

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4867904号
(P4867904)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 B	1/22	(2006.01)	HO 1 B	1/22	Z
HO 5 K	3/10	(2006.01)	HO 5 K	3/10	D
HO 1 B	5/14	(2006.01)	HO 1 B	5/14	B
HO 1 B	13/00	(2006.01)	HO 1 B	13/00	5 O 3 D
CO 7 C	33/044	(2006.01)	CO 7 C	33/044	

請求項の数 11 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2007-319023 (P2007-319023)
 (22) 出願日 平成19年12月10日(2007.12.10)
 (65) 公開番号 特開2009-140885 (P2009-140885A)
 (43) 公開日 平成21年6月25日(2009.6.25)
 審査請求日 平成20年8月26日(2008.8.26)

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100091292
 弁理士 増田 達哉
 (74) 代理人 100091627
 弁理士 朝比 一夫
 (72) 発明者 豊田 直之
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 審査官 油科 壮一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導体パターン形成用インク、導体パターン、導体パターンの形成方法および配線基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液滴吐出装置の吐出部から吐出されることにより、セラミックス粒子とバインダーとしてのポリビニルブチラールを含む材料で構成されたセラミックス成形体へ付与され、導体パターンを形成するための導体パターン形成用インクであって、

水系分散媒と、水系分散媒に分散した金属粒子と、表面張力調整剤としての下記式(I)で表される化合物と、ポリグリセリンとを含み、

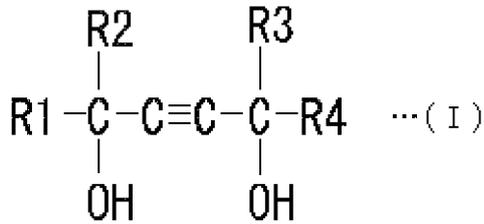
前記吐出部の吐出面には、撥水膜が設けられており、

前記撥水膜は、フルオロアルキル化合物を含むものであり、

導体パターン形成用インクの25°での前記吐出面に対する接触角は、50°~90°であり、

導体パターン形成用インクの液滴の25°での前記セラミックス成形体に対する接触角は、45°~85°であることを特徴とする導体パターン形成用インク。

【化 1】



(ただし、R 1、R 2、R 3、R 4 は、水素、または、アルキル基である。)

【請求項 2】

10

導体パターン形成用インクは、10 p l の液滴を前記セラミックス成形体に付与した際の前記セラミックス成形体上の液滴径が、25 ~ 45 μm である請求項 1 に記載の導体パターン形成用インク。

【請求項 3】

前記表面張力調整剤の H L B 値は、2 ~ 16 である請求項 1 または 2 に記載の導体パターン形成用インク。

【請求項 4】

前記表面張力調整剤として、H L B 値が異なる 2 種以上の成分を含んでおり、2 種以上の前記成分のうち、最も H L B 値が高い成分の H L B 値と、最も H L B 値が低い成分の H L B 値との差が、4 ~ 12 である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の導体パターン形成用インク。

20

【請求項 5】

前記表面張力調整剤の含有量は、0.001 ~ 1 w t % である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の導体パターン形成用インク。

【請求項 6】

導体パターン形成用インクの粘度は、1 ~ 20 m P a · s である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の導体パターン形成用インク。

【請求項 7】

前記セラミックス成形体は、導体パターン形成用インクの液滴が付与される際に 40 ~ 80 に加熱されるものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の導体パターン形成用インク。

30

【請求項 8】

液滴吐出装置の吐出部から吐出されることにより、水系分散媒と水系分散媒に分散した金属粒子と表面張力調整剤としての下記式 (I) で表される化合物と ポリグリセリン とを含む導体パターン形成用インクを、セラミックス粒子と バインダー としての ポリビニルブチラール とを含む材料で構成されたセラミックス成形体上に付与し、セラミックス成形体上にパターンを形成するインク付与工程と、

前記パターンから水系分散媒を除去する乾燥工程と、

前記パターンを焼結し、導体パターンを形成する焼結工程とを有し、

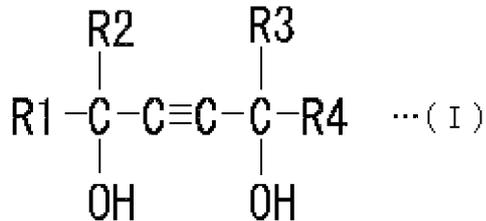
前記吐出部の吐出面には、撥水膜が設けられており、

40

前記撥水膜は、フルオロアルキル化合物を含むものであり、

前記導体パターン形成用インクは、前記導体パターン形成用インクの 25 での前記吐出面に対する接触角は、50 ~ 90 ° であり、前記導体パターン形成用インクの液滴の 25 での前記セラミックス成形体に対する接触角は、45 ~ 85 ° であることを特徴とする導体パターンの形成方法。

【化 2】



(ただし、R 1、R 2、R 3、R 4 は、水素、または、アルキル基である。)

【請求項 9】

10

セラミックス粒子とバインダーとしてのポリビニルブチラールとを含む材料で構成されたセラミックス成形体上に、液滴吐出装置の吐出部から吐出されることにより、導体パターン形成用インクが付与されて形成される導体パターンであって、

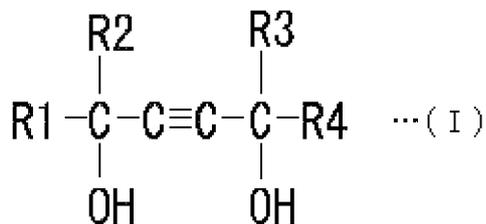
前記導体パターン形成用インクは、水系分散媒と、水系分散媒に分散した金属粒子と、表面張力調整剤としての下記式 (I) で表される化合物と、ポリグリセリンとを含み、前記吐出部の吐出面には、撥水膜が設けられており、

前記撥水膜は、フルオロアルキル化合物を含むものであり、

前記導体パターン形成用インクは、前記導体パターン形成用インクの 25 での前記吐出面に対する接触角は 50 ~ 90 ° であり、前記導体パターン形成用インクの液滴の 25 での前記セラミックス成形体に対する接触角は、45 ~ 85 ° であることを特徴とする導体パターン。

20

【化 3】



(ただし、R 1、R 2、R 3、R 4 は、水素、または、アルキル基である。)

30

【請求項 10】

請求項 8 に記載の導体パターンの形成方法によって形成されたことを特徴とする導体パターン。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の導体パターンが備えられてなることを特徴とする配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導体パターン形成用インク、導体パターン、導体パターンの形成方法および配線基板に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

電子部品が実装される回路基板 (配線基板) として、セラミックスで構成された基板 (セラミックス基板) 上に、金属材料で構成された配線が形成されたセラミックス回路基板が、広く用いられている。このようなセラミックス回路基板では、基板 (セラミックス基板) 自体が、多機能性材料で構成されているため、多層化による内装部品の形成、寸法の安定性等の点で有利である。

【0003】

そして、このようなセラミックス回路基板は、セラミックス粒子とバインダーとを含む

50

材料で構成されたセラミックス成形体上に、形成すべき配線（導体パターン）に対応するパターンで、金属粒子を含む組成物を付与し、その後、当該組成物が付与されたセラミックス成形体に対し、脱脂、焼結処理を施すことにより製造されている。

セラミックス成形体上へのパターン形成の方法としては、スクリーン印刷法が広く用いられている。その一方で、近年、配線の微細化、狭ピッチ化による回路基板の高密度化が求められているが、スクリーン印刷法では、配線の微細化（例えば、線幅：60 μm以下）、狭ピッチ化に不利であり、上記のような要求に応えるのが困難である。

【0004】

そこで、近年、セラミックス成形体上へのパターン形成の方法として、液体吐出ヘッドから金属粒子を含む液体材料（導体パターン形成用インク）を液滴状に吐出する液滴吐出法、いわゆるインクジェット法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

ところで、導体パターンの形成に用いる液滴吐出装置（産業用）は、プリンターに適用されるもの（民生用）とは全く異なるものであり、例えば、大量生産を行うため、大量の液滴を長時間にわたって連続で吐出することが求められる。また、導体パターンの形成に用いるインク（産業用）では、プリンターに適用されるもの（民生用）で用いるインクに比べて、一般に、吐出時の液切れも悪く、インクジェットヘッドの吐出部（ノズル）や吐出面にインクが残存しやすい。また、導体パターンの形成に用いるインク（産業用）は、プリンターに適用されるもの（民生用）で用いるインクに比べて、組成に制限が多く、乾燥性や再溶解性等の特性が十分ではなく、金属粒子等の固形分が乾燥、あるいは凝集して液滴吐出ヘッドの吐出部の目詰まりを起こしやすく、液滴の飛行曲がりを頻発する。このように、液滴の吐出性が不安定であると、インクを用いて微細な導体パターンを形成することが困難な問題があった。

【0005】

また、セラミックス成形体は、一般に、親液性（液体に対する親和性）が低いため、インクジェット法で、従来の導体パターン形成用インクをセラミックス成形体上に付与した場合、導体パターン形成用インクの液滴を、セラミックス成形体上に目的とする位置に安定的に保持させるのが困難であった。また、インクジェット法で、従来の導体パターン形成用インクをセラミックス成形体上に付与した場合、形成される導線パターンの基板（セラミックス基板）に対する密着性が低くなるという問題がある。このように、従来の導体パターン形成用インクを用いた場合、形成される導体パターンの信頼性を十分に優れたものとするのが困難であった。

【0006】

【特許文献1】特開2007-84387号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、信頼性の高い導体パターンを形成することができる導体パターン形成用インクを提供すること、信頼性の高い導体パターンを提供すること、信頼性の高い導体パターンの形成方法を提供すること、および、前記導体パターンを備え、信頼性の高い配線基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の導体パターン形成用インクは、液滴吐出装置の吐出部から吐出されることにより、セラミックス粒子とバインダーとしてのポリビニルブチラールとを含む材料で構成されたセラミックス成形体へ付与され、導体パターンを形成するための導体パターン形成用インクであって、

水系分散媒と、水系分散媒に分散した金属粒子と、表面張力調整剤としての下記式（I）で表される化合物と、ポリグリセリンとを含み、

前記吐出部の吐出面には、撥水膜が設けられており、

10

20

30

40

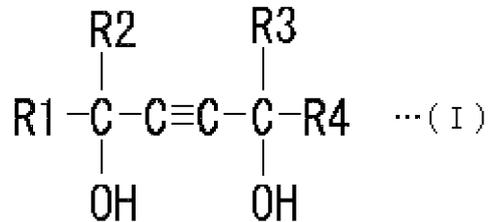
50

前記撥水膜は、フルオロアルキル化合物を含むものであり、

導体パターン形成用インクの 25 での前記吐出面に対する接触角は、50 ~ 90 ° であり、

導体パターン形成用インクの液滴の 25 での前記セラミックス成形体に対する接触角は、45 ~ 85 ° であることを特徴とする。

【化 1】



10

(ただし、R1、R2、R3、R4 は、水素、または、アルキル基である。)

これにより、信頼性の高い導体パターンを形成することができる導体パターン形成用インクを提供することができる。

【0009】

本発明の導体パターン形成用インクでは、導体パターン形成用インクは、10 p l の液滴を前記セラミックス成形体に付与した際の前記セラミックス成形体上の液滴径が、25 ~ 45 μ m であることが好ましい。

20

これにより、液滴間での着弾径の大きさをより均一にすることができるとともに、微細かつ信頼性の高い導体パターンをより確実に形成することができる。

【0011】

本発明の導体パターン形成用インクでは、前記表面張力調整剤の H L B 値は、2 ~ 16 であることが好ましい。

これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体に対する導体パターン形成用インクの接触角を所定の範囲により容易に調整することができる。

本発明の導体パターン形成用インクでは、前記表面張力調整剤として、H L B 値が異なる 2 種以上の成分を含んでおり、

2 種以上の前記成分のうち、最も H L B 値が高い成分の H L B 値と、最も H L B 値が低い成分の H L B 値との差が、4 ~ 12 であることが好ましい。

30

これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体に対する導体パターン形成用インクの接触角を所定の範囲により容易に調整することができる。また、導体パターン形成用インク中における金属粒子の分散安定性が向上し、導体パターン形成用インクの保存安定性、信頼性が特に優れたものとなる。

【0012】

本発明の導体パターン形成用インクでは、前記表面張力調整剤の含有量は、0 . 0 0 1 ~ 1 w t % であることが好ましい。

これにより、より少ない添加量で、セラミックス成形体に対する導体パターン形成用インクの接触角を所定の範囲により容易に調整できるとともに、吐出した液滴内に混入した気泡をより容易に除去することができる。

40

【0014】

本発明の導体パターン形成用インクでは、導体パターン形成用インクの粘度は、1 ~ 2 0 m P a · s であることが好ましい。

これにより、導体パターン形成用インクの液滴の吐出安定性を優れたものとしつつ、セラミックス成形体上へ付与されたインクが濡れ広がって、インクの着弾径が大きくなることを防止することができ、信頼性の特に高い導体パターンを形成することができる。

【0015】

本発明の導体パターン形成用インクでは、前記セラミックス成形体は、導体パターン形成用インクの液滴が付与される際に 40 ~ 80 に加熱されるものであることが好ましい

50

。これにより、セラミックス成形体上へ付与されたインクが濡れ広がって、インクの着弾径が大きくなることを防止することができ、微細かつ信頼性の特に高い導体パターンを形成することができる。

【0016】

本発明の導体パターンの形成方法は、液滴吐出装置の吐出部から吐出されることにより、水系分散媒と水系分散媒に分散した金属粒子と表面張力調整剤としての下記式(I)で表される化合物とポリグリセリンとを含む導体パターン形成用インクを、セラミックス粒子とバインダーとしてのポリビニルブチラールとを含む材料で構成されたセラミックス成形体上に付与し、セラミックス成形体上にパターンを形成するインク付与工程と、

前記パターンから水系分散媒を除去する乾燥工程と、

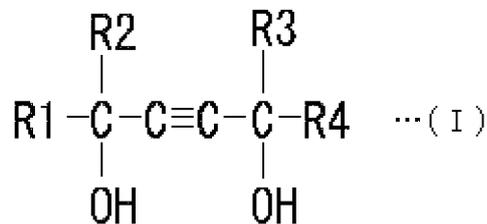
前記パターンを焼結し、導体パターンを形成する焼結工程とを有し、

前記吐出部の吐出面には、撥水膜が設けられており、

前記撥水膜は、フルオロアルキル化合物を含むものであり、

前記導体パターン形成用インクは、前記導体パターン形成用インクの25°での前記吐出面に対する接触角は、50°~90°であり、前記導体パターン形成用インクの液滴の25°での前記セラミックス成形体に対する接触角は、45°~85°であることを特徴とする。

【化2】



(ただし、R1、R2、R3、R4は、水素、または、アルキル基である。)

これにより、信頼性の高い導体パターンの形成方法を提供することができる。

【0017】

本発明の導体パターンは、セラミックス粒子とバインダーとしてのポリビニルブチラールとを含む材料で構成されたセラミックス成形体上に、液滴吐出装置の吐出部から吐出されることにより、導体パターン形成用インクが付与されて形成される導体パターンであって、

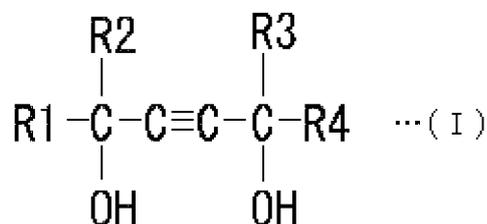
前記導体パターン形成用インクは、水系分散媒と、水系分散媒に分散した金属粒子と、表面張力調整剤としての下記式(I)で表される化合物と、ポリグリセリンとを含み、

前記吐出部の吐出面には、撥水膜が設けられており、

前記撥水膜は、フルオロアルキル化合物を含むものであり、

前記導体パターン形成用インクは、前記導体パターン形成用インクの25°での前記吐出面に対する接触角は50°~90°であり、前記導体パターン形成用インクの液滴の25°での前記セラミックス成形体に対する接触角は、45°~85°であることを特徴とする

【化3】



(ただし、R1、R2、R3、R4は、水素、または、アルキル基である。)

これにより、信頼性の高い導体パターンを提供することができる。

【0018】

本発明の導体パターンは、本発明の導体パターンの形成方法によって形成されたことを特徴とする。

これにより、信頼性の高い導体パターンを提供することができる。

本発明の配線基板は、本発明の導体パターンが備えられてなることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い配線基板を提供することにある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

《導体パターン形成用インク》

本発明の導体パターン形成用インクは、セラミックス粒子とバインダーとを含む材料で構成されたセラミックス成形体上に付与され、導体パターンの形成に用いられるインクであり、特に、液滴吐出法によって導体パターンを形成するのに用いるインクである。

【0020】

以下、導体パターン形成用インクの好適な実施形態について説明する。なお、本実施形態では、金属粒子を水系分散媒に分散してなる分散液として、銀コロイド粒子が分散したコロイド液を用いた場合について代表的に説明する。

本実施形態の導体パターン形成用インク（以下、単にインクともいう）は、水系分散媒と、水系分散媒に分散した銀コロイド粒子と、表面張力調整剤とを含むコロイド液である。

【0021】

ところで、導体パターンの形成に用いる液滴吐出装置（産業用）は、プリンターに適用されるもの（民生用）とは全く異なるものであり、例えば、大量生産を行うため、大量の液滴を長時間にわたって連続で吐出することが求められる。また、導体パターンの形成に用いるインク（産業用）では、プリンターに適用されるもの（民生用）で用いるインクに比べて、一般に、吐出時の液切れも悪く、インクジェットヘッドの吐出部（ノズル）や吐出面にインクが残存しやすい。このような吐出部（ノズル）や吐出面に残存したインクは液滴の飛行曲がりを誘発する。また、導体パターンの形成に用いるインク（産業用）は、プリンターに適用されるもの（民生用）で用いるインクに比べて、組成に制限が多く、乾燥性や再溶解性等の特性が十分ではなく、金属粒子等の固形分が乾燥、あるいは凝集して液滴吐出ヘッドの吐出部の目詰まりを起こしやすく、液滴の飛行曲がりを頻発する。このように、液滴の吐出性が不安定であると、インクを用いて微細な導体パターンを形成することが困難な問題があった。

【0022】

また、セラミックス成形体は、一般に、親液性（液体に対する親和性）が低いため、インクジェット法で、従来の導体パターン形成用インクをセラミックス成形体上に付与した場合、導体パターン形成用インクの液滴を、セラミックス成形体上に目的とする位置に安定的に保持させるのが困難であった。このため、従来の導体パターン形成用インクを用いて液滴をセラミックス成形体上に付与した場合、インクの液滴同士が引きつけ合う。これにより、形成される導体パターン内で局所的にインクが集中したインク溜まり（バルジ）が形成され、パターン幅が拡張してしまうことで、ショートが発生しやすくなる問題があった。また、インクによって形成されたパターン（前駆体）の一部にインクが極端に少なくなると、最終的に形成される導体パターンの一部に断線が生じる問題があった。また、インクジェット法で、従来の導体パターン形成用インクをセラミックス成形体上に付与した場合、形成される導線パターンの基板（セラミックス基板）に対する密着性が低くなるという問題がある。このように、従来の導体パターン形成用インクを用いた場合、形成される導体パターンの信頼性を十分に優れたものとするのが困難であった。

そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明の導体パターン形成用インクは、導体パターン形成用インクの25度の吐出面に対する接触角

10

20

30

40

50

は、 $50 \sim 90^\circ$ であり、導体パターン形成用インクの液滴の 25° でのセラミックス成形体に対する接触角は、 $45 \sim 85^\circ$ であることに特徴を有する。

【0023】

これにより、導体パターン形成用インクは、液滴吐出装置の吐出面で液切れしやすいものとなり、吐出部（ノズル）や吐出面にインクが残存しにくくなる。このため、吐出部の目詰まりが起りにくく、飛行曲り等が起りにくいものとなる。また、吐出面のインクの拭き取り（ワイピング）性が向上し、吐出面に残存したインクも容易に除去することが可能となる。この結果、導体パターン形成用インクは、所望の大きさの液滴を安定して吐出することができ、微細な導体パターンを好適に形成することができる。また、長時間連続してインクを吐出した場合であっても、安定して吐出することができ、微細な導体パターンを形成することができる。

10

【0024】

また、導体パターン形成用インクは、セラミックス成形体に対する密着性を適度なものとなる。これにより、導体パターン形成用インクとセラミックス成形体との密着性は適度なものとなり、インクによって形成されたパターン中で、インクが引きつけ合っただけでバルジを形成したり、インクが極端に少ない部位が発生したりすることを防止することができる。この結果、セラミックス成形体上へ、微細なパターン（例えば、線幅： $60 \mu\text{m}$ 以下のパターン）を容易に形成することができる。

以上より、本発明の導体パターン形成用インクによって形成される導体パターンは、基板との密着性に優れ、バルジ、断線等の発生が防止されたものとなり、微細かつ信頼性が高いものとなる。

20

【0025】

これに対し、吐出部を形成する部材に対する導体パターン形成用インクの 25° での接触角が前記下限値未満だと、導体パターン形成用インクが吐出部から液切れしにくくなり、吐出部の目詰まりや液滴の飛行曲りが起りやすいものになってしまう。一方、吐出部を形成する部材に対する導体パターン形成用インクの 25° での接触角が前記上限値を超えると、インクの吐出部への親和性が低くなりすぎ、インクの液切れが過度に起りやすくなる。このため、インクの液滴は、外部の雰囲気の影響を受けやすいものとなる。例えば、インクの液滴が吐出部付近で乾燥しやすいものとなる。この結果、インクの液滴量が各液滴間でばらつきやすいものとなり、信頼性の高い微細な導体パターンを形成することができない。

30

【0026】

また、導体パターン形成用インクの液滴の 25° でのセラミックス成形体に対する接触角が前記下限値未満だと、セラミックス成形体とインクとの親和性が高くなりすぎ、セラミックス成形体へ付与されたインクが過度に濡れ広がる結果、インクの液滴の着弾径が大きくなってしまふ。その結果、微細な配線の形成は困難となる。一方、導体パターン形成用インクの液滴の 25° でのセラミックス成形体に対する接触角が前記上限値を超えると、導体パターン形成用インクとセラミックス成形体との親和性が低くなりすぎてしまふ。このため、着弾した液滴とセラミックス成形体との接触面積が小さくなりすぎてしまふ、着弾した液滴が目的とする位置からずれてしまふ。この結果、形成される導体パターンは、バルジや断線等が発生しやすいものとなる。また、形成される導体パターンと基板との密着性が劣るものとなる。以上より、形成される導体パターンは、信頼性が劣るものになってしまう。

40

【0027】

また、吐出面に対する導体パターン形成用インクの 25° での接触角は、上述した範囲内であればよいが、 $50 \sim 90^\circ$ であることが好ましく、 $60 \sim 80^\circ$ であることがより好ましく、上述したような効果をより顕著に得ることができる。

また、導体パターン形成用インクの液滴の 25° でのセラミックス成形体に対する接触角は、上述した範囲内であればよいが、 $45 \sim 85^\circ$ であることが好ましく、 $50 \sim 70^\circ$ であることがより好ましく、上述したような効果をより顕著に得ることができる。

50

【0028】

なお、本明細書において、吐出面とは、吐出部を形成する部材（ノズルプレート）の外表面とすることができる。

なお、本明細書において、接触角は、JIS K 3257に準拠して求めることができる。また、導体パターン形成用インクのセラミックス成形体に対する接触角は、導体パターン形成用インクと、セラミックス成形体と同じ材料で構成された平滑な板とを用いて求めることができる。また、導体パターン形成用インクの吐出部を形成する部材に対する接触角は、導体パターン形成用インクと、吐出部を形成する部材と同じ材料で構成された平滑な板とを用いて求めることができる。

【0029】

また、上述したような導体パターン形成用インクの各接触角は、例えば、後述するような表面張力調整剤を添加することにより、調整することができる。

また、導体パターン形成用インクの粘度は、 $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $3 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。これにより、インクジェット装置によってインクの液滴を安定的に吐出できるとともに、セラミックス成形体へ付与されたインクが過度にセラミックス成形体上に濡れ広がることを確実に防止することができる。

【0030】

また、導体パターン形成用インクは、 10 p l の液滴を前記セラミックス成形体に付与した際の前記セラミックス成形体上の液滴径が、 $25 \sim 45 \text{ } \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30 \sim 40 \text{ } \mu\text{m}$ であることがより好ましい。これにより、液滴間での着弾径の大きさをより均一にすることができるとともに、微細かつ信頼性の高い導体パターンをより確実に形成することができる。

【0031】

以下、導体パターン形成用インクを構成する各成分について詳細に説明する。

〔水系分散媒〕

まず、水系分散媒について説明する。

本発明において、「水系分散媒」とは、水および/または水との相溶性に優れる液体（例えば、25における水100gに対する溶解度が30g以上の液体）で構成されたものを指す。このように、水系分散媒は、水および/または水との相溶性に優れる液体で構成されたものであるが、主として水で構成されたものであるのが好ましく、特に、水の含有率が70wt%以上のものであるのが好ましく、90wt%以上のものであるのがより好ましい。

【0032】

水系分散媒の具体例としては、例えば、水、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒、ピリジン、ピラジン、ピロール等の芳香族複素環化合物系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMA）等のアミド系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、アセトアルデヒド等のアルデヒド系溶媒等が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を組み合わせ

【0033】

〔銀コロイド粒子〕

次に、銀コロイド粒子について説明する。

銀コロイド粒子（金属コロイド粒子）とは、分散剤が表面に吸着した銀粒子（金属粒子）のことを言う。

分散剤は、COOH基とOH基とを合わせて3個以上有し、かつ、COOH基の数がOH基と同じか、それよりも多いヒドロキシ酸またはその塩を含むものであることが好ましい。このような分散剤は、銀粒子の表面に吸着してコロイド粒子を形成し、分散剤中に存在するCOOH基の電気的反発力によってコロイド粒子を水溶液中に均一に分散させてコ

10

20

30

40

50

ロイド液を安定化する働きを有する。これに対して、分散剤中のCOOH基とOH基の数が3個未満であったり、COOH基の数がOH基の数よりも少ないと、銀コロイド粒子の分散性が十分に得られない場合がある。

【0034】

このような分散剤としては、例えば、クエン酸、りんご酸、クエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三リチウム、クエン酸三アンモニウム、りんご酸二ナトリウム、タンニン酸、ガロタンニン酸、五倍子タンニン等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

または、分散剤は、COOH基とSH基を合わせて2個以上有するメルカプト酸またその塩を含むものであることが好ましい。このような分散剤は、メルカプト基が銀微粒子の表面に吸着してコロイド粒子を形成し、分散剤中に存在するCOOH基の電気的反発力によってコロイド粒子を水溶液中に均一に分散させてコロイド液を安定化する働きを有する。これに対して、分散剤中のCOOH基とSH基の数が2個未満すなわち片方のみであると、銀コロイド粒子の分散性が十分に得られない場合がある。

【0035】

このような分散剤として、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、チオジプロピオン酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、メルカプト酢酸ナトリウム、メルカプトプロピオン酸ナトリウム、チオジプロピオン酸ナトリウム、メルカプトコハク酸二ナトリウム、メルカプト酢酸カリウム、メルカプトプロピオン酸カリウム、チオジプロピオン酸カリウム、メルカプトコハク酸二カリウム等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

インク中における銀コロイド粒子の含有量は、1～60wt%程度であるのが好ましく、10～45wt%程度であるのがより好ましい。銀コロイド粒子の含有量が前記下限値未満であると、銀の含有量が少なく、導体パターンを形成した際、比較的厚い膜を形成する場合に、複数回重ね塗りする必要が生じる。一方、銀コロイド粒子の含有量が前記上限値を超えると、銀の含有量が多くなり、分散性が低下し、これを防ぐためには攪拌の頻度が高くなる。

【0037】

また、銀コロイド粒子の平均粒径は、1～100nmであるのが好ましく、10～30nmであるのがより好ましい。これにより、インクの吐出性をより高いものとすることができるとともに、微細な導体パターンを容易に形成することができる。

また、銀コロイド粒子の熱重量分析における500 までの加熱減量は、1～25wt%程度が好ましい。コロイド粒子(固形分)を500 まで加熱すると、表面に付着した分散剤、後述する還元剤(残留還元剤)等が酸化分解され、大部分のものはガス化されて消失する。残留還元剤の量は、僅かであると考えられるので、500 までの加熱による減量は、銀コロイド粒子中の分散剤の量にほぼ相当すると考えてよい。

【0038】

加熱減量が1wt%未満であると、銀粒子に対する分散剤の量が少なく、銀粒子の十分な分散性が低下する。一方、25wt%を超えると、銀粒子に対する残留分散剤の量が多くなり、導体パターンの比抵抗が高くなる。比抵抗は、導体パターンの形成後に加熱焼成して有機分を分解消失させることである程度改善することができる。そのため、より高温で焼成されるセラミック基板等に有効である。

【0039】

また、インク中に含まれる銀粒子(分散剤が表面に吸着していない銀粒子)の含有量は、0.5～60wt%であるのが好ましく、10～45wt%であるのがより好ましい。これにより、導体パターンの断線をより効果的に防止することができ、より信頼性の高い導体パターンを提供することができる。

なお、銀コロイド粒子の形成については、後に詳述する。

【0040】

10

20

30

40

50

[表面張力調整剤]

本発明の導体パターン形成用インクには、表面張力調整剤が含まれている。

導体パターン形成用インクは、表面張力調整剤を含むことにより、セラミックス成形体、吐出部に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。

このような表面張力調整剤としては、特に限定されないが、上記のような機能を有するものを用いることができる。

【 0 0 4 1 】

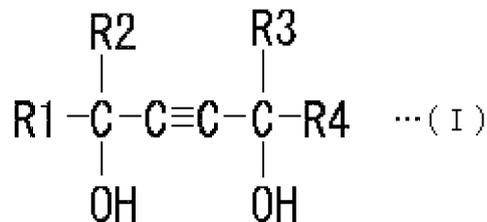
ところで、一般に、従来の表面張力調整剤は、ミセル構造をとりやすい問題があった。このため、従来の表面張力調整剤を添加した際に、銀コロイド粒子や気泡を包み込んでミセル構造（マイクロバブル）を形成し、インクの分散安定性や、吐出安定性を阻害する場
10
合があった。また、ミセル構造が形成されることで、表面張力調整剤が必要な部位に供給されず、多量に表面張力調整剤を必要とする場合があった。また、上述したような吐出面およびセラミックス成形体への接触角を同時に上述したような範囲とすることが難しい場合があった。

【 0 0 4 2 】

そこで、本発明者らは、表面張力調整剤が、下記式（I）で表される化合物を含むことで、容易に上述したような問題を防止しつつ、吐出部を形成する部材およびセラミックス成形体への接触角を容易に上述したような範囲とすることができることを見出した。下記式（I）で表わされる化合物は、左右の末端の置換基の部分的な極性が比較的近いものとなりやすい。このため、ミセル構造をとりづらく、効率よくインクの表面張力を調整する
20
ことができる。すなわち、比較的少ない添加量で、吐出面、セラミックス成形体に対する導体パターン形成用インクの接触角を所定の範囲に容易に調整することができる。また、形成される導線パターンの基板（セラミックス基板）に対する密着性をより高いものとする
ことができる。また、このような表面張力調整剤は、ミセル構造をとりにくいので、吐出した液滴内に気泡が混入した場合であっても、速やかに気泡を除去することができる。また、このような表面張力調整剤を含むことにより、インクジェットヘッド内部（例えば、吐出部）との親和性も適度なものとなる。これにより、所望の大きさの液滴を容易に形成
することができるとともに、長時間連続して吐出した場合であっても、安定して吐出
することができる。また、下記式（I）の表面張力調整剤は、その化学構造から、銀コロイド粒子を凝集等を起こしにくい化合物である。これにより、表面張力調整剤が比較的
30
多量添加された場合であっても、銀コロイド粒子の分散安定性を阻害することが確実に防止される。

【 0 0 4 3 】

【 化 2 】



（ただし、R 1、R 2、R 3、R 4 は、水素、または、アルキル基である。）

【 0 0 4 4 】

上記式（I）で表される化合物の重量平均分子量は、150～900であるのが好ましく、150～500であるのがより好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。また、導体パターン形成用インク中における銀コロイド粒子（金属コロイド粒子）の分散安定性が向上し、導体パターン形成用インクの保存安定性、信頼性が特に優れたものとなる。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

また、上記式 (I) で表される化合物の分子内に含まれる炭素原子数は、10 ~ 18 であるのが好ましく、12 ~ 16 であるのがより好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。また、導体パターン形成用インク中における銀コロイド粒子 (金属コロイド粒子) の分散安定性が向上し、導体パターン形成用インクの保存安定性、信頼性が特に優れたものとなる。

【 0046 】

また、上記式 (I) において、R1 と R4 とが同一の化学構造を有するものであり、R2 と R3 とが同一の化学構造を有するものであるのが好ましい。これにより、上記式 (I) で表わされる化合物は、特にミセル構造をとりにくいものとなる。このため、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出面に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。また、上記式 (I) で表わされる化合物は、不本意に、水系分散媒中に分散、溶解している銀コロイド粒子や気体等を包み込んだミセルを形成することがより確実に防止される。このため、インク中での気泡の発生を好適に防止できるとともに、吐出した液滴内に混入した気泡をより容易に除去することができる。

10

【 0047 】

また、上記式 (I) において、R1 および R4 は、炭素数が 3 ~ 6 で、かつ、分岐鎖を有するアルキル基であるのが好ましく、R1 および R4 はともに、炭素数が 3 ~ 6 で、かつ、分岐鎖を有するアルキル基であるのがより好ましく、R1 および R4 は、イソプロピル基であるのがさらに好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とできるとともに、吐出した液滴内に混入した気泡をより容易に除去することができる。

20

【 0048 】

また、上記式 (I) において、R2 および R3 は、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基であるのが好ましく、R2 および R3 はともに、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基であるのがより好ましく、R2 および R3 は、メチル基であるのがさらに好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とできるとともに、吐出した液滴内に混入した気泡をより容易に除去することができる。

【 0049 】

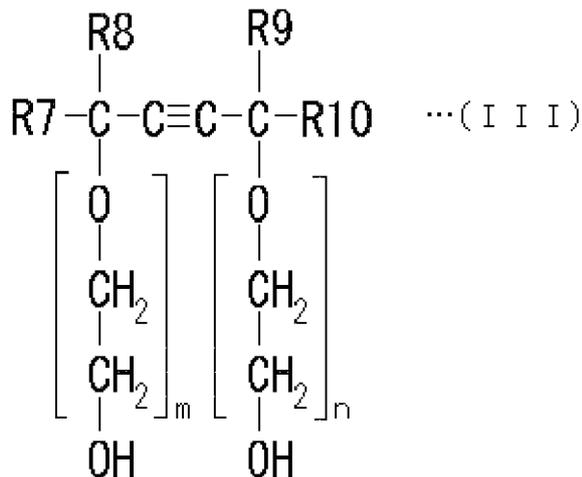
また、表面張力調整剤には、上述した化合物に限定されず、例えば、下記式 (I I I) で表される化合物が含まれるものを用いてもよい。下記式 (I I I) で表される化合物は、水系分散媒への溶解性が高く、表面張力調整剤として好適に用いることができる。また、下記式 (I I I) で表される化合物は、その化学構造の類似性から、後述するようなポリエーテル化合物との親和性が高いものである。このため、ポリエーテル化合物は、好適に水系分散媒中に安定して溶解、分散することができる。この結果、ポリエーテル化合物を比較的少量に加えた場合であっても、導体パターン形成用インクは、容易に粘度が上述したような範囲となる。また、前記式 (I) で表わされる化合物と同様に、下記式 (I I I) で表わされる化合物は、ミセル構造を形成しづらい。

30

【 0050 】

40

【化3】



10

(ただし、R7、R8、R9、R10は、水素、または、アルキル基である。また、m+nは、エチレンオキシドの付加モル数で、1 ≤ m+n ≤ 30である。)

【0051】

上記式(I I I)において、R7とR10とが同一の化学構造を有するものであり、R8とR9とが同一の化学構造を有するものが好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。

20

また、上記式(I I I)において、R7およびR10は、炭素数が3~6で、かつ、分岐鎖を有するアルキル基であるのが好ましく、R7およびR10はともに、炭素数が3~6で、かつ、分岐鎖を有するアルキル基であるのがより好ましく、R7およびR10は、イソプロピル基であるのがさらに好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。

【0052】

また、上記式(I I I)において、R8およびR9は、炭素数が1~4のアルキル基であるのが好ましく、R8およびR9はともに、炭素数が1~4のアルキル基であるのがより好ましく、R8およびR9は、メチル基であるのがさらに好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。

30

【0053】

以上説明したような表面張力調整剤は、そのHLB値が、2~16であるのが好ましく、3~14であるのがより好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。また、導体パターン形成用インク中における金属粒子の分散安定性が向上し、導体パターン形成用インクの保存安定性、信頼性が特に優れたものとなる。

【0054】

また、表面張力調整剤としては、HLB値が異なる2種以上の成分を含んでいるのが好ましい。これにより、固液界面における表面張力(親水親油バランス)と銀コロイド粒子の分散性とのバランスを容易に調整することができる。また、このようにHLB値が異なる複数種の表面張力調整剤を用いることにより、セラミックス成形体と親和性の高い表面張力調整剤と、吐出部を形成する部材に対して親和性の高い表面張力調整剤とを使い分けることができる。これにより、より確実に、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。

40

【0055】

特に、表面張力調整剤に含まれる2種以上の化合物のうち、最もHLB値が高い化合物のHLB値と、最もHLB値が低い化合物のHLB値との差が、4~12であるのが好ま

50

しく、5～10であるのがより好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。また、導体パターン形成用インク中における金属粒子の分散安定性を効果的に向上させることができ、導体パターン形成用インクの保存安定性、信頼性が特に優れたものとなる。

【0056】

表面張力調整剤として2種以上の化合物を含むものを用いる場合、最もHLB値の高い化合物のHLB値は、8～16であるのが好ましく、9～14であるのがより好ましい。

また、表面張力調整剤として2種以上の化合物を含むものを用いる場合、最もHLB値の低い化合物のHLB値は、2～7であるのが好ましく、3～5であるのがより好ましい

10

【0057】

インク中に含まれる表面張力調整剤の含有量は、0.001～1wt%であるのが好ましく、0.01～0.5wt%であるのがより好ましい。これにより、比較的少ない添加量で、セラミックス成形体、吐出部を形成する部材に対する接触角を上述したような範囲とすることができる。また、形成される導線パターンの基板（セラミックス基板）に対する密着性をより高いものとしてことができ、形成される導体パターンの信頼性を特に優れたものとしてすることができる。

【0058】

[その他の成分]

20

また、導体パターン形成用インクには、上記成分の他、ポリエーテル化合物が含まれていてもよい。このようなポリエーテル化合物を含むことにより、導体パターン形成用インクの粘度を適度なものとすることができる。このため、導体パターン形成用インクの液滴の吐出安定性を優れたものとしつつ、セラミックス成形体上へ付与されたインクが濡れ広がって、インクの着弾径が大きくなることを防止することができる。

【0059】

また、ポリエーテル化合物は、導体パターンを形成する際の脱分散媒時にクラックが発生するのを防止する機能を有する。言い換えると、ポリエーテル化合物は、導体パターン形成用インクによって形成された膜（後に詳述する導体パターンの前駆体）を乾燥（脱分散媒）した際に、膜にクラックが発生するのを防止する機能を有するものである。ポリエーテル化合物を含むことにより、パターン（前駆体）の、セラミックス成形体の温度変化による膨張・収縮や、脱分散媒時の導体パターンの前駆体の収縮等への追従性が良好となり、その結果、クラックの発生を防止することができる。

30

【0060】

ポリエーテル化合物としては、ポリグリセリン、ポリグリセリンエステル等のポリグリセリン骨格を有するポリグリセリン化合物、ポリエチレングリコール等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

このようなポリエーテル化合物を用いることにより、銀コロイド粒子（金属粒子）の間に高分子鎖が存在することとなり、そのため、銀コロイド粒子同士の接近と凝集とを抑制することができる、より高濃度の銀コロイド粒子を安定分散させることができる。

40

【0061】

また、このようなポリエーテル化合物を含むことにより、インクの粘度をより適度なものとすることができ、インクジェットヘッドからの吐出性を効果的に向上させつつ、インクのセラミックス成形体上での着弾径を十分に小さなものとすることができる。また、成膜性も向上させることができる。

さらに、上記のポリエーテル化合物は比較的沸点が高いため、導体パターン形成用インクから導体パターンを形成する過程において、コロイド液の分散媒が蒸発してからこのポリエーテル化合物が蒸発或いは酸化分解する。このため、ポリエーテル化合物がコロイド粒子を包み込んだ状態が長く続き、急激な体積収縮が避けられるとともに銀の粒成長が妨げられる。

50

【 0 0 6 2 】

上述した中でも、特に、ポリグリセリン骨格を有するポリグリセリン化合物を用いるのが好ましく、ポリグリセリンを用いるのがより好ましい。これにより、導体パターン形成用インクの粘度をより適度なものとすることができる。また、クラックの発生をより確実に防止することができるとともに、上述したような効果をより顕著なものとすることができる。さらに、これら化合物は、溶媒（水）への溶解度も高いので、好適に用いることができる。

【 0 0 6 3 】

ポリグリセリンエステルとしては、例えば、ポリグリセリンのモノステアレート、トリステアレート、テトラステアレート、モノオレエート、ペンタオレエート、モノラウレート、モノカプリレート、ポリシノレート、セスキステアレート、デカオレエート、セスキオレエート等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせてもちいることができる。

10

【 0 0 6 4 】

また、ポリグリセリン化合物としては、その重量平均分子量が300～3000であるものを用いるのが好ましく、300～1000であるものを用いるのがより好ましく、400～600であるものを用いるのがさらに好ましい。これにより、導体パターン形成用インクの粘度をより確実に適度なものとすることができる。また、導体パターン形成用インクによって形成された膜を乾燥した際に、クラックの発生をより確実に防止することができる。ポリグリセリン化合物の重量平均分子量が前記下限値未満であると、乾燥の際に分解する傾向があり、クラックの発生を防止する効果が小さくなる。また、ポリグリセリン化合物の重量平均分子量が前記上限値を超えると、排除体積効果等によりコロイド液中への分散性が低下する。

20

【 0 0 6 5 】

また、ポリエチレングリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール#200（重量平均分子量200）、ポリエチレングリコール#300（重量平均分子量300）、ポリエチレングリコール#400（平均分子量400）、ポリエチレングリコール#600（重量平均分子量600）、ポリエチレングリコール#1000（重量平均分子量1000）、ポリエチレングリコール#1500（重量平均分子量1500）、ポリエチレングリコール#1540（重量平均分子量1540）、ポリエチレングリコール#2000（重量平均分子量2000）等が挙げられる。

30

【 0 0 6 6 】

インク中に含まれるポリエーテル化合物（特に、ポリグリセリン化合物）の含有量は、5～25wt%であるのが好ましく、5～22wt%であるのがより好ましく、7～20wt%であるのがさらに好ましい。これにより、クラックの発生をより効果的に防止することができる。これに対して、ポリエーテル化合物の含有量が前記下限値未満であると、上記分子量が下限値を下回った場合には、導体パターン形成用インクの粘度が低くなりすぎる場合があり、また、クラックの発生を防止する効果が小さくなる。また、ポリエーテル化合物の含有量が前記上限値を超えると、前記分子量が上限値を超えた場合には、コロイド液中への分散性が低下する。

40

【 0 0 6 7 】

また、導体パターン形成用インクには、上記成分の他、インクの乾燥を抑制する乾燥抑制剤が含まれていてもよい。

このようなインクの乾燥を抑制する乾燥抑制剤が含まれている場合、以下のような効果が得られる。

すなわち、吐出待機時や長時間連続して吐出した際に、インクジェットヘッドの液滴の吐出部付近において、分散媒が揮発するのを抑制することができる。これにより、導体パターン形成用インクを液滴吐出ヘッドから安定して吐出することができるとともに、上述したような接触角の関係を所定の範囲に容易に維持することができる。その結果、微細かつ均一な幅のパターンを形成することができる。その結果、信頼性の高い導体パターン

50

を容易に形成することができる。

【0068】

このような乾燥抑制剤としては、例えば、同一分子内に水酸基を2個以上有する多価アルコールを用いることができる。多価アルコールを用いることにより、多価アルコールと水系分散媒との間の相互作用（例えば、水素結合やファンデルワールス結合等）により、水系分散媒の揮発（乾燥）を効果的に抑制することができ、インクジェットヘッドの吐出部付近における分散媒の揮発をより効果的に抑制することができる。また、セラミック成形体に対する導体パターン形成用インク（液滴）の接触角を所定の範囲により容易に維持することができる。また、多価アルコールは、導体パターンを形成する際には導体パターン内から容易に除去（分解除去）することができる。また、多価アルコールを用いることにより、インクの粘度を適度なものとすることができ、成膜性を向上させることができる。

10

【0069】

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコールや、糖のアルデヒド基およびケトン基を還元して得られる糖アルコール等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

上述した中でも、多価アルコールとして糖アルコールを含むものを用いた場合、インクジェットヘッドの吐出部付近における水系分散媒の揮発をさらに効果的に抑制することができるとともに、焼結して導体パターンを形成する際には導体パターン内からより容易に除去（分解除去）することができる。また、導体パターン形成用インクによって形成された膜（後に詳述する導体パターンの前駆体）を乾燥（脱分散媒）する際に、水系分散媒が揮発とともに、糖アルコールが析出する。これにより、導体パターンの前駆体の粘度が上昇するため、前駆体を構成するインクの不本意な部位への流れ出しがより確実に防止される。その結果、形成される導体パターンをより高い精度で所望の形状とすることができる。

20

【0070】

また、多価アルコールとしては、少なくとも2種以上の糖アルコールを含むのが好ましい。これにより、インクジェットヘッドの吐出部付近における水系分散媒の揮発をより確実に抑制することができる。

30

糖アルコールとしては、例えば、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、スレイトール、グリトール、タリトール、ガラクトール、アリトール、アルトリトール、ドルシトール、イディトール、グリセリン（グリセロール）、イノシトール、マルチトール、イソマルチトール、ラクチトール、ツラニトール等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、グリセリン、キシリトール、ソルビトール、エリスリトール、マルチトール、マンニトール、ガラクトール、イノシトール、ラクチトールなる群から選択される少なくとも1種の糖アルコールを含むのが好ましく、2種以上の糖アルコールを含むのがより好ましい。これにより、糖アルコールを含むことによる上述したような効果をより顕著なものとするすることができる。

40

【0071】

乾燥抑制剤中に糖アルコールを含む場合、その含有量は、15wt%以上であるのが好ましく、30wt%以上であるのがより好ましく、40~70wt%であるのがさらに好ましい。これにより、インクジェットヘッドの吐出部付近における水系分散媒の揮発をより確実に抑制することができる。

また、多価アルコールとして、1,3-プロパンジオールを含むのが好ましい。これにより、インクジェットヘッドの吐出部付近における水系分散媒の揮発をより効果的に抑制することができるとともに、インクの粘度をより適度なものとすることができ、吐出安定性がさらに向上する。

50

乾燥抑制剤中に1,3-プロパンジオールを含む場合、その含有量は、10～60wt%であるのが好ましく、30～50wt%であるのがより好ましい。これにより、インクの吐出安定性をより効果的に向上させることができる。

【0072】

また、インク中に含まれる乾燥抑制剤の含有量は、5～20wt%であるのが好ましく、8～15wt%であるのがより好ましい。これにより、インクジェットヘッドの吐出部付近における水系分散媒の揮発をより効果的に抑制することができるとともに、形成される導体パターンをより高い精度で所望の形状とすることができる。また、吐出部を形成する部材、セラミックス成形体に対する導体パターン形成用インク（液滴）の接触角を所定の範囲により容易に維持することができる。また、インク中に含まれる乾燥抑制剤の含有量が前記下限値未満であると、乾燥抑制剤を構成する材料によっては、十分な乾燥抑制効果が得られない場合がある。一方、乾燥抑制剤の含有量が前記上限値を超えると、銀粒子に対する乾燥抑制剤の量が多なりすぎ、焼結時に残存しやすくなる。その結果として、導体パターンの比抵抗が高くなる。比抵抗は、焼結時間や焼結環境の制御によりある程度改善することができる。

【0073】

また、導体パターン形成用インクは、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子を含んでもよい。ポリビニルアルコールとしてはポリビニルアルコールとしては、例えば、ポリビニルアルコール#200（重量平均分子量：200）、ポリビニルアルコール#300（重量平均分子量：300）、ポリビニルアルコール#400（平均分子量：400）、ポリビニルアルコール#600（重量平均分子量：600）、ポリビニルアルコール#1000（重量平均分子量：1000）、ポリビニルアルコール#1500（重量平均分子量：1500）、ポリビニルアルコール#1540（重量平均分子量：1540）、ポリビニルアルコール#2000（重量平均分子量：2000）等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0074】

なお、導体パターン形成用インクの構成成分は、上記成分に限定されず、上記以外の成分を含んでもよい。

また、上記説明では、銀コロイド粒子が分散したものとして説明したが、銀以外のものであってもよい。コロイド粒子に含まれる金属としては、例えば、銀、銅、パラジウム、白金、金、または、これらの合金等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。金属粒子が合金である場合、前記金属が主とするもので、多の金属を含む合金であってもよい。また、上記金属同士が任意の割合で混ざった合金であってもよい。また、混合粒子（例えば、銀粒子と銅粒子とパラジウム粒子とが任意の比率で存在するもの）が液中に分散したのものであってもよい。これら金属は、抵抗率が小さく、かつ、加熱処理によって酸化されない安定なものであるから、これらの金属を用いることにより、低抵抗で安定な導体パターンを形成することが可能になる。

【0075】

《導体パターン形成用インクの製造方法》

次に、上述したような導体パターン形成用インクの製造方法について説明する。

本実施形態のインクを製造する際には、まず、上記分散剤と、還元剤とを溶解した水溶液を調製する。

分散剤の配合量としては、出発物質である硝酸銀のような銀塩中の銀と分散剤とのモル比が1：1～1：100程度となるように配合することが好ましい。銀塩に対する分散剤のモル比が大きくなると、銀粒子の粒径が小さくなって導体パターン形成後の粒子同士の接触点が増えるため、体積抵抗値の低い被膜を得ることができる。

【0076】

還元剤は、出発物質である硝酸銀（ $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ ）のような銀塩中の Ag^+ イオンを還元して銀粒子を生成するという働きを有する。

還元剤としては、特に限定されず、例えば、ヒドラジン、ジメチルアミノエタノール、

10

20

30

40

50

メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン系；水酸化ホウ素ナトリウム、水素ガス、ヨウ化水素等の水素化合物系；一酸化炭素、亜硫酸、次亜リン酸等の酸化物系、Fe(II)化合物、Sn(II)化合物等の低原子価金属塩系、D-グルコースのような糖類、ホルムアルデヒド等の有機化合物系、あるいは上記の分散剤として挙げたヒドロキシ酸であるクエン酸、りんご酸やヒドロキシ酸塩であるクエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三リチウム、クエン酸三アンモニウム、りんご酸二ナトリウムやタンニン酸等が挙げられる。中でも、タンニン酸や、ヒドロキシ酸は還元剤として機能すると同時に分散剤としての効果を発揮するため好適に用いることができる。また、金属表面で安定した結合を形成する分散剤として上記に挙げたメルカプト酸であるメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、チオジプロピオン酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸やメルカプト酸塩であるメルカプト酢酸ナトリウム、メルカプトプロピオン酸ナトリウム、チオジプロピオン酸ナトリウム、メルカプトコハク酸ナトリウム、メルカプト酢酸カリウム、メルカプトプロピオン酸カリウム、チオジプロピオン酸カリウム、メルカプトコハク酸カリウム等を好適に用いることができる。これらの分散剤や還元剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。これらの化合物を使用する際には、光や熱を加えて還元反応を促進させてもよい。

10

【0077】

また、還元剤の配合量としては、上記出発物質である銀塩を完全に還元できる量が必要であるが、過剰な還元剤は不純物として銀コロイド水溶液中に残存してしまい、成膜後の導電性を悪化させる等の原因となるため、必要最小限の量が好ましい。具体的な配合量として、上記銀塩と還元剤とのモル比が1：1～1：3程度である。

20

本実施形態において、分散剤と還元剤とを溶解して水溶液を調製した後、この水溶液のpHを6～10に調整することが好ましい。

【0078】

これは、以下のような理由による。例えば、分散剤であるクエン酸三ナトリウムと還元剤である硫酸第一鉄とを混合した場合、全体の濃度にもよるがpHは大体4～5程度と、上記したpH6を下回る。このとき存在する水素イオンは、下記反応式(1)で表される反応の平衡を右辺に移動させ、COOHの量が多くなる。したがって、その後、銀塩溶液を滴下して得られる銀粒子表面の電気的反発力が減少し、銀粒子(銀コロイド粒子)の分散性が低下してしまう。

30



【0079】

そこで、分散剤と還元剤とを溶解して水溶液を調製した後、この水溶液にアルカリ性の化合物を添加し、水素イオン濃度を低下させる。

添加するアルカリ性の化合物としては、特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水等を用いることができる。これらの中では、少量で容易にpHを調整できる水酸化ナトリウムが好ましい。

なお、アルカリ性の化合物の添加量が多すぎて、pHが10を超えると、鉄イオンのような残存している還元剤のイオンの水酸化物の沈殿が起こりやすくなる。

【0080】

40

次に、本実施形態のインクの製造工程では、調製した分散剤と還元剤とが溶解した水溶液に銀塩を含む水溶液を滴下する。

銀塩としては、特に限定されず、例えば、酢酸銀、炭酸銀、酸化銀、硫酸銀、亜硝酸銀、塩素酸銀、硫化銀、クロム酸銀、硝酸銀、二クロム酸銀等を用いることができる。これらの中では、水への溶解度が大きい硝酸銀が好ましい。

【0081】

また、銀塩の量は、目的とするコロイド粒子の含有量、および、還元剤により還元される割合を考慮して定められるが、例えば、硝酸銀の場合、水溶液100重量部に対して15～70重量部程度とするのが好ましい。

銀塩水溶液は、上記銀塩を純水に溶かすことにより調製し、調製した銀塩の水溶液を徐

50

々に前述した分散剤と還元剤とが溶解した水溶液中に滴下する。

【0082】

この工程において、銀塩は還元剤により銀粒子に還元され、さらに、該銀粒子の表面に分散剤が吸着して銀コロイド粒子が形成される。これにより、銀コロイド粒子が水溶液中にコロイド状に分散した水溶液が得られる。

得られた溶液中には、コロイド粒子のほかに、還元剤の残留物や分散剤が存在しており、液全体のイオン濃度が高くなっている。このような状態の液は、凝析が起こり、沈殿しやすい。そこで、このような水溶液中の余分なイオン（還元剤の残留物や分散剤）を取り除いてイオン濃度を低下させるために、洗浄を行うことが望ましい。

【0083】

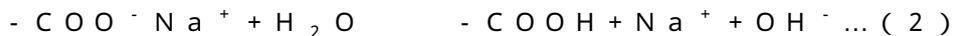
洗浄の方法としては、例えば、得られたコロイド粒子を含む水溶液を一定期間静置し、生じた上澄み液を取り除いた上で、純水を加えて再度攪拌し、さらに一定期間静置して生じた上澄み液を取り除く工程を幾度が繰り返す方法、上記静置の代わりに遠心分離を行う方法、限外濾過等でイオンを取り除く方法を挙げることができる。

または、製造した後に溶液のpHを5以下の酸性の領域に調整し、上記反応式(1)の反応の平衡を右辺に移動させることで銀粒子表面の電気的反発力を減少させ、積極的に銀コロイド粒子（金属コロイド粒子）を凝集させた状態で洗浄を行い、塩類や溶媒を除去することができる。メルカプト酸のような低分子量の硫黄化合物を分散剤として粒子表面に有する金属コロイド粒子であれば金属表面で安定した結合を形成するため、凝集した金属コロイド粒子は、溶液のpHを6以上のアルカリ性の領域に再調整することにより、容易に再分散し、分散安定性に優れた金属コロイド液を得る方法を挙げることができる。

本実施形態のインクの製造過程では、上記工程の後、必要により銀コロイド粒子が分散した水溶液に水酸化アルカリ金属水溶液を添加し、最終的なpHを6～11に調整することが好ましい。

【0084】

これは、還元後に洗浄を行ったため、電解質イオンであるナトリウム濃度が減少している場合があり、このような状態の溶液では、下記反応式(2)で表される反応の平衡が右辺へ移動する。このままでは、銀コロイドの電気的反発力が減少して銀粒子の分散性が低下するため、適当量の水酸化アルカリを添加することにより、反応式(2)の平衡を左辺に移動させ、銀コロイドを安定化させるのである。



【0085】

このときに使用する上記水酸化アルカリ金属としては、例えば、最初にpHを調整する際に用いた化合物と同様の化合物を挙げることができる。

pHが6未満では、反応式(2)の平衡が右辺に移動するため、コロイド粒子が不安定化し、一方、pHが11を超えると、鉄イオンのような残存しているイオンの水酸化塩の沈殿が起こりやすくなるため好ましくない。ただし、予め鉄イオン等を取り除いておけば、pHが11を超えても大きな問題はない。

【0086】

なお、ナトリウムイオン等の陽イオンは水酸化物の形で加えるのが好ましい。これは、水の自己プロトリスを利用できるため最も効果的にナトリウムイオン等の陽イオンを水溶液に加えることができるからである。

以上のようにして得られた銀コロイド粒子が分散した水溶液に、前述したような表面張力調整剤等の他の成分を添加することにより、導体パターン形成用インク（本発明の導体パターン形成用インク）を得る。

【0087】

なお、表面張力調整剤等の他の成分の添加時期は、特に限定されず、銀コロイド粒子の形成後ならいつでもよい。

また、表面張力調整剤の添加は、上述したような表面張力調整剤を構成する成分を、当該成分のインク中への分散性を向上させる成分で分散したものを添加することにより行っ

10

20

30

40

50

てもよい。このような成分としては、例えば、前述したような多価アルコールが挙げられる。

【0088】

導体パターン

本発明の導体パターンは、上述したような導体パターン形成用インクを用いて形成される薄膜状の導体パターンであって、銀粒子が相互に結合されてなり、少なくとも導体パターン表面において前記銀粒子同士が隙間なく結合しており、かつ比抵抗が $20\ \mu\text{cm}$ 未満のものである。

【0089】

特に、当該導体パターンは、本発明の導体パターン形成用インクを液滴吐出法により吐出して形成されるので、セラミックス成形体との密着性が高く、信頼性が高いとともに、より微細な導体パターンとなっている。

導体パターンの比抵抗は、 $20\ \mu\text{cm}$ 未満であることが好ましく、 $15\ \mu\text{cm}$ 以下であることがより好ましい。上記比抵抗が $20\ \mu\text{cm}$ 以上になると、導電性が要求される用途、すなわち回路基板上に形成する電極等に用いることが困難となる。

【0090】

配線基板

次に、本発明の配線基板について説明する。

図1は、本発明の配線基板（セラミックス回路基板）の一例を示す縦断面図である。

図1に示すように、セラミックス回路基板（配線基板）1は、セラミックス基板2が多数（例えば10枚から20枚程度）積層されてなる積層基板3と、この積層基板3の最外層、すなわち一方または両方の側の表面に形成された、微細配線等からなる回路4とを有して形成されたものである。

【0091】

積層基板3は、積層されたセラミックス基板2、2間に、本発明の導体パターン形成用インクにより形成された回路（導体パターン）5を備えている。

また、これら回路5には、これに接続するコンタクト（ビア）6が形成されている。このような構成によって回路5は、上下に配置された回路5、5間が、コンタクト6によって導通したものとなっている。なお、回路4も、回路5と同様に、本発明の導体パターン形成用インクにより形成されたものとなっている。

【0092】

本発明に係る配線基板は、各種の電子機器に用いられる電子部品となるもので、各種配線や電極等からなる回路パターン、積層セラミックスコンデンサ、積層インダクター、LCフィルタ、複合高周波部品等を基板に形成してなるものである。

なお、このような配線基板は、携帯電話やPDA等の移動通話機器の高周波モジュール、インターポザー、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）、加速度センサー、弾性表面波素子、アンテナや櫛歯電極等の異形電極、その他各種計測装置等の電子部品等に適用することができる。

【0093】

また、このような配線基板は、本発明の導体パターン形成用インクを用いて製造されているため、配線基板中の導体パターンは、任意の目的の部位間で確実に導通することができ、導体パターンの信頼性に優れている。また、配線基板に微細な導体パターンが設けられている場合であっても、信頼性に優れたものとなっている。

また、上述したような導体パターンおよび配線基板は、上述したような導体パターン形成用インクを用いて、下記のような方法で製造することができる。

【0094】

《導体パターンの形成方法および配線基板の製造方法》

次に、本発明の導体パターン形成用インクによって形成される導体パターンの形成方法および、導体パターンを有する配線基板（セラミックス回路基板）の製造方法について説明する。

10

20

30

40

50

図2は、図1に示す配線基板（セラミックス回路基板）の製造方法の、概略の工程を示す説明図、図3は、図1の配線基板（セラミックス回路基板）の製造工程説明図、図4は、インクジェット装置（液滴吐出装置）の概略構成を示す斜視図、図5は、インクジェットヘッド（液滴吐出ヘッド）の概略構成を説明するための模式図である。

【0095】

本発明の導体パターン形成方法は、上記インクを液滴吐出法によりセラミックス成形体上に付与してパターン（前駆体）を形成する工程（インク付与工程）と、パターン（前駆体）から水系分散媒を除去する工程（乾燥工程）と、その後、焼結することにより導体パターンを形成する工程（焼結工程）とを有する。

また、本実施形態における配線基板の製造方法は、セラミックス成形体を製造する工程と、上記インクを液滴吐出法によりセラミックス成形体上に付与してパターン（前駆体）を形成する工程（インク付与工程）と、パターン（前駆体）から水系分散媒を除去する工程（乾燥工程）と、パターンが形成されたセラミックス成形体を所定枚数積層する工程と、焼結することにより導体パターンを形成する工程（焼結工程）とを有する。

【0096】

以下、各工程について詳細に説明する。

まず、原料粉体として、平均粒径が1～2 μm程度のアルミナ（ Al_2O_3 ）や酸化チタン（ TiO_2 ）等からなるセラミックス粉末と、平均粒径が1～2 μm程度のホウ珪酸ガラス等からなるガラス粉末とを用意し、これらを適宜な混合比、例えば1：1の重量比で混合する。

【0097】

次に、得られた混合粉末に適宜なバインダー（結合剤）や可塑剤、有機溶剤（分散剤）等を加え、混合・攪拌することにより、スラリーを得る。ここで、バインダーとしては、ポリビニルブチラールが好適に用いられる。ポリビニルブチラールは、本発明の導体パターン形成用インクと適度な親和性を有するため、上述したような接触角の関係をより確実に満足することができる。また、ポリビニルブチラールは、水に不溶であり、かつ、いわゆる油系の有機溶媒に溶解しあるいは膨潤し易いものである。

【0098】

次に、得られたスラリーを、ドクターブレード、リバースコーター等を用いてPETフィルム上にシート状に形成し、製品の製造条件に応じて数 μm～数百 μm厚のシートに成形し、その後、ロールに巻き取る。

続いて、製品の用途に合わせて切断し、さらに所定寸法のシートに裁断する。本実施形態では、例えば1辺の長さを200 mmとする正方形状に裁断する。

【0099】

次に、必要に応じて所定の位置に、 CO_2 レーザー、YAGレーザー、機械式パンチ等によって孔開けを行うことでスルーホールを形成する。そして、このスルーホールに、金属粒子が分散した厚膜導電ペーストを充填することにより、コンタクト6となるべき部位を形成した。さらに、厚膜導電ペーストをスクリーン印刷によって所定の位置に端子部（図示せず）を形成する。このようにしてコンタクト6、端子部までを形成することにより、セラミックグリーンシート（セラミックス成形体）7を得る。なお、厚膜導電ペーストとしては、本発明の導体パターン形成用インクを用いることができる。

【0100】

以上のようにして得られたセラミックグリーンシート7の一方の側の表面に、本発明における導体パターンとなる回路5の前駆体11を、前記コンタクト6に連続した状態に形成する（インク付与工程）。すなわち、図3（a）に示すようにセラミックグリーンシート7上に、前述したような導体パターン形成用インク（以下単にインクともいう）10を液滴吐出（インクジェット）法により付与し、前記回路5となる前駆体11を形成する。

【0101】

導体パターン形成用インクの吐出は、例えば図4に示すインクジェット装置（液滴吐出

10

20

30

40

50

装置) 50、および、図5に示すインクジェットヘッド(液滴吐出ヘッド) 70を用いることにより行うことができる。以下に、インクジェット装置50およびインクジェットヘッド70について説明する。

図4は、インクジェット装置50の斜視図である。図4において、X方向はベース52の左右方向であり、Y方向は前後方向であり、Z方向は上下方向である。

【0102】

インクジェット装置50は、インクジェットヘッド(以下、単にヘッドと呼ぶ) 70と、基板S(セラミックスグリーンシート7)を載置するテーブル46とを有している。なお、インクジェット装置50の動作は、制御装置53により制御されるようになっている。

基板Sを載置するテーブル46は、第1移動手段54によりY方向に移動および位置決め可能とされ、モータ44によりZ方向に揺動および位置決め可能とされている。

【0103】

一方、ヘッド70は、第2移動手段(図示せず)によりX方向に移動および位置決め可能とされ、リニアモータ62によりZ方向に移動および位置決め可能とされている。また、ヘッド70は、モータ64, 66, 68により、それぞれ、方向に揺動および位置決め可能とされている。このような構成のもとにインクジェット装置50は、ヘッド70のインク吐出面70Pと、テーブル46上の基板Sとの相対的な位置および姿勢を、正確にコントロールできるようになっている。

【0104】

また、テーブル46の裏面には、ラバーヒータ(図示せず)が配設されている。テーブル46上に載置されたセラミックスグリーンシート7は、その上面全体がラバーヒータにて所定の温度に加熱されるようになっている。

セラミックスグリーンシート7に着弾したインク10は、その表面側から水系分散媒の少なくとも一部が蒸発する。このとき、セラミックスグリーンシート7は加熱されているので、水系分散媒の蒸発が促進される。そして、セラミックスグリーンシート7に着弾したインク10は、乾燥とともにその表面の外縁から増粘し、つまり、中央部に比べて外周部における固形分(粒子)濃度が速く飽和濃度に達することから表面の外縁から増粘していく。外縁の増粘したインク10は、セラミックスグリーンシート7の面方向に沿う自身の濡れ広がりを停止するため、着弾径については線幅の制御が特に容易になる。

【0105】

この加熱温度は、特に限定されないが、具体的には、40~80であることが好ましく、50~70であることが好ましい。これにより、より確実にインク10の濡れ広がりを防止し、着弾径および線幅の制御を確実に行うことができる。

ヘッド70は、図5に示すように、インクジェット方式(液滴吐出法)によってインク10をノズル(吐出部) 91から吐出するものである。

【0106】

液滴吐出法として、圧電体素子としての piezo 素子を用いてインクを吐出させる piezo 方式や、インクを加熱して発生した泡(バブル)によりインクを吐出させる方式など、公知の種々の技術を適用することができる。このうち piezo 方式は、インクに熱を加えないため、材料の組成に影響を与えないなどの利点を有する。そこで、図5に示すヘッド70には、前述した piezo 方式が採用されている。

【0107】

ヘッド70のヘッド本体90には、リザーバ95およびリザーバ95から分岐された複数のインク室93が形成されている。リザーバ95は、各インク室93にインク10を供給するための流路になっている。

また、ヘッド本体90の下端面には、インク吐出面を構成するノズルプレート96が装着されている。このノズルプレート96には、インク10を吐出する複数のノズル(吐出部) 91が、各インク室93に対応して開口されている。そして、各インク室93から対応するノズル91に向かって、インク流路が形成されている。一方、ヘッド本体90の上

10

20

30

40

50

端面には、振動板 9 4 が装着されている。この振動板 9 4 は、各インク室 9 3 の壁面を構成している。その振動板 9 4 の外側には、各インク室 9 3 に対応して piezo 素子 9 2 が設けられている。piezo 素子 9 2 は、水晶等の圧電材料を一对の電極（不図示）で挟持したものである。その一对の電極は、駆動回路 9 9 に接続されている。

【0108】

また、ノズルプレート 9 6 は、ステンレスで構成された基材と、基剤を覆うようにして設けられ、主としてシリカ化合物で構成されたシリカ膜と、シリカ膜を覆うようにして設けられ、フルオロアルキル化合物としてポリテトラフルオロエチレンやシラン化合物を含む撥液膜とによって構成されている。

このように、ノズルプレート 9 6 の表面がフルオロアルキル化合物を含む撥液膜を有することにより、インクとノズルプレート 9 6 との親和性を適度なものとすることができ、インクのノズルプレート 9 6 への接触角をより容易に上述したようなものとすることができる。これにより、インクは吐出部 9 1 からより好適に液切れしやすいものとなり、また、インクの液滴量を特に調整しやすいものとなる。また、このような撥液膜を有することにより、ノズルプレート 9 6 は、耐摩耗性、耐候性に特に優れたものとなる。

【0109】

また、シリカ膜は、撥液膜とステンレスの基材とを密着させる機能を有するとともに、ステンレスの基材を保護する機能を有する。

以上より、このようなノズルプレート 9 6 を用いたインクジェット装置は、特に長期にわたってインクの液滴の吐出性が特に安定したものとなる。

なお、本発明において、インクの吐出面は、例えば、図 5 におけるノズルプレート 9 6 の外表面をインク吐出面 7 0 P とすることができる。

【0110】

そして、駆動回路 9 9 から piezo 素子 9 2 に電気信号を入力すると、piezo 素子 9 2 が膨張変形または収縮変形する。piezo 素子 9 2 が収縮変形すると、インク室 9 3 の圧力が低下して、リザーバ 9 5 からインク室 9 3 にインク 1 0 が流入する。また、piezo 素子 9 2 が膨張変形すると、インク室 9 3 の圧力が増加して、ノズル 9 1 からインク 1 0 が吐出される。なお、印加電圧を変化させることにより、piezo 素子 9 2 の変形量を制御することができる。また、印加電圧の周波数を変化させることにより、piezo 素子 9 2 の変形速度を制御することができる。すなわち、piezo 素子 9 2 への印加電圧を制御することにより、インク 1 0 の吐出条件を制御し得るようになっている。

【0111】

したがって、このようなヘッド 7 0 を備えたインクジェット装置 5 0 を用いることにより、インク 1 0 を、セラミックスグリーンシート 7 上の所望する場所に所望の量、精度良く吐出し、配することができる。特に、インク 1 0 は、本発明の導体パターン形成用インクであるので、上記効果がより顕著に表れる。よって、図 3 (a) に示したように前駆体 1 1 を、精度良くしかも容易に形成することができる。

【0112】

また、パターン（前駆体 1 1）を形成する際には、インク 1 0 を付与してから予備加熱して水系分散媒を蒸発させ、予備加熱後の膜の上に再度インク 1 0 を付与する、といった工程を繰り返し行うことで、厚膜のパターン（前駆体 1 1）を形成することもできる。

また、前駆体 1 1 を形成する際には、例えば、前駆体 1 1 の幅方向にインク 1 0 を複数重ねて吐出することにより、容易かつ確実に所望の幅の前駆体 1 1 を形成することができる。例えば、インク 1 0 の液滴を幅方向に 2 滴ずつ重ねて付与しながら前駆体 1 1 を形成することにより、2 列のインク 1 0 のパターンが重なり合った、インク 1 0 の着弾径よりも幅の広い前駆体 1 1 を形成することができる。

【0113】

特に、前述したようなポリエーテル化合物が含まれている場合、水系分散媒を蒸発させた後のインクには、上述したようなポリエーテル化合物と銀コロイド粒子とが残存しており、このポリエーテル化合物は比較的粘度が高いため、形成された膜が完全に乾燥しない

10

20

30

40

50

状態でも膜が流失してしまうおそれがない。従って、一旦、インクを付与して乾燥してから長時間放置し、その後、再度インクを付与することが可能になる。

【0114】

また、上述したようなポリエーテル化合物は比較的沸点も高いので、インクを付与して乾燥してから長時間放置してもインクが変質するおそれがなく、再度インクを付与することが可能になり、均質な膜を形成できる。これにより、形成される導体パターン自体が多層構造になるおそれがなく、層間同士の間比抵抗が上昇して導体パターン全体の比抵抗が増大するおそれがない。

【0115】

上記の工程を経ることによって形成された導体パターンは、従来のインクによって形成された導体パターンに比べて厚く形成することができる。より具体的には5 μm以上の厚みのものを形成することができる。このような導体パターンは上記インクにより形成されるものであるため、5 μm以上の厚膜に形成してもクラックの発生が少なく、低比抵抗の導体パターンを構成することができる。なお、厚みの上限については特に規定する必要はないが、過剰に厚くなると分散媒やポリエーテル化合物の除去が難しくなって比抵抗が増大するおそれがあるので、100 μm以下程度にするのが良い。

【0116】

次に、セラミックスグリーンシート上に形成された前駆体11から水系分散媒を除去する(乾燥工程)。

乾燥条件としては、例えば、40～100で行うのが好ましく、50～70で行うのがより好ましい。このような条件とすることにより、乾燥した際に、クラックが発生するのをより効果的に防止することができる。

【0117】

このようにして前駆体11を形成したら、同様の工程により、前駆体11を形成したセラミックスグリーンシート7を必要枚数、例えば10枚から20枚程度作製する。

次いで、これらセラミックスグリーンシートからPETフィルムを剥がし、図2に示すようにこれらを積層することにより、積層体12を得る。このとき、積層するセラミックスグリーンシート7については、上下に重ねられるセラミックスグリーンシート7間で、それぞれの前駆体11が必要に応じてコンタクト6を介して接続するように配置する。その後、セラミックスグリーンシート7を構成するバインダーのガラス転移点以上に加熱しつつ、各セラミックスグリーンシート7同士を圧着する。これにより、積層体12を得る。

【0118】

このようにして積層体12を形成したら、例えば、ベルト炉などによって加熱し、焼結処理する(焼結工程)。これにより、各セラミックスグリーンシート7は焼成されることで、図3(b)に示すようにセラミック基板2(本発明の配線基板)となり、また、前駆体11は、これを構成する銀コロイド粒子が焼結して配線パターンや電極パターンからなる回路(導体パターン)5となる。そして、このように積層体12が加熱処理されることで、この積層体12は図1に示した積層基板3となる。

【0119】

ここで、積層体12の加熱温度としては、セラミックスグリーンシート7中に含まれるガラスの軟化点以上とするのが好ましく、具体的には、600以上900以下とするのが好ましい。また、加熱条件としては、適宜な速度で温度を上昇させ、かつ下降させるようにし、さらに、最大加熱温度、すなわち前記の600以上900以下の温度では、その温度に応じて適宜な時間保持するようにする。

【0120】

このようにガラスの軟化点以上の温度、すなわち前記温度範囲にまで加熱温度を上げることにより、得られるセラミック基板2のガラス成分を軟化させることができる。したがって、その後常温にまで冷却し、ガラス成分を硬化させることにより、積層基板3を構成する各セラミック基板2と回路(導体パターン)5との間がより強固に固着するよう

10

20

30

40

50

になる。

【0121】

また、このような温度範囲で加熱することにより、得られるセラミックス基板2は、900°以下の温度で焼成されて形成された、低温焼成セラミックス(LTCC)となる。

ここで、セラミックスグリーンシート7上に配されたインク10中の金属は、加熱処理によって互いに融着し、連続することによって導電性を示すようになる。

このような加熱処理によって回路5は、セラミックス基板2中のコンタクト6に直接接続させられ、導通させられて形成されたものとなる。ここで、この回路5が単にセラミックス基板2上に載っているだけでは、セラミックス基板2に対する機械的な接続強度が確保されず、したがって衝撃等によって破損してしまうおそれがある。しかしながら、本実施形態では、前述したようにセラミックスグリーンシート7中のガラスを一旦軟化させ、その後硬化させることにより、回路5をセラミックス基板2に対し強固に固着させている。したがって、形成された回路5は、機械的にも高い強度を有するものとなる。

10

【0122】

なお、このような加熱処理により、回路4についても前記回路5と同時に形成することができ、これによってセラミックス回路基板1を得ることができる。

このようなセラミックス回路基板1の製造方法にあつては、特に積層基板3を構成する各セラミックス基板2の製造に際して、前述したようなインク10(本発明の導体パターン形成用インク)をセラミックスグリーンシート7に対して配しているのので、この導体パターン形成用インク10をセラミックスグリーンシート7上に所望のパターン状で良好に配置することができ、したがって高精度の導体パターン(回路)5を形成することができる。

20

【0123】

また、回路4および回路5は、セラミックスグリーンシートとは別に焼結されるものであつてもよい。焼結は、例えば、160°以上で20分以上加熱することにより行うことができる。なお、この場合、セラミックスグリーンシートは、導体パターン5の形成後に焼結を行うことによってセラミックス基板2となる。

以上、本発明について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前述した実施形態では、金属粒子を溶媒に分散してなる分散液として、コロイド液を用いる場合について説明したが、コロイド液でなくてもよい。

30

【実施例】

【0124】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[1] 導体パターン形成用インクの調製

(実施例1)

導体パターン形成用インクは、以下のようにして製造した。

【0125】

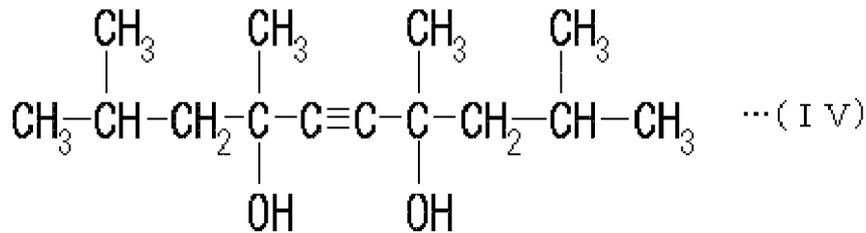
10N-NaOH水溶液を3mL添加してアルカリ性にした水50mLに、クエン酸3ナトリウム2水和物17g、タンニン酸0.36gを溶解した。得られた溶液に対して3.87mol/L硝酸銀水溶液3mLを添加し、2時間攪拌を行い銀コロイド水溶液を得た。得られた銀コロイド水溶液に対し、導電率が30 μ S/cm以下になるまで透析することで脱塩を行った。透析後、3000rpm、10分の条件で遠心分離を行うことで、粗大金属コロイド粒子を除去した。この銀コロイド水溶液に、表面張力調整剤としての下記式(IV)で表される化合物、乾燥抑制剤としてキシリトール、ポリエーテル化合物としてのポリグリセリン(重量平均分子量:500)を添加し、更に濃度調整用のイオン交換水を添加して各成分の含有量が表1に示すようになるように調整し、導体パターン形成用インクとした。なお、表面張力調整剤のHLB値は4であった。

40

【0126】

50

【化4】



【0127】

(実施例2～5)

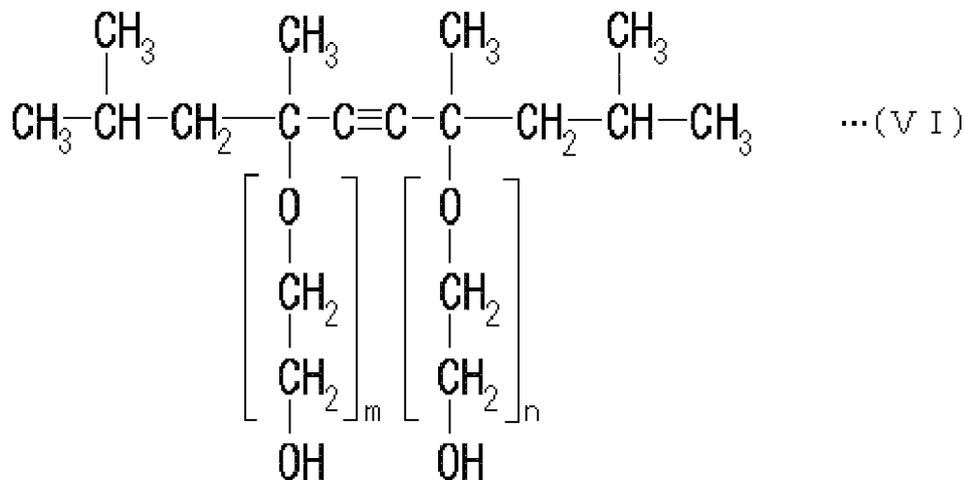
表面張力調整剤の含有量が表1に示すようになるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。

(実施例6)

表面張力調整剤として、下記式(VI)で表される化合物を用いた以外は、前記実施例1と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。なお、表面張力調整剤のHLB値は8であった。

【0128】

【化5】

(ただし、 $m + n = 3, 5$ である。)

【0131】

(実施例8)

表面張力調整剤として、上記式(IV)で表される化合物と、上記式(VI)で表される化合物とを用い、それぞれ表1に示すような含有量となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。

(実施例9)

乾燥抑制剤として、キシリトール、1,3-プロパンジオールを用い、それぞれ表1に示すような含有量となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。

(実施例10)

乾燥抑制剤として、キシリトール、マルチトールを用い、それぞれ表1に示すような含有量となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。

【0132】

(実施例11)

導体パターン形成用インクは、以下のようにして製造した。

10N-NaOH水溶液を3mL添加してアルカリ性にした水50mLに、クエン酸3ナトリウム2水和物17g、タンニン酸0.36gを溶解した。得られた溶液に対して3

10

20

30

40

50

． 87 mol / L 硝酸銀水溶液 3 mL を添加し、2 時間攪拌を行い銀コロイド水溶液を得た。得られた銀コロイド水溶液に対し、導電率が 30 μ S / cm 以下になるまで透析することで脱塩を行った。透析後、3000 rpm、10 分の条件で遠心分離を行うことで、粗大金属コロイド粒子を除去した。この銀コロイド水溶液に、サーフィノール 104 PG - 50 (日信化学工業株式会社の商品名；表面張力調整剤として上記式 (I) に示す構造を有する化合物を 50 wt % 含む、プロピレングリコールを 50 wt % 含む)、オルフィン EXP . 4036 (日信化学工業株式会社の商品名；表面張力調整剤として上記式 (I) に示す構造を有する化合物を 80 wt % 含む)、乾燥抑制剤としてキシリトール、ポリエーテル化合物としてのポリグリセリンを添加し、更に濃度調整用のイオン交換水を添加して各成分の含有量が表 1 に示すようになるように調整し、導体パターン形成用インクとした。なお、サーフィノール 104 PG - 50 に含まれる表面張力調整剤成分の HLB 値は 4 であった。また、オルフィン EXP . 4036 に含まれる表面張力調整剤成分の HLB 値は 13 であった。また、表 1 の表面張力調整剤の含有量の欄には、サーフィノール 104 PG - 50 およびオルフィン EXP . 4036 に含まれる表面張力調整剤成分の量を記載した。

10

【 0 1 3 3 】

(比較例 1)

表面張力調整剤を添加しなかった以外は、前記実施例 1 と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。

(比較例 2 ~ 5)

20

表面張力調整剤を表 1 に示すように変更した以外は、前記実施例 1 と同様にして導体パターン形成用インクを調製した。なお、比較例 2、3 では、表面張力調整剤として KF 640 (信越化学工業株式会社の商品名；シリコン界面活性剤) を用い、比較例 4、5 では表面張力調整剤としてフタージェント 310 (株式会社ネオスの商品名；フッ素系界面活性剤) を用いた。

上記各実施例および比較例で得られた導体パターン形成用インクの成分およびその含有量等を表 1 に示した。

【 0 1 3 4 】

【 表 1 】

表 1

実施例	表面張力調整剤				ポリエーテル化合物				乾燥抑制剤				水の含有量 [wt%]
	種類	含有量 [wt%]	HLB 値	種類	含有量 [wt%]	HLB 値	種類	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	
実施例 1	式 (IV)	0.03	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.97
実施例 2	式 (IV)	0.02	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.98
実施例 3	式 (IV)	0.05	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.95
実施例 4	式 (IV)	0.1	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.9
実施例 5	式 (IV)	0.2	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.8
実施例 6	式 (VI)	0.03	8	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.97
実施例 8	式 (IV)	0.015	4	式 (VI)	0.005	8	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.98
実施例 9	式 (IV)	0.03	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	1,3-ブチレンジオール	5	39.97
実施例 10	式 (IV)	0.03	4	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	マルチール	1	43.97
実施例 11	サリチル	0.01	4	ホリタリ	0.0048	13	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	フロンタリコール	0.01	44.974
比較例 1	-	-	-	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	45
比較例 2	KF	0.005	13.5	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.995
比較例 3	KF	0.01	13.5	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.99
比較例 4	フロンタリコール	0.002	-	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.998
比較例 5	フロンタリコール	0.01	-	-	-	-	ホリタリセリン	9	ホリトール	6	-	-	44.99

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

50

[2] 液滴吐出量の安定性評価

図4、図5に示すような液滴吐出装置、前記各実施例および比較例の導体パターン形成用インクを用意し、ピエゾ素子の駆動波形を最適化した状態で、各インクについて、液滴吐出ヘッドの各ノズルから、25%、55%RHの環境下で、10000発(10000滴)の液滴の連続吐出を行った。液滴吐出ヘッドの任意の2つのノズルについて、吐出された液滴の総重量を求め、上記2つのノズルから吐出された液滴の平均吐出量の差の絶対値 W [ng] を求めた。この W の、液滴の目標吐出量 W_T [ng] に対する比率 (W/W_T) を求め、以下の3段階の基準に従い、評価した。 W/W_T の値が小さいほど、液滴吐出量の安定性に優れていると言える。

A : W/W_T の値が、0.025未満。

B : W/W_T の値が、0.025以上0.625未満。

C : W/W_T の値が、0.625以上。

【 0 1 3 6 】

[3] 目詰まり

各実施例および各比較例で調製した導体パターン形成用インクについて、図4、図5に示すようなインクジェット装置を用いて連続吐出特性を求めた。駆動波形を最適化し、各色のインクの液滴：1滴あたりの重量が15ngとなるように設定したのちに、24時間連続吐出を行った。連続運転後における、液滴吐出ヘッドを構成するノズルの目詰まりの発生率 ($[(\text{目詰まりノズル数}) / (\text{全ノズル数})] \times 100$) を求め、ノズルの目詰まりが発生しているものについては、可塑性材料で構成されたクリーニング部材により、目詰まりの解消が可能であるか否かを調べた。その結果を、以下の4段階の基準に従い、評価した。

【 0 1 3 7 】

A : ノズルの目詰まりの発生がない。

B : ノズルの目詰まりの発生率が0.3%未満(ただし、ゼロを除く)であり、かつ、クリーニングによる目詰まりの解消が可能。

C : ノズルの目詰まりの発生率が0.3%以上0.7%未満であり、かつ、クリーニングによる目詰まりの解消が可能。

D : ノズルの目詰まりの発生率が0.7%以上、または、クリーニングによる目詰まりの解消が不可能。

【 0 1 3 8 】

[4] セラミックスグリーンシートの作製

まず、以下のようにしてセラミックスグリーンシート(セラミックス成形体)を用意した。

平均粒径が1~2 μ m程度のアルミナ(Al_2O_3)と酸化チタン(TiO_2)等からなるセラミックス粉末と、平均粒径が1~2 μ m程度のホウ珪酸ガラス等からなるガラス粉末とを1:1の重量比で混合し、バインダー(結合剤)としてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを加え、混合・攪拌することにより得たスラリーを、ドクターブレードでPETフィルム上にシート状に形成したものをセラミックスグリーンシートとし、1辺の長さを200mmとする正方形状に裁断したものを使用した。

各実施例および各比較例で得られた導体パターン形成用インクの25%でのセラミックスグリーンシートに対する接触角を、接触角計DropMaster500(協和界面科学社製)を用いて測定した。この値を表2に示した。

【 0 1 3 9 】

[5] 配線基板の作製および評価

各実施例および比較例で得られた導体パターン形成用インクを、それぞれ図4、5に示すようなインクジェット装置に投入した。

次に、上記セラミックスグリーンシートを60 $^{\circ}$ に昇温保持した。各吐出ノズルからそれぞれ1滴当り10plの液滴を9 μ m間隔で順次吐出し、9 μ m改行した後再度10plの液滴を9 μ m間隔で2列目を吐出して、長さが10.0cmのライン(導体パターン

10

20

30

40

50

の前駆体)を20本描画した(インク付与工程)。すなわち、それぞれのラインは、2列のインク液滴のパターンが幅方向に重なり合うようにして形成されたものである。いいかえると、それぞれのラインは、2列のインク液滴のパターン同士を中心の距離が9 μ mとなるように、インク液滴のパターンが重なり合うように形成されたものである。そして、このラインが形成されたセラミックスグリーンシートを乾燥炉に入れ、60 $^{\circ}$ Cで30分間加熱して乾燥した(乾燥工程)後、各ラインの線幅を測定した。着弾径およびライン幅の結果は表2に合わせて示した。

【0140】

上記のようにして、ラインが形成されたセラミックスグリーンシートを第1のセラミックスグリーンシートとした。この第1のセラミックスグリーンシートを各インクにつき、20枚ずつ作成した。

10

次に、別のセラミックスグリーンシートに上記の金属配線の両端位置に機械式パンチ等によって孔開けを行うことで計40箇所直径100 μ mのスルーホールを形成し、得られた各実施例および比較例の導体パターン形成用インクを充填することでコンタクト(ビア)を形成した。さらに、このコンタクト(ビア)上に2mm角のパターンを、得られた各実施例および比較例の導体パターン形成用インクを用いて上記液滴吐出装置を用いて端子部を形成した。

【0141】

この端子部が形成されたセラミックスグリーンシートを第2のセラミックスグリーンシートとした。

20

次に、第2のセラミックスグリーンシートの下に第1のセラミックスグリーンシートを積層し、さらに無加工のセラミックスグリーンシートを補強層として2枚積層し、生の積層体を得た。この生の積層体を各インクにつき、第1のセラミックスグリーンシート20枚それぞれに作成し、各インクにつき20ブロックずつ作成した。

【0142】

次に、生の積層体を、95 $^{\circ}$ Cの温度において、350kg/cm²の圧力で30秒間プレスした後、大気中において、室温(25 $^{\circ}$ C)から昇温速度65 $^{\circ}$ C/時間で約7時間、昇温速度10 $^{\circ}$ C/時間で約8時間、昇温速度75 $^{\circ}$ C/時間で約4時間といった連続的に昇温する昇温過程を経て、最高温度860 $^{\circ}$ Cで30分間保持するといった焼成プロファイルに従って焼成した(焼結工程)。

30

冷却後、20本の導体パターン上に形成された端子部間にテストをあて、導通の有無を確認し、下記評価基準により焼結安定性を評価した。

【0143】

この結果を、表2に合わせて示した。なお、導通率とは、導通できた良品の数を総数で除して得られる数値を示す。

A: 20ブロック全てにおいて導通率が100%であった。

B: 20ブロック中導通率が100%を含み、他は95%以上であった。(実用可。)

C: 20ブロック全てにおいて導通率が100%未満であった。(実用不可。)

【0144】

40

[6] 導体パターンのセラミックス基板に対する密着性

また、前記各実施例および比較例の導体パターン形成用インクを用いて形成された導体パターンのセラミックス基板に対する密着性を以下のようにして評価した。

前記各実施例および比較例の導体パターン形成用インクを用いて、上記セラミックスグリーンシート上に、液滴吐出法により、線幅が50 μ m、厚み15 μ m、長さが10.0cmのライン(導体パターンの前駆体)を間隔0で順次200本描画し、膜を形成した。

【0145】

その後、上記と同様の条件で、膜を形成したセラミックスグリーンシートを脱脂、焼結し、膜(導体パターンに相当)を有するセラミックス基板を得た。

形成した膜のセラミックス基板に対する密着性を、JIS K5600に準拠し、クロ

50

スカット法により、以下の４段階の基準に従い評価し、着色部と基板との密着性の評価とした。

- A：剥離が無い。
- B：刃を入れた部分がギザギザしている。
- C：極僅かに剥離が生じる。
- D：剥離した。

【 0 1 4 6 】

これらの結果を表 2 に合わせて示した。また、表中、「粘度」の欄には、振動式粘度計を用いて、J I S Z 8 8 0 9 に準拠して測定された 2 5 における粘度を示し、「接触角」の欄には、2 5 のインクの接触角計 D r o p M a s t e r 5 0 0 (協和界面科学社製)を用いて測定されるグリーンシート(セラミックス成形体)およびノズルプレート(吐出部)に対する接触角を示した。なお、インクのノズルプレートに対する接触角については、ノズルプレートを構成する材料をステンレス、シリカ膜、撥液膜の順に積層し、インクの撥液膜に対する接触角をインクの吐出部に対する接触角とした。

【 0 1 4 7 】

【表 2】

表 2

	接触角		粘度 [mPa・s]	液滴吐出量 の安定性	目詰まり	導通評価	着弾径 [μm]	ライン幅 [μm]	密着性
	セラミックス 成形体 [°]	吐出部 [°]							
実施例 1	66	69	6.4	A	A	A	33	55	B
実施例 2	72	72	5.8	A	B	A	31	49	C
実施例 3	62	65	5.9	A	A	A	33	55	B
実施例 4	57	60	6.4	A	A	A	35	53	A
実施例 5	48	54	6.2	A	A	B	41	60	A
実施例 6	77	80	6.3	B	B	B	29	51	C
実施例 8	53	59	5.9	A	A	A	36	58	A
実施例 9	77	78	6.4	A	A	A	30	48	B
実施例 10	75	78	5.8	A	A	A	31	50	B
実施例 11	57	60	5.9	A	A	A	35	56	A
比較例 1	98	105	6.2	D	D	C	22	43	D
比較例 2	90	99	5.8	D	C	C	24	48	D
比較例 3	29	54	6.0	A	D	C	50	72	A
比較例 4	82	95	5.8	C	D	C	30	53	C

【0148】

表 2 に示すように、本発明の導体パターン形成用インクは、吐出安定性に優れるものであった。また、本発明の導体パターン形成用インクを用いて形成された導体パターンは、セラミックス基板に対する密着性が高く、信頼性が特に高いものであった。これに対して、比較例では、満足な結果が得られなかった。

また、各実施例でのインクを用いて、セラミックス成形体へ 15 ng の液滴を吐出したところ、各液滴の着弾径はすべて 30 ~ 50 μm となった。

また、インク中における銀コロイド液の含有量を 20 wt %、30 wt % に変更したと

10

20

30

40

50

ころ、上記と同様の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0149】

【図1】セラミックス回路基板の一例を示す縦断面図である。

【図2】セラミックス回路基板の製造方法の、概略の工程を示す説明図である。

【図3】(a)~(b)は図1のセラミックス回路基板の、製造工程説明図である。

【図4】インクジェット装置の概略構成を示す斜視図である。

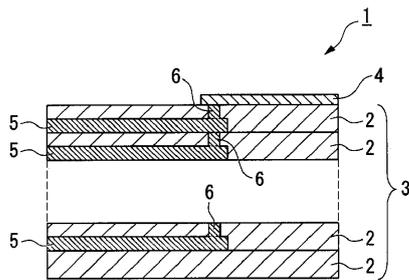
【図5】インクジェットヘッドの概略構成を説明するための模式図である。

【符号の説明】

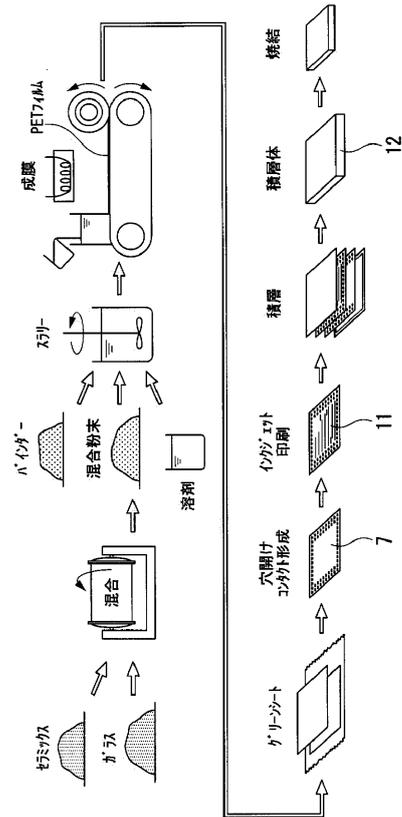
【0150】

- 1 ... セラミックス回路基板 (配線基板) 2 ... セラミックス基板 3 ... 積層基板 4、
- 5 ... 回路 (導体パターン) 6 ... コンタクト 7 ... セラミックスグリーンシート 10 ...
- 導体パターン形成用インク (インク) 11 ... 前駆体 12 ... 積層体 44 ... モータ 4
- 6 ... テーブル 50 ... インクジェット装置 (液滴吐出装置) 52 ... ベース 53 ... 制御
- 装置 54 ... 第1移動手段 62 ... リニアモータ 64、66、68 ... モータ 70 ... イン
- クジェットヘッド (液滴吐出ヘッド、ヘッド) 70P ... インク吐出面 90 ... ヘッド
- 本体 91 ... ノズル (吐出部) 92 ... ピエゾ素子 93 ... インク室 94 ... 振動板 9
- 5 ... リザーバ 96 ... ノズルプレート 99 ... 駆動回路 S ... 基板

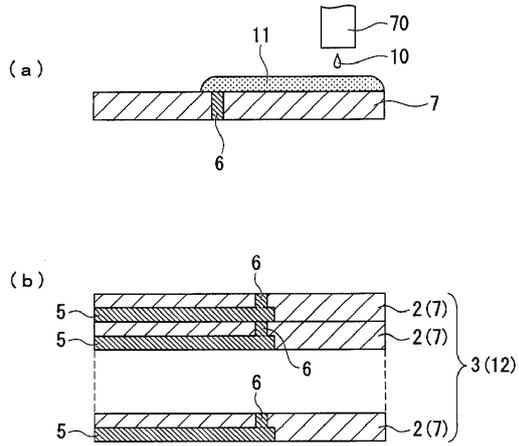
【図1】



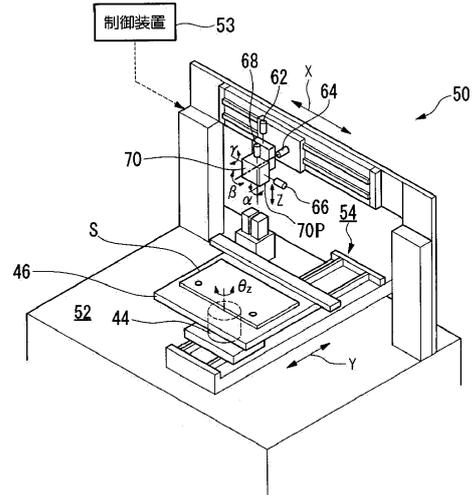
【図2】



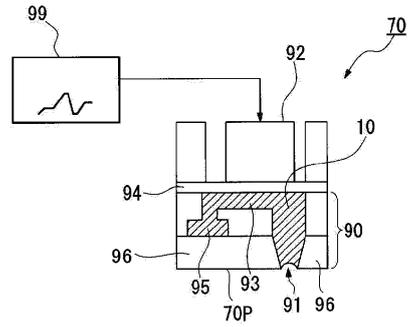
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-084699(JP,A)
特開2004-185952(JP,A)
特開2006-299348(JP,A)
特開2001-106949(JP,A)
特開2007-137068(JP,A)
特開2006-009120(JP,A)
特開2003-133692(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/16 - 1/22
H05K 3/10
C09D 11/00 - 11/14