

(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
2015 年 6 月 11 日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/083718 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081911
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 2 日(02.12.2014)
- (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 2013-249128 2013 年 12 月 2 日(02.12.2013) JP
特願 2014-220201 2014 年 10 月 29 日(29.10.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早田 佑一(HAYATA Yuuichi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 本郷 悠史(HONGO Yushi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 津山 博昭(TSUYAMA Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING CONDUCTIVE FILM, METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE FILM, AND CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 導電膜形成用組成物、導電膜の製造方法、および、導電膜

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a composition for forming a conductive film having excellent dispersion stability, said composition being capable of forming a conductive film having excellent adhesion and conductivity; a method for producing a conductive film using said composition for forming a conductive film; and a conductive film produced using said production method. This composition for forming a conductive film contains copper oxide particles (A) having an average particle size of 100 nm or less, trimethylolpropane (B), and a metal catalyst (C) including at least one metal selected from the group consisting of groups 8-11 in the periodic table.

(57) 要約: 本発明は、優れた密着性および導電性を示す導電膜を形成することができる、分散安定性に優れた導電膜形成用組成物、および、上記導電膜形成用組成物を用いた導電膜の製造方法、並びに、上記製造方法により製造された導電膜を提供することを目的とする。本発明の導電膜形成用組成物は、平均粒子径が100 nm以下である酸化銅粒子(A)と、トリメチロールプロパン(B)と、周期律表の8~11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む金属触媒(C)とを含有する。



WO 2015/083718 A1

明 細 書

発明の名称：

導電膜形成用組成物、導電膜の製造方法、および、導電膜

技術分野

[0001] 本発明は、導電膜形成用組成物、導電膜の製造方法、および、導電膜に関する。

背景技術

[0002] 基材上に金属粒子または金属酸化物粒子の分散体を印刷法により塗布し、その後焼結させることによって、基材上に配線などの導電膜を形成する技術が知られている。

上記方法は、従来の高熱・真空プロセス（スパッタ）やめっき処理による配線形成法に比べて、簡便・省エネルギー・省資源であることから次世代エレクトロニクス開発において大きな期待を集めている。

[0003] 例えば、特許文献1には、「銅、銀またはインジウムの高原子価化合物、直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類およびVⅢ族の金属触媒から成ることを特徴とする、銅、銀またはインジウムの金属膜製造用組成物。」が開示されている（請求項1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-121206号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このような中、本発明者らが、特許文献1の実施例を参考に、酸化銅粒子とグリセリンとVⅢ族の金属触媒とを含有する組成物について検討したところ、分散安定性が昨今求められているレベルを必ずしも満たすものではないことが明らかになった。また、上記組成物を使用して導電膜を形成したところ、密着性や導電性が昨今求められているレベルを必ずしも満たすもの

ではないことが明らかになった。

[0006] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、優れた密着性および導電性を示す導電膜を形成することができる、分散安定性に優れた導電膜形成用組成物、および、上記導電膜形成用組成物を用いた導電膜の製造方法、並びに、上記製造方法により製造された導電膜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] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、トリメチロールプロパンを配合することで、優れた密着性および導電性を示す導電膜を形成することができる、分散安定性に優れた導電膜形成用組成物となることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] (1) 平均粒子径が100nm以下である酸化銅粒子(A)と、トリメチロールプロパン(B)と、周期律表の8～11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む金属触媒(C)とを含有する、導電膜形成用組成物。

(2) さらに水(D)を含有する、上記(1)に記載の導電膜形成用組成物。

(3) 上記トリメチロールプロパン(B)の含有量に対する上記水(D)の含有量の割合(D/B)が、10～200質量%である、上記(2)に記載の導電膜形成用組成物。

(4) 上記割合(D/B)が、40～90質量%である、上記(3)に記載の導電膜形成用組成物。

(5) 上記酸化銅粒子(A)の含有量に対する上記トリメチロールプロパン(B)の含有量の割合(B/A)が、100～850質量%である、上記(1)～(4)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

(6) 上記割合(B/A)が、250～800質量%である、上記(5)に記載の導電膜形成用組成物。

(7) 上記酸化銅粒子(A)の含有量に対する上記金属触媒(C)の含有

量の割合 (C/A) が、0.1～8.0質量%である、上記(1)～(6)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

(8) 上記金属触媒 (C) が、パラジウムを含む金属触媒である、上記(1)～(7)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

(9) pHが、3.0以上8.0以下である、上記(1)～(8)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

(10) pHが、4.0以上7.0以下である、上記(1)～(9)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

(11) 樹脂基材上に上記(1)～(10)のいずれかに記載の導電膜形成用組成物を塗布して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、

上記塗膜に対して加熱処理を行い、導電膜を形成する加熱処理工程とを備える、導電膜の製造方法。

(12) 上記塗膜形成工程における上記導電膜形成用組成物の塗布量が、0.5～12.0mg/cm²である、上記(11)に記載の導電膜の製造方法。

(13) 上記樹脂基材が、ポリエチレンテレフタレート (PET) 基材またはポリエチレンナフタレート (PEN) 基材である、上記(11)または(12)に記載の導電膜の製造方法。

(14) 上記加熱処理の雰囲気が一不活性ガス雰囲気であり、かつ、上記加熱処理がホットプレートまたはイナートオーブンによって行われる、上記(11)～(13)のいずれかに記載の導電膜の製造方法。

(15) 上記加熱処理時の圧力が、 1.0×10^2 Pa以下である、上記(11)～(14)のいずれかに記載の導電膜の製造方法。

(16) 上記加熱処理の昇温速度が、5000～12000℃/分である、上記(11)～(15)のいずれかに記載の導電膜の製造方法。

(17) 上記(11)～(16)のいずれかに記載の導電膜の製造方法により製造された導電膜。

(18) 有機薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極である、

上記（１７）に記載の導電膜。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、優れた密着性および導電性を示す導電膜を形成することができる、分散安定性に優れた導電膜形成用組成物、および、上記導電膜形成用組成物を用いた導電膜の製造方法、並びに、上記製造方法により製造された導電膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の導電膜形成用組成物、および、上記導電膜形成用組成物を用いた導電膜の製造方法、並びに、上記製造方法により製造された導電膜について説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0011] [導電膜形成用組成物]

本発明の導電膜形成用組成物（以下、単に、本発明の組成物とも言う）は、平均粒子径が100nm以下である酸化銅粒子（A）と、トリメチロールプロパン（B）と、周期律表の8～11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む金属触媒（C）とを含有する。

本発明の組成物はこのような構成をとることにより、分散安定性に優れ、また、得られる導電膜は密着性および導電性に優れるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

[0012] 上述のとおり、本発明の組成物は酸化銅粒子（A）とトリメチロールプロパン（B）とを含有する。そのため、本発明の組成物から形成された塗膜に熱や光などのエネルギーを付与して焼成すると、酸化銅粒子がトリメチロールプロパン（B）によって速やかに銅に還元され、同時に、銅に還元された酸化銅粒子同士が融着して、導電膜が形成される。さらに、本発明の組成物は金属触媒（C）を含有するため、金属触媒（C）が上記還元を促進する。結果として、密着性および導電性に優れた導電膜が形成されるものと考えられる。このような作用は、トリメチロールプロパン（B）と金属触媒（C）

との親和性が極めて高いことに起因するものと考えられる。

また、酸化銅粒子（A）とトリメチロールプロパン（B）との親和性が高いために、本発明の組成物は分散安定性に優れるものと考えられる。

これらのことは、後述する比較例が示すように、トリメチロールプロパン（B）を含有しない場合には、分散安定性が不十分であり、また、得られる導電膜の密着性および導電性が不十分となることから推測される。

[0013] 以下では、まず、導電膜形成用組成物の各成分について詳述し、その後、導電膜形成用組成物の調製方法、導電膜の製造方法、および、導電膜について詳述する。

[0014] <酸化銅粒子（A）>

本発明の組成物に含有される酸化銅粒子（A）は、平均粒子径が100 nm以下である粒子状の酸化銅であれば特に制限されない。

粒子状とは小さい粒状を指し、その具体例としては、球状、楕円体状などが挙げられる。完全な球や楕円体である必要は無く、一部が歪んでいても良い。

[0015] 酸化銅粒子（A）は、酸化銅（I）粒子（Cu₂O粒子）または酸化銅（II）粒子（CuO粒子）であることが好ましく、安価に入手可能である点、空気中での安定性に優れる点、および、還元反応性に優れる点から、酸化銅（II）粒子であることがより好ましい。

[0016] 酸化銅粒子（A）の平均粒子径は100 nm以下であれば特に制限されないが、30～60 nmであることが好ましい。平均粒子径の下限は特に制限されないが、1 nm以上であることが好ましい。酸化銅粒子の平均粒子径が100 nmを超えると分散安定性が低下し、また、得られる導電膜の密着性および導電性が不十分となる。

なお、上記平均粒子径は、平均一次粒子径を指す。平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により、少なくとも50個以上の酸化銅粒子の粒子径（直径）を測定し、それらを算術平均して求める。なお、観察図中、酸化銅粒子の形状が真円状でない場合、長径を直径として測定する。

[0017] 本発明の組成物において、全組成物中の酸化銅粒子（A）の含有量は特に制限されないが、18質量%以下であることが好ましく、分散安定性がより優れる理由から、15質量%以下であることがより好ましい。なかでも、得られる導電膜の密着性がより優れる理由から0.1質量%以上であることがさらに好ましい。

[0018] <トリメチロールプロパン（B）>

本発明の組成物は、トリメチロールプロパン（トリメチロールプロパン（B）とも言う）を含有する。

[0019] 本発明の組成物において、全組成物中のトリメチロールプロパン（B）の含有量は特に制限されないが、10～70質量%であることが好ましく、なかでも、分散安定性がより優れる理由から、59.0質量%以下であることがより好ましく、そのなかでも、得られる導電膜の密着性がより優れる理由から、30.0質量%以上であることがさらに好ましく、そのなかでも、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、50.0～58.0質量%であることが特に好ましい。

[0020] 本発明の組成物において、酸化銅粒子（A）の含有量に対するトリメチロールプロパン（B）の含有量の割合（B/A）は特に制限されないが、分散安定性がより優れる理由から、900質量%以下であることが好ましく、なかでも、得られる導電膜の密着性がより優れる理由から、50質量%以上であることがより好ましく、そのなかでも、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、100～850質量%であることがさらに好ましく、250～800質量%であることが特に好ましい。

[0021] <金属触媒（C）>

本発明の組成物に含有される金属触媒（C）は、周期律表の8～11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属（金属元素）を含む金属触媒であれば特に制限されない。そのような金属触媒としては、例えば、周期律表の8～11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素からなる金属粒子（好ましくはパラジウム微粒子、白金微粒子、ニッケル微粒子）

、周期律表の8族～11族からなる群より選択される金属元素を含む金属化合物（好ましくは、塩、金属錯体）などが挙げられる。

[0022] 上記周期律表の8族～11族からなる群より選択される金属（金属元素）は、パラジウム、白金、ニッケルおよび銀からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素であることが好ましく、パラジウム、白金およびニッケルからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素であることがさらに好ましく、パラジウム、白金であることが特に好ましく、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、パラジウムであることが最も好ましい。すなわち、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、金属触媒（C）は、パラジウムを含む金属触媒であることが好ましい。

[0023] 金属触媒（C）の好適な態様としては、例えば、パラジウム塩、パラジウム錯体が挙げられる。

[0024] 上記パラジウム塩は特に制限されず、その具体例としては、パラジウムの塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられる。なかでも、カルボン酸塩であることが好ましい。

上記カルボン酸塩を形成するカルボン酸の炭素数は特に制限されないが、1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。カルボン酸塩を形成するカルボン酸はハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有してもよい。

[0025] 上記パラジウム錯体は特に制限されず、その配位子としては、例えば、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン、1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン、1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパンなどが挙げられる。なかでも、トリフェニルホスフィンであることが好ましい。

トリフェニルホスフィンを配位子とするパラジウム錯体は特に制限されないが、その具体例としては、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジ

ウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムなどが挙げられる。なかでも、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムが好ましい。

[0026] 本発明の組成物において、全組成物中の金属触媒（C）の含有量は特に制限されないが、0.00001～5質量%であることが好ましく、なかでも、分散安定性がより優れる理由から、2.0質量%であることがより好ましく、そのなかでも、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、0.01質量%以上であることがさらに好ましい。

[0027] 本発明の組成物において、酸化銅粒子（A）の含有量に対する金属触媒（C）の含有量の割合（C/A）は特に制限されないが、0.01～10質量%であることが好ましく、分散安定性がより優れる理由から、8.0質量%以下であることが好ましく、なかでも、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から0.1質量%以上であることがより好ましい。

[0028] <その他成分>

本発明の組成物には、上記各成分以外の成分が含まれていてもよい。

例えば、本発明の組成物には、界面活性剤が含まれていてもよい。界面活性剤は、酸化銅粒子（A）の分散性をさらに向上する役割を果たす。界面活性剤の種類は特に制限されず、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これら界面活性剤は、1種を単独、または2種以上を混合して用いることができる。

[0029] （水（D））

本発明の組成物は、分散安定性がより優れる理由から、水（水（D）とも言う）を含有するのが好ましい。

[0030] 本発明の組成物において、全組成物中の水（D）の含有量は特に制限されないが、10～50質量%であることが好ましい。

本発明の組成物において、トリメチロールプロパン（B）の含有量に対する水（D）の含有量の割合（D/B）は、分散安定性がより優れる理由から

、１０～２００質量％であることが好ましく、４０～９０質量％であることがより好ましい。

[0031] ＜導電膜形成用組成物の粘度＞

本発明の組成物の粘度は、インクジェット、スクリーン印刷等の印刷用途に適するような粘度に調整させることが好ましい。インクジェット吐出を行う場合、１～５０ｃＰであることが好ましく、１～４０ｃＰであることがより好ましい。スクリーン印刷を行う場合は、１０００～１０００００ｃＰであることが好ましく、１００００～８００００ｃＰであることがより好ましい。

[0032] ＜導電膜形成用組成物のｐＨ＞

本発明の組成物は、分散安定性がより優れ、また、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、ｐＨが３．０以上８．０以下であることが好ましく、４．０以上７．０以下であることがより好ましい。

なお、ｐＨを求める方法としては、例えば、導電膜形成用組成物のｐＨを直接測定する方法、導電膜形成用組成物と水を任意の割合で混合したもののｐＨを測定して、その測定値と希釈率から求める方法などが挙げられる。

ｐＨ測定は、ＨＭ－３０Ｒ（東亜ディーケーケー社製）等を用いて測定することができる。

[0033] ＜導電膜形成用組成物の調製方法＞

本発明の組成物の調製方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、上記各成分を混合した後、超音波法（例えば、超音波ホモジナイザーによる処理）、ミキサー法、３本ロール法、ボールミル法などの公知の手段により成分を分散させることによって調製することができる。

[0034] [導電膜の製造方法]

本発明の導電膜の製造方法は、樹脂基材上に上述した本発明の組成物を塗布して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、上記塗膜に対して加熱処理を行い、導電膜を形成する加熱処理工程とを備える。

以下に、それぞれの工程について詳述する。

[0035] <塗膜形成工程>

本工程は、樹脂基材上に上述した本発明の組成物を塗布して、塗膜を形成する工程である。本工程により加熱処理工程前の前駆体膜が得られる。

[0036] 本工程で使用される樹脂基材としては、公知のものをを用いることができる。

樹脂基材の材料としては、例えば、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN））、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、セルロース誘導体などが挙げられる。なかでも、ポリエステル樹脂であることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）またはポリエチレンナフタレート（PEN）であることがより好ましい。すなわち、樹脂基材はポリエステル樹脂基材であることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材またはポリエチレンナフタレート（PEN）基材であることがより好ましい。

樹脂基材の厚みは特に制限されないが、1～1000 μ mであることが好ましい。

[0037] 樹脂基材上に本発明の組成物を塗布して、塗膜を形成する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。

塗布の方法としては、例えば、ダブルロールコータ、スリットコータ、エアナイフコータ、ワイヤーバーコータ、スライドホッパー、スプレーコータ、ブレードコータ、ドクターコータ、スクイズコータ、リバーシロールコータ、トランスファーロールコータ、エクストロージョンコータ、カーテンコータ、ディップコーター、ダイコータ、グラビアロールによる塗工法、スクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレー塗布法、スピンコーティング法、インクジェット法などが挙げられる。なかでも、簡便であり、また、サイズの大きい導電膜を製造することが容易であることから、スクリーン

印刷法またはインクジェット法であることが好ましく、スクリーン印刷法であることがより好ましい。

塗布の形状は特に制限されず、樹脂基材全面を覆う面状であっても、パターン状（例えば、配線状、ドット状）であってもよい。

本工程における本発明の組成物の塗布量は特に制限されないが、 $0.1 \sim 30.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましく、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、 $0.5 \sim 12.0 \text{ mg/cm}^2$ であることがより好ましい。

[0038] なお、樹脂基材上に本発明の組成物を塗布した後、必要に応じて、乾燥処理を施してもよい。乾燥処理を施すことにより、後述する加熱処理工程において、気化膨張に起因する微小なクラックや空隙の発生を抑制することができる理由から好ましい。乾燥処理の方法としては従来公知の方法を使用することができる。乾燥処理の温度は特に制限されないが、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ であることが好ましい。乾燥処理の時間も特に制限されないが、 $1 \sim 30$ 分であることが好ましい。

[0039] <加熱処理工程>

本工程は、上記塗膜形成工程で形成された塗膜に対して加熱処理（加熱焼成処理）を行い、酸化銅粒子（A）を還元して、銅を含有する導電膜を形成する工程である。

[0040] 加熱処理の温度は特に制限されないが、 $80 \sim 500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

また、加熱時間は特に制限されないが、 $1 \sim 120$ 分であることが好ましく、 $5 \sim 60$ 分であることがより好ましい。

また、加熱処理の昇温速度は特に制限されないが、 $2000 \sim 12000^\circ\text{C/分}$ であることが好ましく、なかでも、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、 $5000 \sim 12000^\circ\text{C/分}$ であることが好ましい。

また、加熱処理時の圧力は特に制限されないが、得られる導電膜の導電性がより優れる理由から、 $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下であるのが好ましい。

また、加熱処理の雰囲気は特に制限されないが、大気雰囲気、不活性雰囲気

気または還元性雰囲気（例えば、水素、一酸化炭素、ギ酸、アルコール）であることが好ましく、不活性雰囲気（好ましくは、窒素雰囲気またはアルゴン雰囲気）であることがより好ましい。

なお、加熱処理の方法は特に制限されず、焼結装置（特にRTA（rapid thermal anneal）焼結装置）、オーブン、ホットプレートなどの公知の加熱処理装置によって行われる。なかでも、ホットプレートまたはイナートオーブンによって行われるのが好ましい。

[0041] [導電膜]

本発明の導電膜は、上述した本発明の導電膜の製造方法で製造された導電膜である。

[0042] 導電膜の膜厚は特に制限されず、使用される用途に応じて適宜最適な膜厚が調整される。なかでも、プリント配線基板用途の点からは、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、膜厚は、導電膜の任意の点における厚みを3箇所以上測定し、その値を算術平均して得られる値（平均値）である。

[0043] 導電膜は樹脂基材の全面、または、パターン状に設けられてもよい。パターン状の導電膜は、プリント配線基板などの導体配線（配線）として有用である。

パターン状の導電膜を得る方法としては、上述した本発明の組成物をパターン状に樹脂基材に付与して、上記加熱処理を行う方法や、樹脂基材全面に設けられた導電膜をパターン状にエッチングする方法などが挙げられる。

エッチングの方法は特に制限されず、公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを採用できる。

[0044] パターン状の導電膜を多層配線基板として構成する場合、パターン状の導電膜の表面に、さらに絶縁層（絶縁樹脂層、層間絶縁膜、ソルダーレジスト）を積層して、その表面にさらなる配線（金属パターン）を形成してもよい。

[0045] 絶縁膜の材料は特に制限されないが、例えば、エポキシ樹脂、アラミド樹

脂、結晶性ポリオレフィン樹脂、非晶性ポリオレフィン樹脂、フッ素含有樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、全フッ素化ポリイミド、全フッ素化アモルファス樹脂など）、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶樹脂など挙げられる。

これらの中でも、密着性、寸法安定性、耐熱性、電気絶縁性等の観点から、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂または液晶樹脂を含有するものであることが好ましく、より好ましくはエポキシ樹脂である。具体的には、味の素ファインテクノ（株）製、A B F G X - 1 3 などが挙げられる。

[0046] また、配線保護のために用いられる絶縁層の材料の一種であるソルダーレジストについては、例えば、特開平 1 0 - 2 0 4 1 5 0 号公報や、特開 2 0 0 3 - 2 2 2 9 9 3 号公報等に詳細に記載され、ここに記載の材料を所望により本発明にも適用することができる。ソルダーレジストは市販品を用いてもよく、具体的には、例えば、太陽インキ製造（株）製 P F R 8 0 0、P S R 4 0 0 0（商品名）、日立化成工業（株）製 S R 7 2 0 0 G、などが挙げられる。

[0047] 上記導電膜は種々の用途に使用することができるが、プリント配線板の配線、有機薄膜トランジスタの電極（例えば、ソース電極、ドレイン電極）として特に有用である。

実施例

[0048] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0049] <導電膜形成用組成物の調製>

下記第 1 表に示される成分を同表に示される配合量（質量部）で混合し、さらに、下記第 1 表に示される「全組成物中の酸化銅粒子（A）の含有量」になるように添加剤（アセトン）を配合し、自転公転ミキサー（T H I N K Y 社製、あわとり練太郎 A R - 1 0 0）で 5 分間処理することで導電膜形成用組成物を調製した。

[0050] <分散安定性>

導電膜形成用組成物について、調製直後の平均粒子径を、動的光散乱法を用いて測定した。同様に、調製から1日経過後の平均粒子径を測定した。そして、以下の式から、平均粒子径の増加率を求めた。

平均粒子径の増加率＝（（調製から1日経過後の平均粒子径）－（調製直後の平均粒子径））／（調製直後の平均粒子径）

求められた平均粒子径の増加率から、以下の基準に基づき、分散安定性を評価した。結果を第1表に示す。AまたはBであることが好ましく、Aであることがより好ましい。

- ・「A」：平均粒子径の増加率が5%未満
- ・「B」：平均粒子径の増加率が5%以上15%未満
- ・「C」：平均粒子径の増加率が15%以上30%未満
- ・「D」：平均粒子径の増加率が30%以上

[0051] <導電膜の製造>

得られた各導電膜形成用組成物を下記第1表に示される基材に下記第1表に示される塗布量で塗布した。その後、200℃、60分間加熱処理を行った。その際、「加熱処理時の昇温速度」、「加熱処理の雰囲気」、「加熱処理装置」および「加熱処理時の圧力」は下記第1表に示されるとおりとした。このようにして各導電膜を得た。

[0052] <密着性の評価>

得られた各導電膜にニチバン社製セロハンテープ（幅24mm）を密着させてからセロハンテープを剥がした。そして、剥がした後のテープおよび導電膜の外観を目視で観察し、以下の基準に基づき、密着性を評価した。結果を第1表に示す。AまたはBであることが好ましく、Aであることがより好ましい。

- ・「A」：テープに導電膜の付着が見られず、導電膜と基材との界面での剥離も見られない。
- ・「B」：テープに導電膜の付着がやや見られるが、導電膜と基材との界面

での剥離は見られない。

・「C」：テープに導電膜の付着がはっきり見られ、導電膜と基材との界面で剥離面積が5%未満の範囲で見られる。

・「D」：テープに導電膜の付着がはっきり見られ、導電膜と基材との界面で剥離面積が5%以上の範囲で見られる。

[0053] <導電性の評価>

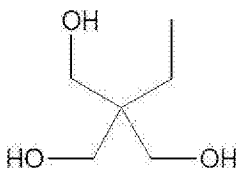
得られた各導電膜について四探針法抵抗計により体積抵抗率を測定した。測定された体積抵抗率から、以下の基準に基づき、導電性を評価した。結果を第1表に示す。AA、AまたはBであることが好ましく、AAまたはAであることがより好ましく、Aであることがさらに好ましい。

- ・「AA」：体積抵抗率が $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 未満
- ・「A」：体積抵抗率が $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 未満
- ・「B」：体積抵抗率が $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 未満
- ・「C」：体積抵抗率が $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $1000\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 未満
- ・「D」：体積抵抗率が $1000\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上

[0054] なお、下記第1表中の各成分の詳細は以下のとおりである。

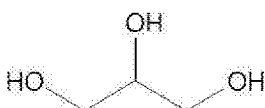
- ・CuO：酸化銅粒子（シーアイ化成社製、NanoTek CuO、酸化銅（II）粒子（CuO粒子）、平均粒子径：40nm）
- ・トリメチロールプロパン（以下構造）

[化1]



- ・グリセリン（以下構造）

[化2]



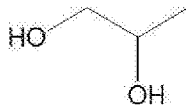
- ・エチレングリコール（以下構造）

[化3]



・プロピレングリコール（以下構造）

[化4]



・酢酸パラジウム： $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$

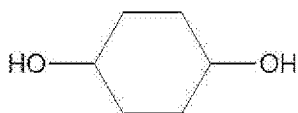
・トリフルオロ酢酸パラジウム： $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Pd}$

・塩化白金： PtCl_2

・水

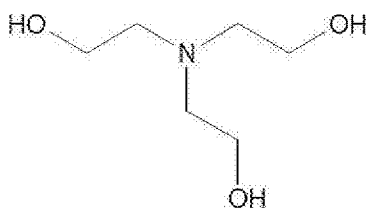
・1,4-シクロヘキサジオール（以下構造）

[化5]



・トリエタノールアミン（以下構造）

[化6]



[0055] また、下記第1表中、 B/A は、酸化銅粒子（A）の含有量に対するトリメチロールプロパン（B）の含有量の割合（質量％）を表す。また、 C/A は、酸化銅粒子（A）の含有量に対する金属触媒（C）の含有量の割合（質量％）を表す。また、 D/B は、トリメチロールプロパン（B）の含有量に対する水（D）の含有量の割合（質量％）を表す。

[0056] また、下記第1表中、pHは、導電膜形成用組成物のpHを表す。

[0057] また、下記第1表中、基材については以下のとおりである。

・PET：ポリエチレンテレフタレート（PET）基材

- ・PEN：ポリエチレンナフタレート（PEN）基材

[0058] また、下記第1表中、加熱処理の雰囲気については以下のとおりである。

- ・Ar：アルゴン雰囲気
- ・N₂：窒素雰囲気

[0059] また、下記第1表中、加熱処理装置については以下のとおりである。

- ・HP：ホットプレート
- ・OVN：イナートオープン

[0060] また、下記第1表中、加熱処理時の圧力については以下のとおりである。

- ・大：大気圧下（ $1.0 \times 10^5 \text{MPa}$ ）
- ・減：減圧下（ $8.0 \times 10^1 \text{Pa}$ ）

[0061]

[表1]

第1表(その1)		実施例									
		1	2	A	3	4	5	6	7	8	9
(A)	GuO	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	トリメチロールプロパン	300	30	100	150	700	850	1200	300	300	300
比較	グリセリン										
比較	エチレングリコール										
比較	プロピレングリコール										
(C)	酢酸パラジウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリフルオロ酢酸パラジウム										
	塩化白金										
(D)	水	180	18	60	90	420	510	720	180	180	180
比較	1,4-シクロヘキサジオール										
全組成物中の酸化銅粒子(A)の含有量(質量%)		12	12	12	12	8	5	5	0.01	0.5	15
B/A		300%	30%	100%	150%	700%	850%	1200%	300%	300%	300%
C/A		3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
D/B		60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%
pH		5.1	5.0	5.1	5.3	5.4	5.1	5.2	5.3	5.4	5.1
導電膜 製造条件	基材	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
	塗布量(mg/cm ²)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	加熱処理時の昇温速度(°C/分)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	加熱処理の雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
	加熱処理装置	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP
	加熱処理時の圧力	大	大	大	大	大	大	大	大	大	大
分散安定性		A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
密着性		A	B	A	A	A	A	B	B	A	A
導電性		A	B	B	B	A	B	A	A	A	A

[0062]

[表2]

第1表(その2)		実施例									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	B
(A)	CuO	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	トリメチロールプロパン	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
比較	グリセリン										
比較	エチレングリコール										
比較	プロピレングリコール										
(C)	酢酸パラジウム	3	0.005	0.03	0.2	8	15			3	3
	トリフルオロ酢酸パラジウム							3			
	塩化白金								3		
(D)	水	180	180	180	180	180	180	180	180	60	60
比較	トリエタノールアミン										2
全組成物中の酸化銅粒子(A)の含有量 (質量%)		17	12	12	12	12	12	12	12	12	12
B/A		300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%
C/A		3.0%	0.005%	0.03%	0.2%	8.0%	15.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
D/B		60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	20%	20%
pH		5.2	7.5	7.1	6.9	4.6	4.1	5.2	7.5	5.1	8.6
導電膜 製造条件	基材	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
	塗布量(mg/cm ²)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	加熱処理時の昇温速度(°C/分)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	加熱処理の雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
	加熱処理装置	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP
	加熱処理時の圧力	大	大	大	大	大	大	大	大	大	大
分散安定性		B	A	A	A	A	B	A	A	B	B
密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
導電性		A	B	B	A	A	A	A	B	A	B

[0063]

[表3]

第1表(その3)		実施例										
		19	G	20	21	22	D	23	24	25	26	27
(A)	CuO	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	トリメチロールプロパン	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
比較	グリセリン											
比較	エチレングリコール											
比較	プロピレングリコール											
(C)	酢酸バリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリフルオロ酢酸バリウム											
	酸化白金											
(D)	水	300	600	180	180		30	135	240	180	180	180
比較	1,4-シクロヘキサジオール					180						
全組成物中の酸化銅粒子(A)の含有量(質量%)		12	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12
B/A		300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%	300%
C/A		3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
D/B		100%	200%	60%	60%	0%	10%	45%	80%	60%	60%	60%
pH		5.1	5.3	5.2	5.6	5.2	5.1	5.3	5.4	5.1	5.2	5.3
導電膜製造条件	基材	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PET	PEN	PEN
	塗布量(mg/cm ²)	0.7	0.7	0.1	30.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	15.0	0.4
	加熱処理時の昇温速度(°C/分)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	加熱処理の雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
	加熱処理装置	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP
	加熱処理時の圧力	大	大	大	大	大	大	大	大	大	大	大
分散安定性		B	B	A	A	B	B	A	A	A	A	A
密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
導電性		A	B	B	B	B	A	A	A	A	B	B

[0064]

[表4]

第1表(その4)		実施例				比較例		
		28	29	30	31	1	2	3
(A)	CuO	100	100	100	100	100	100	100
(B)	トリメチロールプロパン	300	300	300	300			
比較	グリセリン					300		
比較	エチレングリコール						300	
比較	プロピレングリコール							300
(C)	酢酸パラジウム	3	3	3	3			
	トリフルオロ酢酸パラジウム							
	塩化白金					3	3	3
(D)	水	180	180	180	180	—	—	—
比較	1,4-シクロヘキサジオール							
全組成物中の酸化銅粒子(A)の含有量 (質量%)		12	12	12	12	12	12	12
B/A		300%	300%	300%	300%	0%	0%	0%
G/A		3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
D/B		60%	60%	60%	60%	—	—	—
pH		5.1	5.2	5.1	5.1	7.1	7.1	7.1
導電膜 製造条件	基材	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
	塗布量(mg/cm ²)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	加熱処理時の昇温速度(°C/分)	3000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	加熱処理の雰囲気	N ₂	Ar	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
	加熱処理装置	HP	HP	OVN	HP	HP	HP	HP
	加熱処理時の圧力	大	大	大	減	大	大	大
分散安定性		A	A	A	A	C	C	D
密着性		A	A	A	A	C	D	D
導電性		B	A	A	AA	C	C	D

[0065] 第1表から分かるように、平均粒子径が100nm以下である酸化銅粒子(A)と、トリメチロールプロパン(B)と、周期律表の8～11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む金属触媒(C)とを含有する、実施例1～31およびA～Dは、分散安定性に優れ、また、得られた導電膜は優れた密着性および導電性を示した。

実施例1～6の対比から、上記B/Aが900質量%以下である実施例1～5およびAの方がより優れた分散安定性を示した。なかでも、上記B/Aが50質量%以上である実施例1、3～5およびAの方がより優れた密着性を示した。そのなかでも、上記B/Aが250～800質量%である実施例1および4はより優れた導電性を示した。

実施例1および7～10の対比から、全組成物中の酸化銅粒子(A)の含有量が15質量%以下である実施例1および7～9の方がより優れた分散安定性を示した。なかでも、全組成物中の酸化銅粒子(A)の含有量が0.1質量%以上である実施例1および8～9はより優れた密着性を示した。

実施例1および11～15の対比から、上記C/Aが8.0質量%以下である実施例1および11～14の方がより優れた分散安定性を示した。なかでも、上記C/Aが0.1質量%以上である1および13～14はより優れた導電性を示した。

実施例1と17との対比から、金属触媒(C)がパラジウムを含む金属触媒である実施例1の方がより優れた導電性を示した。

実施例1、18～19、22～24およびB～Dの対比から、上記D/Bが40～90質量%である実施例1および23～24はより優れた分散安定性を示した。

実施例1、20～21および26～27の対比から、塗膜形成工程における導電膜形成用組成物の塗布量が0.5～12.0mg/cm²である実施例1の方がより優れた導電性を示した。

実施例1と28との対比から、加熱処理の昇温速度が5000～12000℃/分である実施例1の方がより優れた導電性を示した。

実施例 1 と 3 1 との対比から、加熱処理時の圧力が $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下である実施例 3 1 の方がより優れた導電性を示した。

実施例 1 8 と B との対比から、pH が 8.0 以下である実施例 1 8 の方がより優れた密着性および導電性を示した。

[0066] 一方、トリメチロールプロパン（B）を含有しない比較例 1～3 は、いずれも分散安定性が不十分であり、また、得られた導電膜は密着性および導電性が不十分であった。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が100nm以下である酸化銅粒子（A）と、トリメチロールプロパン（B）と、周期律表の8～11族からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む金属触媒（C）とを含有する、導電膜形成用組成物。
- [請求項2] さらに水（D）を含有する、請求項1に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項3] 前記トリメチロールプロパン（B）の含有量に対する前記水（D）の含有量の割合（D／B）が、10～200質量％である、請求項2に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項4] 前記割合（D／B）が、40～90質量％である、請求項3に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項5] 前記酸化銅粒子（A）の含有量に対する前記トリメチロールプロパン（B）の含有量の割合（B／A）が、100～850質量％である、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記割合（B／A）が、250～800質量％である、請求項5に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項7] 前記酸化銅粒子（A）の含有量に対する前記金属触媒（C）の含有量の割合（C／A）が、0.1～8.0質量％である、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項8] 前記金属触媒（C）が、パラジウムを含む金属触媒である、請求項1～7のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項9] pHが、3.0以上8.0以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項10] pHが、4.0以上7.0以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。
- [請求項11] 樹脂基材上に請求項1～10のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物を塗布して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、

前記塗膜に対して加熱処理を行い、導電膜を形成する加熱処理工程とを備える、導電膜の製造方法。

[請求項12] 前記塗膜形成工程における前記導電膜形成用組成物の塗布量が、 $0.5 \sim 12.0 \text{ mg/cm}^2$ である、請求項11に記載の導電膜の製造方法。

[請求項13] 前記樹脂基材が、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材またはポリエチレンナフタレート（PEN）基材である、請求項11または12に記載の導電膜の製造方法。

[請求項14] 前記加熱処理の雰囲気が不活性ガス雰囲気であり、かつ、前記加熱処理がホットプレートまたはイナータオープンによって行われる、請求項11～13のいずれか1項に記載の導電膜の製造方法。

[請求項15] 前記加熱処理時の圧力が、 $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下である、請求項11～14のいずれか1項に記載の導電膜の製造方法。

[請求項16] 前記加熱処理の昇温速度が、 $5000 \sim 12000^\circ\text{C}/\text{分}$ である、請求項11～15のいずれか1項に記載の導電膜の製造方法。

[請求項17] 請求項11～16のいずれか1項に記載の導電膜の製造方法により製造された導電膜。

[請求項18] 有機薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極である、請求項17に記載の導電膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H05K1/09(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)

C09D201/00, C09D5/24, C09D7/12, H01B1/22, H01B5/14, H01B13/00, H01L21/288, H01L29/786, H05K1/09

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2012-207250 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraphs [0007], [0019], [0035] to [0036]; examples (Family: none)	1, 5-12, 16-17 2-4, 13-15, 18
Y	JP 2013-69475 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; paragraphs [0016], [0020]; examples (Family: none)	2-4

☒ 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
10 March 2015 (10.03.15)

Date of mailing of the international search report
24 March 2015 (24.03.15)

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/JP2014/081911

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-219042 A (Xerox Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraphs [0050] to [0051], [0055] to [0057]; examples & US 2010/0233361 A1 & EP 2230036 A1 & CN 101834007 A & KR 10-2010-0103397 A & TW 201039360 A & CA 2695854 A1	13-15, 18
A	JP 2008-138286 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; examples & JP 4956386 B2 & JP 4248002 B2 & JP 4279329 B2 & JP 5144154 B2 & US 8277693 B2 & US 8337726 B2 & WO 2008/013198 A1 & WO 2008/013199 A1 & KR 101375403 B1 & KR 101375488 B1 & TW 378822 B & TW 389750 B	1-18
A	JP 2008-300046 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; paragraph [0075]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2010-121206 A (Tosoh Corp. et al.), 03 June 2010 (03.06.2010), claims; examples & US 2011/0183068 A1 & EP 2339594 A1 & WO 2010/047350 A1 & KR 10-2011-0073531 A & CN 102197444 A & TW 201022153 A	1-18
E,X E,A	WO 2015/015918 A1 (Fujifilm Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), claims; paragraphs [0028], [0034], [0040], [0051], [0055] to [0056]; example 3 (Family: none)	1-14, 17-18 15-16
E,X E,A	JP 2015-32493 A (Fujifilm Corp.), 16 February 2015 (16.02.2015), claims; paragraphs [0088] to [0090]; examples (Family: none)	1-7, 9-14, 17-18 8, 15-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i,
H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H05K1/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D201/00, C09D5/24, C09D7/12, H01B1/22, H01B5/14, H01B13/00, H01L21/288, H01L29/786, H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2012-207250 A（古河電気工業株式会社）2012. 10. 25, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0019】, 【0035】 - 【0036】, 実施例（ファミリーなし）	1, 5-12, 16-17 2-4, 13-15, 18
Y	JP 2013-69475 A（古河電気工業株式会社）2013. 04. 18, 特許請求の範囲, 【0016】, 【0020】, 実施例（ファミリーなし）	2-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

服部 英美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 7 6 9

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 2010-219042 A (ゼロックス コーポレーション) 2010.09.30, 特許請求の範囲, 【0050】 - 【0051】, 【0055】 - 【0057】, 実施例 & US 2010/0233361 A1 & EP 2230036 A1 & CN 101834007 A & KR 10-2010-0103397 A & TW 201039360 A & CA 2695854 A1	13-15, 18
A	JP 2008-138286 A (古河電気工業株式会社) 2008.06.19, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 4956386 B2 & JP 4248002 B2 & JP 4279329 B2 & JP 5144154 B2 & US 8277693 B2 & US 8337726 B2 & WO 2008/013198 A1 & WO 2008/013199 A1 & KR 101375403 B1 & KR 101375488 B1 & TW 378822 B & TW 389750 B	1-18
A	JP 2008-300046 A (三ツ星ベルト株式会社) 2008.12.11, 特許請求の範囲, 【0075】, 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-121206 A (東ソー株式会社, 他 1 名) 2010.06.03, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2011/0183068 A1 & EP 2339594 A1 & WO 2010/047350 A1 & KR 10-2011-0073531 A & CN 102197444 A & TW 201022153 A	1-18
E, X E, A	WO 2015/015918 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.02.05, 特許請求の範囲, 【0028】, 【0034】, 【0040】, 【0051】, 【0055】 - 【0056】, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-14, 17-18 15-16
E, X E, A	JP 2015-32493 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.16, 特許請求の範囲, 【0088】 - 【0090】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 9-14, 17-18 8, 15-16