

(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9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152722 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) H05K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058509
- (22) 国際出願日: 2016年3月17日(17.03.2016)
- (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 2015-060419 2015年3月24日(24.03.2015) JP
特願 2015-193261 2015年9月30日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内田 博(UCHIDA Hiroshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 栗谷 真澄(KURITANI Masumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 米田周平(YONEDA Shuhei); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 在原 元司(ARIHARA Motoji); 〒1600022 東京都新宿区新宿6丁目7-1 エルプリメント新宿308 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, 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 PATTERN AND METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE PATTERN

(54) 発明の名称: 導電パターン形成用組成物及び導電パターン形成方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: a composition for forming a conductive pattern by means of light irradiation or microwave irradiation, which is capable of improving the electrical conductivity of a conductive pattern; and a method for forming a conductive pattern. [Solution] A composition for forming a conductive pattern by means of light irradiation or microwave irradiation, which contains (A) at least one metal compound selected from among metal salts of organic carboxylic acids having 2-18 carbon atoms and organic metal complexes that do not contain an organic carboxylic acid as a ligand, (B) a metal material, (C) a resin and (D) a solvent, and wherein: the mass ratio of the total mass, in terms of metal atoms, of (A) at least one metal compound selected from among metal salts of organic carboxylic acids having 2-18 carbon atoms and organic metal complexes that do not contain an organic carboxylic acid as a ligand to the total metal mass of (B) a metal material, namely ((A) at least one metal compound selected from among metal salts of organic carboxylic acids having 2-18 carbon atoms and organic metal complexes that do not contain an organic carboxylic acid as a ligand):(B) a metal material) is from 80:20 to 2:98.

(57) 要約: 【課題】導電パターンの導電率を向上させることができる、光照射又はマイクロ波照射による導電パターン形成用組成物及び導電パターン形成方法を提供する。【解決手段】(A)炭素原子数が2~18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物と、(B)金属材料と、(C)樹脂と、(D)溶媒と、を含み、(A)炭素原子数が2~18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物の総量の金属原子換算の質量と(B)金属材料の総金属質量との質量割合が、(A)炭素原子数が2~18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物:(B)金属材料=80:20~2:98である、光照射又はマイクロ波照射による導電パターン形成用組成物。

WO 2016/152722 A1

明 細 書

発明の名称：

導電パターン形成用組成物及び導電パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電パターン形成用組成物及び導電パターン形成方法の改良に関する。

背景技術

[0002] 微細な配線パターンを作製する技術として、従来銅箔とフォトレジストを組み合わせるリソグラフィー法で配線パターンを形成する方法が一般的に用いられているが、この方法は工程数も長い上に、排水、廃液処理の負担が大きく、環境的に改善が望まれている。また、加熱蒸着法やスパッタリング法で作製した金属薄膜をフォトリソグラフィー法によりパターニングする手法も知られている。しかし、加熱蒸着法やスパッタリング法は真空環境が不可欠である上に、価格も非常に高価になり、配線パターンへ適用した場合には製造コストを低減させることが困難であった。

[0003] そこで、金属や金属酸化物を含むインキを用いて印刷により配線を作製する技術が提案されている。印刷による配線技術は、低コストで多量の製品を高速に作製することが可能になるため、既に一部で実用的な電子デバイスの作製が検討されている。

[0004] 例えば、下記特許文献 1 には、基材上に導電性無機金属粒子を含む導電性無機組成物を吐出するステップ、前記導電性無機組成物上に導電性有機金属錯体を含む導電性有機組成物を吐出するステップ、及び前記導電性無機組成物及び導電性有機組成物を焼成するステップを含む基板の製造方法が開示されている。

[0005] しかし、加熱炉を用いて金属等を含むインキを加熱焼成する方法では、加熱工程で高温を必要とし時間がかかる上に、加熱温度にプラスチック基材が耐えることが出来ない場合には、満足な導電率に到達しないという問題があ

った。

[0006] また、上記特許文献1では、導電性無機組成物と導電性有機組成物とを別々に吐出する必要がある、工程が煩雑であるという問題もあった。

[0007] そこで、特許文献2～4に記載のように、ナノ粒子を含む組成物（インキ）を用いて、光照射により金属配線に転化させることが考えられる。

[0008] 特許文献5にはギ酸銅と銅粒子を組み合わせる系の記載もあるが、ギ酸は腐食性が強く特に光焼成のようなプロセスに用いるには難点がある点と、この系を銀塩に適用しようとした場合には、雷酸銀ほどではないにしてもギ酸銀は分解温度が非常に低く、爆発性の混合物になるなど、発火の危険がありインクの成分に使用するには問題があった。

[0009] 特許文献6には、耐熱性の低い電気部品又は電子部品に対する熱影響が少なく、優れた導電性を有し、堅固な接合力を有する電気伝導体及びその形成方法を提供することを目的として、金属ナノワイヤ同士が、その表面の少なくとも一部を覆うカルボキシル基を有する有機化合物から成る有機層内の金属塩又は前記有機化合物と前記金属塩との金属錯体を還元して形成された金属によって金属接合された電気伝導体が開示されている。しかし、この特許ではナノワイヤの接点間の抵抗を低くすることは出来ても、緻密な金属薄膜を形成することは難しい。

[0010] 光エネルギーやマイクロ波を加熱に用いる方法は、インキ部分のみを加熱出来る可能性があり、非常に良い方法ではあるが、金属粒子そのものを用いた場合には、得られる導電パターンの導電率が満足に向上しないという問題や、酸化銅を用いた場合には、得られる導電パターンの空隙率が大きく、一部還元されないまま、酸化銅粒子が残るという問題があった。

[0011] また、これらの焼結には少なくとも直径が1 μm 以下の金属または金属酸化物粒子を用いる必要がある、凝集防止のためにバインダー樹脂を用いる必要があるので、焼成温度を高くしないと抵抗が下がらないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2010-183082号公報
特許文献2：特表2008-522369号公報
特許文献3：WO2010/110969号のパンフレット
特許文献4：特表2010-528428号公報
特許文献5：特開2014-182913号公報
特許文献6：特開2011-210454号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 一般に、基板上に形成された導電パターンは、導電率が高い（体積抵抗率が低い）ほど性能が高いといえる。そのため、上記従来技術により形成された導電パターンも、さらに導電率を向上させることが望ましい。
- [0014] 本発明の目的は、導電パターンの導電率を向上させることができる、導電パターン形成用組成物及び導電パターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 上記目的を達成するために、本発明の一実施形態は、導電パターン形成用組成物であって、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物と、（B）金属材料と、（C）樹脂と、（D）溶媒と、を含み、前記（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物の総量の金属原子換算の質量と前記（B）金属材料の総金属質量との質量割合が、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物：（B）金属材料＝80：20～2：98であることを特徴とする。
- [0016] 前記（B）金属材料は、（B1）金属粒子を含むのが好適であり、さらに

(B2) 金属ナノワイヤ及び／または金属ナノチューブを含むことができる。

[0017] また、上記(A)炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物、及び(B)金属材料を構成する金属は、銀、銅、ニッケルまたはコバルトであるのが好適である。

[0018] また、上記(A)炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物は、炭素原子数が2～18のアルカン酸の金属塩、 α 又は β 位にカルボニル基を持つカルボン酸金属塩、又はネオカルボン酸金属塩、1,3-ジケトン類または β -ケトカルボン酸エステルとの金属錯体であるのが好適である。

[0019] 上記(C)樹脂は、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルアセトアミド、常温で固形状のフェノキシタイプのエポキシ樹脂、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリウレタンからなる少なくとも一種を含むのが好適である。

[0020] 上記(D)溶媒は、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、酢酸、乳酸、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート(エチルカルビトールアセテート)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート(ブチルカルビトールアセテート)、 γ -ブチロラクトンからなる少なくとも一種を含むのが好適である。

[0021] また、本発明の他の実施形態は、導電パターン形成方法であって、上記導電パターン形成用組成物を準備し、前記導電パターン形成用組成物に光照射またはマイクロ波照射を行うことを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、導電率が向上した導電パターンを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]パルス光の定義を説明するための図である。

[図2]実施例、比較例で評価した基盤目剥離試験による密着性判定基準を示すための図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という）について説明する。

[0025] 本実施形態にかかる導電パターン形成用組成物は、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物と、（B）金属材料と、（C）樹脂と、（D）溶媒と、を含み、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物の総量の金属原子換算の質量と（B）金属材料の総金属質量との質量割合が、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物：（B）金属材料＝80：20～2：98、より好ましくは60：40～5：95であることを特徴とする。（B）金属材料が後述の（B1）金属粒子である場合、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物：（B）金属材料＝80：20～5：95（ $(A) / (A) + (B1) = 0.05 \sim 0.8$ ）であることが好ましい。（B）金属材料として後述の（B1）金属粒子と（B2）金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブとを併用し、（B1）金属粒子として金属ナノ粒子及び／又は扁平金属粒子を用いる場合、（A）炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物：（B）金属材料＝60：40～2：98（ $(A) / (A) + (B1) + (B2) = 0.02 \sim 0.6$ ）であることが好ましい。なお、「金属原子換算の質量」とは、その化合物の金属原子の総質量を意味

する。

[0026] (A) 炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物（以後単に（A）金属化合物と称することがある）が多すぎると種類によっては光焼成時の発熱が小さく、うまく焼結できないし、（B）金属材料が多いと粒子同士の接着性が低く強度の弱い導電パターンとなってしまう。

[0027] 上記（A）金属化合物、及び（B）金属材料を構成する金属としては、銀、銅、ニッケル又はコバルトが挙げられる。また、（A）金属化合物を構成する金属元素と（B）金属材料を構成する金属元素は同一であっても異なっても良い。

[0028] また、（A）金属化合物としては、例えば、銀、銅、ニッケルまたはコバルトの、炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体が挙げられる。本明細書において有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体とは、前記炭素原子数が2～18の有機カルボン酸金属塩の錯体のような、カルボン酸の配位化合物とは異なる配位化合物を意味し、例えば、上記金属原子を有する、アルコールとのアルコキサイド、1,3-ジケトン類または β -ケトカルボン酸エステルまたはアミンとの金属錯体等である。（A）金属化合物の具体例としては、例えば酢酸銀、シュウ酸銀、プロピオン酸銀、*n*-酪酸銀、イソ酪酸銀、コハク酸銀、*n*-吉草酸銀、イソ吉草酸銀、ピバル酸銀、*n*-ヘキサン酸銀、アジピン酸銀、*n*-オクタン酸銀、2-エチルヘキサン酸銀、*n*-デカン酸銀、ネオデカン酸銀、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、メチル安息香酸銀、フタル酸銀、2,6-ジクロロ安息香酸銀、フェニル酢酸銀、パラトルイル酸銀、ジメチロールプロピオン酸銀、ジメチロールブタン酸銀、アセト酢酸銀、プロピオニル酢酸銀、 α -メチルアセト酢酸銀、 α -エチルアセト酢酸銀、イソブチリル酢酸銀、ベンゾイル酢酸銀、グリオキシル酸銀、ピルビン酸銀、3-メルカプト-4-フェニル-1

、2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、3-(2-カルボキシエチル)-4-オキシメチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩、ジチオ酢酸の銀塩、5-クロロベンゾトリアゾールの銀塩、1,2,4-トリアゾールの銀塩、1-H-トリアゾールの銀塩、銀エトキシド等の銀塩、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルのような1,3-ジケトン類、 β -ケトカルボン酸エステルとの銀錯体、モノエタノールアミン、ピリジン等の有機アミンとの銀アンミン錯体が挙げられる。

[0029] また、酢酸銅、トリフルオロ酢酸銅、ペンタフルオロプロピオン酸銅、シュウ酸銅、プロピオン酸銅、*n*-酪酸銅、イソ酪酸銅、コハク酸銅、*n*-吉草酸銅、イソ吉草酸銅、ピバル酸銅、*n*-ヘキサン酸銅、アジピン酸銅、*n*-オクタン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅、*n*-デカン酸銅、ネオデカン酸銅、ベヘン酸銅、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、ラウリン酸銅、メチル安息香酸銅、フタル酸銅、2,6-ジクロロ安息香酸銅、フェニル酢酸銅、パラトルイル酸銅、ジメチロールプロピオン酸銅、ジメチロールブタン酸銅、アセト酢酸銅、プロピオニル酢酸銅、 α -メチルアセト酢酸銅、 α -エチルアセト酢酸銅、イソブチリル酢酸銅、ベンゾイル酢酸銅、グリオキシル酸銅、ピルビン酸銅、銅メトキシド、銅ケトイミン等の銅塩、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルのような1,3-ジケトン類、 β -ケトカルボン酸エステルとの銅錯体、モノエタノールアミン、ピリジン等との有機アミンとの銅アンミン錯体が挙げられる。

[0030] また、酢酸ニッケル、トリフルオロ酢酸ニッケル、ペンタフルオロプロピオン酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、*n*-酪酸ニッケル、イソ酪酸ニッケル、コハク酸ニッケル、*n*-吉草酸ニッケル、イソ吉草酸ニッケル、ピバル酸ニッケル、*n*-ヘキサン酸ニッケル、アジピン酸ニッケル、*n*-オクタン酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル、*n*-デカン酸ニッケル、ネオデカン酸ニッケル、ベヘン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、メチル安息香酸ニッケル、フタル酸ニッケル、2,6-ジクロロ安息香酸ニッケル、フェニル酢

酸ニッケル、パラトルイル酸ニッケル、ジメチロールプロピオン酸ニッケル、ジメチロールブタン酸ニッケル、アセト酢酸ニッケル、プロピオニル酢酸ニッケル、 α -メチルアセト酢酸ニッケル、 α -エチルアセト酢酸ニッケル、イソブチリル酢酸ニッケル、ベンゾイル酢酸ニッケル、グリオキシル酸ニッケル、ピルビン酸ニッケル等のニッケル塩、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルのような1, 3-ジケトン類、 β -ケトカルボン酸エステルとのニッケル錯体、モノエタノールアミン、ピリジン等との有機アミンとのニッケルアンミン錯体が挙げられる。

[0031] また、酢酸コバルト、トリフルオロ酢酸コバルト、ペンタフルオロプロピオン酸コバルト、シュウ酸コバルト等、プロピオン酸コバルト、*n*-酪酸コバルト、イソ酪酸コバルト、*n*-吉草酸コバルト、イソ吉草酸コバルト、ピバル酸コバルト、*n*-ヘキサン酸コバルト、*n*-オクタン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、*n*-デカン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ベヘン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、オレイン酸コバルト、ラウリン酸コバルト、メチル安息香酸コバルト、フタル酸コバルト、2, 6-ジクロロ安息香酸コバルト、フェニル酢酸コバルト、パラトルイル酸コバルト、ジメチロールプロピオン酸コバルト、ジメチロールブタン酸コバルト、アセト酢酸コバルト、プロピオニル酢酸コバルト、 α -メチルアセト酢酸コバルト、 α -エチルアセト酢酸コバルト、イソブチリル酢酸コバルト、ベンゾイル酢酸コバルト、グリオキシル酸コバルト、ピルビン酸コバルト等のコバルト塩、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルのような1, 3-ジケトン類、 β -ケトカルボン酸エステルとのコバルト錯体、モノエタノールアミン、ピリジン等との有機アミンとのコバルトアンミン錯体が挙げられる。なお、ギ酸塩、雷酸銀、雷銀は安全上使用しない方が好ましい。また、鉍酸由来の無機塩は鉍酸が副生して、析出する金属や他の部品を腐食する可能性があるため使用しない方が好ましい。

[0032] より好ましくは、炭素原子数が2～18の直鎖状又は分岐状のアルカン酸 ($C_nH_{2n+1}COOH$, n は1～17の整数) の金属塩、 α 又は β 位にカルボ

ニル基を持つカルボン酸金属塩、1, 3-ジケトン類、 β -ケトカルボン酸エステルとの金属錯体である。炭素原子数が2～18の直鎖状又は分岐状のアルカン酸 ($C_n H_{2n+1} COOH$ 、 n は1～17の整数) の金属塩の中でもネオカルボン酸 (アルカン酸の中でカルボキシル基が結合している炭素原子が4級であるカルボン酸) 金属塩が低融点であり分解性が高い点で好ましい。更に好ましくは酢酸金属塩、ピバル酸金属塩、ネオデカン酸金属塩、ジメチロールプロピオン酸金属塩、ジメチロールブタン酸金属塩、アセト酢酸金属塩、プロピオニル酢酸金属塩、 α -メチルアセト酢酸金属塩、 α -エチルアセト酢酸金属塩、イソブチリル酢酸金属塩、アセチルアセトンとの金属錯体、アセト酢酸エステルとの金属錯体である。

[0033] これらの有機カルボン酸の金属塩及び有機金属錯体は酸化物粒子や金属粒子の原料に使われるので、対応する粒子を使うよりも安価であるし、金属間化合物のような機能性金属化合物を作製する場合には、均一に量論比で反応させることが出来る。

[0034] 上記 (B) 金属材料は、(B1) 金属粒子を含む。(B1) 金属粒子の平均粒径は、5 nm～5 μ m が好適であり、さらに好ましくは10 nm～3 μ m の範囲である。なお、(B1) 金属粒子の表面には金属酸化物が存在しないことが望ましいが、その一部に金属酸化物が存在していても、還元剤又は還元作用を有する有機材料を共存させることにより、光照射又はマイクロ波照射により、導電パターンに変換することが出来る。

[0035] また、インクジェット印刷を用いる場合には、特に粒径の制約は大きく、(B1) 金属粒子の平均粒径として、5 nm～500 nm が好適であり、さらに好ましくは5 nm～300 nm の範囲である。また、この場合には (A) 金属化合物についても (B1) 金属粒子と同一の平均粒径もしくは (D) 溶媒に溶解していることが好ましい。

[0036] (B1) 金属粒子の平均粒径が5 nmより小さい場合には、比表面積が大きくなり非常に酸化を受け易くなるために金属ナノ粒子として使用することが難しく、平均粒径が5 μ m を超える場合には、スクリーン印刷のような粘

性の高いインクを用いる場合にも金属粒子の沈降が起きやすく、また、ファインパターン印刷が出来ないという問題がある。

[0037] なお、上記平均粒径とは、500nm以上の粒子径の場合には、レーザー回折・散乱法で、500nm未満の場合には動的散乱法で各々測定した、個数基準のD50（メジアン径）の粒子径を意味する。

[0038] 上記（B）金属材料は、（B2）金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブをさらに含むことができる。（B2）金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブとは、径の太さがナノメートルオーダーのサイズである金属であり、金属ナノワイヤはワイヤ状、金属ナノチューブはポーラスあるいはノンポーラスのチューブ状の形状を有する導電性材料である。本明細書において、「ワイヤ状」と「チューブ状」はいずれも線状であるが、前者は中央が中空ではないもの、後者は中央が中空であるものを意図する。性状は、柔軟であってもよく、剛直であってもよい。金属ナノワイヤ又は金属ナノチューブは、いずれかを用いてもよく、両者を混合したものを用いてもよい。

[0039] （B2）金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブの外径は、あまりに細いと印刷性が良くなく、またあまりに太いと焼結時に抵抗が下がりにくいので、好ましくは10nm～200nm、より好ましくは15nm～100nmが好ましい。長さは、あまりに短いとナノワイヤを用いる効果がなく、あまりに長いと印刷性が悪くなるので、2μm～30μmが好ましく、5μm～20μmがより好ましい。なお、インクジェット印刷を用いる場合には、形状の制約は大きく、3本ロール等でワイヤ長を好ましくは10μm以下、より好ましくは5μm以下、更に好ましくは2μm以下になるように混練したほうがよい。

[0040] 上記（B2）金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブを金属粒子（B1）と併用する場合、金属粒子（B1）として金属ナノ粒子及び／又は扁平金属粒子を用いることが好ましい。金属ナノ粒子とは平均粒子径が1μm以下の球状又は角柱状の金属粒子であり、粒径があまりに小さいと凝集防止のためのバインダー成分を多く用いる必要があり、また粒径があまりに大きい

と焼結しても抵抗が下がりにくくなるので、5 nm～800 nmが好ましく、20 nm～500 nmがより好ましい。

[0041] また、扁平金属粒子とは、平板状（扁平形状）の金属粒子のことである。扁平金属粒子の形状は、3万倍の倍率で観察箇所を変えて10点SEM観察して扁平金属粒子の厚さと幅を実測し、厚さはその数平均値として求めており、その厚さは、5～200 nmが好適であり、さらに好ましくは20 nm～70 nmの範囲である。

[0042] 扁平金属粒子の厚さが200 nmを超えると扁平金属粒子の焼結温度が高くなり、金属塩を用いたとしても焼結後の体積抵抗が高くなる。一方で、5 nmを下回ると扁平金属粒子自体が凝集しやすくなり、このような極薄膜の厚みを維持できなくなる。

[0043] アスペクト比（扁平金属粒子の幅／厚さ）については、ある程度大きくないと光焼成やマイクロ波加熱を用いる場合には吹き飛びやすいし、また、あまりに大きすぎると印刷精度が落ち、さらに（B2）金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブとの分散をうまく行うことが出来ないという問題がある。そこで、好ましいアスペクト比は5～200の範囲であり、より好ましくは5～100の範囲である。アスペクト比が5より小さいと導電性が発現しにくく、200より大きい場合にはファインパターンの印刷が困難になる。

[0044] 前述の通り、（A）金属化合物と（B）金属材料との配合割合は、（A）金属化合物の総量の金属原子換算の質量と（B）金属材料の総質量割合が、（A）金属化合物：（B）金属材料＝80：20～2：98である。（A）金属化合物の割合が80％を超えると、（A）金属化合物の種類によっては焼成時に金属以外の成分の揮散量が多くなりすぎることと、光焼成の場合には焼成時の体積当たりの発熱が小さくなり、うまく焼結できない場合がある。また、（A）金属化合物の割合が2％未満であると、（B）金属材料を（A）金属化合物が還元、焼結することにより強固に密着する効果が出ない。好ましくは（A）金属化合物：（B）金属材料＝60：40～5：95であ

る。(B)金属材料が(B1)金属粒子である場合、(A)金属化合物： $(B) \text{ 金属材料} = 80 : 20 \sim 5 : 95$ ($(A) / ((A) + (B1)) = 0.05 \sim 0.8$)であることが好ましい。(B)金属材料として(B1)金属粒子と(B2)金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブとを併用し、(B1)金属粒子として金属ナノ粒子及び／又は扁平金属粒子を用いる場合、(A)金属化合物： $(B) \text{ 金属材料} = 60 : 40 \sim 2 : 98$ ($(A) / ((A) + (B1) + (B2)) = 0.02 \sim 0.6$)であることが好ましい。また、(B)金属材料として、(B1)金属粒子と(B2)金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブとを併用する場合、(B2)金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブの総金属質量に対する(B1)金属粒子の総金属質量割合($(B1) / (B2)$)は2～99であることが好ましい。この割合が99を超えると(B1)金属粒子同士の接着性が低く強度の弱い導電パターンになってしまうおそれがある。また、(B2)金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブが多いとコストが高くなるとともに印刷性が悪くなり、($(B1) / (B2)$)が2未満であると高い導電性を発現しにくい。(B)金属材料として(B1)金属粒子と(B2)金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブとを併用する場合、(A)金属化合物と(B)金属材料との好ましい配合割合は、(A)金属化合物の総量の金属原子換算の質量と(B)金属材料の総金属質量割合が、(A)金属化合物： $(B) \text{ 金属材料} = 50 : 50 \sim 3 : 97$ であり、さらに好ましい配合割合は、(A)金属化合物： $(B) (= (B1) + (B2)) \text{ 金属材料} = 40 : 60 \sim 4 : 96$ である。また、(B1)金属粒子の(B2)金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブに対するより好ましい割合($(B1) / (B2)$)は3～80であり、4～50であることがさらに好ましい。

[0045] また、(A)金属化合物と(B)金属材料とを含む導電パターン形成用組成物を印刷するためには、バインダー成分である(C)樹脂を添加する必要があるが、還元剤もかねた有機樹脂を使用することも出来る。還元剤にも兼用できる有機樹脂としては、ポリ－N－ビニルピロリドン、ポリ－N－ビニ

ルカプロラクタム、ポリーN-ビニルアセトアミドのようなポリーN-ビニル化合物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリTHFのようなポリアルキレングリコール、ポリウレタン、セルロース及びその誘導体、エポキシ樹脂、ポリエステル、塩素化ポリオレフィン、ポリアクリル樹脂のような熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が使用できる。この中でもバインダー効果を考えるとポリーN-ビニルピロリドン、ポリーN-ビニルアセトアミド、常温で固形状のフェノキシタイプのエポキシ樹脂、セルロースが、還元効果を考えるとポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリウレタンが好ましい。なお、ポリエチレングリコールは多価アルコールの分類に入り、特に還元剤として好適な特性を有する。

[0046] 導電パターンの基材との密着性確保、分散性維持、沈降性防止のために樹脂の存在は必須であるが、あまり多く用いると導電性が発現しにくくなるという問題があり、またあまりに少なすぎると粒子同士を繋ぎ止める能力が低くなってしまう。金属材料の形状により最適使用量比は異なるが、一般に、
(C) 樹脂の使用量 (c) は (A) 金属化合物の使用量 (a) 及び (B) 金属材料の使用量 (b) の合計量 100 質量部に対して、0.5～50 質量部、より好ましくは 0.5～20 質量部、さらに好ましくは 1～10 質量部、特に好ましくは 2～5 質量部である。

[0047] 導電パターン形成用組成物には粘度調整用に (D) 溶媒を配合する。使用する溶媒としては所望する印刷方法によっても違うが、公知の有機溶媒や水を使用することが出来る。

[0048] 本実施形態にかかる導電パターン形成用組成物には還元作用を有する化合物を含む。前述の (A) 金属化合物として用いる有機金属塩、有機金属錯体はこれらが有する有機基自体が還元作用を有する。また、前述の (C) 樹脂が有機樹脂を含む場合や (D) 溶媒が有機溶媒を含む場合には、これらが還元作用を有する。そのため、金属水素化物、次亜リン酸等のいわゆる還元剤を別に添加する必要はないが、添加することを妨げるものではない。

[0049] 還元作用を有する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、シクロヘキサノール、テルピネオールのような一価アルコール化合物、エチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリン等の多価アルコール、酢酸、蔞酸、コハク酸のようなカルボン酸、アセトン、メチルエチルケトン、ベンズアルデヒド、オクチルアルデヒドのようなカルボニル化合物、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノメチルエーテルのようなエーテル化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート（エチルカルビトールアセテート）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート（ブチルカルビトールアセテート）、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノアセテートのようなエステル化合物、 γ -ブチロラクトンのようなラクトン化合物、ヘキサン、オクタン、トルエン、ナフタリン、デカリン、シクロヘキサンのような炭化水素化合物も使用することが出来る。この中で、還元剤の効率を考えると、エチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリン等の多価アルコール、酢酸、蔞酸のようなカルボン酸が好適であり、（C）樹脂の溶解性を考えると、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノメチルエーテルのようなエーテル化合物、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート（エチルカルビトールアセテート）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート（ブチルカルビトールアセテート）、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノアセテートのようなエステル化合物、 γ -ブチロラクトンのようなラクトン化合物が好適である。但し、（A）金属化合物の割合が少ない場合には上記還元剤として列記した以外の有機溶媒を還元剤として使用することもできる。

[0050] また、本実施形態にかかる導電パターン形成用組成物には、公知のインキ

の添加剤（消泡剤や、表面調整剤、チクソ剤等）を存在させても良い。

[0051] 本実施形態にかかる導電パターン形成方法では、上記導電パターン形成用組成物を準備し、この導電パターン形成用組成物に光照射又はマイクロ波照射を行うことにより（A）金属化合物から生成する金属と（B）金属材料との焼結体を生成し導電パターンとすることが特徴となっている。特に（A）金属化合物が共存することにより、（B）金属材料を粒子同士のネッキングだけでなく、（A）金属化合物由来の金属で融着させることができ、より強固な導電（金属）パターンとすることが出来る。導電パターン形成用組成物中の（B）金属材料が光又はマイクロ波のエネルギーを吸収し発熱することで（A）金属化合物の還元を促進し、還元により析出する金属が（B）金属材料間の接合、焼結に寄与すると考えられる。ここで、準備とは、例えばスクリーン印刷、グラビア印刷等により、あるいはインクジェットプリンタ等の印刷装置を使用し、適宜な基板上に上記導電パターン形成用組成物で任意形状の組成物層を形成することをいう。より具体的には、上記導電パターン形成用組成物で印刷パターンを形成すること、あるいは基板の全面に上記導電パターン形成用組成物層を形成（ベタパターンを形成）すること等をいう。

[0052] なお、本明細書中において、導電パターンとは、上記導電パターン形成用組成物を印刷パターンに形成し光照射又はマイクロ波照射することにより、（A）金属化合物由来の金属と（B）金属材料とが焼結された結果、パターン状（ベタパターンを含む）に形成された金属からなる導電性の金属薄膜パターン（ベタパターンを含む）をいう。

[0053] 導電パターン形成用組成物に照射する光としてはパルス光が好ましい。本明細書中において「パルス光」とは、光照射期間（照射時間）が数マイクロ秒から数十ミリ秒の短時間の光であり、光照射を複数回繰り返す場合は図1に示すように、第一の光照射期間（on）と第二の光照射期間（on）との間に光が照射されない期間（照射間隔（off））を有する光照射を意味する。図1ではパルス光の光強度が一定であるように示しているが、1回の光

照射期間（ on ）内で光強度が変化してもよい。上記パルス光は、キセノンフラッシュランプ等のフラッシュランプを備える光源から照射される。このような光源を使用して、上記導電パターン形成用組成物の層にパルス光を照射する。パルス光を照射する雰囲気特に制限はない。大気雰囲気下で実施することができる。必要に応じて不活性雰囲気下で実施することもできる。 n 回繰り返し照射する場合は、図1における1サイクル（ $on + off$ ）を n 回反復する。なお、繰り返し照射する場合には、次パルス光照射を行う際に、基材を室温付近まで冷却できるようにするため基材側から冷却することが好ましい。

[0054] また、上記パルス光としては、 $1\text{ pm} \sim 1\text{ m}$ の波長範囲の電磁波を使用することができ、好ましくは $10\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の波長範囲の電磁波（遠紫外から遠赤外まで）、さらに好ましくは $100\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$ の波長範囲の電磁波を使用することができる。このような電磁波の例としては、ガンマ線、X線、紫外線、可視光、赤外線等が挙げられる。なお、熱エネルギーへの変換を考えた場合には、あまりに波長が短い場合には、パターン印刷を行う基板（樹脂基板）等へのダメージが大きく好ましくない。また、波長が長すぎる場合には効率的に吸収して発熱することが出来ないので好ましくない。従って、波長の範囲としては、前述の波長の中でも特に紫外から赤外の範囲が好ましく、より好ましくは $100 \sim 3000\text{ nm}$ の範囲の波長である。

[0055] パルス光の1回の照射時間（ on ）としては、約20マイクロ秒から約10ミリ秒の範囲が好ましい。20マイクロ秒よりも短いと焼結が進まず、導電膜の性能向上の効果が低くなる。また、10ミリ秒よりも長いと基板の光劣化、熱劣化による悪影響のほうが大きくなる。パルス光の照射は単発で実施しても効果はあるが、上記の通り繰り返し実施することもできる。繰り返し実施する場合、生産性を考慮すると照射間隔（ off ）は20マイクロ秒から30秒、より好ましくは2000マイクロ秒から5秒の範囲とすることが好ましい。20マイクロ秒よりも短いと、連続光に近くなってしまい一回の

照射後に放冷される間も無く照射されるので、基材が加熱され温度が高くなって劣化するおそれがある。また、30秒より長いと、放冷が進むのでまったく効果が無いわけではないが、繰り返し実施する効果が低減する。

[0056] また、導電パターン形成用組成物をマイクロ波照射により加熱することもできる。導電パターン形成用組成物をマイクロ波加熱する場合に使用するマイクロ波は、波長範囲が1m～1mm（周波数が300MHz～300GHz）の電磁波である。

[0057] マイクロ波の照射は、導電パターン形成用組成物で印刷パターン又はベタパターンが形成された基板の面をマイクロ波の電気力線方向（電界の方向）と略平行に維持した状態で行う。ここで、略平行とは、基板の面とマイクロ波の電気力線方向とが平行又は電気力線方向に対して30度以内の角度を維持した状態をいう。なお、上記30度以内の角度とは、基板の面に立てた法線と電気力線方向とが60度以上の角度をなしている状態をいう。これにより、基板上に形成された導電パターン形成用組成物の膜（印刷パターン又はベタパターン）を貫通する電気力線の本数が制限され、スパークの発生を抑制できる。マイクロ波を照射する雰囲気特に制限はない。大気雰囲気下で実施することができる。必要に応じて不活性雰囲気下で実施することもできる。

[0058] なお、上記基板としては、特に限定されず、例えばプラスチック基板、ガラス基板、セラミックス基板等を採用することができる。

実施例

[0059] 以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下の実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0060] <ペースト（導電パターン形成用組成物）の作製>

配合例1

Silver acetylacetonate（Aldrich社製）
0.502gを、JER1256（三菱化学株式会社製 フェノキシタイプ

のエポキシ樹脂)を25質量%溶解したブチルカルビトールアセテート(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製)0.528gに溶解させ、その後、銀粒子としてAg Nano Flake N300@BCA(トクセン工業株式会社製扁平銀粒子N300(厚さ:30nm、D50=470nm、Ag含有量92.6質量%のブチルカルビトールアセテート分散ペースト))2.535gとよく混合し、分散ペーストとした。扁平銀粒子N300のD50は参考値として日機装株式会社製ナノトラックUPA-EX150(動的光散乱法)により測定し、球近似により粒径を求めたメジアン径である。

[0061] 配合例2

酢酸銀(和光純薬工業株式会社製)0.509gを、jER1256(三菱化学株式会社製)を25質量%溶解したブチルカルビトールアセテート(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製)0.647gに乳鉢中でよく分散させ、その後、銀粒子としてAg Nano Flake N300@BCA(トクセン工業株式会社製、Ag含有量92.6質量%のブチルカルビトールアセテート分散ペースト)3.141gとよく混合し、分散ペーストとした。

[0062] 配合例3

エチルアセト酢酸銅(II)(STREM CHEMICALS社製)0.508gをブチルカルビトールアセテート(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製)0.286gに溶解したものを、jER1256(三菱化学株式会社製)を25質量%溶解したブチルカルビトールアセテート(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製)0.201gに溶解させ、その後、銅粒子として1030Y(三井金属鉱業株式会社製、球状、D50=385nm)0.894gとよく混合し、分散ペーストとした。1030YのD50も日機装株式会社製ナノトラックUPA-EX150(動的光散乱法)を用いて同様に求めた。

[0063] 配合例 4

2-エチルヘキサン酸銅 (I I) (STREM CHEMICALS 社製) 0.918 g をブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.349 g に溶解したものを、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.364 g に溶解させ、その後、銅粒子として 1 0 3 0 Y (三井金属鉱業株式会社製) 1.635 g とよく混合し、分散ペーストとした。

[0064] 配合例 5

オレイン酸銅 (I I) (和光純薬工業株式会社製) 1.264 g をブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.447 g に溶解したものを、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート) 0.259 g に溶解させ、その後、銅粒子として 1 0 3 0 Y (三井金属鉱業株式会社製) 1.145 g とよく混合し、分散ペーストとした。

[0065] 配合例 6

Silver acetylacetonate (Aldrich 社製) 0.221 g を、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.471 g に溶解させ、その後、銀粒子として Ag Nano Flake N300@BCA (トクセン工業株式会社製、Ag 含有量 92.6 質量%のブチルカルビトールアセテート分散ペースト) 2.405 g とよく混合し、分散ペーストとした。

[0066] 配合例 7

Silver acetylacetonate (Aldrich 社製) 2.813 g をブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノ

ブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 2.010 g に溶解したものを、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.586 g に溶解させ、その後、銀粒子として A g N a n o F l a k e N 3 0 0 @ B C A (トクセン工業株式会社製、A g 含有量 92.6 質量%のブチルカルビトールアセテート分散ペースト) 1.567 g とよく混合し、分散ペーストとした。

[0067] 比較配合例 1

酢酸銀 (和光純薬工業株式会社製) 2.016 g と、ブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 2.066 g と、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.274 g とを乳鉢中でよく混合し、分散ペーストとした。

[0068] 比較配合例 2

銀粒子として A g N a n o F l a k e N 3 0 0 @ B C A (トクセン工業株式会社製、A g 含有量 92.6 質量%のブチルカルビトールアセテート分散ペースト) 2.164 g を、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.411 g とをよく混合し、分散ペーストとした。

[0069] 比較配合例 3

エチルアセト酢酸銅 (I I) (S T R E M C H E M I C A L S 社製) 0.503 g をブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.512 g に溶解したものを、j E R 1 2 5 6 (三菱化学株式会社製) を 25 質量%溶解したブチルカルビトールアセテート (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製) 0.021 g と混合し、ほぼ溶解したものを分

散ペーストとした。

[0070] 比較配合例 4

銅粒子として 1030Y（三井金属鉱業株式会社製）2.503 g をブチルカルビトールアセテート（ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製）0.106 g に分散したものを、j E R 1 2 5 6（三菱化学株式会社製）を 25 質量％溶解したブチルカルビトールアセテート（ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 株式会社ダイセル製）0.501 g とよく混合し、分散ペーストとした。

[0071] なお、表 1 にこれらのペースト中の配合量をまとめた。

[0072]

[表1]

	金属化合物(A)					金属粒子源 (金属粒子or金属粒子分散液)(B)				樹脂溶液(C)				ペースト中の濃度				比率	
	種類	分子量	質量 g(a)	金属分 濃度	金属 換算 質量g(a')	種類	濃度	質量 g	金属 換算 質量g(b)	濃度	質量 g	樹脂分 質量g(c)	質量 g(d)	金属 粒子中の 金属分(b)	金属 化合物中の 金属分(a')	樹脂(c)	溶媒(d) BCA	(c)/(a')/ (a')+(b)	(a')/(a')+(b)
配合例1	Silver acetylacetonate	206.98	0.502	52.1%	0.262	N300	92.6%	2.535	2.348	25.0%	0.528	0.132		65.9%	7.3%	3.7%	16.4%	4.6%	10.0%
配合例2	酢酸銀	168.91	0.509	64.6%	0.329	N300	92.6%	3.141	2.909	25.0%	0.647	0.162		67.7%	7.6%	3.8%	16.7%	4.7%	10.2%
配合例3	エチルアセト酢酸銅(Ⅱ)	321.81	0.508	19.7%	0.100	1030Y		0.894	0.894	25.0%	0.201	0.050	0.286	47.3%	5.4%	2.7%	23.1%	3.6%	10.2%
配合例4	2-エチルヘキサン酸銅(Ⅱ)	349.96	0.918	18.2%	0.167	1030Y		1.635	1.635	25.0%	0.364	0.091	0.349	50.1%	5.1%	2.8%	19.0%	3.6%	9.2%
配合例5	オレイン酸銅(Ⅱ)	626.45	1.264	10.1%	0.128	1030Y		1.145	1.145	25.0%	0.259	0.065	0.447	36.8%	4.1%	2.1%	20.6%	2.7%	9.9%
配合例6	Silver acetylacetonate	206.98	0.221	52.1%	0.115	N300	92.6%	2.405	2.227	25.0%	0.471	0.118		71.9%	3.7%	3.8%	17.2%	4.8%	4.9%
配合例7	Silver acetylacetonate	206.98	2.813	52.1%	1.466	N300	92.6%	1.567	1.451	25.0%	0.586	0.147	2.010	20.8%	21.0%	2.1%	36.8%	3.4%	50.3%
比較配合例1	酢酸銀	168.91	2.016	64.6%	1.302					25.0%	0.274	0.069	2.066	0.0%	29.9%	1.6%	52.1%	3.4%	100.0%
比較配合例2						N300	92.6%	2.164	2.004	25.0%	0.411	0.103		77.8%	0.0%	4.0%	18.2%	5.1%	0.0%
比較配合例3	エチルアセト酢酸銅(Ⅱ)	349.96	0.503	19.7%	0.099					25.0%	0.021	0.005	0.512	0.0%	9.7%	0.5%	50.9%	1.0%	100.0%
比較配合例4						1030Y		2.503	2.503	25.0%	0.501	0.125	0.106	80.5%	0.0%	4.0%	15.5%	5.0%	0.0%

[0073] ＜ペーストの塗布＞

バーコーターを用いて、ポリイミド（PI）フィルム（カプトン（登録商標）100N、東レ・デュポン株式会社製）にベタ状（略10cm角）に塗布した。塗布後、HISPEC横型高温器HT-320N（楠本化成株式会社製）を用いて100℃-60分で溶剤を乾燥した。

[0074] なお、比較配合例1、3では、塗膜自体にムラが出来、均一な膜にならなかった。これらの分散ペーストには、金属化合物のみ配合されており、インク中の金属分を高くすることが出来なかったためと考えられる。なお、塗布膜の膜厚は、ミットヨ 直進式ミクロンマイクロメーター OMV-25M（株式会社ミットヨ製）でベタ膜の周辺部分を避けて2cm角程度に切り出し、切り出したサンプルの概ね4角と中央の合計5カ所を測定し、その平均値を求め、その値からポリイミド（PI）フィルムの膜厚を差し引くことで算出した。

[0075] ＜焼成＞

NovaCentrix社製のキセノン照射装置Pulse Forge 3300を使用して配合例1～7及び比較配合例2、4の分散ペーストを塗布した実施例1～7及び比較例1、2の基板の分散ペーストパターンにパルス光照射を行った。光焼成条件を表2に示した。

[0076] ＜体積抵抗率の測定＞

三菱化学株式会社製LORESTA（登録商標）-GP MCP-T610 4 探針法表面抵抗率、体積抵抗率測定装置を使用して、形成された薄膜導電パターンの焼成後の体積抵抗率を測定した。結果を表2に示す。

[0077] 銀化合物（金属化合物）と銀粒子（金属粒子）を併用した実施例1、2、6、7は銀粒子（金属粒子）のみを用いた比較例1よりも抵抗が低くなっており、銅化合物（金属化合物）と銅粒子（金属粒子）を併用した実施例3～5は銅粒子（金属粒子）のみを用いた比較例2よりも抵抗が低くなっている。

[0078]

[表2]

		光焼成条件						照射前 膜厚 [μm]	照射後 膜厚 [μm]	体積抵抗値 [Ω・cm]	基盤目剥 離試験 点
		電圧 [V]	パルス幅 [μ sec]	照射回数 [回]	露光量 [J/cm2]	総露光量 [J/cm2]	間隔 [Hz]				
実施例1	配合例1	300	600	1	2.159	2.159	1	19	13	7.4E-05	10
実施例2	配合例2	300	400	1	1.530	1.530	1	16	11	6.7E-05	10
実施例3	配合例3	300	300	1	1.159	1.159	1	25	8	2.3E-03	8
実施例4	配合例4	300	600	1	2.159	2.159	1	23	7	5.6E-03	8
実施例5	配合例5	300	600	1	2.159	2.159	1	21	6	7.8E-03	8
実施例6	配合例6	300	600	1	2.159	2.159	1	18	12	1.6E-05	10
実施例7	配合例7	300	600	1	2.159	2.159	1	15	6	1.1E-04	6
比較例1	比較配合例2	300	600	1	2.159	2.159	1	29	21	8.2E-04	4
比較例2	比較配合例4	300	1000	1	3.067	3.067	1	35	25	7.5E+01	2

[0079] <基盤目剥離試験>

新しい刃を付けたカッターナイフを用いて実施例1～7及び比較例1, 2の基板の塗膜（導電パターン）に1mm間隔で切込みを11本入れた後、90°向きを変えてさらに11本引いて100個の1mm角のマス目を形成した。カットした印刷面に付着するようにセロハン粘着テープをはりつけ、セロハン粘着テープ上を消しゴムでこすって塗膜にテープを付着させた。テープを付着させてから1～2分後にテープの端を持って印刷面に直角に保ち、瞬間的にひきはがして、旧JIS K5400に従って図2に示す基準で判定した。結果を表2に示す。

[0080] （銀ナノワイヤインクの作製）

ポリビニルピロリドンK-90（株式会社日本触媒製）（0.049g）、 AgNO_3 （0.052g）及び FeCl_3 （0.04mg）を、2-メチルー1, 3-プロパンジオール（12.5ml）に溶解させ、150℃で1時間加熱反応させた。得られた析出物を遠心分離により単離し、析出物を乾燥して目的の銀ナノワイヤ120mgを得た。この銀ナノワイヤの任意の100個をSEM（日立ハイテク株式会社製 FE-SEM S-5200）で観察したところ平均径は90nm、平均長さは40 μm であった。銀ナノワイヤをエタノール48gに分散させ、銀濃度0.25質量%の分散液を得た。

[0081] （銅ナノワイヤの作製）

オクタデシルアミン0.648g（2.4mmol）、グルコース0.007g（0.04mmol）及び塩化銅0.054g（0.4mmol）を水30mlに溶解させて、オイルバス温度120℃、24時間で反応させた。遠心分離器により生成したナノワイヤを沈降させ、水、ヘキサン及びイソプロパノールで順次洗浄し、銅ナノワイヤを得た。得られた銅ナノワイヤの任意の100個をSEM（日立ハイテク株式会社製 FE-SEM S-5200）で観察したところ、平均径は40nm、平均長さは50 μm であった。

[0082] 得られた銅ナノワイヤ40mgをイソプロパノール60gに分散させ、銅濃度0.067質量%の分散液を得た。

[0083] <ペースト（導電パターン形成用組成物）の作製>

配合例8

Silver acetylacetonato (Aldrich社製) 1.05gを、JE R（登録商標）1256（三菱化学株式会社製 フェノキシタイプのエポキシ樹脂）を25質量%溶解させたブチルカルビトールアセテート（ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート 株式会社ダイセル製）0.598gに溶解させ、その後、銀粒子としてN300@BCA（トクセン工業株式会社製扁平銀粒子N300（厚さ：30nm、D50=470nm）を92.6質量%含むブチルカルビトールアセテート分散ペースト）2.535g、銀ナノワイヤを含む前記分散液48.12gとをよく混合し、エバポレーターによりエタノールを留去して、分散ペーストとした。扁平銀粒子N300のD50は参考値として日機装株式会社製ナノトラックUPA-EX150（動的光散乱法）により測定し、球近似により粒径を求めたメジアン径である。

[0084] 同様に、表3に示す配合で、配合例9～15、比較配合例5～8のペーストを作製した。金属粒子である1030Y及び1005YのD50も上記日機装株式会社製ナノトラックUPA-EX150を用いて同様に求めた。なお、表中の濃度はナノワイヤインクの分散媒に使用したエタノール又はイソプロパノールがすべて留去できたものとして計算した。

[0085]

[表3]

	金属化合物(A)					金属ナノワイヤ(B2)				金属粒子源(金属粒子or金属粒子分散液)(B1)					樹脂溶液(C)				ペースト中の濃度(質量%)				比率		
	種類	分子量	質量g(a)	金属換算質量g(a')	金属濃度	種類	濃度	質量g	金属換算質量g(b2)	種類	濃度	質量g	金属換算質量g(b1)	樹脂分質量g(c)	質量g	濃度	金属化合物中の金属分(a')	金属ナノワイヤ中の金属分(b2)	金属粒子源中の金属分(b1)	樹脂(c)	(c)/(a)+(b1)+(b2)	(a')/(a'+(b1)+(b2))	(b1)/(b2)		
配合例8	Silver acetylacetonato	206.98	1.050	0.547	52.1%	銀ナノワイヤ	0.250%	48.12	0.120	銀N300	92.6%	2.535	2.348	25.0%	0.598	25.0%	12.7%	2.8%	54.6%	3.5%	4.3%	18.1%	19.50		
配合例9	エチルアセト酢酸銅(Ⅱ)	321.81	0.499	0.099	19.7%	銅ナノワイヤ	0.067%	60.04	0.040	銅1005Y	100%	0.894	0.894	25.0%	0.208	25.0%	6.0%	2.5%	54.5%	3.2%	3.6%	9.6%	21.80		
配合例10	2-エチルヘキサン酸銅(Ⅱ)	349.96	0.918	0.167	18.2%	銅ナノワイヤ	0.067%	60.04	0.040	銅1005Y	50.0%	1.795	0.898	25.0%	0.223	25.0%	5.6%	1.4%	30.2%	1.9%	3.0%	15.1%	21.57		
配合例11	オレイン酸銅(Ⅱ)	626.45	3.278	0.333	10.1%	銅ナノワイヤ	0.067%	60.04	0.040	銅1005Y	50.0%	1.145	0.573	25.0%	0.190	25.0%	7.1%	0.9%	12.3%	1.0%	1.2%	35.2%	13.67		
配合例12	Silver acetylacetonato	206.98	0.221	0.115	52.1%	銀ナノワイヤ	0.250%	48.12	0.120	銀N300	92.6%	2.405	1.890	25.0%	0.421	25.0%	3.6%	3.8%	59.7%	3.3%	4.7%	5.4%	15.71		
配合例13	Silver acetylacetonato	206.98	1.423	0.742	52.1%	銀ナノワイヤ	0.250%	48.12	0.120	銀N300	92.6%	1.567	1.451	25.0%	0.459	25.0%	20.8%	3.4%	40.7%	3.2%	3.8%	32.1%	11.97		
配合例14	Silver acetylacetonato	206.98	0.309	0.161	52.1%	銀ナノワイヤ	0.250%	48.12	0.120	銀N300	92.6%	0.623	0.577	25.0%	0.170	25.0%	13.2%	9.8%	47.2%	3.5%	4.3%	18.8%	4.82		
配合例15	Silver acetylacetonato	206.98	2.230	1.162	52.1%	銀ナノワイヤ	0.250%	48.12	0.120	銀N300	92.6%	5.500	5.093	25.0%	1.280	25.0%	12.7%	1.3%	55.8%	3.5%	4.3%	18.2%	42.92		
比較配合例5	Silver acetylacetonato	206.98	1.050	0.547	52.1%									25.0%	0.109	0.027	2.066	17.0%	0.0%	0.0%	0.8%	2.6%	100.0%		
比較配合例6										銀N300	92.6%	2.164	2.004	25.0%	0.402	25.0%	0.411	0.0%	0.0%	67.3%	3.4%	5.0%	0.0%		
比較配合例7	エチルアセト酢酸銅(Ⅱ)	349.96	0.503	0.099	19.7%									25.0%	0.020	0.005	0.512	9.6%	0.0%	0.0%	0.5%	1.0%	100.0%		
比較配合例8										銅1005Y	50.0%	2.503	1.251	25.0%	0.251	25.0%	0.106	0.0%	0.0%	43.8%	2.2%	5.0%	0.0%		

エチルアセト酢酸銅(Ⅱ)(STREM CHEMICALS社製)
2-エチルヘキサン酸銅(Ⅱ)(STREM CHEMICALS社製)
オレイン酸銅(Ⅱ)(和光純薬工業株式会社)
1030Y(三井金属鉱業株式会社、球状、平均粒子径: 385nm) BCAブチルカルビトールアセテート
1005YBCA分散液(三井金属工業株式会社、球状、平均粒子径: 105nm)

[0086] 表3に示した配合例8～15及び比較配合例5～8のペーストを使用した以外は、実施例1～7及び比較例1、2同様に、ペーストの塗布、光焼成を行い、体積抵抗率の測定、基板目剥離試験を行った。光焼成条件及び体積抵抗率の測定、基板目剥離試験結果をまとめて表4に示す。

[0087] 銀化合物（金属化合物）と銀粒子（金属粒子）及び銀ナノワイヤを併用した実施例8、12、13、14、15は銀粒子（金属粒子）のみを用いた比較例3よりも抵抗が低くなっており、銅化合物（金属化合物）と銅粒子（金属粒子）及び銅ナノワイヤを併用した実施例9、10、11は銅粒子（金属粒子）のみを用いた比較例4よりも抵抗が低くなっている。特に、前記実施例1～7の結果と比較すると、ナノワイヤを併用することにより、より効果的に抵抗が低くなっていることがわかる。

[0088] また、金属化合物を用いた系は、基板目剥離試験の成績も向上しており、金属同士をより効果的に結合していることがわかる。

[0089]

[表4]

		光焼成条件						照射前 膜厚	照射後 膜厚	体積抵抗値	基盤目剥 離試験 点
		電圧	パルス幅	照射回数	露光量	総露光量	間隔				
										[V]	
実施例8	配合例8	300	400	1	1.530	1.530	1	17	10	9.8E-06	10
実施例9	配合例9	300	600	1	2.159	2.159	1	14	8	7.8E-04	10
実施例10	配合例10	300	600	1	2.159	2.159	1	9	3	6.3E-05	8
実施例11	配合例11	300	600	1	2.159	2.159	1	7	3	5.6E-05	8
実施例12	配合例12	300	400	1	1.530	1.530	1	18	11	3.4E-05	10
実施例13	配合例13	300	400	1	1.530	1.530	1	13	7	1.6E-05	10
実施例14	配合例14	300	400	1	1.530	1.530	1	16	10	8.8E-06	10
実施例15	配合例15	300	400	1	1.530	1.530	1	18	11	6.3E-05	10
比較例3	比較配合例6	300	600	1	2.159	2.159	1	29	21	8.2E-04	4
比較例4	比較配合例8	300	1000	1	3.067	3.067	1	35	25	7.5E+01	2

請求の範囲

- [請求項1] 導電パターン形成用組成物であって、
- (A) 炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物と、
- (B) 金属材料と、
- (C) 樹脂と、
- (D) 溶媒と、
- を含み、
- 前記(A) 炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物の総量の金属原子換算の質量と前記(B) 金属材料の総金属質量との質量割合が、(A) 炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物：(B) 金属材料＝80：20～2：98であることを特徴とする導電パターン形成用組成物。
- [請求項2] 前記(B) 金属材料が、(B1) 金属粒子を含む、請求項1に記載の導電パターン形成用組成物。
- [請求項3] 前記(B) 金属材料が、さらに(B2) 金属ナノワイヤ及び／又は金属ナノチューブを含む、請求項2に記載の導電パターン形成用組成物。
- [請求項4] 前記(A) 炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物、及び(B) 金属材料を構成する金属が、銀、銅、ニッケル又はコバルトである、請求項1～3のいずれかに記載の導電パターン形成用組成物。
- [請求項5] 前記(A) 炭素原子数が2～18の有機カルボン酸の金属塩及び有

機カルボン酸を配位子として含まない有機金属錯体から選択される少なくとも一種の金属化合物が、炭素原子数が2～18のアルカン酸の金属塩、 α 又は β 位にカルボニル基を持つカルボン酸金属塩、又はネオカルボン酸金属塩、1,3-ジケトン又は β -ケトカルボン酸エステルとの金属錯体である、請求項1～4のいずれかに記載の導電パターン形成用組成物。

[請求項6]

前記(C)樹脂が、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルアセトアミド、常温で固形状のフェノキシタイプのエポキシ樹脂、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリウレタンからなる少なくとも一種を含む請求項1～5のいずれかに記載の導電パターン形成用組成物。

[請求項7]

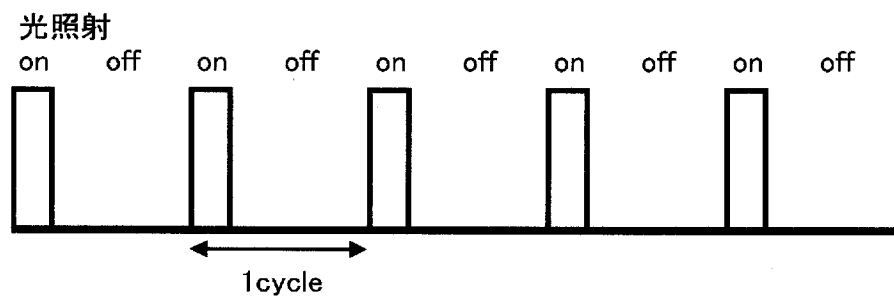
前記(D)溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、酢酸、蔞酸、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート(エチルカルビトールアセテート)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート(ブチルカルビトールアセテート)、 γ -ブチロラクトンからなる少なくとも一種を含む請求項1～6のいずれかに記載の導電パターン形成用組成物。

[請求項8]

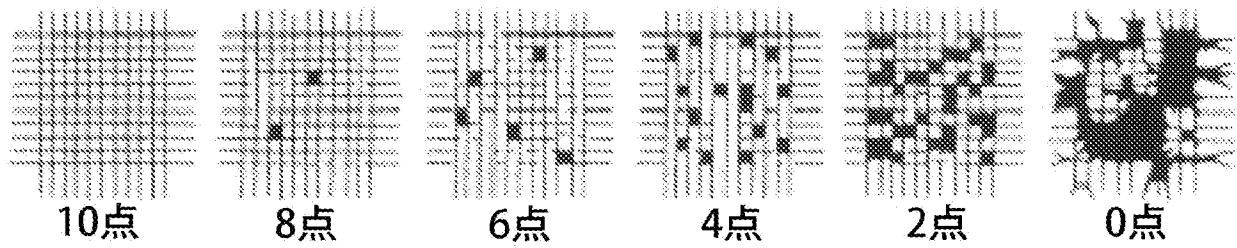
請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の導電パターン形成用組成物を準備し、

前記導電パターン形成用組成物に光照射又はマイクロ波照射を行う、
ことを特徴とする導電パターン形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/10(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)

H01B1/22, C08K3/08, C08K5/098, C08L101/00, C09D5/24, C09D7/12, C09D201/00, H01B13/00, H05K1/09, H05K3/10

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 2008-226727 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; paragraphs [0013] to [0018]; examples (Family: none)	1-2, 4-7 3, 8
X Y	JP 2005-229109 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 25 August 2005 (25.08.2005), claims; paragraphs [0021], [0027], [0032]; example 2 & US 2005/0173680 A1 paragraphs [0021], [0028], [0036]; example 2; claims & EP 1564265 A1 & CN 1690136 A & KR 10-2006-0041697 A	1-2, 4-7 3, 8

☒ 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 June 2016 (10.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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/JP2016/058509

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 2013-115004 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims; paragraphs [0033] to [0034], [0040] to [0043], [0052] to [0056] (Family: none)	1-2, 4-7 3, 8
Y	JP 2011-210454 A (Shinshu University), 20 October 2011 (20.10.2011), claims (Family: none)	3
Y	JP 2012-505966 A (NCC Nano, LLC), 08 March 2012 (08.03.2012), claims & US 2011/0262657 A1 claims & WO 2010/044904 A1 & CN 102245804 A & KR 10-2011-0083675 A	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/10(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. H01B1/22, C08K3/08, C08K5/098, C08L101/00, C09D5/24, C09D7/12, C09D201/00, H01B13/00, H05K1/09, H05K3/10

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 2008-226727 A (住友ベークライト株式会社) 2008.09.25, 特許請求の範囲, 段落 0013-0018, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-7 3, 8

☒ 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

10.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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)

藤原 敬士

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

5079

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
X Y	JP 2005-229109 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2005. 08. 25, 特許請求の範囲, 段落 0021, 0027, 0032, 実施例 2 & US 2005/0173680 A1, 段落 0021, 0028, 0036, 実施例 2, 特許請求の範囲 & EP 1564265 A1 & CN 1690136 A & KR 10-2006-0041697 A	1-2, 4-7 3, 8
X Y	JP 2013-115004 A (日本パーカライジング株式会社) 2013. 06. 10, 特許請求の範囲, 段落 0033-0034, 0040-0043, 0052-0056 (ファミリーなし)	1-2, 4-7 3, 8
Y	JP 2011-210454 A (国立大学法人信州大学) 2011. 10. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2012-505966 A (エヌシーシー ナノ, エルエルシー) 2012. 03. 08, 特許請求の範囲 & US 2011/0262657 A1, 特許請求の範囲 & WO 2010/044904 A1 & CN 102245804 A & KR 10-2011-0083675 A	8