、Planet M2-3F）により700rpmで粉砕した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、193nmのエキシマレーザを照射したところ50Ω/□の導電性膜が得られた。

[0042] <実施例 21>

実施例1のルテニウム粉末 をアンチモンドープ酸化スズに代えて、アンチモンドープ及びスズ金属有機化合物溶液を入れ、遊星ミル（ナガオシステム製、Planet M2-3F）により700rpmで粉砕した。この溶液をポリイミド基材に塗布し、高圧水銀ランプを照射したところ100Ω/□の導電性膜が得られた。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明のフレキシブル導電性膜は、様々な電気抵抗のものが得られるので、回路膜、電極膜だけでなく、抵抗体膜、半導体膜、電磁波遮蔽膜、帯電防止膜等の各種の導電性膜に応用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に形成された金属酸化物を含むフレキシブル導電性膜。
- [請求項2] 前記導電性膜が、ルテニウム酸化物、ペロブスカイト酸化物、スズ酸化物から選択される1種又は2種以上を主要成分として含むことを特徴とする請求項1に記載のフレキシブル導電性膜。
- [請求項3] 前記導電性膜が、金属膜と金属酸化物膜の積層構造であることを特徴とする請求項1又は2に記載のフレキシブル導電性膜。
- [請求項4] 前記導電性膜が、金属微粒子と金属酸化物微粒子のコンポジットであることを特徴とする請求項1又は2に記載のフレキシブル導電性膜。
- [請求項5] 前記導電性膜が、銀、パラジウム、銅、ニッケルから選択される金属と金属酸化物微粒子のコンポジットであることを特徴とする請求項1又は2に記載のフレキシブル導電性膜。
- [請求項6] 前記導電性膜がアモルファス相と結晶相からなる金属酸化物膜であることを特徴とする請求項1又は2に記載のフレキシブル導電膜。
- [請求項7] 前記導電性膜が紫外線、プラズマ照射の少なくとも一方の処理により作製された金属酸化物膜であることを特徴とする請求項1、2、6のいずれか1項に記載のフレキシブル導電膜。
- [請求項8] 前記導電性膜が基材上に金属有機化合物、金属、金属酸化物の少なくともいずれか一つを含む溶液又は分散液を基材に塗布し、該塗布膜を、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも一方の工程によって処理して製造された請求項1、2、6のいずれか1項に記載のフレキシブル導電性膜。
- [請求項9] 前記導電性膜がアモルファス若しくは結晶性を備えた金属酸化物粒子に金属有機化合物を混合させた分散液を基材に塗布し、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも一方の工程によって処理して製造され

た請求項 1、2、6 のいずれか 1 項に記載のフレキシブル導電成膜。

[請求項10] 前記の金属有機化合物が金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属アルコキシドの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のフレキシブル導電成膜。

[請求項11] アモルファスの金属酸化物粒子と、金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属アルコキシドのいずれかを含む溶液を基材に塗布し紫外線、又は、プラズマ照射して製造されたことを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれか 1 項にフレキシブル導電成膜。

[請求項12] 基材がポリイミド、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、アラミド樹脂、液晶ポリマー（LCP）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリカーボネイトの 1 種又は 2 種以上を主要成分とすることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のフレキシブル導電成膜。

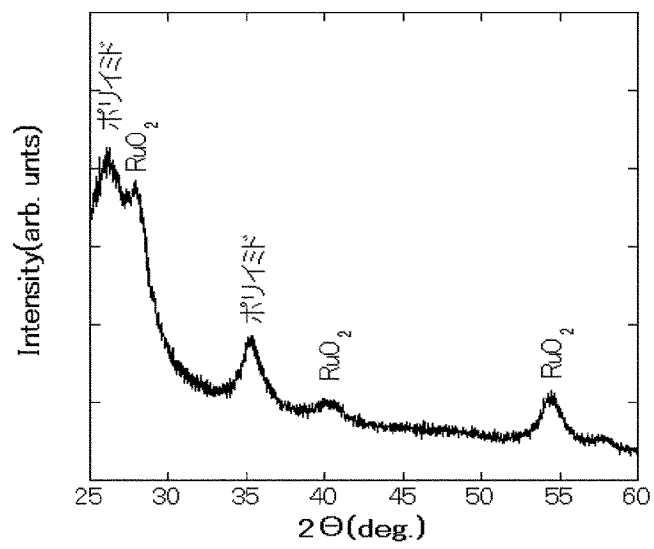
[請求項13] 導電性膜は、紫外線照射により先駆体原料及若しくは樹脂の光反応により生成したカーボンを備えたる請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のフレキシブル導電成膜。

[請求項14] 膜厚が500nm以下で、室温のシート抵抗が $300\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のフレキシブル導電性膜。

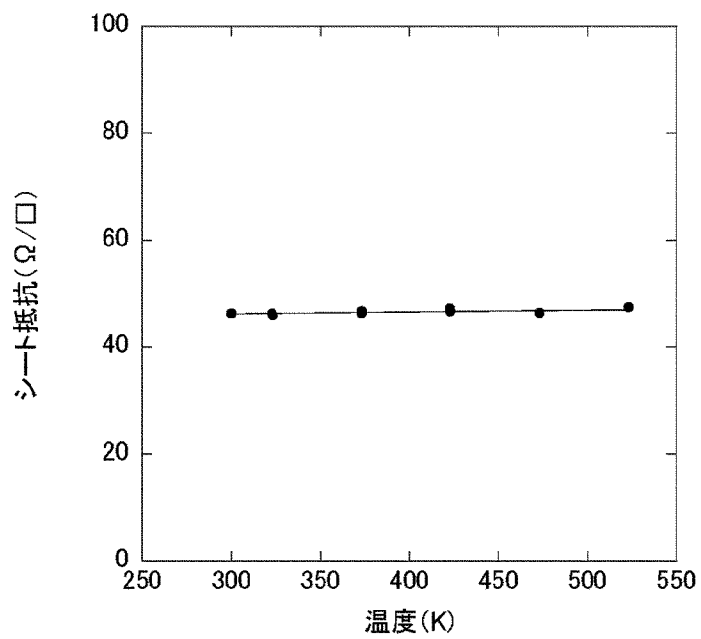
[請求項15] 室温～300℃までの抵抗変化が5%以内であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載のフレキシブル導電性膜。

[請求項16] 基材上に金属有機化合物、金属、金属酸化物の少なくともいずれか一つを含む溶液又は分散液を基材に塗布し、該塗布膜を、基材が劣化しない温度での加熱工程と、紫外線、マイクロ波、又は、プラズマを照射する照射工程の少なくとも一方の工程によって処理してフレキシブル導電性膜に形成することを特徴とする請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載のフレキシブル導電性膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/12(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)

H01B5/14, B32B7/02, B32B9/00, B32B15/04, H01B1/22, H01B13/00, H05K1/09, H05K3/12

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-290112 A (Fujifilm Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1 to 10; paragraphs [0030] to [0081]; fig. 1 & US 2009/0294964 A1 claims 1 to 10; paragraphs [0052] to [0109]	1-2, 4-16 3
X Y	JP 2010-219076 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0019] to [0048] (Family: none)	1-2, 4-16 3

☒ 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
25 January 2016 (25.01.16)

Date of mailing of the international search report
02 February 2016 (02.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-216425 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims 1, 8; paragraphs [0013] to [0053] (Family: none)	1-2, 4-16 3
Y	JP 10-241464 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 September 1998 (11.09.1998), claim 1; paragraphs [0002] to [0006] (Family: none)	3
Y	JP 2012-009148 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1 to 3; paragraphs [0005] to [0010] (Family: none)	3
A	JP 2012-214641 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), (Family: none)	1-16
A	JP 2003-308732 A (Fujikura Ltd.), 31 October 2003 (31.10.2003), (Family: none)	1-16
A	JP 2011-003446 A (Bridgestone Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i,
H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/12(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. H01B5/14, B32B7/02, B32B9/00, B32B15/04, H01B1/22, H01B13/00, H05K1/09, H05K3/12

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2009-290112 A（富士フイルム株式会社）2009.12.10, 請求項 1-10, 段落 0030-0081, 図 1 & US 2009/0294964 A1, 請求項 1-10, 段落 0052-0109	1-2, 4-16 3
X Y	JP 2010-219076 A（大日本印刷株式会社）2010.09.30, 請求項 1-4, 段落 0019-0048（ファミリーなし）	1-2, 4-16 3
X Y	JP 2012-216425 A（大日本印刷株式会社）2012.11.08, 請求項 1, 8, 段落 0013-0053（ファミリーなし）	1-2, 4-16 3

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

25.01.2016

国際調査報告の発送日

02.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

山下 裕久

4 X

3951

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-241464 A (旭硝子株式会社) 1998. 09. 11, 請求項 1, 段落 0002-0006 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2012-009148 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012. 01. 12, 請求項 1-3, 段落 0005-0010 (ファミリーなし)	3
A	JP 2012-214641 A (大日本印刷株式会社) 2012. 11. 08, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-308732 A (株式会社フジクラ) 2003. 10. 31, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2011-003446 A (株式会社ブリヂストン) 2011. 01. 06, (ファミリーなし)	1-16