(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-175240
(P2014-175240A)
(43)公開日　平成26年9月22日(2014.9.22)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01B 1/22	(2006.01)	H01B	1/22	A	4J002
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	503C	4J038
C08L 39/06	(2006.01)	C08L	39/06		5G301
C08L 29/04	(2006.01)	C08L	29/04	A	
C08L 33/14	(2006.01)	C08L	33/14		

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 28 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-49051(P2013-49051)
(22)出願日　平成25年3月12日(2013.3.12)

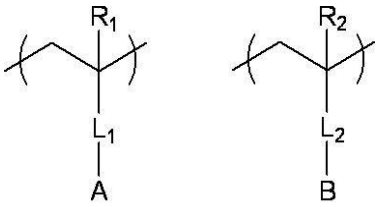
(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔
(74)代理人　100090217
弁理士　三和　晴子
(74)代理人　100152984
弁理士　伊東　秀明
(74)代理人　100148080
弁理士　三橋　史生
(72)発明者　渡辺　徹
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地
富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電膜形成用組成物及びこれを用いる導電膜の製造方法

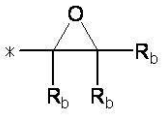
(57)【要約】
【課題】光照射による焼結でも、基材との密着性が良好で、かつ、導電性に優れる導電膜を得ることのできる、導電膜形成用組成物を提供する。
【解決手段】酸化銅粒子および／または銅粒子と、還元性基を有する特定の式で表される繰り返し単位および架橋性基を有する特定の式で表される繰り返し単位を含むポリマーと、上記架橋性基と反応する硬化剤とを含有する、導電膜形成用組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸化銅粒子および／または銅粒子と、下記式（１）で表される繰り返し単位および下記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーと、下記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤とを含有する、導電膜形成用組成物。
【化１】

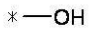


式（１）　　式（２）

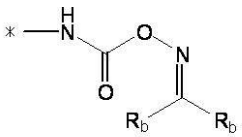
（式（１）中、R_1は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。L_1は、単結合または２価の有機基を表す。Ａは還元性基であり、アミド基を含有する有機基、または、ヒドロキシ基を表す。
式（２）中、R_2は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。L_2は、単結合または２価の有機基を表す。Ｂは架橋性基であり、下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－９）からなる群より選択される基を表す。）
【化２】



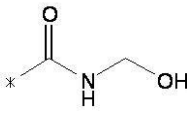
式（Ｂ－１）



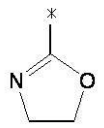
式（Ｂ－２）



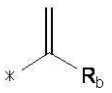
式（Ｂ－３）



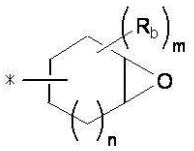
式（Ｂ－４）



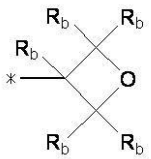
式（Ｂ－５）



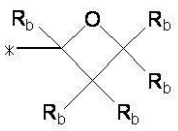
式（Ｂ－６）



式（Ｂ－７）



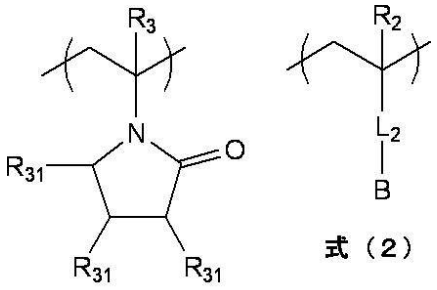
式（Ｂ－８）



式（Ｂ－９）

（式（Ｂ－１）～（Ｂ－９）中、R_bは、水素原子、または、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。複数あるR_bはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。ｍは０～１１の整数を表す。ｎは０～２の整数を表す。＊は結合位置を表す。）
【請求項２】
前記ポリマーが、下記式（３）で表される繰り返し単位および下記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマー、下記式（４）で表される繰り返し単位および下記式（５）で表される繰り返し単位を含むポリマー、または、下記式（６）で表される繰り返し単位を含むポリマーである、請求項１に記載の導電膜形成用組成物。

【化３】

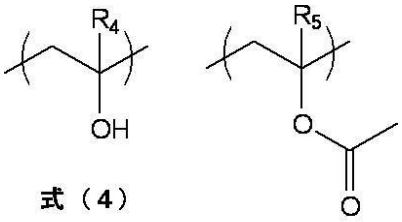


式（３）　　式（２）

（式（３）中、R_3は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_{31}は、水素原子、または、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。複数あるR_{31}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

式（２）中、R_2は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。L_2は、単結合または２価の有機基を表す。Ｂは架橋性基であり、前記式（Ｂ－１）～（Ｂ－９）からなる群より選択される基を表す。）

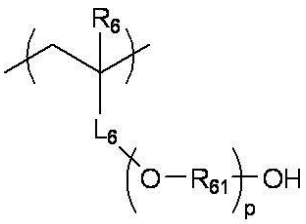
【化４】



式（４）　　式（５）

（式（４）および（５）中、R_4およびR_5は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。）

【化５】



式（６）

（式（６）中、R_6は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。L_6は、単結合または２価の有機基を表す。R_{61}は、２価の脂肪族炭化水素基を表す。ｐは１～１００の整数を表す。）

【請求項３】

前記ポリマーが、前記式（３）で表される繰り返し単位および前記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーである、請求項２に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項４】

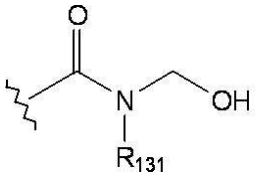
前記式（２）中のＢが、前記式（Ｂ－１）または（Ｂ－７）で表される基であり、前記硬化剤が、アミンまたはアルコールである、請求項１～３のいずれか１項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項５】

前記式（２）中のＢが、前記式（Ｂ－２）で表される基であり、前記硬化剤が、エポキシド、アルデヒド、または、下記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物

である、請求項１～３のいずれか１項に記載の導電膜形成用組成物。

【化６】



式（１３）

（式（１３）中、R_{131}は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。）

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の導電膜形成用組成物を基材上に付与して、前記基材上に組成物層を形成し、その後、前記組成物層に対して加熱処理を施して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、

前記塗膜に対して光照射処理を行い、前記酸化銅粒子および／または銅粒子を還元して、導電膜を形成する還元工程とを備える、導電膜の製造方法。

【請求項７】

前記光照射処理が、パルス光照射処理である、請求項６に記載の導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、導電膜形成用組成物及びこれを用いる導電膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

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基材に塗布し、加熱処理により焼結させることによって配線等の導電膜を形成する方法が知られている。

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導電膜形成方法に比べて、簡便・省エネ・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。なかでも、近年、低コスト化の観点から、金属酸化物粒子を含む組成物を用いて、これを加熱処理により還元させるとともに焼結させることで導電膜を形成する方法が注目されている。

一方、上記のように加熱処理により焼結する場合、基材は高温に曝される。そのため、基材が熱により変形し、均一な導電膜が得ることが難しいという問題がある。

【０００３】

このようななか、特許文献１には、光照射による焼結（光焼結）を行うことで、基材を加熱し過ぎることなく、基材上の酸化銅インクを焼結して金属銅フィルムを形成する方法が開示されている（００１３段落、実施例１など）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特表２０１０－５２８４２８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、本発明者が、特許文献１を参考に、基材に銅粒子または酸化銅粒子とバインダー（ポリビニルピロリドンなど）とを含有する組成物を付与、加熱乾燥させて塗膜を形成し、形成した塗膜に光を照射して導電膜を形成したところ、基材と導電膜との間の密着性が不十分となることが明らかになった。このように基材と導電膜との間の密着性が不十分であると、配線等を形成したときに断線やショートなどの不具合が生じやすくなるため問題である。また、得られる導電膜の導電性が不十分となる場合があることも明らか

になった。
そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、光照射による焼結でも、基材との密着性が良好で、かつ、導電性に優れる導電膜を得ることのできる、導電膜形成用組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、酸化銅粒子および／または銅粒子と、特定の還元性基を有する繰り返し単位と特定の架橋性基を有する繰り返し単位とを含むポリマーと、上記架橋性基と反応する硬化剤とを含有する組成物とすることで、組成物から形成される塗膜に光を照射して得られる導電膜が、基材との密着性が良好で、かつ、導電性に優れることを見出し、本発明に至った。
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。
【０００７】
（１）　酸化銅粒子および／または銅粒子と、後述する式（１）で表される繰り返し単位および後述する式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーと、後述する式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤とを含有する、導電膜形成用組成物。
（２）　上記ポリマーが、後述する式（３）で表される繰り返し単位および後述する式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマー、後述する式（４）で表される繰り返し単位および後述する式（５）で表される繰り返し単位を含むポリマー、または、後述する式（６）で表される繰り返し単位を含むポリマーである、上記（１）に記載の導電膜形成用組成物。
（３）　上記ポリマーが、上記式（３）で表される繰り返し単位および上記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーである、上記（２）に記載の導電膜形成用組成物。
（４）　上記式（２）中のＢが、上記式（Ｂ－１）または（Ｂ－７）で表される基であり、上記硬化剤が、アミンまたはアルコールである、上記（１）～（３）のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。
（５）　上記式（２）中のＢが、上記式（Ｂ－２）で表される基であり、上記硬化剤が、エポキシド、アルデヒド、または、後述する式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物である、上記（１）～（３）のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。
（６）　上記（１）～（５）のいずれかに記載の導電膜形成用組成物を基材上に付与して、上記基材上に組成物層を形成し、その後、上記組成物層に対して加熱処理を施して、塗膜を形成する塗膜形成工程と、
上記塗膜に対して光照射処理を行い、上記酸化銅粒子および／または銅粒子を還元して、導電膜を形成する還元工程とを備える、導電膜の製造方法。
（７）　上記光照射処理が、パルス光照射処理である、上記（６）に記載の導電膜の製造方法。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、光照射による焼結でも、基材との密着性が良好で、かつ、導電性に優れる導電膜を得ることのできる、導電膜形成用組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
［導電膜形成用組成物］
本発明の導電膜形成用組成物（以下、本発明の組成物ともいう）は、酸化銅粒子および／または銅粒子と、後述する式（１）で表される繰り返し単位および後述する式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含有する。ここで、後述するとおり、式（１）で表される繰り返し単位は特定の還元性基を有する。また、式（２）で表される繰り返し単位は特定の架橋性基を有する。また、本発明の組成物は、上記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤を含有する。
【００１０】

本発明の組成物はこのような構成をとることにより、組成物から形成される塗膜に光を照射して得られる導電膜が、基材との密着性が良好で、かつ、導電性に優れたものとなる。

これは詳細には明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

酸化銅粒子および／または銅粒子を含有する組成物から得られる塗膜に光を照射して光焼結させた場合、塗膜中の溶媒やバインダーなどの成分が分解・揮発することで、塗膜自体に微視的または巨視的な破壊が生じ、結果として、得られる導電膜は基材との密着性や導電性が不十分となると考えられる。

上述のとおり、本発明の組成物は、特定のポリマー（特定の還元性基および特定の架橋性基を有するポリマー）と上記特定の架橋性基と反応する硬化剤とを含有するため、本発明の組成物から形成される塗膜中ではポリマー同士の架橋構造が形成されている。そのため、本発明の組成物から得られる塗膜に光を照射した場合、塗膜自体が物理的に分解されることなく、特定の還元性基等により酸化銅粒子や一部が酸化された銅粒子が還元されて銅粒子同士が融着し、基材との密着性に優れた導電膜が得られる。このことは後述する比較例が示すように、特定のポリマーを含有するが硬化剤を含有しない場合（比較例１～８）や、硬化剤を含有するが特定のポリマーを含有しない（特定の架橋性基を有するが特定の還元性基を有さないポリマーを含有する）場合（比較例９）には、密着性が不十分となることからも推測される。

また、上述のとおり、本発明の組成物に含有されるポリマーは特定の還元性基を有するため、光焼結時に酸化銅粒子や一部が酸化された銅粒子の還元が速やかに起こり、導電性に優れた導電膜が得られるものと考えられる。

なお、架橋性基を有するポリマーとは別にポリマーに固定されていない還元剤を単に配合した場合には、還元剤が光焼結時に揮発してしまうため、酸化銅粒子等の還元が十分に進まず、得られる導電膜の導電性は不十分となってしまう。すなわち、本発明の１つの特徴は還元性と架橋性の機能を併せ持ったポリマーを使用する点にあると言える。

【００１１】

以下では、まず、導電膜形成用組成物の各種成分（酸化銅粒子等、ポリマー、硬化剤など）について詳述し、その後、導電膜の製造方法について詳述する。

【００１２】

＜酸化銅粒子および／または銅粒子＞

本発明の組成物には、酸化銅粒子および／または銅粒子（好ましくは酸化銅粒子）が含有される。上述のとおり、本発明の組成物から形成される塗膜に光を照射した場合、酸化銅粒子や一部が酸化された銅粒子が速やかに還元されて導電性に優れた導電膜が形成される。

【００１３】

（酸化銅粒子）

本発明の組成物に含有される酸化銅粒子は粒子状の酸化銅であれば特に限定されない。

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。

【００１４】

酸化銅粒子は、酸化銅（Ｉ）粒子または酸化銅（ＩＩ）粒子であることが好ましく、安価に入手可能であり、また、得られる導電膜の導電性が良好である理由から、酸化銅（ＩＩ）粒子であることがより好ましい。

【００１５】

酸化銅粒子はナノ粒子であることが好ましい。

酸化銅粒子の平均粒子径は特に制限されないが、２００ｎｍ以下であることが好ましく、１００ｎｍ以下であることがより好ましい。下限も特に制限されないが、１ｎｍ以上が好ましい。

平均粒子径が１ｎｍ以上であると、粒子表面の活性が高くなりすぎず、組成物中で溶解することがなく、取扱い性に優れるため好ましい。また、平均粒子径が２００ｎｍ以下で

あると、組成物をインクジェット用インク組成物として用い、印刷法により配線等のパターン形成を行うことが容易となり、組成物を導体化する際に、金属銅への還元が十分となり、得られる導電膜の導電性が良好となるため好ましい。

なお、本発明における平均粒子径は、平均一次粒径のことを指す。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。

酸化銅粒子としては、例えば、関東化学社製のＣｕＯナノ粒子、シグマアルドリッチ社製のＣｕＯナノ粒子などを好ましく使用することができる。

【００１６】

（銅粒子）

本発明の組成物に含有される銅粒子は粒子状の銅であれば特に限定されない。

粒子状の定義は上述した酸化銅粒子と同じである。

銅粒子はナノ粒子であることが好ましい。

銅粒子の平均粒子径の好適な態様は上述した酸化銅粒子と同じである。

【００１７】

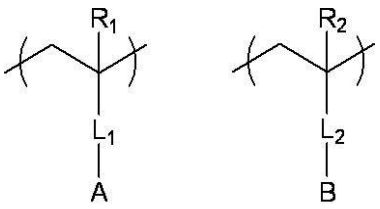
＜ポリマー＞

本発明の組成物には、下記式（１）で表される繰り返し単位および下記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマー（以下、特定ポリマーともいう）が含有される。

上述のとおり、本発明の組成物に含有される特定ポリマーは特定の架橋性基を含有するため、得られる塗膜に光を照射した場合に、塗膜自体が物理的に分解されることなく、基材との密着性に優れた導電膜が得られる。また、本発明の組成物に含有される特定ポリマーは特定の還元性基を有するため、光焼結時に酸化銅粒子や一部が酸化された銅粒子の還元が速やかに起こり、導電性に優れた導電膜が得られる。

【００１８】

【化１】



式（１）　　式（２）

【００１９】

上記式（１）中、R_1は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基（好ましくは、炭素数１～５のもの）を表す。なかでも、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【００２０】

上記式（１）中、L_1は、単結合または２価の有機基を表す。

２価の有機基としては、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキレン基。好ましくは炭素数１～８）、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基（例えば、アリーレン基。好ましくは炭素数６～１２）、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－Ｎ(Ｒ)－（Ｒ：アルキル基）、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、またはこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。なかでも、アルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、またはこれらを組み合わせた基が好ましい。

【００２１】

上記式（１）中、Ａは還元性基であり、具体的には、アミド基（－ＣＯＮ＜）を含有する有機基、または、ヒドロキシ基（－ＯＨ）を表す。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、アミド基を含有する有機基であることが好ましい。なお、上記還

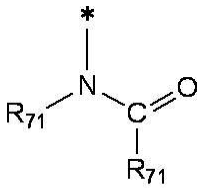
元性基は、光焼結の際に、酸化銅粒子や一部が酸化された銅粒子に対して還元性を示す。

【００２２】

上記アミド基を含有する有機基としては特に制限されないが、好適な態様として、例えば、下記式（７）で表される基が挙げられる。

【００２３】

【化２】



式（７）

【００２４】

上記式（７）中、R_{71}は、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。複数あるR_{71}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。R_{71}は、R_{71}同士で環を形成していてもよい。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状または分岐状のアルキル基（特に、炭素数１～１０）、直鎖状または分岐状のアルケニル基（特に、炭素数２～１０）、直鎖状または分岐状のアルキニル基（特に、炭素数２～１０）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、アリール基、ナフチル基などが挙げられる。上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数６～１８のアリール基などが挙げられる。

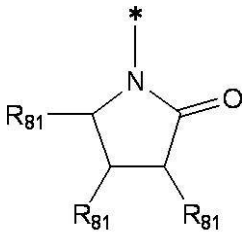
上記式（７）中、＊は結合位置を表す。

【００２５】

上記式（７）で表される基の好適な態様として、例えば、R_{71}同士で環を形成した態様が挙げられる。なかでも、下記式（８）で表される基であることが好ましい。

【００２６】

【化３】



式（８）

【００２７】

上記式（８）中、R_{81}は、水素原子、または、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。複数あるR_{81}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。R_{81}の具体例は上述したR_{71}と同様である。なかでも、水素原子であることが好ましい。

【００２８】

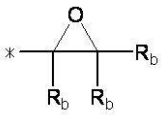
上記式（２）中、R_2は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_2の具体例および好適な態様は上述したR_1と同様である。

上記式（２）中、L_2は、単結合または２価の有機基を表す。L_2の具体例および好適な態様は上述したL_1と同様である。

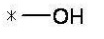
上記式（２）中、Ｂは架橋性基であり、下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－９）からなる群より選択される基を表す。

【００２９】

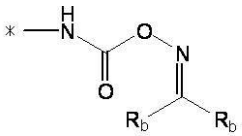
【化４】



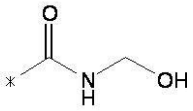
式（Ｂ－１）



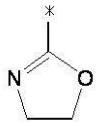
式（Ｂ－２）



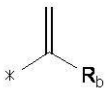
式（Ｂ－３）



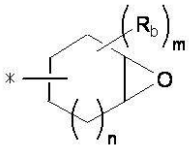
式（Ｂ－４）



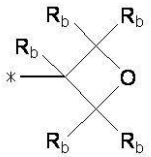
式（Ｂ－５）



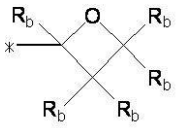
式（Ｂ－６）



式（Ｂ－７）



式（Ｂ－８）



式（Ｂ－９）

【００３０】

上記式（Ｂ－１）～（Ｂ－９）中、R_bは、水素原子、または、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。複数あるR_bはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。＊は結合位置を表す。

【００３１】

上記式（Ｂ－１）中、R_bは、水素原子または置換若しくは無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

上記式（Ｂ－３）中、R_bは、置換若しくは無置換のアルキル基（特に炭素数１～５のもの）であることが好ましい。

上記式（Ｂ－６）中、R_bは、水素原子または置換若しくは無置換のアルキル基（特に炭素数１～５のもの）であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

上記式（Ｂ－７）中、R_bは、水素原子または置換若しくは無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。ｍは０～１１の整数を表す。ｎは０～２の整数を表す。

上記式（Ｂ－８）中、R_bは、水素原子または置換若しくは無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

上記式（Ｂ－９）中、R_bは、水素原子または置換若しくは無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【００３２】

上記式（２）中、Ｂは、得られる導電膜の密着性がより優れる理由から、式（Ｂ－１）、式（Ｂ－３）、式（Ｂ－４）、式（Ｂ－５）、式（Ｂ－６）および式（Ｂ－７）からなる群より選択される基であることが好ましく、式（Ｂ－１）、式（Ｂ－３）、式（Ｂ－４）、式（Ｂ－６）および式（Ｂ－７）からなる群より選択される基であることがより好ましく、式（Ｂ－１）、式（Ｂ－３）、式（Ｂ－６）および式（Ｂ－７）からなる群より選択される基であることがさらに好ましく、式（Ｂ－１）または式（Ｂ－７）であることが特に好ましい。

【００３３】

なお、上記式（２）中のＢで表される架橋性基が上記式（Ｂ－２）である場合、上記式（１）で表される繰り返し単位と上記式（２）で表される繰り返し単位とは同一であって

もよい。また、上記式（２）中のＢで表される架橋性基が上記式（Ｂ－２）である場合、上記特定ポリマーは、少なくとも上記式（２）で表される繰り返し単位を含めばよい。

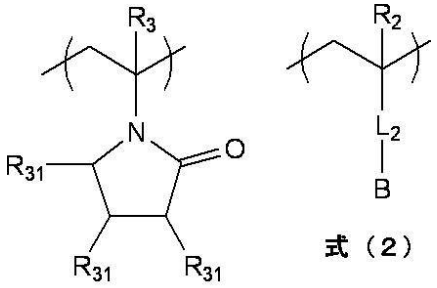
その理由は、上記式（２）中のＢで表される架橋性基が上記式（Ｂ－２）である場合、上記架橋性基が還元性基としても機能するからである。

【００３４】

上記特定ポリマーの好適な態様としては、例えば、下記式（３）で表される繰り返し単位および下記式（２）（上述した式（２）と同じ）で表される繰り返し単位を含むポリマーＰ、下記式（４）で表される繰り返し単位および下記式（５）で表される繰り返し単位を含むポリマーＱ、または、下記式（６）で表される繰り返し単位を含むポリマーＲが挙げられる。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、ポリマーＰまたはポリマーＲであることが好ましく、ポリマーＰであることがより好ましい。

【００３５】

【化５】



式（３）

式（２）

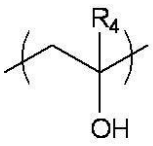
【００３６】

上記式（３）中、R_3は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_3の具体例および好適な態様は上述したR_1と同様である。

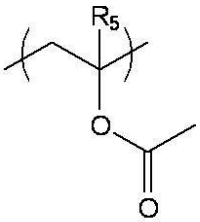
上記式（３）中、R_{31}は、水素原子、または、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。複数あるR_{31}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。R_{31}の具体例は上述したR_{71}と同様である。なかでも、水素原子であることが好ましい。

【００３７】

【化６】



式（４）



式（５）

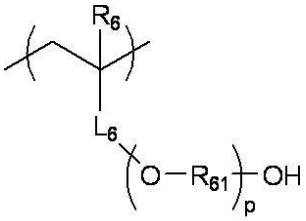
【００３８】

上記式（４）および（５）中、R_4およびR_5は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_4およびR_5の具体例および好適な態様は上述したR_1と同様である。

なお、上記式（４）で表される繰り返し単位および下記式（５）で表される繰り返し単位を含むポリマーＱにおいて、上記式（４）で表される繰り返し単位は、上記式（１）で表される繰り返し単位にも上記式（２）で表される繰り返し単位にも該当する。すなわち、上記式（４）中のＯＨ基は、上記式（１）中のＡ（還元性基）であり、かつ、上記式（２）中のＢ（架橋性基）でもある。

【００３９】

【化７】



式（６）

【００４０】

上記式（６）中、R_6は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_6の具体例および好適な態様は上述したR_1と同様である。

上記式（６）中、L_6は、単結合または２価の有機基を表す。L_6の具体例は上述したL_1と同様である。なかでも、アルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－またはこれらを組み合わせた基であることが好ましく、－ＣＯ－であることがより好ましい。

上記式（６）中、R_{61}は、２価の脂肪族炭化水素基を表す。なかでも、炭素数１～５のアルキレン基であることが好ましく、１～３のアルキレン基であることがより好ましく、エチレン基であることがさらに好ましい。

上記式（６）中、ｐは１～１００の整数を表す。なかでも、５～３０の整数であることが好ましい。

なお、上記式（６）で表される繰り返し単位を含むポリマーＲにおいて、上記式（６）で表される繰り返し単位は、上記式（１）で表される繰り返し単位にも上記式（２）で表される繰り返し単位にも該当する。すなわち、上記式（６）中の側鎖の末端にあるＯＨ基は、上記式（１）中のＡ（還元性基）であり、かつ、上記式（２）中のＢ（架橋性基）でもある。

【００４１】

上記特定ポリマーは、粒子分散性がよく、得られる導電膜の均一性が向上する観点から、水溶性であることが好ましい。

【００４２】

上記特定ポリマーの分子量は特に制限されないが、組成物の調製、塗布性、膜性向上などの観点から、１０００～１０００００００であることが好ましく、１００００～５０００００であることがより好ましい。

なお、本願において、上記特定ポリマーの重量平均分子量は、東ソー社製ゲル透過クロマトグラフ（ＧＰＣ）を用いて、Ｎ－メチルピロリドンを溶媒としてポリスチレン換算で測定したものである。

【００４３】

上記特定ポリマーの製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、所望の繰り返し単位を形成するビニル系モノマーを用いて、ラジカル重合、カチオン重合またはアニオン重合を行うことにより、所望のビニル系ポリマーを得ることができる。

なお、各重合様式においては、必要に応じて各種開始剤（例えば、ラジカル重合開始剤など）を使用することができる。

【００４４】

本発明の組成物において、上記特定ポリマーの含有量は、得られる導電膜の導電性と組成物の保存安定性とのバランスの観点から、上記酸化銅粒子と上記銅粒子の合計の含有量に対して、１～５０質量％であることが好ましく、３～３０質量％であることがより好ましく、５～１５質量％であることがさらに好ましい。

【００４５】

＜硬化剤＞

本発明の組成物には、上記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤が含有される。

そのような硬化剤としては、上記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応するもので

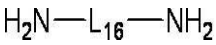
あれば特に制限されないが、例えば、アミン（アミノ基含有化合物）、アルコール（鎖式または脂環式の炭化水素の水素原子をヒドロキシ基で置換した化合物）、エポキシド（エポキシ基含有化合物）、アルデヒド（アルデヒド基含有化合物）、ラジカル開始剤、ビニル化合物（ビニル基含有化合物）、酸触媒、カルボン酸などが挙げられる。

【００４６】

上記アミンとしては特に制限されないが、複数（特に２つ）のアミノ基を有するアミンであることが好ましい。そのようなアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミンやジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミンなどが挙げられる。なかでも、下記式（１６）で表される化合物であることが好ましい。

【００４７】

【化８】



式（１６）

【００４８】

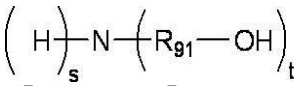
上記式（１６）中、L_{16}は、単結合または２価の有機基を表す。L_{16}の具体例は上述したL_1と同様である。なかでも、アルキレン基、または、アルキレン基と－ＮＨ－とを組み合わせた基であることが好ましい。

【００４９】

上記アルコールとしては特に制限されないが、複数（特に２つ）の水酸基を有するヘテロ原子を有していてもよい脂肪族炭化水素であることが好ましい。そのような脂肪族炭化水素としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ビスヒドロキシメチル尿素などが挙げられる。なかでも、第２級アミノ基（－ＮＲ－：Ｒは水素原子または炭化水素基）または第３級アミノ基（－Ｎ＜）を有する化合物であることが好ましく、下記式（９）で表される化合物であることがより好ましい。

【００５０】

【化９】



式（９）

【００５１】

上記式（９）中、R_{91}は、２価の脂肪族炭化水素基を表す。R_{91}の具体例は上述したR_{61}と同様である。なかでも、炭素数１～５のアルキレン基であることが好ましい。

上記式（９）中、ｓは０または１である。

上記式（９）中、ｔは２または３である。

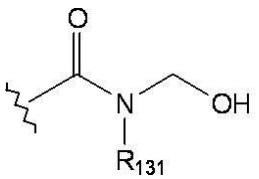
上記式（９）中、ｓおよびｔは、ｓ＋ｔ＝３の関係式を満たす。

【００５２】

また、上記アルコールの好適な態様として、例えば、下記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物が挙げられる。

【００５３】

【化１０】

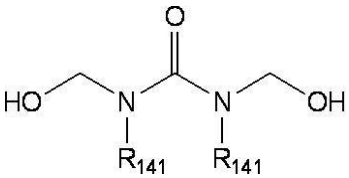


式（１３）

【００５４】

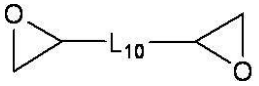
上記式（１３）中、R_{131}は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_{131}の具体例は上述したR_1と同様である。R_{131}は水素原子であることが好ましい。

【００５５】
上記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物の好適な態様としては、例えば、下記式（１４）で表される化合物が挙げられる。
【００５６】
【化１１】



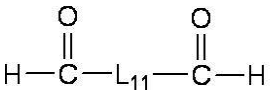
式（１４）

【００５７】
上記式（１４）中、R_{141}は、水素原子、または、置換若しくは無置換のアルキル基を表す。R_{141}の具体例は上述したR_1と同様である。R_{141}は水素原子であることが好ましい。
【００５８】
上記エポキシドとしてはエポキシ基を含有する化合物であれば特に制限されないが、複数（特に２つ）のエポキシ基を含有する化合物であることが好ましい。なかでも、下記式（１０）で表される化合物であることが好ましい。
【００５９】
【化１２】



式（１０）

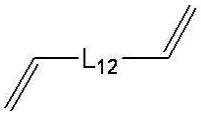
【００６０】
上記式（１０）中、L_{10}は、単結合または２価の有機基を表す。L_{10}の具体例および好適な態様は上述したL_1と同様である。
【００６１】
上記アルデヒドとしてはアルデヒド基を含有する化合物であれば特に制限されないが、複数（特に２つ）のアルデヒド基を含有する化合物であることが好ましい。なかでも、下記式（１１）で表される化合物であることが好ましい。
【００６２】
【化１３】



式（１１）

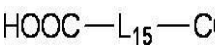
【００６３】
上記式（１１）中、L_{11}は、単結合または２価の有機基を表す。L_{11}の具体例は上述したL_1と同様である。なかでも単結合であることが好ましい。
上記アルデヒドは、グリオキサールであることが好ましい。
【００６４】
上記ラジカル開始剤としては、特に制限されず、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類（１－ヒドロキシ－１，２，３，４，５，６－ヘキサヒドロベンゾフェノンなど）、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、２，３－ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾまたはジアゾ化合物（例えば、後述するＶＡ－０８０）などを用いることができる。
【００６５】
上記ビニル化合物としてはビニル基を含有する化合物であれば特に制限されないが、複数（特に２つ）のビニル基を含有する化合物であることが好ましい。なかでも、下記式（

１２）で表される化合物であることが好ましい。
【００６６】
【化１４】



式（１２）

【００６７】
上記式（１２）中、L_{12}は、単結合または２価の有機基を表す。L_{12}の具体例は上述したL_1と同様である。なかでも硫黄原子を有する有機基であることが好ましく、－Ｓ－または－SO_2－であることがより好ましく、－SO_2－であることがさらに好ましい。
【００６８】
上記酸触媒としては特に制限されず、公知の酸触媒を用いることができる。具体例としては、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、クエン酸、塩酸、硫酸、ｐ－トルエンスルホン酸などが挙げられる。
【００６９】
上記カルボン酸としては特に制限されず、カルボキシ基を有する化合物であれば特に制限されないが、複数（特に２つ）のカルボキシ基を含有する化合物であることが好ましい。なかでも、下記式（１５）で表される化合物であることが好ましい。
【００７０】
【化１５】



式（１５）

【００７１】
上記式（１５）中、L_{15}は、単結合または２価の有機基を表す。L_{15}の具体例は上述したL_1と同様である。なかでもアルキレン基（特に炭素数１～５）であることが好ましい。
【００７２】
上記式（２）中のＢ（架橋性基）が上記式（Ｂ－１）または（Ｂ－７）～（Ｂ－９）である場合、得られる導電膜の密着性および導電性がより優れる理由から、硬化剤は上記アミンまたは上記アルコールであることが好ましく、上記アミンであることがより好ましい。
上記式（２）中のＢ（架橋性基）が上記式（Ｂ－４）である場合、得られる導電膜の密着性および導電性がより優れる理由から、硬化剤は上記酸触媒または上記アルコールであることが好ましく、上記酸触媒であることがより好ましい。
上記式（２）中のＢ（架橋性基）が上記式（Ｂ－５）である場合、得られる導電膜の密着性および導電性がより優れる理由から、硬化剤は上記カルボン酸であることが好ましい。
上記式（２）中のＢ（架橋性基）が上記式（Ｂ－２）である場合、得られる導電膜の密着性および導電性がより優れる理由から、硬化剤は上記エポキシド、上記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物、上記ビニル化合物または上記アルデヒドであることが好ましく、上記エポキシド、上記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物または上記ビニル化合物であることがより好ましく、上記エポキシドまたは上記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物であることがさらに好ましく、上記エポキシドであることが特に好ましい。
上記式（２）中のＢ（架橋性基）が上記式（Ｂ－３）である場合、得られる導電膜の密着性および導電性がより優れる理由から、硬化剤は上記アルコールであることが好ましく、上記式（１３）で表される部分構造を２つ以上有する化合物であることがより好ましい。
上記式（２）中のＢ（架橋性基）が上記式（Ｂ－６）である場合、得られる導電膜の密着性および導電性がより優れる理由から、硬化剤は上記ラジカル開始剤であることが好ましい。

【００７３】
本発明の組成物において、上記硬化剤の含有量は、ポリマーを効率よく架橋する観点から、上記特定ポリマーの含有量に対して、０．０１～３０質量％であることが好ましく、０．１～２０質量％であることがより好ましい。
【００７４】
＜溶媒＞
本発明の組成物は、粘度調節のし易さ、および、印刷性の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。溶媒は、酸化銅粒子および／または銅粒子の分散媒として機能する。
溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、水や、アルコール類、エーテル類、エステル類などの有機溶媒などを使用することができる。なかでも、均質な膜が形成され、結果として、形成される導電膜の導電性がより優れる理由から、水、１～３価のヒドロキシル基を有する脂肪族アルコール、この脂肪族アルコール由来のアルキルエーテル、この脂肪族アルコール由来のアルキルエステル、またはこれらの混合物が好ましく用いられる。なかでも、沸点が高すぎないことから、特に水を主溶媒として用いることが好ましい。主溶媒とは、溶媒の中で含有率が最も多い溶媒である。
【００７５】
溶媒の含有量は特に制限されないが、粘度の上昇が抑制され、取扱い性により優れる点から、組成物全質量に対して、５～９０質量％であることが好ましく、８～８０質量％であることがより好ましい。
【００７６】
＜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、酸化銅粒子および／または銅粒子の分散性を向上させる役割を果たす。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。
【００７７】
＜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。
【００７８】
＜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、上記溶媒中に上記酸化銅粒子および／または銅粒子、上記特定ポリマー、および、上記硬化剤を添加した後、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によって、組成物を得ることができる。
【００７９】
［導電膜の製造方法］
本発明の導電膜の製造方法は、少なくとも塗膜形成工程と還元工程とを有する。以下に、それぞれの工程について詳述する。
【００８０】
＜塗膜形成工程＞
本工程は、上述した導電膜形成用組成物を基材上に付与して、基材上に組成物層を形成し、その後、組成物層に対して加熱処理を施して、塗膜を形成する工程である。本工程により還元処理が施される前の前駆体膜が得られる。

使用される導電膜形成用組成物については、上述のとおりである。

【００８１】

本工程で使用される基材としては、公知のものを用いることができる。基材に使用される材料としては、例えば、樹脂、紙、ガラス、シリコン系半導体、化合物半導体、金属酸化物、金属窒化物、木材、またはこれらの複合物が挙げられる。

より具体的には、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（ポリエチレンテレフタレート）、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、セルロース誘導体等の樹脂基材；非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙（アート紙、コート紙）、特殊印刷用紙、コピー用紙（ＰＰＣ用紙）、未晒包装紙（重袋用両更クラフト紙、両更クラフト紙）、晒包装紙（晒クラフト紙、純白ロール紙）、コートボール、チップボール、段ボール等の紙基材；ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、シリカガラス、石英ガラス等のガラス基材；アモルファスシリコン、ポリシリコン等のシリコン系半導体基材；ＣｄＳ、ＣｄＴｅ、ＧａＡｓ等の化合物半導体基材；銅板、鉄板、アルミ板等の金属基材；アルミナ、サファイア、ジルコニア、チタニア、酸化イットリウム、酸化インジウム、ＩＴＯ（インジウム錫酸化物）、ＩＺＯ（インジウム亜鉛酸化物）、ネサ（酸化錫）、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化錫）、フッ素ドープ酸化錫、酸化亜鉛、ＡＺＯ（アルミドープ酸化亜鉛）、ガリウムドープ酸化亜鉛、窒化アルミニウム基材、炭化ケイ素等のその他無機基材；紙－フェノール樹脂、紙－エポキシ樹脂、紙－ポリエステル樹脂等の紙－樹脂複合物、ガラス布－エポキシ樹脂、ガラス布－ポリイミド系樹脂、ガラス布－フッ素樹脂等のガラス－樹脂複合物等の複合基材等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂基材、ポリエーテルイミド樹脂基材、紙基材、ガラス基材、ガラス布－エポキシ樹脂、が好ましく使用される。

【００８２】

導電膜形成用組成物を基材上に付与して、組成物層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。例えば、導電膜形成用組成物中に基材を浸漬する方法や、導電膜形成用組成物を基材に塗布する方法などが挙げられる。導電膜の厚みを制御しやすい点から、導電膜形成用組成物を基材上に塗布する方法が好ましい。

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、スプレーコーチィング、ブレードコータ、ドクターコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、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、インクジェット法であることが好ましい。

塗布の形状は特に制限されず、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。

基材上への導電膜形成用組成物の塗布量としては、所望する導電膜の膜厚に応じて適宜調整すればよいが、通常、塗膜の膜厚は０．０１～５０００μｍが好ましく、０．１～１０００μｍがより好ましい。

【００８３】

組成物層に対する加熱処理の条件は特に制限されないが、加熱温度は８０～２００℃であることが好ましい。

加熱処理には、例えば、送風乾燥機、オーブン、赤外線乾燥機、加熱ドラムなどを用いることができる。

【００８４】

＜還元工程＞

本工程は、上記塗膜形成工程で形成された塗膜に対して光照射処理を行い、酸化銅粒子および／または銅粒子を還元して、導電膜を形成する工程である。

【００８５】
光照射処理で使用される光源は特に制限されず、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン（Ｘｅ）ランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、Ｘ線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、ｇ線、ｉ線、Ｄｅｅｐ－ＵＶ光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。
具体的な態様としては、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン（Ｘｅ）放電灯などの高照度フラッシュ露光、赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。
【００８６】
光照射処理は、フラッシュランプ（特にＸｅフラッシュランプ）による光照射処理であることが好ましく、フラッシュランプ（特にＸｅフラッシュランプ）によるパルス光照射処理であることがより好ましい。高エネルギーのパルス光の照射は、塗膜を付与した部分の表面を、極めて短い時間で集中して加熱することができるため、基材への熱の影響を極めて小さくすることができる。
パルス光の照射エネルギーは、１～１００Ｊ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、１～５０Ｊ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、１～３０Ｊ／ｃｍ^{2}であることがさらに好ましい。パルス光のパルス幅は、１μ秒～１００ｍ秒であることが好ましく、１０μ秒～１０ｍ秒であることがより好ましい。パルス光の照射時間は、１μ秒～１０００ｍ秒であることが好ましく、１ｍ秒～５００ｍ秒であることがより好ましく、１ｍ秒～２００ｍ秒であることがさらに好ましい。
【００８７】
上記光照射処理を実施する雰囲気は特に制限されず、大気雰囲気下、不活性雰囲気下、または還元性雰囲気下などが挙げられる。なお、不活性雰囲気とは、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、窒素等の不活性ガスで満たされた雰囲気であり、また、還元性雰囲気とは、水素、一酸化炭素、ギ酸、アルコール等の還元性ガスが存在する雰囲気を指す。
【００８８】
＜導電膜＞
上記工程を実施することにより、導電膜が得られる。
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、０．０１～１０００μｍが好ましく、０．１～１００μｍ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。
導電膜の体積抵抗値は、導電特性の点から、２．０×１０$^{-4}$Ωｃｍ以下であることが好ましい。
体積抵抗値は、導電膜の表面抵抗値を四探針法にて測定後、得られた表面抵抗値に膜厚を乗算することで算出することができる。
【００８９】
導電膜は基材の全面、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、上記導電膜形成用組成物をパターン状に基材に付与して、上記光照射処理を行う方法や、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。
【００９０】
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。
【００９１】
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、ポリエーテルスルフォン樹脂、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、ＡＢＦ　ＧＸ－１３などが挙げられる。

【００９２】

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１０－２０４１５０号公報や、特開２００３－２２２９９３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ＰＦＲ８００、ＰＳＲ４０００（商品名）、日立化成工業（株）製　ＳＲ７２００Ｇ、などが挙げられる。

【００９３】

上記で得られた導電膜を有する基材（導電膜付き基材）は、種々の用途に使用することができる。例えば、プリント配線基板、ＴＦＴ、ＦＰＣ、ＲＦＩＤなどが挙げられる。

【実施例】

【００９４】

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。

【００９５】

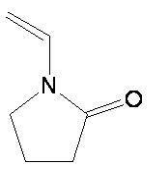
（合成例１：ポリマー１）

三口フラスコに、Ｎ－ビニルピロリドン８０質量部、ＤＭＡｃ２２０質量部を加え窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、Ｎ－ビニルピロリドン（下記構造）８０質量部、サイクロマーＡ（下記構造、ダイセル社製）２９質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製、下記構造）３．７質量部のＤＭＡｃ（２２０質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間攪拌した。その後、室温まで、反応溶液を冷却した。反応終了後、ヘキサン／酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、３１０００であった。得られたポリマーをポリマー１とする。

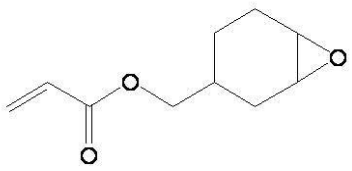
【００９６】

【化１６】

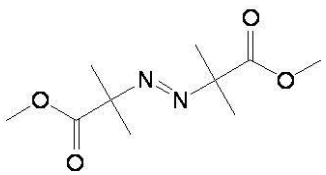
Ｎ－ビニルピロリドン



サイクロマーＡ



V-601



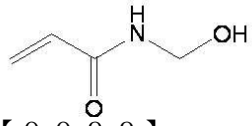
【００９７】

（合成例２：ポリマー２）

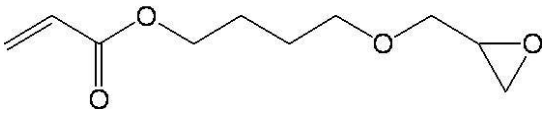
三口フラスコに、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、ＤＭＡｃ２０２質量部を加え窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、ヒドロキシメチルアクリルアミド（下記構造）４９質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製）３．７質量部のＤＭＡｃ（２０２質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間攪拌した。その後、室温まで、反応溶液を冷却した。反応終了後、酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、３６０００であった。得られたポリマーをポリマー２とする。

【００９８】

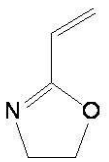
【化１７】
ヒドロキシメチルアクリルアミド



【００９９】
（合成例３：ポリマー３）
三口フラスコに、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、ＤＭＡｃ１８３質量部を加え窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（下記構造）３２質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製）３．７質量部のＤＭＡｃ（１８３質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間攪拌した。その後、室温まで、反応溶液を冷却した。反応終了後、酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、３００００であった。得られたポリマーをポリマー３とする。
【０１００】
【化１８】
４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル



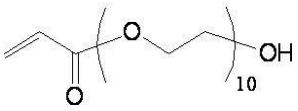
【０１０１】
（合成例４：ポリマー４）
三口フラスコに、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、ＤＭＡｃ１６３質量部を加え窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、ビニルオキサゾリン（下記構造）１６質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製）３．７質量部のＤＭＡｃ（１６３質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間攪拌した。その後、室温まで、反応溶液を冷却した。反応終了後、酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、２４０００であった。得られたポリマーをポリマー４とする。
【０１０２】
【化１９】
ビニルオキサゾリン



【０１０３】
（合成例５：ポリマー５）
三口フラスコに、ＤＭＡｃ１８０質量部を入れ、窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、ブレンマーＡＥ４００（日油社製、下記構造）１５０質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製）０．７質量部のＤＭＡｃ（１８０質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間攪拌した後、室温まで反応溶液を冷却した。反応終了後、ヘキサン／酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、４５０００であった。得られたポリマーをポリマー５とする。
【０１０４】

【化２０】

ブレンマーＡＥ４００



【０１０５】

（合成例６：ポリマー６）

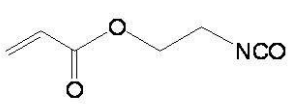
三口フラスコに、カレンズＡＯＩ（和光純薬社製、下記構造）７質量部、２，５－ジ－ターシャリーアミルヒドロキノン（下記構造）０．０１質量部、ＴＨＦ３０質量部を加え、氷浴下２－ブタノンオキシム（下記構造）５質量部を滴下した。室温で１時間撹拌した後、酢酸エチルで抽出することでモノマー６（下記構造）を得た。

三口フラスコに、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、ＤＭＡｃ１８８質量部を加え窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、Ｎ－ビニルピロリドン６２質量部、モノマー６（３７質量部）、およびＶ－６０１（和光純薬社製）３．７質量部のＤＭＡｃ（１６３質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間撹拌した。その後、室温まで、反応溶液を冷却した。反応終了後、ヘキサン／酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、３７０００であった。得られたポリマーをポリマー６とする。

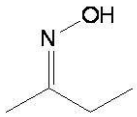
【０１０６】

【化２１】

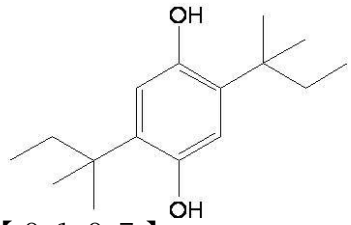
カレンズＡＯＩ



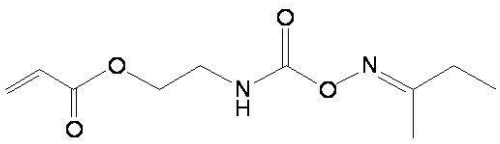
2-ブタノンオキシム



２，５－ジーターシャリーアミルヒドロキノン



モノマー６



【０１０７】

（合成例７：ポリマー７）

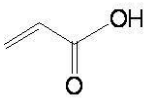
三口フラスコに、Ｎ－ビニルピロリドン８０質量部、ＤＭＡｃ２００質量部を加え窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、Ｎ－ビニルピロリドン８０質量部、アクリル酸（下記構造）１２質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製）３．７質量部のＤＭＡｃ（２００質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間撹拌した。その後、室温まで、反応溶液を冷却した。

この反応液に２，５－ジーターシャリーアミルヒドロキノン０．０５質量部、およびベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（下記構造）５質量部のＤＭＡｃ（５０質量部）溶液を加え、さらにメタクリル酸グリシジル（下記構造）２８質量部を添加した後、１００℃で４時間撹拌した。反応終了後、酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、７００００であった。得られたポリマーをポリマー７とする。

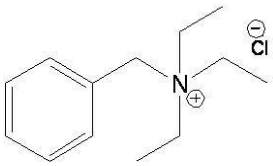
【０１０８】

【化２２】

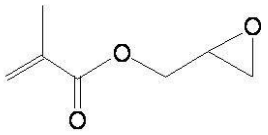
アクリル酸



ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド



メタクリル酸グリシジル



【０１０９】

（ポリマー８）

ＰＶＡ５００（関東化学社製）をポリマー８とする。

【０１１０】

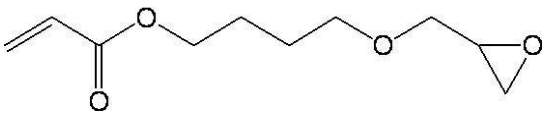
（ポリマー９）

三口フラスコに、ＤＭＡｃ１８０質量部を入れ、窒素気流下、７５℃まで加熱した。そこへ、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（下記構造）１５０質量部、およびＶ－６０１（和光純薬社製）０．７質量部のＤＭＡｃ（１８０質量部）溶液を、３時間かけて滴下した。滴下終了後、３時間攪拌した後、室温まで反応溶液を冷却した。反応終了後、ヘキサン／酢酸エチルで再沈を行い、固形物（ポリマー）を取り出した。得られたポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、４００００であった。得られたポリマーをポリマー９とする。

【０１１１】

【化２３】

４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル



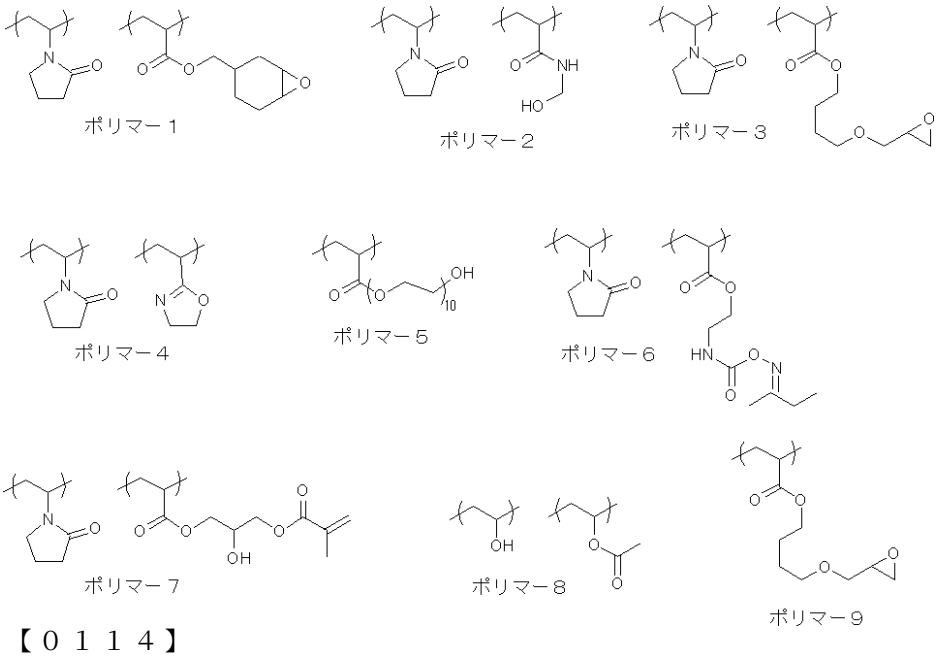
【０１１２】

上記ポリマー１～９について、ポリマー中に含まれる繰り返し単位を以下にまとめて示す。ここで、ポリマー１～８は特定ポリマーに該当する。また、ポリマー９は上記式（２）で表される繰り返し単位を含むが上記式（１）で表される繰り返し単位を含まないポリマーであり、特定ポリマーに該当しない。

なお、ポリマー１～４、６および７は、示される繰り返し単位のうち左側の繰り返し単位が上記式（１）で表される繰り返し単位に相当し、右側の繰り返し単位が上記式（２）で表される繰り返し単位に相当する。また、ポリマー５については、示される繰り返し単位が上記式（１）で表される繰り返し単位および上記式（２）で表される繰り返し単位に相当する。また、ポリマー８については、示される繰り返し単位のうち左側の繰り返し単位が上記式（１）で表される繰り返し単位および上記式（２）で表される繰り返し単位に相当する。

【０１１３】

【化２４】



【０１１４】

（ポリマーの水溶液およびエタノール溶液の調製）

上記ポリマー１～８をそれぞれ水に溶かし、ポリマーの水溶液（ポリマー濃度：３５質量％）を得た。得られた水溶液をそれぞれ水溶液１～８とする。

上記ポリマー９をエタノールに溶かし、ポリマーのエタノール溶液（ポリマー濃度：３５質量％）を得た。得られたエタノール溶液をエタノール溶液９とする。

【０１１５】

＜実施例１＞

ＣｕＯナノ粒子（関東化学社製：粒径２７～９５ｎｍ）６５質量部、純水３５質量部を練太郎（シンキー社製）（２２００ｒｐｍ、３分）で分散させ、ＣｕＯペースト（ＣｕＯ：６５質量％）を得た。

次に、上記ＣｕＯペースト１１５質量部に上記水溶液１（２６質量部）、４０質量％ＢＹＫ－４２５（ビックケミー・ジャパン社製）プロピレングリコール溶液８質量部、硬化剤としてトリエチレンテトラミン０．４質量部を加え、練太郎（２２００ｒｐｍ、３分）で混練し、組成物（導電膜形成用組成物）を得た。

なお、上記組成物の組成は、質量比で、ＣｕＯ／ポリマー／ＢＹＫ－４２５／トリエチレンテトラミン／溶媒＝５０．０／６．１／２．１／０．３／４１．５である。

【０１１６】

（硬化処理）

得られた組成物を４０μｍギャップの塗布バーでガラスエポキシ基板上に塗布した。その後、塗布した組成物を１００℃で１０分間加熱乾燥し、さらに１５０℃で１時間加熱して硬化させ、酸化銅膜を得た。

【０１１７】

（光照射処理）

得られた酸化銅膜にＸｅフラッシュランプ（照射エネルギー：４．９Ｊ／ｃｍ^2、パルス幅：２ｍ秒）を当てることで導電膜（銅膜）を得た。

【０１１８】

＜実施例２＞

トリエチレンテトラミン０．４質量部の代わりにジエタノールアミン０．４質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。

また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。

【０１１９】

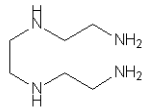
＜実施例３＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液２（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにｐ－トルエンスルホン酸０．３質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２０】
＜実施例４＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液２（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにジエタノールアミン０．５質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２１】
＜実施例５＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液３（２６質量部）を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２２】
＜実施例６＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液４（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにコハク酸０．４質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２３】
＜実施例７＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液５（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりに１，４－ブタンジオールグリシジルエーテル０．５質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２４】
＜実施例８＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液６（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにビスヒドロキシメチル尿素０．４質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２５】
＜実施例９＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液６（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにジエタノールアミン０．４質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２６】
＜実施例１０＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液７（２６質量部）を使用し、トリエチレ

ンテトラミン０．４質量部に代わりにＶＡ－０８０（和光純薬工業社製）０．１質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２７】
＜実施例１１＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液８（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりに１，４－ブタンジオールグリシジルエーテル０．５質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２８】
＜実施例１２＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液８（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにビスヒドロキシメチル尿素０．５質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１２９】
＜実施例１３＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液８（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにジビニルスルホン０．５質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３０】
＜実施例１４＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液８（２６質量部）を使用し、トリエチレンテトラミン０．４質量部に代わりにグリオキサール０．５質量部を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３１】
＜比較例１＞
硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３２】
＜比較例２＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液２（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３３】
＜比較例３＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液３（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３４】

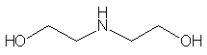
＜比較例４＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液４（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３５】
＜比較例５＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液５（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３６】
＜比較例６＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液６（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３７】
＜比較例７＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液７（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜（銅膜）を得た。
【０１３８】
＜比較例８＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記水溶液８（２６質量部）を使用し、硬化剤を加えなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って導電膜を得ようとしたところ、膜が飛散し、導電膜が得られず、後述する体積低効率および密着性を評価することができなかった。
【０１３９】
＜比較例９＞
水溶液１（２６質量部）の代わりに上記エタノール溶液９（２６質量部）を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って導電性組成物を得た。
また、得られた導電性組成物を用いて、実施例１と同様の手順に従って膜を得た。
なお、得られた膜について後述する体積抵抗率を測定しようとしたところ、体積抵抗率が測定上限値を超えたため体積抵抗率を測定できなかった。
【０１４０】
各実施例で使用した硬化剤の構造を以下にまとめて示す。
【０１４１】

【化２５】

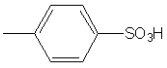
トリエチレンテトラミン



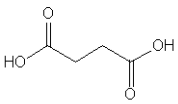
ジエタノールアミン



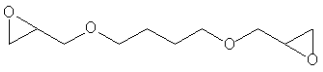
ｐ－トルエンスルホン酸



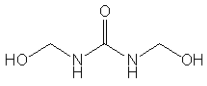
コハク酸



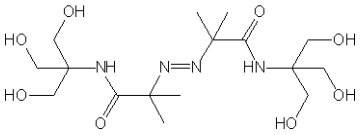
１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル



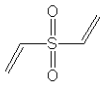
ビスヒドロキシメチル尿素



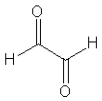
VA-０８０



ジビニルスルホン



グリオキサール



【０１４２】

＜体積抵抗率＞

得られた導電膜について、四探針法抵抗率計を用いて体積抵抗率を測定した。測定結果を第１表に示す。体積抵抗率が小さいほど導電性に優れる。

【０１４３】

＜密着性＞

得られた導電膜の５ｍｍ×５ｍｍの中にカッターで切り込みを入れて２５個の碁盤目（１ｍｍ角）を作製した。そして、セロテープ（登録商標）を貼り付けてから剥離し、剥離せずに残った碁盤目の個数を調べた。

その結果、残った碁盤目の個数が、２０～２５個のものを「ＡＡ」と評価し、１５～１９個のものを「Ａ」と評価し、１０～１４個のものを「Ｂ」と評価し、１～９個のものを「Ｃ」と評価し、０個のもの（完全に剥がれたもの）を「Ｄ」と評価した。

結果を第１表に示す。

【０１４４】

【表１】

第1表	ポリマー	硬化剤	体積抵抗率 [$10^{-5}\Omega\cdot cm$]	密着性
実施例1	ポリマー1	トリエチレンテトラミン	1.5	AA
実施例2	ポリマー1	ジエタノールアミン	5.0	A
実施例3	ポリマー2	p-トルエンスルホン酸	2.5	AA
実施例4	ポリマー2	ジエタノールアミン	8.0	A
実施例5	ポリマー3	トリエチレンテトラミン	3.0	AA
実施例6	ポリマー4	コハク酸	8.0	A
実施例7	ポリマー5	1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル	3.0	B
実施例8	ポリマー6	ビスヒドロキシメチル尿素	3.5	AA
実施例9	ポリマー6	ジエタノールアミン	11.0	AA
実施例10	ポリマー7	VA-080	12.0	AA
実施例11	ポリマー8	1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル	7.5	C
実施例12	ポリマー8	ビスヒドロキシメチル尿素	9.0	C
実施例13	ポリマー8	ジビニルスルホン	9.0	C
実施例14	ポリマー8	グリオキサール	13.0	C
比較例1	ポリマー1	―	6.0	D
比較例2	ポリマー2	―	21.0	D
比較例3	ポリマー3	―	6.0	D
比較例4	ポリマー4	―	50.0	D
比較例5	ポリマー5	―	11.0	D
比較例6	ポリマー6	―	45.0	D
比較例7	ポリマー7	―	32.0	D
比較例8	ポリマー8	―	―	―
比較例9	ポリマー9	トリエチレンテトラミン	―	D

【０１４５】

第１表から分かるように、上記式（１）で表される繰り返し単位および上記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーと上記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤とを含有する本願実施例１～１４の組成物から得られた導電膜は、いずれも優れた密着性および導電性を示した。なかでも、上記式（１）中のＡがアミド基を含有する有機基である実施例１～６および８～１０はより優れた密着性を示した。そのなかでも、上記式（２）中のＢが上記式（Ｂ－７）（脂環式エポキシ基）であり、かつ、硬化剤がアミンである実施例１は、特に優れた密着性および導電性を示した。

また、上記式（２）中のＢが上記式（Ｂ－１）（エポキシ基）または上記式（Ｂ－７）（脂環式エポキシ基）である実施例１、２および５の対比から、硬化剤としてアミンを使用する実施例１および５の方がより優れた密着性および導電性を示した。

一方、上記式（１）で表される繰り返し単位および上記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含有するが、上記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤を含有しない場合、膜が飛散して導電膜が得られない（比較例８）か、導電膜が得られても密着性が不十分となる（比較例１～７）という結果になった。

また、上記式（１）で表される繰り返し単位および上記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含有しない（上記式（１）で表される繰り返し単位を含まず上記式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含有する）場合には、たとえ上記式（２）中のＢで表される架橋性基と反応する硬化剤を含有しても、得られる膜の密着性および導電性は不十分となった（比較例９）。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
C08K	*3/22*	*(2006.01)*	C08K	3/22	
C08K	*3/08*	*(2006.01)*	C08K	3/08	
C09D	*5/24*	*(2006.01)*	C09D	5/24	
C09D	*157/00*	*(2006.01)*	C09D	157/00	
C09D	*7/12*	*(2006.01)*	C09D	7/12	

Ｆターム(参考) 4J002 BE011 BG071 BJ001 DA076 DE096 EC047 EE037 EE047 EN037 EN107
EW147 FD116 FD147 GQ02
4J038 GA03 GA07 GA09 HA061 HA161 JA17 JB01 JB24 JC13 KA03
MA09 MA14 NA20 PA15 PA19
5G301 DA06 DA48 DD02 DE01