

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/069436 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *H01B 1/20* (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079212
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013)
- (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 2012-239840 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 水口創(MIZUGUCHI, Tsukuru); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 草野一孝(KUSANO, Kazutaka); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: PHOTSENSITIVE CONDUCTIVE PASTE AND METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE PATTERN

(54) 発明の名称: 感光性導電ペースト及び導電パターンの製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a photosensitive conductive paste which enables fine patterning and is capable of providing a conductive pattern that has high surface hardness and good adhesion to a substrate or the like, while exhibiting electrical conductivity at relatively low temperatures; and a method for producing a conductive pattern using this photo-sensitive conductive paste. The present invention provides a photosensitive conductive paste which contains a siloxane compound (A), a compound (B) having an acid value of 30-250 mg/KOH, a photopolymerization initiator (C) and a conductive filler (D).

(57) 要約: 本発明は、微細パターニングが可能であり、かつ得られた導電パターンの基板等との密着性及び表面硬度が高く、さらには比較的低温においても導電性を発現させることが可能な、感光性導電ペースト及びそれを用いた導電パターンの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、シロキサン化合物 A と、酸価が 30～250 mg/KOH の化合物 B と、光重合開始剤 C と、導電性フィラー D と、を含む、感光性導電ペーストを提供する。



WO 2014/069436 A1

明 細 書

発明の名称：感光性導電ペースト及び導電パターンの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、感光性導電ペースト及び導電パターンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 樹脂等の有機成分と、導電フィラー等の無機成分とを含む有機－無機複合導電パターンを形成するために、樹脂や接着剤の中に微粒子状の銀フレーク、銅粉又はカーボン粒子を大量に混合した、いわゆるポリマー型の導電ペーストが実用化されている。

[0003] 実用化されているポリマー型の導電ペーストの多くは、スクリーン印刷法によりパターンを形成し、それを加熱硬化して導電パターンとするものである（特許文献1、2及び3）が、寸法が100 μ m以下のパターンを精度よく描画することは困難である。

[0004] そこで、微細なパターンを精度よく描画するために、酸性エッチング可能な導電ペースト（特許文献4）や、感光性硬化型導電ペースト（特許文献5及び6）が開発されている。

[0005] 密着性、硬度を高めた絶縁材としてシロキサン化合物を適用する例（特許文献7）はあるが、密着性と硬度を維持したままパターンニング性と導電性を付与することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平02－206675号公報
特許文献2：特開2007－207567号公報
特許文献3：特開2007－294451号公報
特許文献4：特開平10－64333号公報
特許文献5：特開2004－361352号公報
特許文献6：国際公開第2004／61006号

特許文献7：特開2012-088610号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来の酸性エッチング可能な導電ペーストを用いてフォトグラフィー法によりパターン形成をするためには、導電ペーストの塗布膜上にさらにレジスト層を形成せねばならず、導電パターンの製造工程が煩雑化する問題を伴うものであった。また、従来の感光性硬化型導電ペーストを用いて製造される導電パターンは、導電性が低かったり、表面硬度が低かったりするばかりでなく、ガラスやフィルムの基板上にあるITO（酸化インジウムスズ）電極との密着性に劣るものであった。

[0008] そこで本発明は、微細パターニングが可能であり、かつ得られた導電パターンの基板等との密着性及び表面硬度が高く、さらには比較的低温においても導電性を発現させることが可能な、感光性導電ペースト及びそれを用いた導電パターンの製造方法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

[0009] 上記課題を解決するため、本発明は、以下の（１）～（９）に記載した感光性導電ペースト及び導電パターンの製造方法を提供する。

（１） シロキサン化合物Aと、酸価が30～250mg/KOHの化合物Bと、光重合開始剤Cと、導電性フィラーDと、を含む、感光性導電ペースト。

（２） 上記化合物Bは、不飽和二重結合を有する、上記（１）に記載の感光性導電ペースト。

（３） 上記化合物Bのガラス転移温度は、-10～60℃である、上記（１）又は（２）に記載の感光性導電ペースト。

（４） 上記化合物Bがエポキシアクリレートである、上記（１）～（３）のいずれかに記載の感光性導電ペースト。

（５） 上記シロキサン化合物Aは、不飽和二重結合、カルボキシル基、水酸基、アラルキル基及びフロロアルキル基からなる群から選ばれる置換基を

有する、上記（１）～（４）のいずれかに記載の感光性導電ペースト。

（６） 上記シロキサン化合物Ａは、カルボキシル基、水酸基及びウレタン結合からなる群から選ばれる置換基を有する、上記（１）～（５）のいずれかに記載の感光性導電ペースト。

（７） 熱硬化性化合物Ｅを含む、上記（１）～（６）のいずれかに記載の感光性導電ペースト。

（８） 上記熱硬化性化合物Ｅは、アルコキシ基又はエポキシ基を有する、上記（１）～（７）のいずれかに記載の感光性導電ペースト。

（９） 上記導電性フィラーＤの添加量が感光性導電ペースト中の全固形分に対して７０～９５重量％である、上記（１）～（８）のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。

（１０） 上記（１）～（９）のいずれかに記載の感光性導電ペーストを基板上に塗布して塗布膜を得る、塗布工程と、上記塗布膜を乾燥する、乾燥工程と、乾燥後の上記塗布膜をパターン露光する、露光工程と、露光後の上記塗布膜を現像して、上記基板上にパターンを形成する、現像工程と、上記パターンを１００～３００℃でキュアして導電パターンを得る、キュア工程と、を備える、導電パターンの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の感光性導電ペーストによれば、導電パターンを形成するための微細パターンニングが可能であり、その現像許容幅が顕著に広がるばかりでなく、低温キュア条件においても、比抵抗率の低い導電パターンを得ることができる。また、本発明の感光性導電ペーストを用いることにより、基板等との密着性及び表面硬度に優れた、導電パターンを得ることができる。さらには、リジッド基板上のみならず、フレキシブル基板上においても微細なバンパ電極又は配線等を容易に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図１]実施例の比抵抗率評価に用いたフォトマスクの透光パターンを示す模式図である。

[図2]実施例の屈曲性試験に用いたサンプルの模式図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の感光性導電ペーストは、シロキサン化合物Aと、酸価が30～250mg/KOHの化合物Bと、光重合開始剤Cと、導電性フィラーDと、を含む。
- [0013] 本発明の感光性導電ペーストは、化合物Bにシロキサン化合物Aと混ぜることで導電性フィラーDの分散性に偏在性を与え、導電パスの形成を効率的に形成させることで低温での導電性を発現と硬度の両立を達成する。
- [0014] また、本発明の導電パターンの製造方法は、本発明の感光性導電ペーストを基板上に塗布して塗布膜を得る、塗布工程と、上記塗布膜を乾燥する、乾燥工程と、乾燥後の上記塗布膜をパターン露光する、露光工程と、露光後の上記塗布膜を現像して、上記基板上にパターンを形成する、現像工程と、上記パターンを100～300℃でキュアして導電パターンを得る、キュア工程と、を備えることを特徴とする。
- [0015] 本発明の導電パターンの製造方法により得られた導電パターンは、有機成分と無機成分との複合物となっており、本発明の感光性導電ペーストに含まれる導電性フィラーD同士が、キュア時の硬化収縮によって互いに接触することで導電性が発現するものである。
- [0016] シロキサン化合物Aとは、分子内にシロキサン結合を有する化合物をいう。かかるシロキサン化合物Aを用いることにより、本発明の感光性導電ペーストは、低温での導電性発現と硬度が向上する。シロキサン化合物Aとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、ポリシロキサン等が挙げられ、中でもポリシロキサンが好ましい。
- [0017] ポリシロキサンにはポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン若しくはアラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン又は上記シロキサン化合物の一部を

エポキシ基、水酸基、メルカプト基、イソシアネート基、カルボキシル基、フロロアルキル基、アラルキル基、長鎖アルキル基、ウレタン結合を有する置換基、若しくは、不飽和二重結合を有する置換基（たとえばアクリル基やメタクリル基等）、で置換した化合物が挙げられ、不飽和二重結合を有する置換基、ウレタン結合を有する置換基、カルボキシル基、水酸基、アラルキル基又はフロロアルキル基のいずれかで置換した化合物が好ましい。シロキサン化合物Aが不飽和二重結合を有すると、露光工程における露光部において感光性成分と反応することにより、未露光部と露光部との現像液に対する溶解度差が大きくなり、パターニング性が高まるため好ましい。また、シロキサン化合物Aがカルボキシル基、水酸基を有するとキュア時に縮合反応を起こし、その結果、導電性フィラー同士の接触確率が向上し、導電性が発現しやすくなるため好ましく、また、アラルキル基、フロロアルキル基又はウレタン結合を有すると、親水度及び疎水度が好適となり、未露光部と露光部との現像液に対する溶解度差が大きくなり、パターニング性が高まるため好ましい。さらには、シロキサン化合物Aが不飽和二重結合、カルボキシル基、水酸基、アラルキル基又はフロロアルキル基を有することで、得られる導電パターンの表面硬度も高めることができる。

[0018] シロキサン化合物Aの添加量は、100重量部の化合物Bに対して0.01～200重量部が好ましく、0.02～100重量部がより好ましい。100重量部の化合物Bに対する添加量が0.01重量部以上であると、パターニング性及び表面硬度が向上する。一方で、100重量部の化合物Bに対する添加量が100重量部以下であると、屈曲性が維持される。

[0019] 酸価が30～250mg/KOHの化合物B（以下、単に「化合物B」と記すこともある）は、かかる酸価の範囲を採ることでアルカリ可溶性を適切な範囲とすることができ、これにより本発明の感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜を露光した後の現像工程において、露光部と未露光部との溶解度差が広がり微細加工が可能となる。酸価が30mg/KOH未満であると、感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜を露光した後の現像工

程において、可溶部分の溶解性が低下する。一方で、酸価が250 mg KOH/gを超えると、現像許容幅が狭くなる。なお、化合物Bの酸価は、JIS K 0070:1992に準拠して測定することができる。

[0020] 酸価が30～250 mg/KOHの化合物Bとしては、例えば、分子内に一以上のカルボキシル基を有するモノマー、オリゴマー若しくはポリマー又はこれらの混合物が挙げられる。より具体的には、例えば、アクリル系共重合体が挙げられる。ここでアクリル系共重合体とは、共重合成分にアクリル系モノマーを含む、共重合体をいう。

[0021] アクリル系共重合体を構成するアクリル系モノマーとしては、アクリル酸（以下、AA）、メチルアクリレート、エチルアクリレート（以下、EA）、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i s o-ブチルアクリレート、i s o-プロパンアクリレート、グリシジルアクリレート、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアク

リレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールF-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール化合物のジグリシジルエーテルにアクリル酸が付加したエポキシアクリレートが挙げられる。また、上記アクリル系モノマーのアクリル基を、メタクリル基に置換した化合物等も好ましく用いることができる。これらのなかでもエポキシアクリレートが、好ましい。

[0022] カルボキシル基を有するアルカリ可溶性のアクリル系共重合体は、共重合モノマーとしてアクリル酸とメタクリル酸以外の不飽和カルボン酸等の不飽和酸を用いることにより得られる。なお、本発明において不飽和酸とは、本来の意味の不飽和酸だけでなく不飽和酸の酸無水物や有機酸のビニルエステルまで含む概念とする。共重合モノマーとして用いる不飽和酸としては、例えば、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸若しくはこれらの不飽和酸の酸無水物又は酢酸ビニル等が挙げられる。

[0023] また、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性のアクリル系共重合体は、上記不飽和酸以外に、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン若しくはヒドロキシメチルスチレン等のスチレン類、1-ビニル-2-ピロリドン等を共重合モノマーの一部に用いてもよい。

用いる共重合成分（不飽和酸や不飽和酸以外の共重合モノマー）の多少によ

り、得られるアクリル系共重合体の酸価を調整することができる。

[0024] また、上記アクリル系共重合体が有するカルボキシル基と、グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和二重結合を有する化合物と、を反応させることにより、側鎖に反応性の不飽和二重結合を有する、アルカリ可溶性のアクリル系共重合体を得られる。

[0025] 化合物Bのガラス転移温度（以下、 T_g ）は、 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。 T_g が -10°C 以上であると、感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜を乾燥した、乾燥膜のタック性を抑制することができ、 T_g が 10°C 以上であると、上記乾燥膜の温度変化に対する形状安定性が高くなる。また、 T_g が 60°C 以下であると、感光性導電ペーストから製造された導電パターンが室温において屈曲性を有し、 T_g が 40°C 以下であると、上記導電パターンの屈曲させた時の内部応力が緩和され、特にクラックの発生を抑制することができる。なお、化合物Bの T_g は、示差走査熱量計（DSC）測定によって求めることができる。

[0026] 光重合開始剤Cとは、紫外線等の短波長の光を吸収して分解するか、又は、水素引き抜き反応を起こして、ラジカルが生じる化合物をいう。かかる光重合開始剤Cを用いることにより、本発明の感光性導電ペーストは、光重合開始剤Cを添加することで露光部の架橋密度が上がり、アルカリ溶解度差が大きくなる。その結果微細加工が可能となる。光重合開始剤Cとしては、例えば、1，2-オクタジオン、1-〔4-（フェニルチオ）-2-（*o*-ベンゾイルオキシム）〕、2，4，6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、エタノン、1-〔9-エチル-6-2（2-メチルベンゾイル）-9*H*-カルバゾール-3-イル〕-1-（*o*-アセチルオキシム）、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイ

ル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、β-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4, 4'-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、四臭化炭素、トリブromoフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン又はメチレンブルー等の光還元性色素と、アスコルビン酸若しくはトリエタノールアミン等の還元剤との組み合わせが挙げられる。

[0027] 光重合開始剤Cの添加量は、100重量部の化合物Bに対して0.05～30重量部が好ましく、5～20重量部がより好ましい。100重量部の化

合物Bに対する添加量が5重量部以上であると、感光性導電ペーストを露光した部分の硬化密度が高くなり、現像後の残膜率が高くなる。一方で、100重量部の化合物Bに対する添加量が20重量部以下であると、感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜上部における、光重合開始剤Cの過剰な光吸収が抑制される。その結果、製造された導電パターンが逆テーパ形状となることによる、基板との密着性低下が抑制される。

[0028] 本発明の感光性導電ペーストは、光重合開始剤Cと共に、増感剤を含んでいても構わない。

[0029] 増感剤としては、例えば、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-カルボニルビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール若しくは1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾール又はこれら増感剤の混合物が挙げられる。

[0030] 増感剤の添加量は、100重量部の化合物Bに対して0.05~10重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。100重量部の化合物Bに対する添加量が0.1重量部以上であると、光感度が十分に向上する。

一方で、100重量部の化合物Bに対する添加量が10重量部以下であると、感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜上部における光重合開始剤Cの過剰な光吸収が抑制される。その結果、製造された導電パターンが逆テーパー形状となることによる、基板との密着性低下が抑制される。

[0031] 導電性フィラーDとしては、例えば、銀(Ag)、金(Au)、銅(Cu)、白金(Pt)、鉛(Pb)、スズ(Sn)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、チタン(Ti)若しくはインジウム(In)等の金属類若しくはこれらの合金、又は、酸化スズ、酸化スズ(SnO_2)－アンチモン(Sb)ドーパ、酸化インジウム(In_2O_3)－酸化スズドーパ、酸化ルテニウム(RuO_2)等の金属酸化物、の粒子あるいはこれら粒子の混合物が挙げられるが、導電性の観点からAg、Cu又はAuの粒子が好ましく、コスト及び安定性の観点からAgの粒子がより好ましい。かかる導電性フィラーDを用いることにより、本発明の感光性導電ペーストの導電性が発現する。

[0032] 導電性フィラーDの体積平均粒子径は、0.1～10 μm が好ましく、0.5～6 μm がより好ましい。体積平均粒子径が0.1 μm 以上であると、キュア工程での導電性フィラー同士の接触確率が向上し、製造された導電パターンの比抵抗率及び断線確率が低くなる。さらには、露光工程において露光光が感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜中をスムーズに透過することができ、微細パターンニングが容易となる。一方で、体積平均粒子径が10 μm 以下であると、製造された導電パターンの表面平滑度、パターン精度及び寸法精度が向上する。なお、体積平均粒子径は、コールターカウンター法により測定することができる。

[0033] 導電性フィラーDの添加量は、感光性導電ペースト中の全固形分に対して70～95重量%が好ましく、80～90重量%がより好ましい。全固形分に対する添加量が70重量%以上であると、キュア工程での導電性フィラーD同士の接触確率が向上し、製造された導電パターンの比抵抗率及び断線確率が低くなる。一方で、全固形分に対する添加量が95重量%以下であると

、露光工程において露光光が感光性導電ペーストを塗布して得られた塗布膜中をスムーズに透過することができ、微細なパターンニングが容易となる。ここで全固形分とは、感光性導電ペーストが溶剤を含む場合には溶剤を除いた感光性導電ペーストの全構成成分をいう。

[0034] 本発明の感光性導電ペーストは、溶剤を含んでいても構わない。溶剤としては、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、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エチルエーテルアセテート若しくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又はこれら溶剤の混合物が挙げられる。

[0035] 本発明の感光性導電ペーストは、その所望の特性を損なわない範囲であれば、不飽和二重結合を有しない非感光性ポリマー又は可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、シランカップリング剤、消泡剤若しくは顔料等の添加剤を含んでいても構わない。

[0036] 非感光性ポリマーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド前駆体又は既閉環ポリイミドが挙げられる。

[0037] 可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール又はグリセリンが挙げられる。

[0038] レベリング剤としては、例えば、特殊ビニル系重合体又は特殊アクリル系重合体物が挙げられる。

[0039] シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又はビニルトリメトキシシランが挙げられる。

[0040] 感光性導電ペーストは、例えば、三本ローラー、ボールミル若しくは遊星式ボールミル等の分散機又は混練機を用いて製造される。

[0041] 次に本発明の感光性導電ペーストを用いた、導電パターンの製造方法について説明する。本発明の感光性導電ペーストを用いた、導電パターンの製造方法は以下の各工程を備える。本発明の感光性導電ペーストを基板上に塗布して塗布膜を得る、塗布工程、得られた塗布膜を乾燥する、乾燥工程、乾燥後の上記塗布膜をパターン露光する、露光工程、露光後の塗布膜を現像して、基板上に所望のパターンを形成する現像工程、得られたパターンを100～300℃でキュアして導電パターンを得るキュア工程。

[0042] 基板としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETフィルム）、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム若しくはアラミドフィルム等のフィルム、エポキシ樹脂基板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板、ガラス基板、シリコンウエハー、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板又は炭化ケイ素基板が挙げられる。

[0043] 感光性導電ペーストを基板上に塗布する方法としては、例えば、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷又はブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター若しくはバーコーターを用いた塗布が挙げられる。得られる塗布膜の膜厚は、塗布の方法又は感光性導電ペーストの全固形分濃度若しくは粘度等に応じて適宜決定すればよいが、乾燥後の膜厚が、0.1～50μmになることが好ましい。なお、膜厚は、例えば“サーフコム”（登録商標）1400（（株）東京精密製）のような触針式段差計を用いて測定することができる。より具体的には、ランダムな3つの位置の膜厚を触針式段差計（測長：1mm、走査速度：0.3mm/sec）でそれぞれ測定し、その平均値を膜厚とすることができる。

[0044] 得られた塗布膜を乾燥する（感光性導電ペーストが溶剤を含む場合は、溶剤を揮発除去することも含む）方法としては、例えば、オーブン、ホットプ

レート若しくは赤外線等による加熱乾燥又は真空乾燥が挙げられる。加熱温度は50～180℃が好ましく、加熱時間は1分～数時間が好ましい。

[0045] 乾燥後の塗布膜は、フォトリソグラフィー法により露光する。露光の光源としては、水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)又はg線(436nm)が好ましい。

[0046] 露光後の塗布膜を、現像液を用いて現像し、未露光部を溶解除去することで、所望のパターンが得られる。

[0047] アルカリ現像を行う場合の現像液としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン又はヘキサメチレンジアミンの水溶液が挙げられるが、これらの水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド若しくはγ-ブチロラクトン等の極性溶媒、メタノール、エタノール若しくはイソプロパノール等のアルコール類、乳酸エチル若しくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン若しくはメチルイソブチルケトン等のケトン類等又は界面活性剤を添加しても構わない。

[0048] 有機現像を行う場合の現像液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド若しくはヘキサメチルホスホルトリアミド等の極性溶媒又はこれら極性溶媒とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、キシレン、水、メチルカルビトール若しくはエチルカルビトールとの混合溶媒が挙げられる。

[0049] 現像の方法としては、例えば、基板を静置又は回転させながら現像液を塗布膜面にスプレーする方法、基板を現像液中に浸漬する方法、又は、基板を

現像液中に浸漬しながら超音波をかける方法が挙げられる。

[0050] 現像により得られたパターンは、リンス液によるリンス処理を施しても構わない。ここでリンス液としては、例えば、水あるいは水にエタノール若しくはイソプロピルアルコール等のアルコール類又は乳酸エチル若しくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類を加えた水溶液が挙げられる。

[0051] 得られたパターンをキュアする方法としては、例えば、オーブン、インナートオーブン、ホットプレート若しくは赤外線等による加熱乾燥又は真空乾燥が挙げられる。

[0052] キュアする際の温度（以下、単に「キュア温度」と記すこともある）は、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ である。キュア温度が 100°C 未満であると、樹脂の体積収縮量が大きくなり、比抵抗率を小さくできない。一方で、キュア温度が 300°C を超えると、耐熱性が低い基板等の材料上に導電パターンを形成することができない。かかる観点よりキュア温度は $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0053] 本発明の感光性導電ペーストを用いて製造される導電パターンは、タッチパネル用周囲配線として好適に用いられる。タッチパネルの方式としては、例えば、抵抗膜式、光学式、電磁誘導式又は静電容量式が挙げられるが、静電容量式タッチパネルは特に微細配線が求められることから、本発明の感光性導電ペーストを用いて製造される導電パターンが、より好適に用いられる。

実施例

[0054] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、各実施例及び比較例で用いた材料及び評価方法は、以下のとおりである。なお、特に断っていない限り、測定n数は1で行った。

[0055] <パターンニング性の評価方法>

PETフィルム（厚み $100\mu\text{m}$ ）上に感光性導電ペーストを乾燥膜の膜厚が $7\mu\text{m}$ になるようにスクリーン印刷法で塗布し、得られた塗布膜を10

0℃の乾燥オーブン内で5分間乾燥した。一定のラインアンドスペース（以下、L/S）で配列された直線群すなわち透光パターンを1つのユニットとし、L/Sの値が異なる11種類のユニットをそれぞれ有するフォトマスクを介して乾燥後の塗布膜を露光、現像して、L/Sの値が異なるパターンをそれぞれ得た。その後、得られた11のパターンを140℃で30分間乾燥オーブン内でいずれもキュアして、L/Sの値が異なる導電パターンをそれぞれ得た。なお、フォトマスクが有する各ユニットのL/Sの値は、500/500、250/250、100/100、50/50、40/40、30/30、25/25、20/20、17/17、15/15、10/10とした（それぞれ、ライン幅（μm）/間隔（μm）を表す）。得られた導電パターンを光学顕微鏡で観察し、パターン間に残渣がなく、かつパターン剥がれの無いL/Sの値が最小の導電パターンを確認し、そのL/Sの値を、現像可能なL/Sの値とした。なお、露光は露光装置（PEM-6M；ユニオン光学株式会社製）を用いて露光量200mJ/cm²（波長365nm換算）の全線露光を行い、現像は0.25重量%の炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）水溶液に基板を30秒浸漬させた後、超純水によるリンス処理を施して行った。

[0056] <比抵抗率の評価方法>

PETフィルム（厚み100μm）上に感光性導電ペーストを乾燥膜の膜厚が7μmになるようにスクリーン印刷法で塗布し、得られた塗布膜を100℃の乾燥オーブン内で5分間乾燥した。図1に示すパターンの透光部Aを有するフォトマスクを介して乾燥後の塗布膜を露光、現像して、パターンを得た。その後、得られたパターンを140℃で30分間乾燥オーブン内でキュアして、比抵抗率測定用導電パターンを得た。比抵抗率測定用導電パターンのライン幅は0.400mm、ライン長さは80mmとなるようにした。なお、露光及び現像の条件は、上記パターンニング性の評価方法と同様とした。得られた比抵抗率測定用導電パターンのそれぞれの端部に表面抵抗計をつないで表面抵抗値を測定し、以下の式（1）に基づいて比抵抗率を算出した

。

比抵抗率 = 表面抵抗値×膜厚×ライン幅／ライン長・・・(1)

なお、ライン幅は、ランダムな3つの位置のライン幅を光学顕微鏡で観察し、画像データを解析して得られた平均値である。

[0057] <屈曲性の評価方法>

図2は、屈曲性試験に用いたサンプルを模式的に示した図である。縦10mm、横100mmの長方形のPETフィルム（厚み40μm）上に感光性導電ペーストを乾燥膜の膜厚が7μmになるようにスクリーン印刷法で塗布し、得られた塗布膜を100℃の乾燥オーブン内で5分間乾燥した。図1に示すパターンの透光部Aを有するフォトマスクを、透光部Aがサンプル中央にくるように配置して露光、現像して、パターンを得た。その後、140℃で30分間乾燥オーブン内でキュアして、導電パターンを得た。なお、露光及び現像の条件は、上記パターニング性の評価方法と同様とした。テスターを用いて、得られた導電パターンの抵抗値を測定してから、導電パターンを内側及び外側の交互に曲げてサンプル短辺Bとサンプル短辺Cとを接触させる屈曲動作を100回、繰り返し、再度テスターを用いて導電パターンの抵抗値を測定した。屈曲動作の前後の抵抗値の変化量が20%以下であり、かつ導電パターンにクラック、剥がれ又は断線がないものをA（good）と判定し、そうでないものをB（poor）と判定した。

[0058] <酸化インジウムスズ（ITO）との密着性の評価方法>

ITO付きPETフィルム“ELECTRYSTA”（登録商標）V270L-TFS（日東電工（株）製）上に感光性導電ペーストを乾燥膜の膜厚が7μmになるようにスクリーン印刷法で塗布し、得られた塗布膜を100℃の乾燥オーブン内で5分間乾燥してからその全面を露光した。なお、露光の条件は、上記パターニング性の評価方法と同様とした。その後、140℃で30分間乾燥オーブン内でキュアしてから、1mm幅で10×10の碁盤目状にカッターで切れ目を入れ、85℃、85%RHの恒温恒湿槽SH-661（エスベック（株）製）に240時間投入した。取り出したサンプルの碁

盤目状の切れ目部位全体にセロハンテープ（ニチバン（株）製）を貼着して剥がし、残存マス数をカウントした。

[0059] <表面硬度の評価方法>

ガラス基板上に感光性導電ペーストを乾燥膜の膜厚が $7\mu\text{m}$ になるようにスクリーン印刷法で塗布し、得られた塗布膜を 100°C の乾燥オーブン内で5分間乾燥してからその全面を露光した。なお、露光の条件は、上記パターンニング性の評価方法と同様とした。その後、 140°C で30分間乾燥オーブン内でキュアして、得られた導電膜の表面硬度を測定した。なお、導電膜の表面硬度は、JIS K 5600:1999に準拠して測定した。

[0060] 実施例及び比較例で用いた材料は以下のとおりである。

[0061] [シロキサン化合物A]

以下の合成例1～5に示すように、シロキサン化合物A-1～5を用意した。

（合成例1）

300 mLのナスフラスコに、23.23 gのp-アミノ安息香酸及び209.05 gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を仕込み、室温で30分間攪拌してから、46.53 gのイソシアネートプロピルトリエトキシシラン及び1.19 gジラウリン酸ジブチルスズをさらに仕込み、 70°C のオイルバスで1時間攪拌した。その後室温まで放冷し、析出した固体をガラスフィルターにて濾取、乾燥させ、46.7 gのカルボキシル基含有シロキサン化合物（A-1）を得た。

（合成例2）

500 mLの三口フラスコに、17.03 gのメチルトリメトキシシラン（0.125 mol）、19.83 gのフェニルトリメトキシシラン（0.1 mol）、38.42 gのカルボキシル基含有シラン化合物（A-1；0.1 mol）、41.02 gの γ -アクリロイルプロピルトリメトキシシラン（0.175 mol）及び109.61 gのジエチレングリコールモノエーテルアセテート（以下、DMEA）を仕込み、 40°C のオイルバスに

漬けて攪拌しながら、水 27.0 g にリン酸 0.237 g（仕込みモノマー 100 重量部に対して 0.2 重量部）を溶かしたリン酸水溶液を、滴下ローツで 10 分かけて添加した。40℃で 1 時間攪拌した後、オイルバス温度を 70℃に設定して 1 時間攪拌し、さらにオイルバスを 30 分かけて 115℃まで昇温した。昇温開始から 1 時間後に、三口フラスコの内温が 100℃に到達したため、そこから 2 時間加熱攪拌した（三口フラスコの内温は 100～110℃で推移）。反応中に副生成物であるメタノール、エタノール、水が合計 55 g 留出した。得られたシロキサン化合物溶液に、シロキサン化合物濃度が 40 重量%となるように DME A を加えて、シロキサン化合物溶液（A-2）を得た。

（合成例 3）

500 mL の三口フラスコに、54.48 g（0.40 mol）のメチルトリメトキシシラン、79.32 g（0.40 mol）のフェニルトリメトキシシラン、77.32 g（0.20 mol）のヒドロキシメチルトリエトキシシラン 50 重量%エタノール溶液、及び 118.32 g の DME A を仕込み、40℃のオイルバスに漬けて攪拌しながら、水 54 g にリン酸 0.345（仕込みモノマー 100 重量部に対して 0.2 重量部）を溶かしたリン酸水溶液を、滴下ローツで 10 分かけて添加した。40℃で 1 時間攪拌した後、オイルバス温度を 70℃に設定して 1 時間攪拌し、さらにオイルバスを 30 分かけて 115℃まで昇温した。昇温開始から 1 時間後に、三口フラスコの内温が 100℃に到達したため、そこから 2 時間加熱攪拌した（三口フラスコの内温は 100～110℃で推移）。反応中に副生成物であるメタノール、エタノール、水が合計 165 g 留出した。得られたシロキサン化合物溶液に、シロキサン化合物濃度が 40 重量%となるように DME A を加えて、水酸基含有シロキサン化合物溶液（A-3）を得た。

（合成例 4）

500 mL の三口フラスコに 54.48 g（0.40 mol）のメチルトリメトキシシラン、98.51 g（0.50 mol）のフェニルトリメトキシ

シラン、25.41 g (0.10 mol) の3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、及び74.68 gのDMEAを仕込み、40℃のオイルバスに漬けて攪拌しながら、水54 gにリン酸0.349 (仕込みモノマー100重量部に対して0.2重量部) を溶かしたリン酸水溶液を、滴下ロートで10分かけて添加した。40℃で1時間攪拌した後、オイルバス温度を70℃に設定して1時間攪拌し、さらにオイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始から1時間後に、三口フラスコの内温が100℃に到達したため、そこから2時間加熱攪拌した (三口フラスコの内温は100～110℃で推移)。反応中に副生成物であるメタノール、エタノール、水が合計112.5 g 留出した。得られたシロキサン化合物溶液に、シロキサン化合物濃度が40重量%となるようにDMEAを加えて、カルボキシル基含有シロキサン化合物溶液 (A-4) を得た。

(合成例5)

500 mLの三口フラスコに54.48 g (0.40 mol) のメチルトリメトキシシラン、79.32 g (0.40 mol) のフェニルトリメトキシシラン、49.48 g (0.20 mol) の3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン及び103.34 gのDMEAを仕込み、40℃のオイルバスに漬けて攪拌しながら、水54 gにリン酸0.345 (仕込みモノマー100重量部に対して0.2重量部) を溶かしたリン酸水溶液を、滴下ロートで10分かけて添加した。40℃で1時間攪拌した後、オイルバス温度を70℃に設定して1時間攪拌し、さらにオイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始から1時間後に、三口フラスコの内温が100℃に到達したため、そこから2時間加熱攪拌した (三口フラスコの内温は100～110℃で推移)。反応中に副生成物であるメタノール、エタノール、水が合計125 g 留出した。得られたシロキサン化合物溶液に、シロキサン化合物濃度が40重量%となるようにDMEAを加えて、ウレタン結合含有シロキサン化合物溶液 (A-5) を得た。

[その他のシロキサン化合物A]

以下の市販品（いずれもビックケミー・ジャパン（株）製）を用意した。

- ・BYK-307
- ・BYK-UV3500・・・（アクリル基を有する）
- ・BYK-377・・・（水酸基を有する）
- ・BYK-322・・・（アラルキル基を有する）

〔酸価が30～250mg KOHの化合物B〕

以下の合成例6～10に示すように、B-1～5を用意した。

（合成例6）

窒素雰囲気下の反応容器中に、150gのDMEAを仕込み、オイルバスを用いて80℃まで昇温した。これに、20gのEA、40gのアクリル酸2-エチルヘキシル、20gのスチレン、15gのAA、0.8gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び10gのDMEAからなる混合物を、1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに6時間重合反応を行った。その後、1gのヒドロキノンモノメチルエーテルを添加して、重合反応を停止した。得られた反応溶液をメタノールで精製することで未反応不純物を除去し、さらに24時間真空乾燥することで、化合物（B-1）を得た。得られた化合物（B-1）の酸価は122mg KOH/g、Tgは17.7℃であった。

（合成例7）

窒素雰囲気下の反応容器中に、150gのDMEAを仕込み、オイルバスを用いて80℃まで昇温した。これに、50gのエチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート（FA-324A）、20gのEA、15gのAA、0.8gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び10gのDMEAからなる混合物を、1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに6時間重合反応を行った。その後、1gのヒドロキノンモノメチルエーテルを添加して、重合反応を停止した。引き続き、5gのグリシジルメタクリレート、1gのトリエチルベンジルアンモニウムクロライド及び10gのDMEAからなる混合物を、0.5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間付

加反応を行った。得られた反応溶液をメタノールで精製することで未反応不純物を除去し、さらに24時間真空乾燥することで、化合物(B-2)を得た。得られた化合物(B-2)の酸価は96 mg KOH/g、Tgは19.9℃であった。

(合成例8)

反応容器中に、200 gのエポキシエステル3000A(共栄社化学(株)製;ビスフェノールA骨格を有するエポキシアクリレート化合物)、500 gのDMEA、0.5 gの2-メチルヒドロキノン(熱重合禁止剤)を0.5 g及び75 gのジヒドロキシプロピオン酸を仕込み、オイルバスを用いて45℃まで昇温させた。これに、84.1 gのヘキサメチレンジイソシアネートを、反応温度が50℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、反応温度を80℃に昇温させ、6時間後に反応液を赤外吸収スペクトル測定法により分析して、 2250 cm^{-1} 付近の吸収がないことを確認した。この反応液に、165 gのグリシジルメタクリレートを添加後、さらに95℃に昇温させ、6時間反応を行って51.2重量%の化合物(B-3)溶液を得た。得られた化合物(B-3)の酸価は89 mg KOH/g、Tgは27.2℃であった。

(合成例9)

窒素雰囲気下の反応容器中に、150 gのDMEAを仕込み、オイルバスを用いて80℃まで昇温した。これに、30 gのEA、40 gのアクリル酸2-エチルヘキシル、20 gのスチレン、5 gのAA、0.8 gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び10 gのDMEAからなる混合物を、1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに6時間重合反応を行った。その後、1 gのヒドロキノンモノメチルエーテルを添加して、重合反応を停止した。得られた反応溶液をメタノールで精製することで未反応不純物を除去し、さらに24時間真空乾燥することで、化合物(B-4)を得た。得られた化合物(B-4)の酸価は35 mg KOH/g、Tgは10.2℃であった。

(合成例10)

窒素雰囲気下の反応容器中に、150 gのDMEAを仕込み、オイルバスを用いて80℃まで昇温した。これに、20 gのEA、25 gのアクリル酸2-エチルヘキシル、20 gのスチレン、30 gのAA、0.8 gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル及び10 gのDMEAからなる混合物を、1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに6時間重合反応を行った。その後、1 gのヒドロキノンモノメチルエーテルを添加して、重合反応を停止した。得られた反応溶液をメタノールで精製することで未反応不純物を除去し、さらに24時間真空乾燥することで、化合物(B-5)を得た。得られた化合物(B-5)の酸価は222 mg KOH/g、Tgは34.7℃であった。

[0062] [光重合開始剤C]

以下の市販品を用意した。

- ・“IRGACURE”（登録商標）369（チバジャパン（株）製）

[導電性フィラーD]

表1に記載の材料、体積平均粒子径のものを用いた。

[0063] [熱硬化性化合物E]

以下の市販品を用意した。

- ・N-660（DIC（株）製）・・・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

- ・N-n-ブトキシメチルアクリルアミド

[モノマー]

以下の市販品を用意した。

- ・ライトアクリレートBP-4EA（共栄社化学株式会社製）

[溶剤]

以下の市販品を用意した。

- ・DMEA（東京化成工業株式会社製）

（実施例1）

100 mL クリーンボトルに、1.0 gのBYK-307、10.0 gの

化合物B-1、0.50gの“IRGACURE”（登録商標）369、2.0gのBP-4A、5.0gのDMEA、を入れ、混合機として“あわとり鍊太郎”（登録商標）（ARE-310；株式会社シンキー社製）を用いて混合し、16.5gの感光性樹脂溶液（固形分69.7重量%）を得た。

[0064] 11.7gの感光性樹脂溶液と、50.0gのAg粒子（体積平均粒子径： $2\mu\text{m}$ ）とを混ぜ合わせ、3本ローラー（EXAKT M-50；EXAKT社製）を用いて混練して、61.7gの感光性導電ペーストを得た。

[0065] 得られた感光性導電ペーストを用いて、導電パターンのパターニング性、現像マージン、比抵抗率、屈曲性、ITOとの密着性及び表面硬度をそれぞれ評価した。パターニング性の評価指標となる現像可能な値L/Sの値は、 $17/17\mu\text{m}$ であり、良好なパターン加工されていることが確認された。比抵抗率は $6.9 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であり、屈曲性についても良好な結果が得られた。また、表面硬度は2Hであった。

[0066] （実施例2～14）

表1に示す組成の感光性導電ペーストを用いて、実施例1と同様の評価を行った結果を表2に示す。

[0067] （比較例1～3）

表1に示す組成の感光性導電ペーストを用いて、実施例1と同様の評価を行った結果を表2に示す。

[0068]

[表1]

【表1】

	シロキサン化合物A		化合物B	光重合開始剤C		導電性フィラーD			熱硬化性化合物E		モノマー		溶剤	
	種類	化合物B 100重量部 に対する添加量 (重量部)	種類	種類	化合物B 100重量部 に対する添加量 (重量部)	ペースト中の 全固形分 100重量部 に対する添加量 (重量部)	種類	体積 平均粒子径 (μm)	種類	化合物B 100重量部 に対する 添加量 (重量部)	種類	化合物B 100重量部 に対する 添加量 (重量部)	種類	化合物B 100重量部 に対する 添加量 (重量部)
実施例1	BYK-307	10	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例2	BYK-UV350 O	10	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例3	BYK-377	10	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例4	BYK-322	10	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例5	A-1	10	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例6	A-1	10	B-2	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	—	—	DMEA	50
実施例7	A-2	10	B-3	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例8	A-2	10	B-3	IRGACURE369	5	86	Ag	2	N-660	10	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例9	A-2	10	B-3	IRGACURE369	5	86	Ag	2	N-ブトキシメチ ルアクリルアミド	10	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例10	A-3	10	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例11	A-4	10	B-2	IRGACURE369	5	86	Ag	2	N-660	10	—	—	DMEA	50
実施例12	A-5	10	B-3	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	—	—	DMEA	50
実施例13	A-3	10	B-4	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
実施例14	A-5	10	B-5	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
比較例1	—	—	B-1	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
比較例2	—	—	B-2	IRGACURE369	5	86	Ag	2	—	—	BP-4EA	20	DMEA	50
比較例3	—	—	B-2	IRGACURE369	5	86	Ag	2	N-660	10	BP-4EA	20	DMEA	50

[0069] [表2]

【表2】	作製条件		導電パターンの特性				
	基板	キュア条件	現像可能な	比抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	屈曲性	表面硬度	ITOとの密着性 残存マス数
実施例1	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	6.9×10^{-5}	A	2H	100
実施例2	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	7.1×10^{-5}	A	2H	100
実施例3	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	6.2×10^{-5}	A	2H	100
実施例4	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	6.1×10^{-5}	A	2H	100
実施例5	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	5.8×10^{-5}	A	2H	100
実施例6	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	6.2×10^{-5}	A	2H	100
実施例7	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	5.5×10^{-5}	A	2H	100
実施例8	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	6.6×10^{-5}	A	3H	100
実施例9	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	5.5×10^{-5}	A	2H	100
実施例10	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	3.5×10^{-5}	A	4H	100
実施例11	PETフィルム	140°C × 30min	17/17	3.1×10^{-5}	A	4H	100
実施例12	PETフィルム	140°C × 30min	15/15	5.5×10^{-5}	A	3H	100
実施例13	PETフィルム	140°C × 30min	20/20	5.1×10^{-5}	A	3H	100
実施例14	PETフィルム	140°C × 30min	20/20	6.5×10^{-5}	A	2H	100
比較例1	PETフィルム	140°C × 30min	20/20	6.4×10^{-5}	A	B	92
比較例2	PETフィルム	140°C × 30min	20/20	7.4×10^{-5}	A	B	90
比較例3	PETフィルム	140°C × 30min	20/20	6.4×10^{-5}	A	B	94

[0070] 実施例 1 ～ 1 2 の感光性導電ペーストはいずれもパターンニング性及び表面硬度に優れたものであったが、比較例 1 ～ 3 の感光性導電ペーストはいずれも表面硬度が劣るものであった。

符号の説明

[0071] A 透光部
B、C サンプル短辺
D 導電パターン
E P E T フィルム

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の感光性導電ペーストは、タッチパネル用周囲配線等の導電パターンの製造のために好適に利用できる。

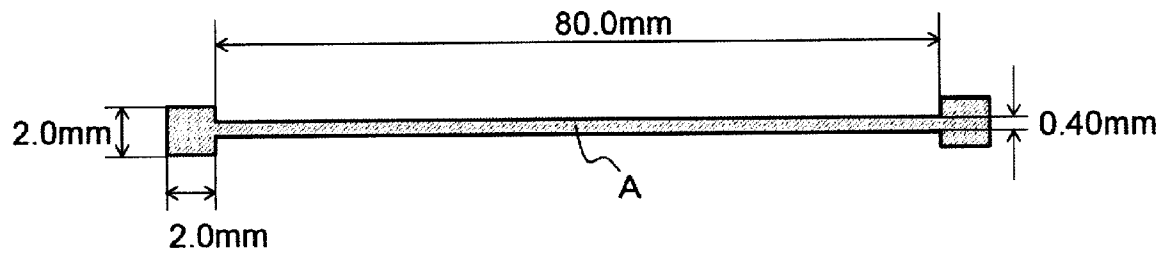
請求の範囲

- [請求項1] シロキサン化合物Aと、
酸価が30～250mg/KOHの化合物Bと、
光重合開始剤Cと、
導電性フィラーDと、を含む、感光性導電ペースト。
- [請求項2] 前記化合物Bは、不飽和二重結合を有する、請求項1記載の感光性導電ペースト。
- [請求項3] 前記化合物Bのガラス転移温度は、 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ である、請求項1又は2記載の感光性導電ペースト。
- [請求項4] 前記化合物Bがエポキシアクリレートである、請求項1～3のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。
- [請求項5] 前記シロキサン化合物Aは、不飽和二重結合を有する置換基、ウレタン結合を有する置換基、カルボキシル基、水酸基、アラルキル基及びフロロアルキル基からなる群から選ばれる置換基を有する、請求項1～4のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。
- [請求項6] 前記シロキサン化合物Aは、カルボキシル基、水酸基及びウレタン結合を有する置換基からなる群から選ばれる置換基を有する、請求項1～5のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。
- [請求項7] 熱硬化性化合物Eを含む、請求項1～6のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。
- [請求項8] 前記熱硬化性化合物Eは、アルコキシ基又はエポキシ基を有する、請求項1～7のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。
- [請求項9] 前記導電性フィラーDの添加量が感光性導電ペースト中の全固形分に対して70～95重量%である、請求項1～8のいずれか一項記載の感光性導電ペースト。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項記載の感光性導電ペーストを基板上に塗布して塗布膜を得る、塗布工程と、
前記塗布膜を乾燥する、乾燥工程と、

乾燥後の前記塗布膜をパターン露光する、露光工程と、
露光後の前記塗布膜を現像して、前記基板上にパターンを形成する
、現像工程と、
前記パターンを100～300℃でキュアして導電パターンを得る
、キュア工程と、を備える、導電パターンの製造方法。

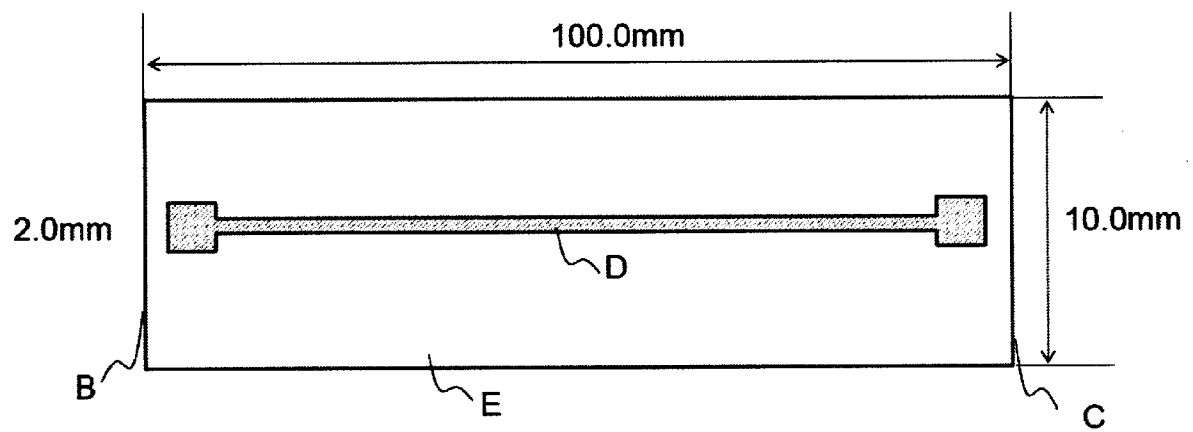
[図1]

【図 1】



[図2]

【図 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B13/00(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)

G03F7/004, G03F7/027, G03F7/033, G03F7/038, G03F7/075, H01B1/20, H01B13/00, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2003-104755 A (Toray Industries, Inc.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims 1 to 6; examples 1, 2 (Family: none)	1-2, 5, 9 3-4, 7-8, 10
X Y	JP 11-246637 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 September 1999 (14.09.1999), claims 1 to 7; examples (Family: none)	1-2, 9 3-4, 7-8, 10
X Y	JP 2008-298880 A (Nagase Chemtex Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims 1 to 10; paragraphs [0044], [0065], [0069]; example 2 (Family: none)	1, 5-6 7-8, 10

☒ 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 January, 2014 (10.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079212

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/124438 A1 (Toray Industries, Inc.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; examples & TW 201245858 A	3-4, 10
Y	JP 2005-326724 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims 1 to 2; examples (Family: none)	7-8, 10
Y	JP 2003-162921 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 June 2003 (06.06.2003), entire text (Family: none)	7-8, 10
A	JP 2004-55345 A (Harima Chemicals, Inc.), 19 February 2004 (19.02.2004), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i,
G03F7/075(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B13/00(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. G03F7/004, G03F7/027, G03F7/033, G03F7/038, G03F7/075, H01B1/20, H01B13/00, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2003-104755 A（東レ株式会社）2003.04.09, 請求項 1-6, 実施例 1 及び 2（ファミリーなし）	1-2, 5, 9 3-4, 7-8, 10
X Y	JP 11-246637 A（太陽インキ製造株式会社）1999.09.14, 請求項 1-7, 実施例（ファミリーなし）	1-2, 9 3-4, 7-8, 10
X Y	JP 2008-298880 A（ナガセケムテックス株式会社）2008.12.11, 請求項 1-10, [0044], [0065], [0069] 実施例 2（ファミリーなし）	1, 5-6 7-8, 10

☒ 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 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

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）

大瀧 真理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 8 1 2

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	WO 2012/124438 A1 (東レ株式会社) 2012. 09. 20, 請求項及び実施例 & TW 201245858 A	3-4, 10
Y	JP 2005-326724 A (凸版印刷株式会社) 2005. 11. 24, 請求項 1-2, 実 施例 (ファミリーなし)	7-8, 10
Y	JP 2003-162921 A (太陽インキ製造株式会社) 2003. 06. 06, 全文 (フ ァミリーなし)	7-8, 10
A	JP 2004-55345 A (ハリマ化成株式会社) 2004. 02. 19, 全文 (ファミ リーなし)	1-10