

明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト、導電膜付き基材、および導電膜付き基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト、導電膜付き基材、および導電膜付き基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリイミド（PI）フィルム、紙、ガラス等の基材に導電性の配線パターンを形成した導電膜付き基材が、RFタグ、感圧センサー等の配線基板として工業的に利用されている。配線パターンの一般的な形成方法として、基材に銅を蒸着した後に、または、基材と銅箔とを張り合わせた後に、エッチング等で配線パターンを形成する方法が知られている。

[0003] 近年、AI技術、IoT技術の発展に伴い、センサー材料の重要性が増しており、配線パターン形成の低コスト化および量産化が求められている。エッチングプロセスによる配線パターンの形成は、コスト、生産性および環境の点で工業的に不利である。そこで、より簡便な配線パターンの形成方法として、プリントドエレクトロニクスへの期待が高まっている。プリントドエレクトロニクスでは、例えば、導電性ペーストを基材にパターン印刷し、次いで熱処理を施すことで導電膜を基材に形成する。

[0004] プリントドエレクトロニクスで使用され得る導電性ペーストとして、例えば、下記の（１）、（２）のものが提案されている。

（１）平均粒子径が300nm以下である銅微粒子と、平均粒子径が3～11μmである銅粗大粒子と、バインダー樹脂と、分散媒とを含有し、前記銅微粒子が表面の少なくとも一部に亜酸化銅及び炭酸銅を含む被膜を有し、前記銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が、0.1～1.2質量％・g/m²であり、前記銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が

、 $0.008 \sim 0.3$ 質量%・ g/m^2 であり、バインダー樹脂の含有量が、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計100質量部に対して2.5～6質量部である、導電性ペースト（特許文献1）。

（2）平均粒径10～100nmの銅微粒子と、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} ）が $4 \sim 25 \mu\text{m}$ の銅粗粒子とを含み、銅粗粒子のタップ密度が $3.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積10%粒子径（ D_{10} ）に対する累積90%粒子径（ D_{90} ）の比が3.65以上であり、銅微粒子と銅粗粒子との総量に対する銅微粒子の質量の割合が20%以上であることを特徴とする、導電性ペースト（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2020-119737号公報

特許文献2：特開2017-69012号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 導電性ペーストを用いて形成される配線パターンを具備する導電膜には、導電性のさらなる向上が求められている。導電性の向上のためには、焼結処理条件を調整することでバインダー樹脂を十分に除去し、銅粒子の焼結性を高めることが有効である。

しかし、（1）、（2）の導電性ペーストで形成したプリントパターンを、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼結処理すると、銅粒子が基材上に飛散して導電膜が崩壊しやすいという問題がある。このように照射エネルギーを適切に調整しないとバインダー樹脂を十分に除去しにくいこと、また焼結性の向上を図りにくいことから、導電膜の導電性に改善の余地がある。また、本発明者の検討によれば、（2）の導電性ペーストから得られる導電膜は多孔質構造となりやすいため、導電性が不充分であ

る。

[0007] 本発明は、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成しても銅微粒子が飛散しにくく、導電性に優れる導電膜を形成できる導電性ペースト、前記導電性ペーストを用いた導電膜付き基材、および導電膜付き基材の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は下記導電性ペースト、前記導電性ペーストを用いた導電膜付き基材、および導電膜付き基材の製造方法を提供する。

[1] 平均粒子径が300nm以下である銅微粒子と、平均粒子径が3～11 μ mである銅粗大粒子と、バインダー樹脂と、分散媒とを含有し、前記バインダー樹脂の含有量が、前記銅微粒子および前記銅粗大粒子の合計100質量部に対して0.1～2.0質量部である、導電性ペースト。

[2] 前記銅微粒子に対する前記銅粗大粒子の質量比（銅微粒子の質量／銅粗大粒子の質量）が、30／70～90／10である、[1]の導電性ペースト。

[3] 前記銅微粒子に対する前記銅粗大粒子の質量比（銅微粒子の質量／銅粗大粒子の質量）が、40／60～90／10である、[1]または[2]の導電性ペースト。

[4] 前記バインダー樹脂が、ポリビニルピロリドンを含む、[1]～[3]のいずれかの導電性ペースト。

[5] 前記分散媒が、エチレングリコールおよびジエチレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含む、[1]～[4]のいずれかの導電性ペースト。

[6] 前記銅微粒子が、表面の少なくとも一部に亜酸化銅および炭酸銅を含む被膜を有し、前記銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合が、0.1～1.2質量％・g／m²であり、前記銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が、0.008～0.3質量％・g／m²である、[1]～[5]のいずれかの導電性ペースト。

〔７〕 基材と、前記基材に設けられた〔１〕～〔６〕のいずれかの導電性ペーストの焼結処理物とを備える、導電膜付き基材。

〔８〕 〔１〕～〔６〕のいずれかの導電性ペーストを含む膜を基材に設ける工程と、前記膜に焼結処理を施す工程とを具備する、導電膜付き基材の製造方法。

〔９〕 前記焼結処理が光焼成である、〔８〕の導電膜付き基材の製造方法。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成しても銅微粒子が飛散しにくく、導電性に優れる導電膜を形成できる導電性ペースト、前記導電性ペーストを用いた導電膜付き基材、および導電膜付き基材の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

〔００１０〕 〔図１〕実施例の比抵抗の測定に使用した配線パターンの平面図である。

発明を実施するための形態

〔００１１〕 本明細書において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値および上限値として含むことを意味する。

本明細書において、平均粒子径とは、下記測定方法により得られる平均一次粒子径を意味する。

〔００１２〕 ＜導電性ペースト＞

本発明の導電性ペーストは、平均粒子径が３００ｎｍ以下である銅微粒子と、平均粒子径が３～１１μｍである銅粗大粒子と、バインダー樹脂と、分散媒とを含有する。

本発明の導電性ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、銅微粒子、銅粗大粒子、バインダー樹脂および分散媒以外の任意成分をさらに含有してもよい。

以下、銅微粒子、銅粗大粒子、バインダー樹脂、分散媒、任意成分について順に説明する。

[0013] (銅微粒子)

銅微粒子の平均粒子径は300nm以下である。銅微粒子の平均粒子径は200nm以下が好ましい。銅微粒子の平均粒子径が300nm以下であるため、銅微粒子は焼結性に優れる。また、導電性ペーストの焼結温度も低くできる。

銅微粒子の平均粒子径は、50nm以上が好ましく、100nm以上がより好ましい。銅微粒子の下限値が前記上限値以上であると、導電性ペーストの焼結の際に発生するガスが相対的に少なくなり、導電膜としたときにクラック等のひび割れを低減できる。以上より、銅微粒子の平均粒子径は50～300nmが好ましく、100～200nmがより好ましい。

[0014] 銅微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して観察した1視野に存在する250個（合計、10視野、2500個）の銅微粒子について、各銅微粒子の粒子径を測定し、その算術平均を銅微粒子の平均粒子径としたものである。走査型電子顕微鏡の画像（写真）上に映っている粒子のうち、測定する粒子の選定基準は、以下の（1）～（6）のとおりである。

- （1）粒子の一部が写真の視野の外にはみだしている粒子は測定しない。
- （2）輪郭がはっきりしており、孤立して存在している粒子は測定する。
- （3）平均的な粒子形状から外れている場合でも、独立しており、単独粒子として測定が可能な粒子は測定する。
- （4）粒子同士に重なりがあるが、両者の境界が明瞭で、粒子全体の形状も判断可能な粒子は、それぞれの粒子を単独粒子として測定する。
- （5）重なり合っている粒子で、境界がはっきりせず、粒子の全形も判らない粒子は、粒子の形状が判断できないものとして測定しない。
- （6）楕円など真円ではない粒子については、長径を粒子径とする。

[0015] 銅微粒子は、表面の少なくとも一部に亜酸化銅および炭酸銅を含む被膜を有するものが好ましい。銅微粒子が被膜中に炭酸銅を含む場合、銅微粒子の焼結温度をさらに低くできる。この被膜中の炭酸銅の含有量が少ないほど、

焼結温度が低くなると考えられる。

銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合は、 $0.008 \sim 0.3$ 質量%・ g/m^2 が好ましく、 $0.008 \sim 0.020$ 質量%・ g/m^2 がより好ましい。銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が $0.008 \sim 0.3$ 質量%・ g/m^2 であると、銅粒子の焼結温度をさらに低く設定でき、より低温で銅微粒子を焼結できる。

銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合は、それぞれ測定された比表面積と質量炭素濃度とから算出できる。比表面積は、窒素ガスのBET吸着装置（例えば、株式会社マウンテック社製「MACSORB HM-1201」）を使用して測定できる。質量炭素濃度は、炭素硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製「EMIA-920V」）を使用して測定できる。

[0016] 銅微粒子が表面の少なくとも一部に亜酸化銅および炭酸銅を含む被膜を有する場合、銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合は $0.1 \sim 1.2$ 質量%・ g/m^2 が好ましく、 $0.2 \sim 0.5$ 質量%・ g/m^2 がより好ましい。

銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合が 0.1 質量%・ g/m^2 以上であると、銅微粒子の化学的安定性が高く、銅微粒子の燃焼、発熱等の現象が起きにくい。銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合が 1.2 質量%・ g/m^2 以下であると、銅の酸化物が少なく、銅微粒子を焼結しやすい。結果、導電性ペーストの焼結温度が低下する。ここで、銅微粒子は大気中の空気によって表面が酸化され、酸化物の被膜が不可避免的に生成するため、銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合の下限値は、 $0.1\% \cdot \text{g}/\text{m}^2$ である。

銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合は、酸素窒素分析装置（例えば、LECO社製「TC600」）を使用して測定できる。

[0017] 銅微粒子は、特開2018-127657号公報に記載の製造方法により製造できる。

例えば、バーナに供給する燃料ガスの炭素量を調整することで、銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合を $0.008 \sim 0.3$ 質量%・g/m²に制御できる。

[0018] (銅粗大粒子)

銅粗大粒子は、平均粒子径が $3 \sim 11 \mu\text{m}$ である銅粒子である。銅粗大粒子の平均粒子径は、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ が好ましい。

銅粗大粒子の平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上であるため、焼結の際の銅微粒子の収縮が低減され、導電膜としたときにクラック等のひび割れを低減できる。また、銅粗大粒子の平均粒子径が $11 \mu\text{m}$ 以下であるため、銅微粒子の収縮の低減効果を維持しながら、導電性ペーストを十分に焼結できる。結果、導電性に優れた導電膜を形成できる。

[0019] 銅粗大粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して観察した1視野に存在する250個 (合計、10視野、2500個) の銅微粒子について、各銅微粒子の粒子径を測定し、その算術平均を銅微粒子の平均粒子径としたものである。走査型電子顕微鏡の画像 (写真) 上に映っている粒子のうち、測定する粒子の選定基準は、以下の(1)～(6)のとおりである。

(1) 粒子の一部が写真の視野の外にはみだしている粒子は測定しない。

(2) 輪郭がはっきりしており、孤立して存在している粒子は測定する。

(3) 平均的な粒子形状から外れている場合でも、独立しており、単独粒子として測定が可能な粒子は測定する。

(4) 粒子同士に重なりがあるが、両者の境界が明瞭で、粒子全体の形状も判断可能な粒子は、それぞれの粒子を単独粒子として測定する。

(5) 重なり合っている粒子で、境界がはっきりせず、粒子の全形も判らない粒子は、粒子の形状が判断できないものとして測定しない。

(6) 楕円など真円ではない粒子については、長径を粒子径とする。

[0020] 銅粗大粒子の形状は、フレーク状に扁平したものが好ましい。フレーク状に扁平した銅粗大粒子を用いると、導電性ペーストを基材に塗布し、乾燥し

た後の膜の密度が低くなり、焼結時に発生するガスが抜けやすくなる。そのため、導電膜としたときにクラック等のひび割れが生じにくくなる。

[0021] 銅粗大粒子のタップ密度は $2 \sim 6 \text{ g} / \text{cm}^3$ が好ましく、 $4 \sim 6 \text{ g} / \text{cm}^3$ がより好ましい。

銅粗大粒子のタップ密度が $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であると、銅微粒子の収縮の低減効果を維持しながら、導電性ペーストをさらに十分に焼結でき、導電膜の導電性がさらによくなる。銅粗大粒子のタップ密度が $6 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であると、導電性ペーストを基材に塗布し、乾燥した後の膜の密度が低くなり、焼結時に発生するガスが抜けやすくなる。そのため、導電膜としたときにクラック等のひび割れが生じにくくなる。

銅粗大粒子のタップ密度 (g / cm^3) は、タップ密度計（例えば、株式会社セイシン企業製「KYT-4000」）を使用して測定できる。

[0022] (分散媒)

分散媒は、銅微粒子、銅粗大粒子が分散可能な化合物であれば特に限定されない。例えば、水；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（IPA）、テルピネオール等のアルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオール；N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリドン（NMP）等の極性媒体が挙げられる。これらの分散媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

これらのなかでも、銅微粒子の還元効果があることから、分散媒としてはエチレングリコールおよびジエチレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含むものが好ましい。

[0023] (バインダー樹脂)

バインダー樹脂は導電性ペーストに適度な粘度を付与でき、かつ導電膜としたときに基材に対する密着性を付与する化合物であれば特に限定されない。

バインダー樹脂としては、例えば、カルボキシルセルロース、エチルセル

ロース、セルロースエーテル、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、オキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセスロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ベンジルセルロース、トリメチルセルロース等のセルロース誘導体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリルモノマーの共重合体等のアクリルポリマー；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非イオン系界面活性剤等が挙げられる。ただし、バインダー樹脂はこれらの例示に限定されない。

[0024] これらのなかでも、銅微粒子の分散性が向上する点から、バインダー樹脂としては、ポリビニルピロリドンが好ましい。ここで、ポリビニルピロリドンはバインダー樹脂としての機能に加えて、銅微粒子および銅粗大粒子の分散剤としても機能し得る。ポリビニルピロリドンをバインダー樹脂として用いると、銅微粒子の分散性が向上し、かつ、分散剤を併用する必要がなくなる。その結果、導電性ペーストの構成成分の数を減らすことができる。よって、銅微粒子の焼結性、導電膜としたときの基材との密着性の2つの特性に影響し得る構成成分が少なくなる。

[0025] （任意成分）

任意成分として、例えば、分散剤が挙げられる。分散剤としては、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム塩、 β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩等が挙げられる。これらの分散剤は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

分散剤としては、焼結時に分解されて除去できる化合物が好ましい。

[0026] （含有量）

銅微粒子の含有量は、銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量%に対して10～60質量%が好ましく、20～30質量%がより好ましい。

銅微粒子の含有量が銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量%に対し

て10質量%以上であると、導電性ペーストを十分に焼結でき、導電膜の導電性がさらによくなる。

銅微粒子の含有量が銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量%に対して60質量%以下であると、焼結の際の銅微粒子の収縮がさらに低減され、導電膜としたときにクラック等のひび割れが生じにくくなる。

[0027] 銅微粒子に対する銅粗大粒子の質量比（銅微粒子の質量／銅粗大粒子の質量）は30／70～90／10が好ましく、40／60～90／10がより好ましい。

銅微粒子に対する銅粗大粒子の質量比が30／70以上であると、導電膜を形成する際に銅粒子の飛散が低減され、焼結処理条件を厳しくしても導電膜がさらに崩壊しにくい。

銅微粒子に対する銅粗大粒子の質量比が90／10以下であると、銅微粒子の収縮の低減効果を維持しながら、導電性ペーストを十分に焼結でき、導電膜の導電性がさらに優れる。

[0028] バインダー樹脂の含有量は、銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量部に対して0.1～2.0質量部であり、0.1～0.5質量部がより好ましい。

バインダー樹脂の含有量が銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量部に対して0.1質量部以上であるため、銅微粒子の分散性および基材密着性が得られ、導電膜としたときの導電性がよくなる。

バインダー樹脂の含有量が銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量部に対して2.0質量部以下であるため、焼結の際に発生するバインダー樹脂由来のガスが少なくなり、導電膜にクラック等のひび割れや光焼成時の銅粒子の飛散が生じにくくなり、導電膜としたときの導電性がよくなる。

[0029] 分散媒の含有量は、微粒子および銅粗大粒子の合計100質量部に対して15～30質量部が好ましく、17～25質量部がより好ましい。分散媒の含有量が前記下限値以上であると、微粒子および銅粗大粒子の分散性が優れる。分散媒の含有量が前記上限値以下であると、導電性に優れる導電膜を形

成しやすい。

[0030] (作用効果)

以上説明した本発明の導電性ペーストにあっては、バインダー樹脂の含有量が銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量部に対して2.0質量部以下であるため、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成しても、焼成時にバインダーや溶剤残渣が熱分解して発生するガスの量が低減される。そのため、銅粒子が飛散しにくく、導電膜が基材上で崩壊しにくい。より具体的には、抵抗値が最も低くなるように照射エネルギーを大きくしても、銅粒子が飛散しにくく、導電膜が基材上で崩壊しにくい。したがって、銅微粒子の焼結性がよくなり、導電性に優れる導電膜を形成できる。また、バインダー樹脂の含有量が銅微粒子および銅粗大粒子の合計100質量部に対して0.1質量部以上であるため、導電膜の基材に対する密着性も十分に維持される。

[0031] 以上説明した本発明の導電性ペーストによれば、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成しても、具体的には抵抗値が最も低くなるように照射エネルギーを大きくしても、銅粒子が飛散しにくい。また、銅微粒子同士の焼結性、銅微粒子および銅粗大粒子の焼結性に優れ、プレス等の後工程を実施せずとも $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の比抵抗を実現できる。

さらに、本発明の導電性ペーストによれば、銅微粒子の焼結温度が低いため、従来品より低温下で基材上に導電膜を形成できる。そのため、焼結の際の基材への熱的な負荷が従来品より少なくなり、導電膜付き基材の耐久性が向上する。

[0032] (製造方法)

本発明の導電性ペーストは、例えば、下記工程1と、下記工程2とを含む製造方法によって製造できる。

工程1：銅微粒子と銅粗大粒子とバインダー樹脂と分散媒と、必要に応じて分散剤とを予備混練する工程。

工程2：工程1で得られる予備混練ペーストを3本ロールミルやビーズミ

ル等の分散機を使用して分散処理する工程。

[0033] 工程1の予備混練においては、自公転式ミキサー、ミキサー、乳鉢等の混練機を用いることができる。脱気をしながら混練させてもよい。

工程2の分散処理においては、1回の分散処理で銅微粒子を分散媒に分散させることが困難である場合には、複数回の分散処理を行ってもよい。

[0034] <導電膜付き基体>

本発明の導電膜付き基材は、基材と、基材に設けられた本発明の導電性ペーストの焼結処理物とを備える。以下、基材、導電性ペーストの焼結物について順に説明する。

[0035] 基材は、焼結処理に耐え得るものであれば特に限定されない。例えば、ガラス基材；ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等の樹脂を含む樹脂基材；紙基材；ガラス基板等のガラス基材等が挙げられる。

これらのなかでも、バインダー樹脂を充分に除去できるような大きな照射エネルギーにも耐え得るポリイミド、ガラス基材、紙基材が好ましい。

[0036] 導電性ペーストの焼結処理物は、銅微粒子同士が焼結した融着物、銅粗大粒子同士が焼結した融着物、銅微粒子と銅粗大粒子とが焼結した融着物を含むと考えられる。これら複数種類の融着物は、焼結に際して銅微粒子および銅粗大粒子の形状が変化することから、焼結後に互いに区別することが困難である場合がある。

バインダー樹脂および分散媒は、焼結処理の際に気化して分解除去される。そのため、バインダー樹脂および分散媒は、導電性ペーストの焼結処理物には通常含まれない。ただし、発明の効果が損なわれない範囲内であれば、バインダー樹脂、分散媒に由来する残留物が導電性ペーストの焼結処理物に含まれることはあり得る。

[0037] 基材に設けられた焼結処理物としての導電膜は、導電性を具備する。

導電膜の比抵抗は、例えば、 $15\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 未満が好ましく、 $10\ \mu\Omega\cdot$

c m未満がより好ましく、 $8.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 未満がさらに好ましい。比抵抗が $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、導電膜が導電性に優れていると言える。比抵抗はCUSTOM社のデジタルテスターM-02Nで測定できる。

[0038] 導電膜の膜厚は、例えば、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましい。導電膜の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上であると、導電膜の抵抗値が小さくなる。導電膜の膜厚が $30 \mu\text{m}$ 以下であると、導電膜の基材に対する密着性に優れる。膜厚は実施例に記載方法で求める。

[0039] 以上説明した本発明の導電膜付き基材は、本発明の導電性ペーストの焼結処理物を備えるため、導電膜の導電性に優れる。

本発明の導電膜付き基材は、例えば、プリント配線板、RFタグ等の無線基板、感圧センサーシート、透明導電膜等の用途に適用できる。

[0040] (導電膜付き基体の製造方法)

本発明の導電膜付き基材は、導電性ペーストを含む膜を基材に設け、次いで、前記膜に焼結処理を施すことで製造できる。

例えば、導電性ペーストを基材に塗布して導電性ペーストを含む膜を基材に設け、次いで、導電性ペーストを含む膜に焼結処理を施すことで製造できる。

基材に導電性ペーストを塗布する方法は特に限定されない。例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷等の種々の印刷方法を採用できる。導電性ペーストの塗布方法はこれらの例示に限定されない。

[0041] 焼結処理を施すことによって、銅微粒子同士等が焼結され、導電性を具備する導電膜が基材に設けられる。

従来の導電性ペーストにあっては、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成した場合、例えば、焼結処理に際して照射エネルギーを大きくすると、バインダーや分散剤の分解ガスが出てくるため、銅粒子の飛散やひび割れ、ボイドが多数発生することから、抵抗値が最も低くなるように照射エネルギーを大きくしにくく、また、導電性を高くしにくい。結果、有機物が残留し焼結性が不十分のため導電性が不充分である。本発明

者の検討によれば、特許文献1の導電性ペーストにおける光照射エネルギーを 5 J/cm^2 程度までしか高くすることができない。

これに対し本発明においては、例えば、焼結が進みやすい 7.65 J/cm^2 以上の照射エネルギーをかけても、分解ガスの発生量を押さえることができる。そのため、焼結性の高い焼結膜が得られ、導電性に優れる導電膜を形成できる。

[0042] 焼結処理としては、導電性ペースト中の銅微粒子を焼結できる態様であれば特に限定されない。焼結処理としては、加熱焼成、光焼成が挙げられる。なかでも、バインダー樹脂を十分に除去しやすく、導電性にさらに優れる導電膜を形成しやすい点で光焼成が好ましい。具体例には例えば、導電性ペーストを含む膜が設けられた基材を高温下で焼成して焼結する方法；導電性ペーストを含む膜にレーザー等の光線を照射して光照射によって焼結する方法；フォトリソグラフィ等が挙げられる。焼結処理の具体的態様はこれらの例示に限定されない。

[0043] (光焼成)

光焼成の条件は、例えばキセノンランプが搭載された装置を用いて、ランプの出力と照射時間を調整して、導電性ペーストの組成に応じて調整可能である。

出力エネルギーを高くすること、また、照射時間を長くすることでサンプルの温度を上げられるため、銅微粒子同士あるいは銅微粒子と銅粗大粒子を焼結させやすい。

[0044] 光焼成時の出力は、例えば、 $350\text{ V}\sim 450\text{ V}$ が好ましく、 $400\text{ V}\sim 440\text{ V}$ がより好ましい。出力が前記下限値以上であると、バインダー樹脂を十分に除去しやすく、銅粒子の焼結性を高めやすい。結果、導電性にさらに優れる導電膜を形成できる。出力が前記上限値以下であると、銅粒子が飛散しにくく、導電膜がさらに崩壊しにくい。また、コスト面で有利である。

[0045] 光焼成の照射時間は、例えば、 $3000\text{ }\mu\text{ S}\sim 6000\text{ }\mu\text{ S}$ が好ましく、 $3500\text{ }\mu\text{ S}\sim 10000\text{ }\mu\text{ S}$ がより好ましい。照射時間が前記下限値以

上であると、バインダー樹脂を十分に除去しやすく、銅粒子の焼結性を高めやすい。結果、導電性にさらに優れる導電膜を形成できる。照射時間が前記上限値以下であると、銅粒子が飛散しにくく、導電膜がさらに崩壊しにくい。また、工業的な量産性も向上する。

[0046] 光焼成の照射エネルギーは、例えば、 $7.65 \sim 16 \text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $8.5 \sim 13 \text{ J/cm}^2$ がより好ましい。照射エネルギーが前記下限値以上であると、バインダー樹脂を十分に除去しやすく、銅粒子の焼結性を高めやすい。結果、導電性にさらに優れる導電膜を形成できる。照射エネルギーが前記上限値以下であると、銅粒子が飛散しにくく、導電膜がさらに崩壊しにくい。また、コスト面で有利である。

[0047] (加熱焼成)

加熱焼成の条件も導電性ペーストの組成に応じて調整可能である。

処理温度を高くすること、また、処理時間時間を長くすることで、銅微粒子同士あるいは銅微粒子と銅粗大粒子を焼結させやすい。

[0048] 加熱焼成時の処理温度は、基材の耐熱性に依って設定できる。例えば、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ が好ましく、 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ がより好ましい。処理温度が前記下限値以上であると、バインダー樹脂を十分に除去しやすく、銅粒子の焼結性を高めやすい。結果、導電性にさらに優れる導電膜を形成できる。処理温度が前記上限値以下であると、導電膜にクラックが生じにくく、基材変形も少ない。また、コスト面で有利である。

[0049] 加熱焼成の処理時間は、例えば、5分～120分が好ましく、15分～60分がより好ましい。処理時間が前記下限値以上であると、バインダー樹脂を十分に除去しやすく、銅粒子の焼結性を高めやすい。結果、導電性にさらに優れる導電膜を形成できる。処理時間が前記上限値以下であると、導電膜にクラックが生じにくく、基材変形も少ない。また、工業的な量産性も向上する。

実施例

[0050] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載

に限定されない。

[0051] <材料>

(銅微粒子)

特開 2018-127657 号公報に記載の製造方法により銅微粒子を製造した。いずれの例においてもこの銅微粒子を用いた。銅微粒子の平均粒子径は 110 nm であり、比表面積が 5.602 m²/g であり、質量酸素濃度が 1.1204 % であり、質量炭素濃度が 0.119883 % であった。これらの測定結果から算出された比表面積に対する質量酸素濃度が 0.200 質量%・g/m² であり、比表面積に対する質量炭素濃度が 0.0214 質量%・g/m² であった。

[0052] (銅粗大粒子)

MA-C03KP : 三井金属鉱業株式会社製の商品名 (平均粒子径 3.8 μm、タップ密度 5.26 g/cm³)。

FCC-TB : 福田金属箔粉工業株式会社製の商品名 (平均粒子径 6.2 μm、タップ密度 2.57 g/cm³)。

MA-C03K : 三井金属鉱業株式会社製の商品名 (平均粒子径 3.21 μm、タップ密度 5.00 g/cm³)。

[0053] (バインダー樹脂)

いずれの例においてもバインダー樹脂として、ポリビニルピロリドン (PVP、日本触媒社製「K-85N」) を使用した。

[0054] (分散媒)

いずれの例においても分散媒として、エチレングリコール (EG) を使用した。

[0055] <実施例 1>

銅微粒子 : 2.4 g と銅粗大粒子 : 5.6 g と PVP : 0.16 g と EG : 1.86 g とを混練機 (株式会社シンキー製「AR-100」) を用いて予備混練し、予備混練ペーストを得た。得られた予備混練ペーストに 3 本ロール分散機 (アイメックス株式会社製「BR-100V」) を用いて分散処

理を施し、導電性ペーストを調製した。

次いで、スクリーン印刷によってポリイミド（PI）フィルム（厚さ：50 μm 、東レ・デュポン株式会社製カプトンフィルム「200EN」）上に導電性ペーストを塗布して配線パターンを形成した。配線パターンの配線幅は1 mmであり、線路長は124 mmのRFタグパターン配線を半分にカットしたものを用いた。その後、光焼成装置（Novacentrix社製「PulseForge Invent」）を使用して光焼成し、導電性ペーストを焼結し、配線幅1 mm、線路長124 mmの配線パターンを構成する導電膜が設けられたPIフィルムを得た。光焼成は、銅微粒子同士および銅微粒子と銅粗大粒子が焼結しやすい比較的強力な照射条件である出力350～450 V、照射時間3000 μs 以上、照射エネルギー7.65 J/cm²以上となる範囲で実施し、導電膜をPIフィルム上に形成した。

ここで、光焼成は基材の種類やペースト組成を変更すると、光焼成時に発生する熱分解ガスの抜け方や瞬間的な熱分解ガスの発生量が変わるため、基材およびペースト組成ごとに最適な光焼成条件がある。本実施例では光焼成条件の最適化は、以下の通り実施した。

（1）照射時間は4000 μs で固定して照射出力の最適化する。

（2）（1）で得られた最適出力下で照射時間を最適化する。

照射エネルギーは出力と照射時間が決まれば、装置内のシミュレーションソフトで自動算出される。上記の検討で焼成した焼成品のうち、抵抗値が最も低くなる焼成条件を最適な光焼成条件とした。

[0056] <実施例2～14、16、17、比較例1～3>

導電性ペーストの組成を表1または表2に示す通りに変えた以外は、実施例1と同様に各例の導電性ペーストを調製し、導電膜をPIフィルム上に形成した。

[0057] <実施例15>

実施例10の組成の導電性ペーストを用いて加熱焼成によって導電膜を基材に設けた。

焼成はUnitemp社製のリフロー炉を用いて、250℃にて30分間大気中で事前酸化させた後、250℃にキープさせた状態で3% H_2 ガスを30分流し、その後、 N_2 ガスに切り替え、室温まで冷却してサンプルを取り出し、導電膜をPIフィルム上に形成した。

[0058] <測定方法>

(比抵抗)

各例の導電膜の導電性は、図1に示す配線パターン1を用いて抵抗値を測定して評価した。配線パターン1の線路長124mm間において、A地点を固定し、AB間：22mm、AC間：44mm、AD間：66mm、AE間：88mm、AF間：110mm、AG間：124mmの抵抗値をそれぞれ測定した。抵抗値の測定にはCUSTOM社のデジタルテスターM-02Nを使用した。その後、線路長を横軸に、抵抗値を縦軸としてプロットし、各プロットにフィットする一次関数の傾きを求め、その傾きを表面抵抗とした。

[0059] (導電膜の膜厚)

各例の導電膜の導電膜の膜厚を、レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製「VK-X」）を用いて、5箇所計測して平均値を求めた。表面抵抗に平均膜厚を乗じ、比抵抗を算出した。

[0060]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
Cu濃度 [%]	80	80	85	85	85	80	80	85	80	85
銅微粒子及び 銅粗大粒子の 合計100質量部に対する バインダー樹脂の 含有量 [質量部]	2	0.5	0.5	0.25	0.1	0.5	0.5	0.25	0.5	0.25
銅微粒子の質量/ 銅粗大粒子の質量 [-]	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	40/60	50/50	60/40	80/20	80/20
銅粗大粒子	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP
基材	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
分散媒	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
124nm間抵抗値	0.9	0.6	0.4	0.2	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4
出力 [V]	415	400	400	440	400	390	390	380	400	440
照射時間 [μs]	50000	9000	7500	4000	4000	9000	50000	4000	9000	4000
照射エネルギー [J/cm ²]	15	11.7	11.1	11	8.69	11	13.3	7.65	11.7	11
表面抵抗 [Ω/□]	0.0085	0.0065	0.0044	0.0023	0.0053	0.0063	0.0061	0.006	0.0061	0.0045
導電膜の膜厚 [μm]	11.7	14.1	15.8	16.4	15.3	15.2	14.8	16.4	13.3	16.9
比抵抗 [μΩ・cm]	9.9	9.2	7.0	3.8	8.1	9.6	9.0	9.8	8.1	7.6

[0061] [表2]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3
Cu濃度 [%]	85	80	85	85	85	80	80	80	85	85
銅微粒子及び 銅粗大粒子の 合計100質量部に対する バインダー樹脂の 含有量 [質量部]	0.25	2	0.5	0.1	0.25	0.25	0.5	2.5	0	0.25
銅微粒子の質量/ 銅粗大粒子の質量 [-]	90/10	70/30	50/50	70/30	80/20	30/70	30/70	70/30	70/30	100/0
銅粗大粒子	MA-C03KP	FCC-TB	MA-C03KP	MA-C03K	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP	MA-C03KP
基材	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
分散媒	EG	EG	DEG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
124mm間抵抗値	0.6	0.9	0.6	0.5	-	0.9	0.7	OVER	OVER	1.9
出力 [V]	440	425	350	430	-	390	390	400	400	440
照射時間 [μs]	4000	30000	60000	3500	-	7000	7000	4000	4000	4000
照射エネルギー [J/cm ²]	11	15.5	10.8	9.72	-	10.2	10.2	11	8.69	11
表面抵抗 [Ω/□]	0.0063	0.0085	0.0063	0.0052	0.0048	0.0093	0.0071	-	-	0.0194
導電膜の膜厚 [μm]	15.7	10.4	12.9	15.8	15.2	15.8	15.2	-	-	15.4
比抵抗 [μΩ・cm]	9.9	8.8	8.1	8.2	7.3	14.7	10.8	-	-	29.9

[0062] 表1、2中、「Cu濃度(%)」は「導電性ペースト100質量部に対する銅微粒子および銅粗大粒子の合計量の割合」を示し、下式で算出した。

$$(\text{Cu濃度})(\%) = (\text{銅微粒子の質量} + \text{銅粗大粒子の質量}) \times 100 / (\text{銅微粒子の質量} + \text{銅粗大粒子の質量} + \text{溶媒の質量} + \text{バインダーの質量} + \text{分散剤の質量})$$

[0063] <結果>

実施例1～14では、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成しても銅微粒子が基材上に飛散せず、導電膜は崩壊しなかった。また、導電性に優れる導電膜を形成できた。

実施例15のように加熱焼成の場合でも、基材変形や導電膜のひび割れは認められなかった。また、導電性に優れる導電膜を形成できた。

実施例16、17でも銅微粒子が基材上に飛散せず、導電膜は崩壊しなかった。銅微粒子の比率が他の実施例と比較して高いため、焼結性はよいが焼成膜に多少のひび割れが発生した。それでも、比抵抗値は $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり導電性は充分であった。ひび割れが生じた回路であっても、膜の密着性を向上させる追加工(手直し)をすることで、ひび割れの影響を低減できる。

比較例1ではバインダー樹脂の含有量が多すぎるため、焼成膜において分解ガスの抜け後と思われるクレーターやひび割れが多数見られ、銅粒子が飛散し、導電膜も崩壊していた。また、抵抗値はOVERLOADであった。

比較例2ではバインダー樹脂を使用していないため、基材と導電膜の密着性がなく、焼成膜が基材から剥離し、基材上に導電膜を得られなかった。

比較例3では銅微粒子を使用していないため、銅粗大粒子同士の焼結がしにくく、 $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗となり、導電性が不充分であった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明によれば、バインダー樹脂を十分に除去できるような照射エネルギーで焼成しても銅微粒子が飛散しにくく、導電性に優れる導電膜を形成できる導電性ペースト、前記導電性ペーストを用いた導電膜付き基材、および導

電膜付き基材の製造方法が提供される。

符号の説明

[0065] 1 配線パターン

A～G 配線パターン上の各地点

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が300nm以下である銅微粒子と、
平均粒子径が3～11 μ mである銅粗大粒子と、
バインダー樹脂と、
分散媒とを含有し、
前記バインダー樹脂の含有量が、前記銅微粒子および前記銅粗大粒子の合計100質量部に対して0.1～2.0質量部である、導電性ペースト。
- [請求項2] 前記銅微粒子に対する前記銅粗大粒子の質量比（銅微粒子の質量／銅粗大粒子の質量）が、30／70～90／10である、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記銅微粒子に対する前記銅粗大粒子の質量比（銅微粒子の質量／銅粗大粒子の質量）が、40／60～90／10である、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記バインダー樹脂が、ポリビニルピロリドンを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記分散媒が、エチレングリコールおよびジエチレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記銅微粒子が、表面の少なくとも一部に亜酸化銅および炭酸銅を含む被膜を有し、
前記銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合が、0.1～1.2質量％・g／m²であり、
前記銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が、0.008～0.3質量％・g／m²である、請求項1～5のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 基材と、
前記基材に設けられた請求項1～6のいずれか一項に記載の導電性

ペーストの焼結処理物とを備える、導電膜付き基材。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の導電性ペーストを含む膜を基材に設ける工程と、前記膜に焼結処理を施す工程とを具備する、導電膜付き基材の製造方法。

[請求項9] 前記焼結処理が光焼成である、請求項 8 に記載の導電膜付き基材の製造方法。