

明 細 書

発明の名称：

組成物セット、導電性基板及びその製造方法並びに導電性接着材組成物
技術分野

[0001] 本発明は、組成物セット、導電性基板及びその製造方法並びに導電性接着材組成物に関する。

背景技術

[0002] 低エネルギー、低コスト、高スループット、オンデマンド生産などの優位点から印刷法による配線パターンの形成が有望視されている。この目的には、金属元素を含むインク・ペーストを用い印刷法によりパターンを形成した後、印刷された配線パターンに金属伝導性を付与することにより実現される。

[0003] 従来この目的には、フレーク状の銀あるいは銅を熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のバインダに有機溶剤、必要により硬化剤、触媒などと共に混合した導電ペーストが用いられてきた。この導電ペーストの使用方法は、対象物にディスペンサやスクリーン印刷により塗布し、常温で乾燥するか、あるいは150℃程度に加熱してバインダ樹脂を硬化し、導電性被膜とすることで行われている。このようにして得られた導電性被膜では、内部の金属粒子の一部のみが物理的に接触して導通を取ると共に硬化した樹脂により、導電層の強度と基板との接着性を発現している。

しかし、このような導電ペーストでは、粒子間の物理接触により導通が取られ、且つ一部銀粒子の間にバインダが残存し接触を阻害するため、体積抵抗率は、製膜条件にもよるが、 $10^{-6} \Omega \cdot m \sim 10^{-7} \Omega \cdot m$ の範囲であり、金属銀や銅の体積抵抗率 $1.6 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 、 $1.7 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ に比べて、10～100倍の値となっており金属膜には到底及ばない値となっている。また、従来の銀ペーストでは、銀粒子が粒径 $1 \mu m \sim 100 \mu m$ のフレーク状であるため、原理的にフレーク状銀粒子の粒径以下の線幅の配線を印刷

することは不可能である。これらの点から従来の銀ペーストは微細な配線パターン形成には不適である。

[0004] これらの銀や銅を用いた導電ペーストの欠点を克服するものとして金属ナノ粒子を用いた配線パターン形成方法が検討されており、金あるいは銀ナノ粒子を用いる方法が確立されている（例えば、特開 2004-273205 号公報参照）。しかしながら、金や銀といった貴金属ナノ粒子を用いる際には、材料自体が高価であるため、かかる超ファイン印刷用分散液の作製単価も高くなり、汎用品として幅広く普及する上での、大きな経済的障害となっている。さらに、銀ナノ粒子では、配線幅および配線間スペースが狭くなっていくにつれ、エレクトロマイグレーションに起因する回路間の絶縁低下という欠点や問題が浮上してくる。

[0005] 配線形成用の金属ナノ粒子分散液としては、エレクトロマイグレーションが少なく、金や銀と比較して材料自体の単価も相当に安価な銅の利用が期待されている。銅のナノ粒子分散液としては、金属銅ナノ粒子を分散剤に分散した分散液（例えば、特許第 3599950 号公報参照）や酸化銅ナノ粒子を高極性有機溶媒に分散した分散液が用いられている。

[0006] 一方、前述のフレーク状の金属を樹脂バインダに混合した導電ペーストでは、バインダ樹脂の接着力により基材と接着させることが可能であるが、金属ナノ粒子分散液では、バインダ樹脂は含まれておらず基材との接着性が課題となっている。

[0007] そこで、接着性向上のために樹脂を添加することが考えられるが、樹脂を添加した場合では導体化する際に金属ナノ粒子間に存在する樹脂が、金属ナノ粒子同士の接触、融着を妨げ導体層の体積抵抗率を増加させることが課題である。そのため、接着性の向上に関して、基板側の樹脂に工夫をして接着性を向上させる試みが報告されている（例えば、特開 2008-200557 号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、上記のような基板側の樹脂に工夫を行った接着性向上策は、無機や金属の基板に対しては適用できないことも課題である。本発明は前記従来の技術に鑑みてなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

本発明の目的は、表面に導電性を有する基板と金属含有粒子分散液から形成された導体層との高接着性を発現し、前記導体層と基板との導通が確保できる導電性接着材組成物、これを含む組成物セット、これらを用いた導電性基板及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下の態様を包含する。

(1) 分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物（以下、「導電インク」ともいう）と、バインダ材及び数平均粒子径が1 nm～3000 nmである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物と、を含む組成物セットである。

[0010] (2) 前記金属酸化物を含む無機粒子は、銅酸化物粒子及びコア部が金属銅でありシェル部が酸化銅であるコアシェル粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記(1)に記載の組成物セットである。

[0011] (3) 前記導電性粒子は、銅、酸化銅、亜酸化銅、金、酸化金、白金、酸化白金、銀、酸化銀、パラジウム、酸化パラジウム、ロジウム、酸化ロジウム、ニッケル及び酸化ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む前記(1)又は(2)に記載の組成物セットである。

[0012] (4) 前記バインダ材は、有機バインダ材、無機バインダ材又はこれらの組合せである前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の組成物セットである。

[0013] (5) 前記バインダ材は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、イソシアナート樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、シロキサン樹脂及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機バインダ材である前記(1)～(4)

のいずれか1つに記載の組成物セットである。

[0014] (6) 前記バインダ材は、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化クロム及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれ、少なくとも1種の無機バインダ材である(1)～(4)のいずれか1つに記載の組成物セットである。

[0015] (7) 導電膜を有する基板と、前記導電膜上に設けられ、バインダ材及び数平均粒子径が1nm～300nmである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物の硬化物である導電性接着層と、前記導電性接着層上に設けられ、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導電層形成用組成物の還元物である金属を含む導電層と、を有する導電性基板である。

[0016] (8) 前記導電層は、金属銅を含む前記(7)に記載の導電性基板である。

[0017] (9) 前記導電膜は、アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル、スズ、鉛、パラジウム、インドウム、Tin Oxide (ITO)、Indium Zinc Oxide (IZO)、Zinc Oxide (ZTO)、珪素をドーピングした酸化スズ (FTO)、InO₂、SnO₂及びZnOからなる群より選ばれ、少なくとも1種を含む前記(7)又は(8)に記載の導電性基板である。

[0018] (10) 前記導電層は、体積抵抗率が $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m \sim 1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ であり、前記導電層中の金属の少なくとも一部は、前記導電性接着層中の導電性粒子の少なくとも一部と金属結合により一体化している前記(7)～(9)のいずれか1つに記載の導電性基板である。

[0019] (11) 前記導電層の平均厚みが100nm以上であり、前記導電性接着層の平均厚みが10nm～200nmである前記(7)～(10)のいずれか1つに記載の導電性基板である。

[0020] (12) 導電膜を有する基板上に、バインダ材及び数平均粒子径が1nm～300nmである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物を付与して導電性接着材組成物を形成する工程と、前記導電性接着材組成物層中のバ

インダ材を硬化して導電性接着層を形成する工程と、前記導電性接着層上に、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物を付与して導体層形成用組成物層を形成する工程と、前記導体層形成用組成物層中の金属酸化物を還元して金属を含む導体層を形成する工程と、を有する前記（７）～（１１）のいずれか１つに記載の導電性基板の製造方法である。

[0021] （１３） バインダ材及び数平均粒子径が１ｎｍ～３０００ｎｍである導電性粒子を含有し、前記（１）～（６）のいずれか１つに記載の組成物セットに用いられる導電性接着材組成物である。

[0022] （１４） バインダ材及び数平均粒子径が１ｎｍ～３０００ｎｍである導電性粒子を含有し、前記（１２）に記載の製造方法に用いられる導電性接着材組成物である。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、表面に導電性のある基板と金属含有粒子分散液から形成される導体層との高接着性を発現し、前記導体層と基板との導通が確保できる導電性接着材組成物、これを含む組成物セット、これらを用いた導電性基板及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図１]本実施形態に係る導電性基板の一例を模式的に示す斜視図である。

[図２]本実施形態に係る導電性基板の一例を模式的に示す断面図である。

[図３]本実施形態に係る導電性基板の他の一例を模式的に示す斜視図である。

[図４]本実施形態に係る導電性基板の他の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。さらに組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計

量を意味する。

[0026] <組成物セット>

本発明の組成物セットは、分散媒と金属酸化物を含む無機粒子とを含有する導体層形成用組成物（導電インク）の少なくとも１種と、バインダ材と数平均粒子径が１ｎｍ～３０００ｎｍである導電性粒子とを含有する導電性接着材組成物の少なくとも１種とを含む。前記組成物セットは必要に応じてその他の構成要素をさらに含んでもよい。

[0027] 導体層形成用組成物と、バインダ材及び数平均粒子径が１ｎｍ～３０００ｎｍである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物とを含む前記組成物セットを用いて、基板上に導電性接着層を介して導体層を形成することで、基板表面に導電膜が存在する場合であっても、導体層と基板表面とが優れた接着性を有すると共に、導体層と導電膜との優れた導通が確保される。これは例えば以下のように考えることができる。

[0028] 導電性接着材組成物に含まれる導電性粒子の数平均粒子径が特定の範囲であり、且つ極めて小さいために導電性接着層を極めて薄くすることができ、バインダ材による導電性の低下を抑制することが可能となると考えられる。さらに導電性接着層中の導電性粒子の一部と導体層中の導電性成分である金属とが金属結合により一体化しやすいことから、バインダ材による接着力と金属結合による接着力の相互作用により、導電性接着層が薄くても所望の接着力を得ることが可能となったと考えられる。

[0029] [導電性接着材組成物]

本発明の導電性接着材組成物は、バインダ材と、数平均粒子径が１ｎｍ～３０００ｎｍである導電性粒子とを含有する液状物であり、前記組成物セットを構成する要素として用いられる。また前記導電性接着材組成物は、後述する導電性基板の製造方法に用いられる。従って導電性接着材組成物は、例えば、導電膜を有する基板に接着性と電気的導通性とを付与するために用いられる。すなわち本発明の別の態様は、バインダ材と数平均粒子径が１ｎｍ～３０００ｎｍである導電性粒子とを含有する導電性接着材組成物の組成物

セットとしての使用である。さらに本発明の別の態様は、バインダ材と数平均粒子径が1 nm～3000 nmである導電性粒子とを含有する導電性接着材組成物の導電性基板の製造方法における使用である。

[0030] 導電性接着材組成物（以下、「導電接着層形成用液状物」ともいう）は、遷移金属、遷移金属酸化物等を含む導電性粒子とバインダ材とを含み、必要に応じて溶媒を更に含む液状物であることが好ましい。この導電性接着材組成物を基板に塗布あるいは印刷により付与して、導電性接着層を形成し、その上に後述する導電インクから形成された導体層を設ける。導電インクの詳細については後述するが、銅を含む導電インク（以下、「銅導電インク」ともいう）が好ましいものである。例えば、銅導電インクを印刷した後、銅導電インクを導体化処理して導体層を形成する。この際の導体化処理としては、ギ酸ガス存在下で加熱する導体化処理、あるいは、1つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤とを共に含む溶液（以下、「還元性処理液」ともいう）を付与する処理が好ましい。なお、導電性接着材組成物を塗布あるいは印刷後、加熱して導電性接着材組成物中のバインダ材あるいはその前駆体の一部あるいは全てを硬化してもよい。これにより、下地の基板と導電インクから形成された導体層との間に導通を保ったまま接着性を付与できる。

[0031] このような導電性接着材組成物は、塗布や印刷で基板上に付与されることから25℃における動的粘度が1 mPa・s～400,000 mPa・sであることが好ましい。特にインクジェット印刷で印刷する場合、動的粘度は5 mPa・s～20 mPa・sであることが好ましい。なお動的粘度は、粘性弾性測定装置（例えば、Physica MCR-501、Anton Paar社製）によって行うことができる。具体的には角度1°、直径50 mmのコーン型測定冶具（CP50-1）を装着し、測定位置で導電性接着材組成物が測定冶具からあふれる程度の導電性接着材組成物を測定装置に導入し、測定冶具を測定位置に下ろした際にあふれた導電性接着材組成物をかきとってセットした後、測定を行う。測定は、導電性接着材組成物をセットし

た後 10 分間静置して初期状態をそろえた後、25℃で、せん断速度 0.5 s^{-1} の条件で行う。

[0032] 導電性接着材組成物の付与に用いられる塗布方法としては、スピンコータ法、スプレーコータ法、インクジェットコータ法、バーコータ法、グラビアコータ法、ナイフコータ法、ダイコータ法、カンマコータ法、スリットコータ法、アプリケータ法、ディップコーティング法等を用いることができる。

[0033] 導電性接着材組成物を必要な部分にのみ印刷する印刷方法としては、インクジェット印刷法、ディスペンサ法、ニードルディスペンサ法、凸版印刷法、凹版印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ジェットプリンティング法、転写印刷法、オフセット印刷法等を用いることができる。

[0034] 基板上に、導電性接着材組成物を塗布あるいは印刷により付与して形成された導電性接着材組成物層は、流動に伴う膜厚斑（膜厚の不均一性）を抑制する観点から、常温放置、加熱あるいは減圧下において乾燥させた後、次の工程に進むことが好ましい。

[0035] 塗布あるいは印刷により形成された導電性接着材組成物層は、導電インクの付与時（例えば、印刷時）に導電性接着材組成物中のバインダが導電インク層に移行し導体化を阻害することを避ける観点から、加熱により導電性接着材組成物中のバインダ材を半硬化あるいは硬化状態とすることが好ましい。加熱温度はバインダ材の硬化温度と、所望の硬化状態に依存するが、100℃～300℃が好ましい。材料の耐熱性の観点から、100℃～200℃がより好ましく、バインダ材の反応性の観点から、130℃～200℃が更に好ましい。

[0036] 導電性接着材組成物から形成される導電性接着層の平均厚みは特に制限されない。接着性の発現の観点から10nm以上が好ましく、100nm以上がより好ましい。導電性接着層を介した接続抵抗の低減の観点から、導電性接着層の厚みは5μm以下が好ましく、2μm以下がより好ましく、1μm以下が更に好ましい。

[0037] （導電性粒子）

導電性接着材組成物は、少なくとも１種の導電性粒子を含み、該導電性粒子の数平均粒子径は $1\text{ nm} \sim 3000\text{ nm}$ である。前記導電性粒子は導電性を有する粒子であれば特に制限はない。前記導電性粒子とは、導電性粒子が体積抵抗率 $1 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 以下である材料で構成された粒子又は当該導電性粒子を後述の導体化処理条件で還元処理した後の導体層の体積抵抗率が $9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 以下となる粒子を意味する。

[0038] 導電性接着材組成物中に含有される導電性粒子は、遷移金属及び遷移金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、銅、酸化銅、亜酸化銅、金、酸化金、白金、酸化白金、銀、酸化銀、パラジウム、酸化パラジウム、ロジウム、酸化ロジウム、ニッケル及び酸化ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことがより好ましい。導電性粒子が遷移金属及び遷移金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む場合、その含有率は導電性粒子中に $70\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $90\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましい。

[0039] 前記導電性粒子は、遷移金属粒子、遷移金属酸化物の粒子又は遷移金属をコアとし遷移金属酸化物をシェルとするコアシェル粒子であることが好ましく、遷移金属酸化物の粒子又は遷移金属をコアとし遷移金属酸化物をシェルとするコアシェル粒子であることがより好ましい。

[0040] 導電性粒子が遷移金属酸化物を含む場合、後述するように導電インクの導体化工程において金属性の遷移金属を含む粒子が形成される。これらの金属性の遷移金属を含む粒子は、導電インクの導体化処理が「ギ酸ガス存在下での加熱処理」あるいは「１つの溶液中に酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、金属イオン又は金属錯体を還元し金属にする還元剤とを共に含む溶液（還元性処理液）を付与処理」である場合に、導電インクから形成される金属緻密層の析出起点となり、導電インクから形成される導体層の少なくとも一部と一体化することができる。これにより、基板と導体層との接着性と電気的導通性がより効果的に得られる傾向がある。

[0041] すなわち、導電性接着材組成物中の導電性粒子に含まれる遷移金属元素は

、導電インクに由来する金属緻密層の析出起点となりうる種類の遷移金属元素であることが好ましい。なお、上述のように導電インクの導体化処理の初期までに、当該の金属性の遷移金属を生成していればよいことから、導電性粒子は遷移金属酸化物を含むものであってもよい。後述する導電性基板の製造方法では、導電インク中の金属酸化物を還元する導体化処理を行う。この導体化処理に伴って導電性粒子中の遷移金属酸化物も還元されるため、導電性粒子中に金属性の遷移金属が生成することになる。

[0042] 導電性接着材組成物中の導電性粒子に用いる遷移金属元素の種類としては、銅、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、ニッケル等を挙げることができる。また、これらの遷移金属酸化物としては、酸化パラジウム、酸化金、酸化銀、酸化銅、亜酸化銅、酸化白金、酸化ロジウム、酸化ニッケル等を挙げることができる。遷移金属酸化物としては特に、酸化金、酸化白金、酸化ロジウム、酸化銀、酸化パラジウム、酸化銅及び亜酸化銅は還元されやすく、導電インクの導体化処理の初期において金属性の遷移金属を形成することが容易に可能であり、他の遷移金属酸化物より好ましい。

[0043] 前記導電性粒子の数平均粒子径は1 nm以上3000 nm以下であり、導電性接着層の接着性と導電性の観点から、10 nm以上2500 nm以下であることが好ましく、50 nm以上2000 nm以下であることがより好ましい。更により優れた分散性の観点から、導電性粒子の数平均粒子径は1000 nm以下であることが好ましく、500 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましい。更により優れた導電性の観点から、導電性粒子の数平均粒子径は1 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、50 nm以上であることが更に好ましい。なお、導電性粒子の数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて測定される。例えば走査型電子顕微鏡の場合、加速電圧10 kV、平均的な導電性粒子の直径が視野の1割程度を占める倍率で観察し、個々の導電性粒子が重なってそれぞれの外形を明確に確認できない導電性粒子を除いた中から、ランダムに100個の導電性粒子を選んで計

測した円相当径を算術平均値として求められる。なお、1視野の中から100個の粒子が選べない場合には複数視野から計測する。

[0044] また前記導電性粒子の90体積%平均分散粒子径は、 $2\mu\text{m}$ (2000nm) 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ (1000nm) 以下がより好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ (600nm) 以下がさらに好ましい。また下限は特に制限されないが、分散性の観点から、 1nm 以上であることが好ましく、 10nm 以上であることがより好ましい。導電性粒子の90%体積平均分散粒子径は、導電性粒子の分散物についてレーザー散乱法粒度分布測定装置を用いて粒子径分布を測定し、小粒子径側からの累積体積が90%となる粒子径として求められる。

[0045] さらに前記導電性接着材組成物を、インクジェット印刷法やインクジェットコータ法で付与して導電性接着材組成物層を形成する場合、導電性粒子の最大分散粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。下限は特に制限されない。例えば 1nm 以上である。導電性粒子の最大分散粒子径は、導電性粒子の分散物についてレーザー散乱法粒度分布測定装置を用いて測定される。

[0046] レーザー散乱法粒度分布測定装置を用いた測定法の一例を以下に示す。

ユニバーサルリキッドモジュールを装着したレーザー散乱法粒度分布測定装置LS13320 (ベックマンコールタ社製) を用い、光源の安定のため本体電源を入れて30分間放置した後、リキッドモジュールに、粒子を含まない分散媒を測定プログラムからRinseコマンドにより導入し、測定プログラムからDe-bubble、Measure Offset、Align、Measure Backgroundを行う。続いて、測定プログラムのMeasure Loadingを用い、振り混ぜて均一にした導電性粒子の分散物を、スポイトを用いてリキッドモジュールに測定プログラムがサンプル量LowからOKになるまで添加する。その後、測定プログラムからMeasureを行い、粒子径分布を取得する。この時、レーザー散乱法粒度分布測定装置の設定として、Pump Speed: 70%、Include PIDS data: ON、Run Length: 90sec

c o n d s、分散媒屈折率：1.332をそれぞれ用いる。なお、分散質屈折率は、導電性粒子の材質に応じた屈折率を用いる。

[0047] 前記導電性粒子の形状は特に制限されない。略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状、長粒状、針状、多面体形状等が挙げられる。基板への付与性や印刷性の観点から、略球状、扁平状、長粒状であることが好ましい。導電性粒子の形状は、透過型電子顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて判定する。例えば走査型電子顕微鏡の場合、加速電圧10kV、平均的な導電性粒子の長径が視野の2～4割程度を占める倍率で観察することで判定する。

[0048] 導電性接着材組成物は1種類の導電性粒子を含むものであっても、複数種類の導電性粒子を含むものであってもよい。また、導電性粒子に加えて、溶液状となり得る遷移金属化合物を併用してもよい。

[0049] 導電性接着材組成物における導電性粒子の含有率は特に制限されない。導電性粒子の含有率は導体化処理後の膜厚方向の導電性の観点から、導電性接着材組成物の不揮発成分中に20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。また導電性粒子の含有率は接着性の観点から、96質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、94質量%以下であることが更に好ましい。

[0050] (バインダ材)

導電性接着材組成物は少なくとも1種のバインダ材を含む。バインダ材は例えば、導電性接着層中に存在あるいは生成した金属性の遷移金属を含む導電性粒子をその化学的接着性とアンカー効果により、基板と接着する働きをする。前記バインダ材は、化学的接着性と固着性アンカー効果発現のための強靱性の観点から、有機バインダ材、無機バインダ材又はこれらの組み合わせであることが好ましく、三次元架橋性の有機バインダ材、三次元架橋性の無機バインダ材又はこれらの組み合わせであることがより好ましい。バインダ材は1種単独でも、2種以上を併用して用いてもよい。

- [0051] 有機バインダ材としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、イソシアナート樹脂、ポリウレタ樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、シロキサン樹脂、ポリエーテル樹脂、これらの前駆体化合物等が挙げられる。中でも有機バインダ材は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、イソシアナート樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、シロキサン樹脂及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、イソシアナート樹脂、アクリル樹脂及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。
- [0052] 前記導電性接着材組成物は、有機バインダに加えて必要に応じて硬化剤を更に含んでいてもよい。硬化剤は有機バインダ材の種類に応じて適宜選択される。例えば、有機バインダ材がエポキシ樹脂を含む場合、硬化剤は通常用いられる硬化剤から適宜選択される。具体的にはフェノール硬化剤（好ましくは、多官能フェノール、フェノール樹脂等）、アミン硬化剤などを挙げることができる。バインダ材に対する硬化剤の含有量は硬化剤に応じて適宜選択できる。例えば、当量基準で0.8～1.2の比率とすることができる。
- [0053] 無機バインダ材としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化クロム及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの無機バインダ材としては、ゾルゲル縮合物を用いることができる。具体的にはアルコキシシラン縮合物、ハロゲン化シラン縮合物、有機アルミ縮合物、アルコキシチタン縮合物、ハロゲン化チタン縮合物、アルコキシジルコン縮合物、ハロゲン化ジルコン縮合物、有機酸ジルコン、有機酸インジウム、有機酸ガリウム、有機酸スズ、有機酸亜鉛、酸化タングステン等が挙げられる。中でも無機バインダ材は、アルコキシシラン縮合物、有機アルミ縮合物、アルコキシチタン縮合物及びアルコキシジルコン縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

- [0054] 無機バインダ材としてゾルゲル縮合物を用いる場合、導電性接着材組成物中に添加される前駆体の安定性を向上させる目的で、添加物を加えてもよい。このような添加物としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン等が用いられる。添加剤の添加量は添加剤の種類や目的等に応じて適宜選択される。
- [0055] また前記バインダ材は、金属との接着性、親和性向上の観点から、バインダ材の分子内に極性置換基を有することが好ましい。極性置換基としては、例えばポリエチレングリコール基、ポリプロピレングリコール基、水酸基、カルボニル基、アミノ基、イミド基、アミド基、チオール基、ジスルフィド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアニド、シアノ基、チオシアニド基、シラノール基、シラザン基、シラネート基、チタネート基、リン酸エステル基を挙げることができる。バインダ材は、これらの極性置換基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性置換基を有することが好ましい。
- [0056] 前記バインダ材としては、バインダ材の前駆体及び部分架橋したオリゴマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。バインダ材として前駆体又はオリゴマーを用いることで、導電性接着材組成物が溶媒を含む場合に溶媒への溶解性、分散性が向上する。バインダ材として前駆体又はオリゴマーを用いる場合、硬化反応の促進剤を更に含んでもよい。促進剤を含むことで、例えば三次元架橋反応がより効率的に進行する。促進剤としては、通常、酸、塩基、金属触媒等が用いられる。促進剤の種類はバインダ材の種類に応じて適宜選択される。
- [0057] 導電性接着材組成物におけるバインダ材の含有率は特に制限されない。バインダ材の含有率は接着性の観点から、導電性接着材組成物の不揮発成分中に4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることが更に好ましい。またバインダ材の含有率は導電性付与の観点から、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。

[0058] 導電性接着材組成物における導電性粒子とバインダ材の含有比率は特に制限されない。中でも接着性と膜厚方向の導電性の両立の観点から、導電性粒子の含有量に対するバインダ材の含有量の比率（バインダ材／導電性粒子）は、0.04～4であることが好ましく、0.06～1.5であることがより好ましい。

[0059] 導電性接着材組成物は、必要に応じて溶媒を更に含んでいてもよい。溶媒としてはバインダ材又はバインダ材の前駆体を溶解可能なものであることが好ましい。バインダ材又はバインダ材の前駆体を溶解可能な溶媒は、バインダ材の種類に応じて適宜選択される。具体的にはバインダ材として有機バインダ材を含む場合、溶媒としては、炭酸プロピレン等のカーボネート溶剤、γ-ブチロラクトン等のエステル溶剤、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコール等のグリコールエーテル溶剤、テルピネオール、イソボルニルシクロヘキサノール等の脂環式アルコール溶剤、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤などを挙げることができる。またバインダ材が無機バインダ材を含む場合、イソプロピルアルコール、エタノール、ブタノール、グリセリン、ジグリセリン等の水溶性アルコール溶剤、水などを挙げることができる。

[0060] 導電性接着材組成物が溶媒を含む場合、溶媒の含有率は溶媒の種類等に応じて適宜選択される。中でも不揮発成分の含有率が5質量％～70質量％となるようにすることが好ましく、10質量％～60質量％となるようにすることがより好ましい。

[0061] （導電性接着材組成物の調製）

導電性接着材組成物の調製方法としては例えば、バインダ材と数平均粒子径が1 nm～3000 nmの導電性粒子とを、必要に応じて用いられる溶媒に混合する方法を挙げることができる。各成分の種類及び配合割合は前述の通りである。混合後に得られる分散液である導電性接着材組成物の粒度分布が前述の範囲より大きい場合には分散処理を行ってもよい。またその後、分

級処理により分散液の最大粒径を調整してもよい。

[0062] 分散処理は、通常用いられる分散機を用いて行う。このような分散機としては、超音波分散機、薄層せん断分散機、ビーズミル、ハイシェアミキサー、液液衝突型分散装置、遠心場利用高速回転式分散機、ロールミル、コロイドミルなどが挙げられる。

[0063] 分級処理は、通常用いられる分級装置を用いて行うことができる。このような分級装置としては、遠心分離装置、ろ過装置、円筒型遠心沈降装置、デカンター型遠心沈降機、分離板型遠心沈降機、静置による粗粒の沈降操作などが挙げられる。

[0064] [導体層形成用組成物]

本発明の組成物セットは、導体層形成用組成物（導電インク）の少なくとも１種を含む。導電インクは金属酸化物を含む無機粒子の少なくとも１種と分散媒とを含有する。導電インクは必要に応じてその他の成分を更に含んでもよい。前記導電インクは、金属酸化物を主成分とした金属系ナノ粒子が分散媒に分散された液状物であることが好ましく、銅酸化物を主成分とした銅系ナノ粒子が分散媒に分散した液状物であることがより好ましい。銅酸化物を主成分とした銅系ナノ粒子が分散媒に分散した液状物としては、例えば特開２００９－２１５５０１号公報に記載されたものを使用することができる。

[0065] 導電インクに含まれる金属酸化物を含む無機粒子は、金属酸化物粒子であっても、金属をコアとし、金属酸化物をシェルとするコアシェル粒子であってもよい。前記金属酸化物を構成する金属元素としては、銅、銀、パラジウム、ニッケル等を挙げることができる。中でも金属酸化物を構成する金属元素は、銅及び銀からなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

[0066] 前記無機粒子に含まれる金属酸化物の含有率は特に制限されない。中でも金属酸化物の含有率は無機粒子中に８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることが更

に好ましい。本実施形態に係る導電インクにおいては金属酸化物成分が、導体化処理中にギ酸金属や金属イオンとして拡散し、導電性接着層中の導電性粒子の金属上に析出することで導電インクから形成される導体層が導電性接着層と一体化して接着性と導電性を発現すると考えられることから、無機粒子における金属酸化物の含有率が80質量%以上であることが好ましい。

[0067] 前記無機粒子の形状は特に制限されない。球状、塊状、針状、板状、長粒状、針状、多面体形状等のいずれであってもよい。中でも無機粒子の形状は、分散性と粘度特性の観点から、球状、塊状、長粒状、針状及び板状のいずれかであることが好ましい。なお無機粒子の形状は透過型電子顕微鏡を用いて、加速電圧10kV、平均的な無機粒子の長径が視野の2～4割程度を占める倍率で観察される粒子形状から判定される。また無機粒子の一次粒子径は特に制限されない。中でも無機粒子の一次粒子径は、分散性の観点から、1nm～1000nmであることが好ましく、1nm～500nmであることがより好ましく、10nm～100nmであることがさらに好ましい。無機粒子の一次粒子の数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて測定される。例えば走査型電子顕微鏡を用いる場合、加速電圧10kV、平均的な無機粒子の長径が視野の2～4割程度を占める倍率で観察し、個々の無機粒子が重なってそれぞれの外形の確認できない無機粒子を除いた中から、ランダムに100個の無機粒子を選んで計測した円相当径を算術平均値として求められる。1視野の中から100個の粒子が選べない場合には複数視野から計測する。

[0068] (銅系ナノ粒子)

銅系ナノ粒子は、銅酸化物粒子及びコア部が銅であり、シェル部が酸化銅であるコアシェル構造を有する粒子（以下、「銅／酸化銅コアシェル粒子」ともいう）からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。銅系ナノ粒子としては、酸化銅粒子及び銅／酸化銅コアシェル粒子のうちいずれかを単独で用いてもよいし、両者を併用してもよい。

[0069] ー銅酸化物粒子ー

銅酸化物粒子としては、酸化第一銅、酸化第二銅又はその混合物を主成分として含む粒子を挙げることができる。銅酸化物粒子における酸化銅の含有率は特に制限されない。例えば80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。銅酸化物粒子の形状としては、球状、塊状、針状、板状等を挙げることができる。前記銅酸化物粒子は、例えば、C I K ナノテック株式会社製の気相蒸発法により作製された酸化銅ナノ粒子、日清エンジニアリング株式会社製のプラズマ炎法により合成された酸化銅ナノ粒子、ケミライト工業株式会社製の板状酸化銅粒子、株式会社パルメソ製のパルス細線放電法により合成された酸化銅ナノ粒子のような市販品として入手可能なものを用いてもよい。

[0070] 前記銅酸化物粒子は、一次粒子径が1 nm～1000 nmであることが好ましく、1 nm～500 nmであることがより好ましく、10 nm～100 nmであることがさらに好ましい。

[0071] ー銅／酸化銅コアシェル粒子ー

銅／酸化銅コアシェル粒子は、コアが金属銅であり、その周囲を酸化第一銅、酸化第二

銅あるいはその混合物が被覆した無機粒子である。銅／酸化銅コアシェル粒子の形状としては球状、塊状、針状、板状等を挙げることができる。銅／酸化銅コアシェル粒子としては例えば、日清エンジニアリング株式会社製のプラズマ炎法により合成され表面が自然酸化した銅ナノ粒子、TEKNA Plasma Systems Inc.（カナダ）製の表面を強制的に酸化した銅ナノ粒子のような市販品として入手可能なものを用いてもよい。

[0072] 前記銅／酸化銅コアシェル粒子における銅酸化物の含有率は、導体層のより優れた接着性と導電性の観点から、銅酸化物と金属銅の総量中に80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。本実施形態に係る導電インクにおいては、例えば、銅酸化物成分が、導体化処理中にギ酸第一銅や銅イオン

として拡散し、導電性接着層中の導電性粒子の金属上に析出することで導電インクから形成される導体層が導電性接着層と一体化してより優れた接着性と導電性を発現するためと考えることができる。

[0073] 銅／酸化銅コアシェル粒子は、一次粒子が1 nm～1 0 0 0 nmであることが好ましく、1 nm～5 0 0 nmであることがより好ましく、1 0 nm～1 0 0 nmであることがさらに好ましい。

[0074] 導電インクにおける金属酸化物を含む無機粒子の含有率は特に制限されない。形成される導体層の接着性と導電性の観点から、導電インクの総質量中に1 5 質量%以上であることが好ましく、2 0 質量%以上であることがより好ましい。

[0075] (分散媒)

導電インクに含まれる分散媒としては、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート（炭酸プロピレン）、エチレングリコールスルファイト、アセトニトリル、スルホラン、テルピネオールなどの有機溶剤が挙げられる。中でも分散媒は、特にγ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレングリコールスルファイト、スルホラン、及びテルピネオールからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。分散媒は、1種単独の有機溶剤を含むものであっても、2種以上の有機溶剤を含むものであってもよい。分散媒の含有率は特に制限されない。粘度特性および形成される導体層の接着性と導電性の観点から、導電インクの総質量中に9 0 質量%以下であることが好ましく、8 0 質量%以下であることがより好ましい。

[0076] 導電インクは分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子に加えてその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては表面張力調整剤、チキソ性付与剤、増粘剤、還元剤等を挙げることができる。また導電インクは、塩化物イオン、ナトリウムイオン、硝酸イオン等のイオン性成分及び水の含有率が導電インク中に1 0 0 0 0 質量ppm以下であることが好ましく、2 6 0 0 質量ppm以下であることより好ましい。イオン性成分及び水の含有率が1 0

000質量p m以下であると導電インク成分が凝集したり、沈澱したりすることを抑制できる。

[0077] 前記組成物セットは、導体層形成用組成物及び導電性接着材組成物に加え、その他の構成要素を更に含んで、組成物キットを構成してもよい。その他の構成要素としては、導体層形成用組成物及び導電性接着材組成物を用いて導電膜を有する基板上に導体層を形成する方法を記載した取扱説明書、物質安全データシート、試験成績書、導電インクを導体化処理するための試薬、導体層の防錆処理剤、絶縁用インク、洗浄溶剤、親撥液処理剤等を挙げることができる。

[0078] <導電性基板>

本発明の導電性基板は、導電膜を有する基板と、前記導電膜上に設けられ、パイプ材及び数平均粒子径が1nm〜300nmである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物の硬化物である導電性接着層と、前記導電性接着層上に設けられ、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物の還元物である金属を含む導体層とを有する。前記導電性基板は必要に応じてその他の構成要素を更に有していてもよい。

[0079] (導電膜を有する基板)

導電性基板には、導電性接着層が導電インクから形成された導体層と基板のあいだの電氣的導通をとるという機能を発現させる観点から、導電膜を有する基板が用いられる。前記導電膜を有する基板は、基板全体が導電性を有する導電体の基板であってもよく、また絶縁性基板の少なくとも一方の面上に導電膜を有する基板であってもよい。

[0080] 導電膜を有する基板の導電膜を構成する金属又は金属化合物としては、アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル、スズ、鉛、パラジウム、Indium Tin Oxide (ITO)、Indium Zinc Oxide (IZO)、Zinc Oxide (ZTO)、ツッ素をドーピングした酸化スズ (FTO)、InO₂、SnO₂、ZnO等が挙げられ、これらからなる群より選ばれ、少なくとも1種を含むことが好ましく、アルミニ

ウム、ITO、銅及び金からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0081] 導電性を有する基板が絶縁性基板の少なくとも一方の面上に導電膜を有する基板である場合、前記導電膜は絶縁性基板上に設けられていればよく、その形状は特に制限されない。前記導電膜は絶縁性基板面の全面に設けられていてもよく、また絶縁性基板面の一部の領域に設けられていてもよい。前記導電膜が絶縁性基板面の一部の領域に設けられている場合、導電膜が設けられる領域の形状は特に制限されず、目的等に応じて適宜選択される。また前記導電膜の厚みは特に制限されず、目的に応じて適宜選択される。例えば10nm～100000nmであることが好ましく、50nm～50000nmであることがより好ましい。なお、導電膜の厚みは三次元非接触表面形状測定装置、触針式表面形状測定装置、X線トモグラフィーを用いて測定される。

[0082] 絶縁体基板としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチレン樹脂、テレフタレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶ポリマー樹脂、シアネートエステル樹脂、繊維強化樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ガラス、熱酸化膜、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化珪素等から形成されるフィルム、シート、板等が挙げられる。絶縁体基板の大きさ及び厚みは特に制限されず、目的等に応じて適宜選択される。例えば絶縁体基板の厚みは1μm～5000μmであることが好ましく、10μm～1000μmであることがより好ましい。なお、絶縁体基板の厚みはノギス、デジタルリニアゲージ、超音波顕微鏡、X線トモグラフィーを用いて測定される。

[0083] 前記導電膜を有する基板の前記導電膜上には、バインダ材と数平均粒子径が1nm～3000nmである導電性粒子とを含有する導電性接着材組成物の硬化物である導電性接着層が設けられる。さらに前記導電性接着層上には

、分散媒と金属酸化物を含む無機粒子とを含む導体層形成用組成物の還元物である金属を含む導体層が設けられる。前記導電性接着層が、数平均粒子径が特定の範囲である導電性粒子とバインダ剤とを含み、また導体層が前記無機粒子の還元物である金属を含むことで、導電膜と導電性接着層上に設けられる導体層との接着性及び導電性に優れる。

[0084] 前記導電性基板において、前記導電性接着層は、導電膜上の領域に加えて、導電膜上以外の絶縁体基板上の領域に設けられていてもよい。この場合、絶縁体基板上に設けられた導電性接着層は、絶縁体基板自体には導電性が無いため、導体層と絶縁体基板との接着層としてのみ機能することになる。

[0085] 前記導電性接着層の平均厚みは特に制限されない。導電性接着層の平均厚みは、接着性の観点から、10 nm以上であることが好ましく、100 nm以上であることがより好ましい。また導電性接着層の平均厚みは、導電性の観点から、5 μ m以下であることが好ましく、2 μ m以下であることがより好ましく、1 μ m以下であることが更に好ましい。さらに導電性接着層の平均厚みは、導電性及び接着性の観点から、10 nm～2000 nmであることが好ましく、50 nm～1500 nmであることがより好ましく、100 nm～1000 nmであることがさらに好ましい。なお導電性接着層の平均厚みは、エリプソメータ、又はカッターナイフ等で導電性接着層のみを剥ぎ取った溝の深さを三次元非接触表面形状測定装置、触針式表面形状測定装置若しくは原子間力顕微鏡（AFM）を用いて任意に選択される10点の膜厚を測定し、その算術平均値として求められる。

[0086] 前記導体層は、金属酸化物を含む無機粒子の還元物である金属を含むが、導電性と接着性の観点から、金属銅を含むことが好ましい。また前記導体層の体積抵抗率は特に制限されない。なかでも導体層の体積抵抗率は、 $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m \sim 1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ であることが好ましく、 $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m \sim 8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であることがより好ましい。

[0087] 前記導体層は、導電性と接着性の観点から、前記導体層中の金属の少なくとも一部が前記導電性接着層中の導電性粒子の少なくとも一部と金属結合に

より一体化していることが好ましく、体積抵抗率が $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m \sim 1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ であり、前記導体層中の金属の少なくとも一部が前記導電性接着層中の導電性粒子の少なくとも一部と金属結合により一体化していることがより好ましい。

[0088] 導電性接着層上に設けられる前記導体層の平均厚みは特に制限されない。導電性の観点から、 100 nm 以上であることが好ましく、 $100\text{ nm} \sim 100000\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $50\text{ nm} \sim 50000\text{ nm}$ であることが更に好ましい。なお導体層の平均厚みは、三次元非接触表面形状測定装置、触針式表面形状測定装置、X線トモグラフィーを用いて任意に選択される10点の膜厚を測定し、その算術平均値として求められる。

[0089] 次に本実施形態に係る導電性基板10の構成例について図面を参照しながら説明する。図1は本実施形態に係る導電性基板10の構成の一例を模式的に示す斜視図であり、図2はその概略断面図である。図1及び図2では、絶縁体基板5の一方の面上の全面に、導電膜3が設けられている。導電膜3の絶縁体基板5に対向する面とは反対側の面上の一部の領域には、前記導電性接着材組成物の硬化物である導電性接着層1が設けられている。更に導電性接着層1の導電膜3に対向する面とは反対側の面上の一部の領域には、前記導体層形成用組成物から形成される導体層2が設けられている。導体層2は導電性接着層1を介して導電膜3に接着されると共に、導電膜3と電氣的に接続されている。導電性基板10では導体層2と、導電性接着層1と、導電膜3とがこの順に積層されていることで、導体層2の導電膜3に対する接着性と導電性に優れる。

[0090] 図3は本実施形態に係る導電性基板20の構成の一例を模式的に示す斜視図であり、図4はその概略断面図である。図3及び図4では、絶縁体基板5の一方の面上の2つの領域に導電膜4がそれぞれ設けられている。導電膜4の絶縁体基板5に対向する面とは反対側の面上の一部の領域及び絶縁体基板5の一部の領域には、前記導電性接着材組成物の硬化物である導電性接着層1が、2つの導電膜4を連結して設けられている。更に導電性接着層1の導

電膜 4 及び絶縁基板 5 に対向する面とは反対側の面上の一部の領域には、前記導体層形成用組成物から形成される導体層 2 が設けられている。導体層 2 は導電性接着層 1 を介して導電膜 4 及び絶縁体基板 5 に接着されると共に、導電膜 4 と電氣的に接続されている。導電性基板 20 では導体層 2 が、導電性接着層 1 を介して、2 つの導電膜 4 を連結して設けられていることで、導体層 2 の導電膜 4 に対する接着性と導電性に優れ、さらに 2 つ領域にそれぞれ設けられた 2 つの導電膜 4 を電氣的に接続する。図 3 では導電膜 4 の側面にも導電性接着層 1 が設けられた態様を示したが、導電膜 4 の側面には導電性接着層 1 が設けられていなくてもよい。

[0091] <導電性基板の製造方法>

本発明の導電性基板の製造方法は、導電膜を有する基板上に、バインダ材及び数平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 3000\text{ nm}$ である導電性粒子を含有する導電性接着材組成物を付与して導電性接着材組成物層を形成する工程と、前記導電性接着材組成物層中のバインダ材を硬化して導電性接着層を形成する工程と、前記導電性接着層上に、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物を付与して導体層形成用組成物層を形成する工程と、前記導体層形成用組成物層中の金属酸化物を還元して金属を含む導体層を形成する工程とを有する。前記製造方法は必要に応じてその他の工程を更に有していてもよい。

[0092] 導電性接着材組成物層を形成する工程では、導電膜を有する基板上に、バインダ材及び数平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 3000\text{ nm}$ である導電性粒子を含有する導電性接着材組成物を付与する。導電膜を有する基板及び導電性接着材組成物の詳細については、既述の通りである。基板上への導電性接着材組成物の付与方法としては、塗布法及び印刷法を挙げることができる。塗布法及び印刷法は、通常用いられる方法から適宜選択することができる。塗布法及び印刷法を適宜選択することで、基板上に所望の形状で導電性接着材組成物層を形成することができる。特に基板上に任意のパターンで導電性接着材組成物層を形成する場合には印刷法を好ましく用いることができる。

- [0093] 具体的に塗布法としては、バーコータ法、カンマコータ法、ダイコータ法、スリットコータ法、グラビアコータ法、インクジェットコータ法などを挙げることができる。また印刷法としては、スクリーン印刷法、ジェットプリンティング法、インクジェット印刷法、転写印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサ法、ニードルディスペンサ法などを挙げることができる。
- [0094] 導電性接着材組成物層の厚みは特に制限されず、導電性接着層の平均厚みが所望の範囲となるように適宜選択することができる。例えば導電性接着材組成物層の厚みは、形成される導電性接着層の接着性の観点から、導電性接着層の平均厚みが10nm以上となるようにすることが好ましく、導電性接着層の平均厚みが100nm以上となるようにすることがより好ましい。また形成される導電性接着層の導電性の観点から、導電性接着層の平均厚みが5 μ m以下となるようにすることが好ましく、導電性接着層の平均厚みが2 μ m以下となるようにすることがより好ましく、導電性接着層の平均厚みが1 μ m以下となるようにすることがさらに好ましい。
- [0095] 基板上に形成された導電性接着材組成物層は、必要に応じて乾燥処理することが好ましい。乾燥処理することで導電性接着材組成物層の流動性が低下し、所望の形状を維持することが容易になる。また次工程以降の取扱性が向上する。乾燥処理の方法は特に制限されず、通常用いられる方法から適宜選択することができる。乾燥処理は、常温放置、加熱乾燥、減圧乾燥等を用いることができる。加熱乾燥あるいは減圧乾燥に用いられる装置としては、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉、熱板プレス装置などを挙げることができる。
- [0096] 乾燥処理に加熱乾燥を用いる場合、加熱温度は例えば、50℃～180℃であることが好ましく、60℃～150℃であることがより好ましい。また乾燥時間は加熱温度や導電性接着材組成物の構成に応じて適宜選択される。例えば1分～120分間であることが好ましく、5分～60分間であること

がより好ましい。

[0097] 導電性接着層を形成する工程では、形成された導電性接着材組成物層中のバインダ材を硬化する。バインダ材を硬化処理することでバインダ材本来の接着機能により、基板と導体層との接着性を向上させるとともに、導電性接着層自体の機械強度を向上させることができる。バインダ材の硬化処理はバインダ材を半硬化する処理であってもよい。バインダ材の硬化方法はバインダ材の種類等に応じて適宜選択される。中でもバインダ材の硬化方法は、熱硬化処理であることが好ましい。

[0098] 熱硬化処理のための加熱温度はバインダ材の種類等に応じて適宜選択することができる。中でも熱硬化処理の加熱温度は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。また、加熱時間は、加熱温度等により変動するため一概には言えないが、例えば、 175°C の温度で加熱する場合、加熱時間は、5分～60分とすることが好ましく、10分～30分とすることがより好ましい。

[0099] 熱硬化処理における加熱する手段としては、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉、熱板プレス装置などを使用することができる。熱硬化処理は、導電性接着材組成物層の形成後に行われるが、後述する導体化処理後に行うこともできる。

[0100] 導体層形成用組成物層を形成する工程では、導電性接着層上に、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物（導電インク）を付与する。導体層形成用組成物の詳細については既述の通りである。導体層形成用組成物の導電性接着層への付与は塗布法又は印刷法で行うことができる。塗布法としてはバーコータ法、カンマコータ法、ダイコータ法、スリットコータ法、グラビアコータ法、インクジェットコータ法などを挙げることができる。

[0101] 導電性接着層上に形成される導体層形成用組成物層の厚みは特に制限され

ない。導電性の観点から、導体層形成用組成物層から形成される導体層の平均厚みが100nm以上となるように設定することが好ましく、0.1μm～100μmとすることが好ましく、0.1μm～50μmとすることがより好ましく、0.1μm～15μmとすることがさらに好ましい。

[0102] また導体層形成用組成物層の形状は特に制限されず、目的等に応じて所望の形状の導体層が形成されるように適宜選択することができる。例えば、導体層形成用組成物層は、導電性接着層の全面に形成してもよく、導電性接着層の一部の領域にのみ形成して所定のパターン状となるようにしてもよい。

[0103] 導電性接着層上に付与された導体層形成用組成物は分散媒を含む。後述する導体化処理に先立って、分散媒の少なくとも一部を除去する乾燥処理を行うことが好ましい。乾燥処理は、周知の乾燥手段から適宜選択することができる。また乾燥処理の条件は、分散媒の種類や含有量、導体層形成用組成物層の層厚等に応じて適宜選択することができる。乾燥処理は例えば、加熱乾燥によって行うことができる。乾燥処理を加熱乾燥によって行う場合、加熱温度は50℃～180℃とすることができ、80℃～150℃であることが好ましい。また乾燥時間は5分～30分間とすることができる。加熱乾燥に用いることができる装置については既述の通りである。導体層形成用組成物は、金属酸化物を含む無機粒子（好ましくは、銅／酸化銅コアシェル粒子及び酸化銅粒子）を含有するため、無機粒子として金属銅粒子のような金属粒子を含有する導電インクを用いる場合とは異なり、酸素を除いた雰囲気乾燥する必要はない。

[0104] 導体層を形成する工程では、導体層形成用組成物層中の金属酸化物を還元して金属を含む導体層を形成する。金属酸化物を還元する導体化処理を行うことで、基板との接着性と導電性に優れる導体層を形成することができる。特に導体層形成用組成物層と基板の導電膜との間に挟持される導電性接着層に遷移金属酸化物が含まれる場合、導体化処理により導電性接着層中の遷移金属酸化物も還元されることになる。これにより導電性接着層中に導体層形成用組成物層中の金属酸化物の還元物の析出起点となる遷移金属が生成する

ことになり、基板との接着性と導電性により優れる導体層が形成される。導体化処理としては例えば、以下に示すギ酸ガス存在下での加熱処理、還元性処理液の付与処理を挙げることができる。

[0105] (ギ酸ガス存在下での加熱処理)

以上のように構成された基板と導電性接着層と導体層形成用組成物層とをこの順に有する積層体の導体層形成用組成物層を導体化するためのギ酸ガス存在下での加熱処理（以下、「ギ酸ガス処理」ともいう）では、ギ酸ガスを必須成分としたガス雰囲気下で加熱処理することにより、金属酸化物を還元して金属を生成し、導体化処理を行う。ギ酸ガス処理の詳細については例えば国際公開第2011/034016号等を参照することができる。

[0106] ギ酸ガスを含むガス雰囲気は、液状のギ酸にキャリアガスをバブリングなどで接触させギ酸で飽和して被処理物に導入する方法、ギ酸をその沸点である100℃以上に加熱、あるいは減圧してガス状にした後、被処理物に導く方法によって調製することが好ましい。また、ギ酸ガスを含むガス雰囲気では、液状のギ酸が被処理物に付着しないようにすることが好ましい。液状のギ酸が被処理物に付着すると被処理物の温度がギ酸の沸点である100℃に下がり導体化の進行が抑制される。また例えば、金属酸化物（好ましくは銅酸化物）の一部がギ酸に溶解することで、導体層形成用組成物層の流失や、導体層形成用組成物の付与領域以外への金属（好ましくは銅）の析出が起こる場合がある。

[0107] キャリアガスは、ギ酸ガスと反応性が低いものが好ましい。特にギ酸ガスと酸素とは燃焼・爆発する可能性があるため、キャリアガスが酸素を含む場合、酸素とギ酸ガスの比率が爆発範囲外であることが好ましい。ギ酸の場合の爆発範囲外の比率は、空気に混ぜた場合、18体積%以下、あるいは51体積%以上である。

[0108] 処理温度は、ギ酸ガス処理により金属酸化物から金属が析出する温度である120℃以上とすることが好ましく、反応速度の点から140℃以上がより好ましい。処理温度の上限は、例えば基板の耐熱温度により規定される。

また処理圧力は、特に制限はなく、大気圧、減圧及び加圧のいずれの条件でもよい。さらに処理時間は、例えば1～120であることが好ましく、5～60であることがより好ましい。

[0109] 導体層を形成する工程にギ酸ガス処理を用いる場合、ギ酸ガス処理後にギ酸の除去工程を設けてもよい。ギ酸の除去工程を設けることで、処理に用いたギ酸が、還元により生成した金属（好ましくは銅）表面に残存した場合に発生する金属（銅）の腐食を抑制できる。ギ酸の除去方法としては、無酸素ガス気流下での加熱処理、減圧下での加熱処理及び水洗処理を挙げることができる。無酸素ガス気流下での加熱処理としては、ギ酸ガス処理槽内でギ酸を含まない無酸素ガスを供給しての加熱処理、無酸素ガスオーブン、無酸素ガス気流での熱源による加熱処理を用いることができる。減圧下での加熱処理としては、減圧槽内でギ酸ガス処理した場合にはギ酸の供給を停止しての減圧加熱処理、減圧オーブンを用いることができる。

[0110] （還元性処理液の付与処理）

以上のように構成された基板－導電性接着層－導体層形成用組成物層を有する積層体の導体層形成用組成物層を導体化するための還元性処理液の付与処理（以下、「還元性液体処理」ともいう）では、前記積層体に還元性処理液を付与することにより、金属酸化物を還元して金属を生成し導体化処理を行う。還元性液体処理の詳細については例えば国際公開2009/078448号等を参照することができる。

[0111] 還元性処理液は、金属酸化物（好ましくは銅酸化物）成分を、金属イオン（好ましくは銅イオン）や金属錯体（好ましくは銅錯体）として溶出させる薬剤と、溶出された金属イオン又は金属錯体を還元して金属上に析出させる還元剤と、これらを溶かす溶媒とを必須成分とする金属イオンを含まない溶液である。以下に、各成分について詳述する。

[0112] 薬剤としては、金属酸化物（好ましくは銅酸化物）をイオン化又は錯体化して溶かすものであればよい。塩基性含窒素化合物（例えば、アミン化合物、アンモニア）、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有

機酸塩、ルイス酸、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA及び β -ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。以上の薬剤の中でも、還元剤の多くが塩基性側で活性となることから、塩基性含窒素化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特にアミン化合物及びアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、金属酸化物を溶かす能力が高いことから、第1級アミン化合物及びアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種がさらに好ましい。

[0113] また塩基性含窒素化合物の他の例として、第3級アミン化合物として、エチレンジアミン四酢酸塩、トリエタノールアミン、及びトリイソパノールアミンを好ましく挙げることができる。また有機酸及び有機酸塩としては、カルボン酸及びカルボン酸塩が挙げられる。中でも有機酸及び有機酸塩は、多価カルボン酸、多価カルボン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸及びヒドロキシカルボン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。有機酸及び有機酸塩として具体的には、酒石酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、サリチル酸、リンゴ酸、クエン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0114] ジオキシムとしては、ジメチルグリオキシム、ベンジルジグリオキシム、1,2-シクロヘキサジンジグリオキシム等が挙げられる。 β -ジケトンとしてはアセチルアセトン等が挙げられる。アミノ酢酸としてはグリシン等のアミノ酸が挙げられる。

[0115] 還元性処理液における金属酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤の濃度としては、 $0.001\text{ mol/L} \sim 30\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.01\text{ mol/L} \sim 15\text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.1\text{ mol/L} \sim 8\text{ mol/L}$ がさらに好ましい。薬剤の濃度が 0.001 mol/L 以上であると、金属酸化物を十分な速度で溶かすことができる傾向がある。

[0116] 還元剤としては、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物

、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ (II) 化合物、金属スズ、酢酸コバルト (II) 及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも 1 種が好適に使用できる。特に、ジメチルアミンボラン (DMA B)、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸及び酢酸コバルト (II) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。その他クエン酸等も好適に使用できる。

[0117] 還元性処理液に含まれる還元剤の濃度としては、 $0.001\text{ mol/L} \sim 30\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.01\text{ mol/L} \sim 15\text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.01\text{ mol/L} \sim 10\text{ mol/L}$ がさらに好ましい。還元剤の濃度が 0.001 mol/L 以上であると、十分な速度で金属を生成できる傾向がある。

[0118] また、金属酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤の含有量の還元剤の含有量に対するモル比 (薬剤/還元剤) は、5,000 未満であること好ましい。前記モル比が 5,000 未満であると、溶液中に遊離する金属イオン濃度が高くなりすぎることが抑制され、導体層形成用組成物層以外への金属の析出が抑制される。

[0119] 溶媒としては、上記の薬剤 (溶解剤)、還元剤及び金属イオン又は金属錯体を溶かす必要から高極性の溶媒が好ましい。具体的には水、グリセリン、ホルムアミドを用いることができる。

[0120] 還元性処理液中での金属酸化物の還元反応は、通常、室温 ($15 \sim 30^\circ\text{C}$) で進行するが、反応の加速、減速、生成する金属膜 (導体層) の状態を変える等の必要に応じて加熱又は冷却してもよい。また金属膜の均質性や、反応速度、反応時の発泡等を制御するための添加物の添加、攪拌や基板の動揺、超音波の付加を行ってもよい。

[0121] 既述のようにして形成した導体層形成用組成物層に、還元性処理液を付与して導体化処理する。具体的には、還元性処理液が満たされた容器中に、導体層形成用組成物層が形成された基板を浸漬処理する方法や、あるいは導体層形成用組成物層に対して還元性処理液を連続的に噴霧処理する方法など挙

げられる。いずれの場合であっても、導体層形成用組成物層中の金属酸化物は処理液中の薬剤によりイオン化又は錯体化され、次いで還元剤により金属に還元されて、無機粒子間を金属で埋めることができ、緻密な導体層が形成される。

[0122] 還元性処理液による処理時間は処理液の濃度や温度等に応じて適宜設定することができる。例えば、処理時間は0.5時間～6時間とし、温度は室温から90℃とすることができる。

[0123] 還元性処理により導体層が形成された導電性基板は、超純水等にさらした後、風乾、ホットプレート、温風乾燥、オーブン等により乾燥することが好ましい。この際、乾燥しやすくするために、アセトン、メタノール、エタノール等の溶剤を付与して、水を溶剤に置換した後に乾燥してもよい。

[0124] 以上の本発明の導電性基板の製造方法により、導体層と基板との密着性が高く、該導体層と、導電膜を有する基板との間の電氣的導通を持たせた導電性パターンを有する導電性基板を製造することができる。

[0125] (配線基板の製造方法)

前記導電性接着材組成物により、導電膜を有する基板をあらかじめ処理した上に、導体層形成用組成物（導電インク）を所望の形状に描画して、導体化処理して配線パターンを形成することにより、配線と基板との密着性が高く、配線と基板の間の導通をとり、かつ高い導電性を有する配線基板を得ることができる。以下に、配線基板の製造方法について説明するが、当該配線基板の製造方法は、既述の本発明の導電性基板の製造方法とは、導体層と配線パターンとにおいて異なるのみであり、それ以外の構成は同様であるため、配線パターンの描画についてのみ説明する。

[0126] (配線パターンの描画)

導電インクを用いて、導電性接着層を形成した基板上の導電性接着層上に、任意の配線パターンが形成されるようにパターンを描画する手法としては、従来からインクを塗布するのに用いられている印刷法あるいは塗布法を利用することができる。前記導電インクを用いてパターンを描画するには、ス

クリーン印刷法、ジェットプリンティング法、インクジェット印刷法、転写印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサ法を適用することができる。

[0127] 以上のようにして導電インクによるパターンの描画後は、前記の導電性基板の製造方法と同様にして、導電インクによるパターンを導体化処理することにより、パターン中の金属酸化物が金属に還元されて導体化することで配線基板が製造される。

なお、導電インクによるパターン描画後の工程は、前記の導電性基板の製造方法と実質的に同様である。以上のようにして導電インクから形成された導体層を製造することができる。

実施例

[0128] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0129] [実施例 1]

(導電性接着材組成物の調製)

バインダ材としてジプロピレングリコールジグリシジルエーテル (DER RESIN GR. 736 Polysciences, Inc. 製) 0.65 g と、ビスフェノール A ノボラックエポキシ樹脂 (N865 DIC 株式会社製) 0.65 g と、ビスフェノール A ノボラック (VH-4170 DIC 株式会社製) 0.74 g とを炭酸プロピレン (和光純薬工業株式会社製) 32 g に溶解した溶液に、導電性粒子として銅／酸化銅コアシェルナノ粒子 (平均粒径 70 nm、日清エンジニアリング株式会社製) 11.75 g を混合し、超音波ホモジナイザー (US-600、日本精機株式会社製) により 19.6 kHz、600 W、2 分間処理して、導電性接着材組成物を調製した。

この調製において、炭酸プロピレンを除いた不揮発物に含まれる銅コア／シェルナノ粒子の割合は 85 質量% (約 50 体積%) に設定した。

[0130] (基板への導電性接着層の形成)

導電膜を有する基板として ITO 膜をスパッタリングより形成したガラス

基板（平均厚み 1 mm）を用いた。ITO 膜の平均膜厚は 0.2 μm であった。この基板をプラズマアッシャーで酸素プラズマにより 5 分間クリーニングした後、ITO 付着面に導電性接着材組成物を 1000 回転/分、30 秒の条件でスピコートし、100°C のホットプレート上で 5 分間乾燥して導電性接着材組成物層を形成した。その後、180°C のホットプレート上で 15 分間加熱して導電性接着材組成物層中の樹脂を硬化して、導電性接着層を形成した。導電性接着層の平均厚みを、三次元非接触表面形状測定装置を用いて測定したところ、0.5 μm であった。

[0131] （導電インクの調製）

酸化銅ナノ粒子（平均粒径 70 nm、CIK ナノテック株式会社製）55 g と γ -ブチロラクトン 45 g とを秤量し、超音波ホモジナイザー（US-600、日本精機株式会社製）により 19.6 kHz、600 W、5 分間処理して、導電インク（銅導電インク）を調製した。

[0132] （塗布、乾燥）

導電性接着層を表面に形成した ITO 膜を有するガラス基板上に、上記で調製した導電インクをギャップ 50 μm のアプリケーターにより塗布し、導電性接着層上に導電インク層（導体層形成用組成物層）を有する基板を得た。得られた基板を 150°C のホットプレート上で 10 分間乾燥して、導体化処理に供する試料を作製した。

[0133] （ギ酸ガス処理）

洗気瓶にギ酸を入れ窒素をバブリングしながら 30°C のオイルバスで加熱してギ酸ガスの発生装置とした。ギ酸ガス処理される試料は、オイルバスで加熱した平底のセパラブルフラスコの底に厚み 3 mm の銅板を敷いた上にセットした。この銅板の表面に置いたガラス板上にクロメルアルメル熱電対をセットして試料の処理温度を測定できるようにした。この試料をセットしたセパラブルフラスコを、窒素を流しながら 200°C のオイルバスで加熱し、試料の温度が一定（185°C）になった後、ギ酸ガスの発生装置で発生させたギ酸ガスを含む窒素ガスをこのセパラブルフラスコに通じ、塗布・乾燥した

導電インク層を20分間処理した。その際、黒色であった試料の導電インク層は銅色に変化した。処理後、ギ酸を含まない窒素を流しながら185℃15分間放置してギ酸を除いた。次いで、セパラブルフラスコを水冷し、試料が50℃以下になった後、試料を空気中に取り出した。

[0134] (抵抗測定)

導電インクから形成された導体層の表面抵抗率は、四探針法低抵抗率計（ロレスターGP、三菱化学株式会社製）を用いて測定した。表面抵抗率は0.0092Ω/□であった。また銅導電インクから形成した導体層の厚みは、形成した導体層をカッターナイフにより傷をつけ傷の深さを三次元非接触表面形状測定装置（Micromap MM3500、株式会社菱化システム製）を使用して10点測定し、その算術平均から導体層の平均厚みを求めた。平均厚みは10μmであり、この平均厚みを用いて計算した体積抵抗率は $9.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。導電インクから形成された導体層とITOの間の導通の確認は、導体層の一部をスクレーパーにより剥ぎ取ってITOを露出させて、テスター（DC800a、三和電気計器株式会社製）により、導電インクから形成された導体層とITOの間の導通を確認した。ITO膜自体の抵抗のためITO膜上の探針の位置で抵抗値が変動し得るが、およそ0.3Ωであり低抵抗での導通が得られた。

[0135] (テープ剥離試験)

ギ酸ガス処理した導電インクから形成した導体層は、基板側に金属光沢を有する緻密な層と、表面に脆い粉状層の二層になった。表面の粉成物をキムタオル（紙製タオル、日本製紙クレシア株式会社製）で軽く擦って除いて以下のテープ剥離試験を行った。

テープ剥離試験は、セロハンテープを、上記のようにして得た導電性基板の導体層側に貼り付け、指で十分密着させた後、剥離した。

その結果、基板側からは導体層は剥離せず、良好な接着性があると判断した。

[0136] [実施例2]

(試料の調製)

実施例 1 と同様にして、導電性接着層上に導電インク層を有する基板である試料を得た。

[0137] (導体化処理)

導体化処理のための還元性処理液として処理液 A を、下記表 1 の組成に従って各成分を秤量し、これらを混合して調製した。シャーレの底部に導電インク層を有する基板を置き、処理液 A を注いで浸漬処理による導体化処理を行い、導電インク層を導体層へと変化させた。室温 (20℃) で、60 分間の導体化処理を行った結果、当初黒色であった導電インク層は発泡を伴って徐々に銅色へと変化した。

[0138] [表1]

処理液Aの処方	
錯化剤1	28%アンモニア水
濃度 (mol/L)	1
配合量 (ml)	27.37
錯化剤2	2,2'ビピリジル
濃度 (mol/L)	0.01
配合量 (ml)	0.70
錯化剤3	EDTA
濃度 (mol/L)	0.01
配合量 (ml)	1.32
還元剤	ジメチルアミンボラン
濃度 (mol/L)	0.1
配合量 (ml)	2.65
溶媒	純水
配合量 (ml)	417.96
全量 (g)	450

[0139] (体積抵抗率測定および密着性評価)

実施例 1 と同様にして、導体層が形成された基板を評価した。導体層の表面抵抗率は $0.0093 \Omega/\square$ 、導体層の平均膜さは $11 \mu\text{m}$ であり、これ

らから計算した導体層の体積抵抗率は、 $1.02 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ であった。また導体層とITO膜との間の抵抗値は 0.2Ω であった。さらに同様にテープ剥離試験を行った結果、導体層の剥離はなく接着性に優れていた。

[0140] [比較例1]

基板上に導電性接着材組成物からの導電性接着層の形成をせず、ITO膜をスパッタリング形成したガラス基板に、上記の導電インクを直接塗布した以外は実施例1と同様にして、導電インク層を形成して試料を作製し、ギ酸ガス処理を行って導体層を形成した。

[0141] (抵抗測定)

実施例1と同様にして、導体層の抵抗を測定した結果、表面抵抗値は $0.044 \Omega/\square$ 、導体層の平均厚みは厚 $5 \mu m$ であり、体積抵抗率は、 $2.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ であった。導体層の一部をスクレーパーにより剥ぎ取ろうとしたところ導体層全体が剥離してしまい、導体層とITOとの間の導通は確認できなかった。また、以降のテープ剥離試験も実施できなかったが、スクレーパーによる引っかきで全面が剥離しており、導体層の接着性は極めて悪いと判断した。

[0142] [比較例2]

基板上に導電性接着材組成物からの導電性接着層の形成をせず、ITO膜をスパッタリング形成したガラス基板に銅導電インクを直接塗布した以外は実施例2と同様にして、導電インク層を形成して試料を作製し、処理液Aを用いて導体化処理を行って導体層を形成した。

[0143] (体積抵抗率測定および密着性評価)

処理液Aによる導体処理の結果、基板上に薄く銅膜が析出して導体層が形成されたが、導電インクの大半が溶失し、シャーレの壁面にも金属銅が析出した。基板上の導体層にカッターナイフで傷をつけ、傷の深さを触針式表面形状測定装置(XP-2、AMB i O S t e c h n o l o g y社製)にて測定し、導体層の平均厚みを測定した。平均厚みは $420 nm$ であった。実施例1と同様にして、導体層の表面抵抗率を測定した結果、 $0.074 \Omega/\square$

であり、これらから計算した体積抵抗率は、 $3.1 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。また、同様にテープ剥離試験を行ったところ、基板から導体層である銅膜が容易に剥離した。

[0144] [比較例3]

ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル (DER RESIN GR. 736 Polysciences, Inc. 製) 0.5 g と、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂 (N865 DIC株式会社製) 0.5 g と、ビスフェノールAノボラック (VH-4170 DIC株式会社製) 0.54 g とを炭酸プロピレン (和光純薬工業株式会社製) 32 g に溶解して、接着性基板処理剤を調製した。この調製では、接着性基板処理剤中に導電性粒子を含まない。

[0145] 実施例1において、導電性接着材組成物の代わりに、上記で得られた接着性基板処理液を用いた以外は実施例1と同様にして、基板上に導体層を形成した。ついで形成された導体層について、実施例1と同様にして評価を行った。

[0146] その結果、接着層の平均厚みは $0.4 \mu m$ 、導体層の表面抵抗率は $0.011 \Omega/\square$ 、導体層の平均厚みは $5.7 \mu m$ であり、これらから計算した体積抵抗率は、 $6.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。導体層と基板のITO膜との間の抵抗値を測定したところ、測定限界以上、すなわち導通は得られなかった。これは、導体層とITO膜との間に導電性粒子（金属成分）を含まない絶縁性の接着性基板処理剤層が存在するためと考えられる。

なお、テープ剥離試験を行ったところ導体層は剥離せず、良好な接着性を示した。

[0147] [実施例3]

(導電性接着材組成物の調製)

炭酸プロピレンに30質量%に溶解したビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂 (N865 DIC株式会社製) の溶液10.1 g と、ビスフェノールAノボラック (VH-4170 DIC株式会社製) 0.366 g およ

び2E4MZ（四国化成工業株式会社製）の1質量％溶液を0.34gとを炭酸プロピレン（和光純薬工業株式会社製）39.2gに溶解した溶液に、酸化銅ナノ粒子（平均粒径70nm、CIKナノテック株式会社製）45gと表面自然酸化銅ナノ粒子（平均粒径50nm、TEKNA Plasma Systems Inc.）5gを混合し、超音波ホモジナイザー（US-600、日本精機株式会社製）により19.6kHz、600W、2分間処理して導電性接着材組成物（導電接着層形成用液状物）を調製した。

この調製において、炭酸プロピレンを除いた不揮発物に含まれる樹脂の割合は6.8質量％（約30体積％）に設定した。

[0148] 上記で得られた導電性接着材組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、以降の「基板への導電性接着層形成」、「導電インクの調製」、「塗布、乾燥」、「ギ酸ガス処理」、「抵抗測定」及び「テープ剥離試験」を行った。

[0149] その結果、導電性接着層の平均厚みは5、導体層の表面抵抗率は0.023Ω/□、導電インクから形成した導体層の平均厚みは4.0μm、これらから計算した体積抵抗率は、 $9.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。導体層と基板のITO膜との間の抵抗値を測定したところ0.8Ωであった。テープ剥離試験を行ったところ銅導電インクから形成した導体層は、剥離せず、良好な接着性を示した。

[0150] [比較例4]

炭酸プロピレンに30質量％に溶解したビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂（N865 DIC株式会社製）の溶液10.1gと、ビスフェノールAノボラック（VH-4170 DIC株式会社製）0.366gおよび2E4MZ（四国化成工業株式会社製）の1質量％溶液を0.34gとを炭酸プロピレン（和光純薬工業株式会社製）39.2gに溶解して、接着性基板処理剤を調製した。

この調製では、接着成分（バインダ材）は実施例3と同様だが導電性粒子（金属成分）を含まない。

[0151] 実施例 1 において、導電性接着材組成物の代わりに、上記で得られた接着性基板処理液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、基板上に導体層を形成した。ついで形成された導体層について、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0152] その結果、接着層の平均厚みは $0.5 \mu\text{m}$ 、導電インクから形成された導体層の表面抵抗率は $0.0089 \Omega/\square$ 、導体層の平均厚みは $6.2 \mu\text{m}$ 、これらから計算した体積抵抗率は、 $5.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ であった。

なお、表面抵抗の測定中に導体層は剥離し、以降の測定は実施できなかった。従って、形成された導体層の接着性は、きわめて低いと判断した。

[0153] [実施例 4]

(導電性接着材組成物の調製)

チタンテトライソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製） 0.9 g と、ジエタノールアミン（和光純薬工業株式会社製） 0.33 g とをイソプロピルアルコール 17.1 g に溶解し、銅／酸化銅コアシェルナノ粒子（平均粒径 70 nm 、日清エンジニアリング株式会社製） 1.8 g を混合し、超音波ホモジナイザー（US-600、日本精機株式会社製）により 19.6 kHz 、 600 W 、2 分間処理して導電性接着材組成物を調製した。

[0154] 上記で得られた導電性接着材組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、以降の「基板への導電性接着層形成」、「導電インクの調製」、「塗布、乾燥」、「ギ酸ガス処理」、「抵抗測定」及び「テープ剥離試験」を行った。

[0155] その結果、導電性接着層の平均厚みは $0.2 \mu\text{m}$ 、導体層の表面抵抗率は、 $0.03 \Omega/\square$ 、導体層の平均厚みは $1 \mu\text{m}$ 、これらから計算した体積抵抗率は、 $3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ であった。銅導電インクと基板の ITO の間の抵抗値を測定したところ 0.9Ω であった。またテープ剥離試験を行ったところ、導体層は剥離せず、良好な接着性を示した。

[0156] [実施例 5]

テトラメトキシシラン（和光純薬工業株式会社製） 0.9 g と、トリエチ

ルアミン (和光純薬工業株式会社製) 0.02 g とをイソプロピルアルコール (和光純薬工業株式会社製) 17.1 g に溶解し、銅/酸化銅コアシェルナノ粒子 (平均粒径 70 nm、日清エンジニアリング株式会社製) 1.7 g を混合し、超音波ホモジナイザー (US-600、日本精機株式会社製) により 19.6 kHz、600 W、2 分間処理して導電性接着材組成物を調製した。

[0157] 上記で得られた導電性接着材組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、以降の「基板への導電性接着層形成」、「導電インクの調製」、「塗布、乾燥」、「ギ酸ガス処理」、「抵抗測定」及び「テーパー剥離試験」を行った。

[0158] その結果、導電性接着層の平均厚みは 0.2 μ m、導電層の表面抵抗率は 0.045 $\Omega/\square$ 、導電層の厚みは 2 μ m、これから計算した体積抵抗率は、 $9.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。銅導電インクから形成された導電層と基板の ITO の間の抵抗値を測定したところ 3.4 Ω であった。テーパー剥離試験を行ったところ、導電層は剥離せず、良好な接着性を示した。

[0159] [実施例 6]

実施例 1 において、銅/酸化銅コアシェルナノ粒子の代わりに、ニッケルナノ粒子 (QSI-Nano Nickel、数平均粒径 20 nm、QUANTUM SPHERE Inc. 製) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、導電性接着材組成物を調製した。

[0160] 上記で得られた導電性接着材組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、以降の「基板への導電性接着層形成」、「導電インクの調製」、「塗布、乾燥」、「ギ酸ガス処理」、「抵抗測定」及び「テーパー剥離試験」を行った。

[0161] その結果、導電性接着層の平均厚みは 0.6 μ m、導電層の表面抵抗率は 0.05 $\Omega/\square$ 、導電層の平均厚みは 1.2 μ m、これから計算した体積抵抗率は、 $6.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であった。銅導電インクから形成した導電層と基板の ITO 膜との間の抵抗値を測定したところ 1.1 Ω であった。

テープ剥離試験を行ったところ、導体層は剥離せず、良好な接着性を示した。

[0162] [実施例 7]

実施例 1 において、ITO 膜を有するガラス基板の代わりに、基板として $7\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ のサイズに切断したアルミニウム板（厚み 1 mm ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして基板上に導体層を形成し、同様にして評価した。

[0163] その結果、導電性接着層の平均厚みは $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 、導体層の表面抵抗率は、 $0.0082\text{ }\Omega/\square$ 、導体層の平均厚みは $4.3\text{ }\mu\text{ m}$ であった。導電インクから形成した導体層と基板との間の抵抗値を測定したところ $0.01\text{ }\Omega$ であった。テープ剥離試験を行ったところ銅導電インクから形成した導体層は、剥離せず、良好な接着性を示した。

[0164] 以上から、本発明の組成物セットに含まれる導電性接着材組成物及び導体層形成用組成物（導電インク）を用いて、導電膜を有する基板上に、導電性接着層及び導体層を形成することで、基板と導体層との間の接着性及び導電性に優れる導電性基板を製造することができることが分かる。

[0165] 日本国特許出願 2011-170083 号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物と、
バインダ材及び数平均粒子径が1 nm～3 0 0 0 nmである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物と、
を含む組成物セット。
- [請求項2] 前記金属酸化物を含む無機粒子は、銅酸化物粒子及びコア部が金属銅でありシェル部が酸化銅であるコアシェル粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の組成物セット。
- [請求項3] 前記導電性粒子は、銅、酸化銅、亜酸化銅、金、酸化金、白金、酸化白金、銀、酸化銀、パラジウム、酸化パラジウム、ロジウム、酸化ロジウム、ニッケル及び酸化ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む請求項1又は請求項2に記載の組成物セット。
- [請求項4] 前記バインダ材は、有機バインダ材、無機バインダ材又はこれらの組合せである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の組成物セット
- [請求項5] 前記バインダ材は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、イソシアナート樹脂、アクリル樹脂、レゾール樹脂、シロキサン樹脂及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機バインダ材である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の組成物セット。
- [請求項6] 前記バインダ材は、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化クロム及びこれらの前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機バインダ材である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の組成物セット。
- [請求項7] 導電膜を有する基板と、
前記導電膜上に設けられ、バインダ材及び数平均粒子径が1 nm～3 0 0 0 nmである導電性粒子を含有する導電性接着材組成物の硬化

物である導電性接着層と、

前記導電性接着層上に設けられ、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含有する導体層形成用組成物の還元物である金属を含む導体層と、

を有する導電性基板。

[請求項8]

前記導体層は、金属銅を含む請求項7に記載の導電性基板。

[請求項9]

前記導電膜は、アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル、スズ、鉛、パラジウム、Indium Tin Oxide (ITO)、

Indium Zinc Oxide (IZO)、Zinc Tin Oxide (ZTO)、

フッ素をドーピングした酸化スズ (FTO)、

InO_2 、 SnO_2 及び ZnO からなる群より選ばれた少なくとも1

種を含む請求項7又は請求項8に記載の導電性基板。

[請求項10]

前記導体層は、体積抵抗率が $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ であり、前記導体層中の金属の少なくとも一部は、前記

導電性接着層中の導電性粒子の少なくとも一部と金属結合により一

体化している請求項7～請求項9のいずれか1項に記載の導電性基板。

[請求項11]

前記導体層の平均厚みが 100 nm 以上であり、前記導電性接着層

の平均厚みが $10 \text{ nm} \sim 2000 \text{ nm}$ である請求項7～請求項10の

いずれか1項に記載の導電性基板。

[請求項12]

導電膜を有する基板上に、パイプ材及び数平均粒子径が $1 \text{ nm} \sim$

3000 nm である導電性粒子を含有する導電性接着材組成物を付与

して導電性接着材組成物を形成する工程と、

前記導電性接着材組成物層中のパイプ材を硬化して導電性接着層

を形成する工程と、

前記導電性接着層上に、分散媒及び金属酸化物を含む無機粒子を含

有する導体層形成用組成物を付与して導体層形成用組成物を形成す

る工程と、

前記導体層形成用組成物層中の金属酸化物を還元して金属を含む導

体層を形成する工程と、

を有する請求項 7 ～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法。

[請求項13]

バインダ材及び数平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 3000\text{ nm}$ である導電性粒子を含有し、請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の組成物セツトに用いられる導電性接着材組成物。

[請求項14]

バインダ材及び数平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 3000\text{ nm}$ である導電性粒子を含有し、請求項 12 に記載の製造方法に用いられる導電性接着材組成物。