

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年9月26日(26.09.2013)



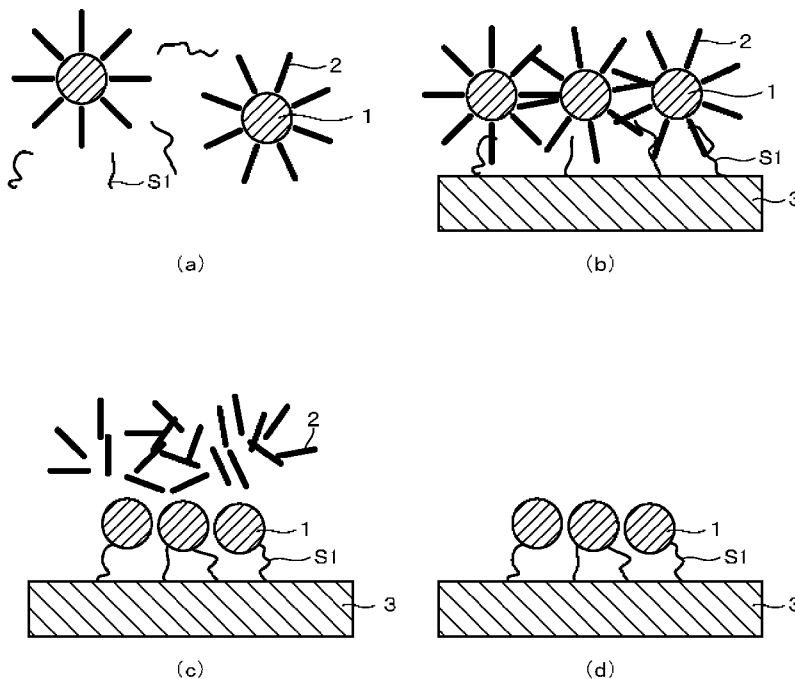
(10) 国際公開番号  
WO 2013/141172 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 11/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
H01B 1/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)  
H01B 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057525
- (22) 国際出願日: 2013年3月15日(15.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-063430 2012年3月21日(21.03.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柏原 智 (KASHIWABARA Satoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 平社 英之 (HIRAKOSO Hideyuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 米田 貴重 (YONEDA Takashige); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE INK AND PRODUCTION METHOD FOR BASE MATERIAL INCLUDING CONDUCTOR

(54) 発明の名称: 導電インクおよび導体付き基材の製造方法



(57) Abstract: Provided is a conductive ink having good adhesiveness to a base material, and capable of forming a conductor having a small volume resistance. The conductive ink contains: a non-aqueous organic solvent; copper hydride fine particles dispersed in the organic solvent; an alkyl amine having an alkyl group having at least 7 carbon atoms and a boiling point of no more than 250°C; and a silane coupling agent having a specific chemical formula. Also provided is a production method for a base material including a conductor, obtained using this conductive ink.

(57) 要約: 基材との密着性が良好で、体積抵抗率の小さい導体を形成できる導電インクを提供する。非水溶性の有機溶媒と、この有機溶媒中に分散された水素化銅微粒子と、炭素数7以上のアルキル基を有し沸点が250°C以下のアルキルアミンと、特定の化学式を有するシランカップリング剤とを含有する導電インク。また、この導電インクを用いて得られた導体付き基材の製造方法。

WO 2013/141172 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：導電インクおよび導体付き基材の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、導電インクおよび導体付き基材の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] プリント配線基板のような配線パターン等を有する導体付き基材の製造方法としては、金属微粒子が溶媒中に分散された分散液からなる導電インクを、基材上にインクジェット印刷等の方法により印刷し、加熱して導体を形成する方法が知られている。

[0003] 導電インク中に分散される金属微粒子としては、高い導電性を確保する観点から、銀（A g）微粒子が使用されていたが、銀微粒子を用いた導体では銀イオンのマイグレーションが生じ易く、それにより配線間でのショート等の不具合が発生し、配線基板の信頼性が低下するおそれがある。そこで、銀微粒子に代えて、マイグレーション現象が生じにくい銅（C u）微粒子を含むインクを用いることで、電子部品や配線基板の信頼性を高める技術が提案されている。金属微粒子としての銅微粒子の使用は、銀微粒子よりもコストの点でも有利である。

[0004] しかし、銅微粒子は酸化されやすいため、銅微粒子を含有するインクでは、形成される導体の体積抵抗率が増大し、導電性が低下するという問題があった。

[0005] 導体の体積抵抗率の増大を抑制するために、大気中で酸化されにくい水素化銅微粒子の分散液を得る方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この方法では、銅（II）イオンを含むp H 3以下の水溶液に、ドデシルアミン等のアルキルアミンと、非水溶性の有機性液体を加え、N a B H<sub>4</sub>等で銅（II）イオンを還元し、その後に有機相を分離することにより、水素化銅微粒子分散液が得られる。この方法において、水相で銅（II）イオンの還元により生成する水素化銅の微粒子は、その表面にアルキルアミンが配位する

ことで有機相中へと取り込まれることで、生成した水素化銅が水中で銅（II）イオンと酸化銅（II）に変化することが抑制される。

[0006] こうして得られた水素化銅微粒子分散液を使用して導体付き基材を製造する際には、ガラスまたは樹脂からなる基材上に分散液を塗布した後、加熱することにより、水素化銅微粒子中の水素化銅が金属銅に変換され、さらに微粒子表面のアルキルアミンが脱離し、金属銅微粒子同士が溶融し結合することで導体が形成される。

[0007] しかしながら、特許文献1に記載された水素化銅微粒子分散液からなる導電インクを使用した場合には、導体と基材との間の密着性が充分でないため、配線の密着不良が発生し、配線基板の信頼性が低下するという問題があった。

[0008] 導電インクから形成される導体の基材との間の密着性を向上させるために、導電インクに樹脂を添加することが考えられるが、通常導電インクには分散剤や表面保護剤が大量に含まれるため、さらに樹脂を添加することは難しく、例え樹脂を添加できても、導体化する処理において、分散剤や表面保護剤とともに樹脂が分解されてしまい、十分な効果が得られない。

[0009] そのような観点から、基板との密着性が高い導電層を形成することが可能な銅導体インクとして、分散剤を用いずに調製された銅系ナノ粒子と、熱硬化前の熱硬化性樹脂と、分散媒とを含有する導電インクが提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、特許文献2に記載されたインクでは、樹脂成分を含んでいるため、導体の体積抵抗率が上昇しやすいという問題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第04／110925号

特許文献2：日本国特開2011-142052号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、基材との密着性が良好で、体積抵抗率の小さい導体を形成できる導電インクの提供を目的とする。また、本発明は、前記導電インクを使用して得られる、基材との密着性が良好でかつ体積抵抗率の小さい導体を有する導体付き基材の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

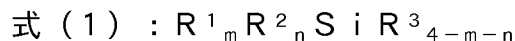
[0012] 本発明は、以下の導電インクおよび導体付き基材の製造方法を提供する。

<1> 非水溶性の有機溶媒と、

前記有機溶媒中に分散された水素化銅微粒子と、

炭素数7以上のアルキル基を有する沸点が250℃以下のアルキルアミン

と、



(式(1)において、R<sup>1</sup>は、グリシドキシアルキル基、イソシアネートアルキル基、メルカプトアルキル基、アミノアルキル基、N-アミノアルキル-アミノアルキル基から選ばれる1価の有機基であり、R<sup>2</sup>は、アルキル基または水素原子であり、R<sup>3</sup>は、アルコキシル基である。mは1から3の整数、nは0から2の整数であり、m+nは3以下である。)、または



(式(2)において、R<sup>4</sup>はアルコキシル基であり、R<sup>5</sup>はアルキレン基であり、kは1から4の整数である。)で表わされるシランカップリング剤と、を含有することを特徴とする導電インク。

[0013] <2> 前記水素化銅微粒子の含有割合は、10～50質量%である<1>に記載の導電インク。

<3> 前記アルキルアミンの含有割合は、2～10質量%である<1>または<2>に記載の導電インク。

<4> 前記シランカップリング剤の含有割合は、有機溶媒に対して0.01～2.00質量%である<1>乃至<3>のいずれか1つに記載の導電イ

ンク。

<5> 前記水素化銅微粒子の平均一次粒子径は、100nm以下である<1>乃至<4>のいずれか1つに記載の導電インク。

[0014] <6> 基材を準備する工程と、

前記基材上に、<1>乃至<5>のいずれか1つに記載の導電インクの塗布層を形成する工程と、

前記塗布層を加熱して、銅を含む導体を形成する工程とを有することを特徴とする導体付き基材の製造方法。

銅を含む導体を形成する工程において形成される導体は、銅を主体とする導体である。ここで、「銅を主体とする導体」とは、導体を構成する要素のうち、銅が最も多く含まれることを意味する。

### 発明の効果

[0015] 本発明の導電インクによれば、基材との密着性が良好で、体積抵抗率が小さく導電性に優れた導体を形成できる。また、本発明の導体付き基材の製造方法によれば、基材上に密着性が良好で体積抵抗率の小さい導体を有する導体付き基材が得られる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1(a)～(d)は、本発明の導電インクに使用するシランカップリング剤による、基材との密着性向上の機構を説明するための図である。

[図2]図2(a)～(d)は、金属に対する結合性がアルキルアミンより大きいシランカップリング剤の挙動を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明は、以下に記載する実施形態に限定されるものではない。

[0018] [導電インク]

本発明の実施形態の導電インクは、非水溶性の有機溶媒と、この有機溶媒中に分散された水素化銅微粒子と、炭素数7以上のアルキル基を有し沸点が250℃以下のアルキルアミンと、特定の化学式を有するシランカップリン

グ剤とを含有する。

[0019] 本発明の実施形態の導電インクによれば、水素化銅微粒子の分散剤であるアルキルアミンとともに、特定の化学式を有するシランカップリング剤が配合されているので、基材との密着性に優れ、導電性が良好な導体を形成できる。以下、実施形態の導電インクに含有される各成分について説明する。

[0020] <水素化銅微粒子>

水素化銅微粒子は、実施形態の導電インクの導電成分となるものである。

水素化銅微粒子としては、後述する方法により製造される水素化銅微粒子分散液中の水素化銅微粒子を用いることが好ましいが、それに限定されない。なお、後述する方法で製造される水素化銅微粒子分散液には、水素化銅微粒子だけでなく、分散剤である沸点が250℃以下のアルキルアミンが含有されているので、この水素化銅微粒子分散液をそのまま使用して、本発明の導電インクを得ることができる。水素化銅微粒子分散液を用いて本発明の導電インクを調製する方法については、後述する。

[0021] 水素化銅微粒子（一次粒子）の平均一次粒子径は、5～100nmが好ましく、5～70nmがより好ましく、5～35nmが特に好ましい。水素化銅微粒子の平均一次粒子径が100nm以下であれば、微粒子の特徴である低温での焼結性が良好となり、得られる導体の体積抵抗率を低くすることが可能になる。また、水素化銅微粒子の平均一次粒子径が5nm以上であれば、水素化銅微粒子を安定に分散させることができる。

なお、水素化銅微粒子の平均一次粒子径は、無作為に抽出した100個の微粒子の粒子径を、透過型電子顕微鏡（TEM）または走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して測定し、それらの値を平均して求めた値である。

[0022] 導電インクにおける水素化銅微粒子の含有割合（濃度）は、10～50質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましい。導電インクにおいて、固形分である水素化銅微粒子の含有割合（濃度）が10質量%以上であれば、十分な厚みを有する導体を形成しやすい。水素化銅微粒子の含有割合が50質量%以下であれば、粘度、表面張力等のインク特性の制御が容易であり

、導体の形成が容易になる。

[0023] <水素化銅微粒子分散液の製造方法>

実施形態の水素化銅微粒子を含有する分散液は、溶媒（A）中でアルキルアミン（B）の存在下、ヒドリド系還元剤により銅（II）塩を還元する方法により得ることが好ましい。以下、この製造方法について説明する。

[0024] 銅（II）塩としては、アルキルアミン（B）と銅（II）アミン錯体を形成できる塩が使用できる。銅（II）塩は、無水物でも水和物でもよい。

銅（II）塩は、 $CuX_2$ または $CuY$ と表される。ここで、Xは1価の塩基、Yは2価の塩基である。この銅（II）塩がヒドリド系還元剤によって還元されて水素化銅微粒子が生成する際、銅（II）塩に含まれるXはHXとして、Yは $H_2Y$ として、遊離すると考えられる。本発明においては、この遊離するHXまたは $H_2Y$ （以下、遊離酸ともいう）の沸点または分解点が $150^{\circ}C$ 以下の塩が好ましい。これは、遊離酸が導体形成の際の加熱時に揮発しやすく、体積抵抗率が低い導体を形成しやすいからである。

[0025] 銅（II）塩としては、例えば、シュウ酸銅（II）（遊離するシュウ酸の分解点： $189.5^{\circ}C$ ）、塩化銅（II）（遊離する塩酸の沸点 $110^{\circ}C$ ）、酢酸銅（II）（遊離する酢酸の沸点： $118^{\circ}C$ ）、ギ酸銅（II）（遊離するギ酸の沸点： $100.75^{\circ}C$ ）、硝酸銅（II）（遊離する硝酸の沸点： $82.6^{\circ}C$ ）、硫酸銅（II）（遊離する硫酸の沸点： $290^{\circ}C$ ）、酒石酸銅（II）（遊離する酒石酸の沸点、分解点：不明）、クエン酸銅（II）（遊離するクエン酸の分解点： $175^{\circ}C$ ）、炭酸銅（II）（遊離する炭酸の沸点、分解点：不明）、オレイン酸銅（II）（遊離するオレイン酸の沸点： $193^{\circ}C/100Pa$ 、分解点： $400^{\circ}C$ 以上）が挙げられる。なかでも、酢酸銅（II）、ギ酸銅（II）、硝酸銅（II）、炭酸銅（II）が好ましい。

銅（II）塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] ヒドリド系還元剤としては、例えば、 $NaBH_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $Zn(BH_4)_2$ 、 $(CH_3)_4NBH(OCOCH_3)_3$ 、 $NaBH_3CN$ 、 $LiAlH_4$ 、



(*i*-Bu)<sub>2</sub>AlH (DIBAL)、LiAlH(*t*-BuO)<sub>3</sub>、NaAlH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Red-Al) 等が挙げられる。なかでも、水素化銅微粒子の粒子径の制御に重要である還元速度が調節しやすい点から、NaBH<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub>、およびNaBH<sub>3</sub>CNからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

ヒドリド系還元剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] 溶媒 (A) は、SP値が8~12の溶媒である。SP値が8~12であれば、溶媒 (A) と水との相溶性が低く、反応系中に水が混入することを抑制できる。これにより、溶媒 (A) 中に溶解したヒドリド系還元剤が水と反応して不活性化することを抑制できる。

溶媒 (A) のSP値は、8.5~9.5がより好ましい。

[0028] 溶媒 (A) としては、例えば、シクロヘキサン (SP値8.2)、酢酸イソブチル (SP値8.3)、酢酸イソプロピル (SP値8.4)、酢酸ブチル (SP値8.5)、四塩化炭素 (SP値8.6)、エチルベンゼン (SP値8.8)、キシレン (SP値8.8)、トルエン (SP値8.9)、酢酸エチル (SP値9.1)、テトラヒドロフラン (SP値9.1)、ベンゼン (SP値9.2)、クロロホルム (SP値9.3)、塩化メチレン (SP値9.7)、二硫化炭素 (SP値10.0)、酢酸 (SP値10.1)、ピリジン (SP値10.7)、ジメチルホルムアミド (SP値12.0) 等が挙げられる。

[0029] また、溶媒 (A) としては、還元反応に使用するヒドリド系還元剤に対して不活性な溶媒を使用する。すなわち、溶媒 (A) としては、還元反応に使用するヒドリド系還元剤によって還元されない溶媒、または活性水素を持たない溶媒が、ヒドリド系還元剤が不活性化することを抑制できるので好ましい。

[0030] 溶媒 (A) としては、還元反応の制御が容易な点、および生成する水素化銅微粒子の分散性の点から、トルエン、キシレン、ベンゼン等の炭化水素類

；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル等のエステル類が好ましく、トルエン、キシレンが特に好ましい。

溶媒（A）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] また、ヒドリド系還元剤は種類によって還元力に差がある。例えば、 $\text{NaBH}_4$ はエステル類を還元しないが、 $\text{LiAlH}_4$ はエステル類を還元する。よって、使用するヒドリド系還元剤の種類により、前記溶媒（A）から適切な溶媒を選択して使用する。

[0032] アルキルアミン（B）は、炭素数7以上のアルキル基を有し、かつ沸点が $250^\circ\text{C}$ 以下のアルキルアミンである。

アルキルアミン（B）におけるアルキル基の炭素数が7以上であれば、生成する水素化銅微粒子の分散性が良好となる。なお、本発明では反応場が有機相であるため、水からの保護を目的として、炭素数の大きいアルキルアミンを使用する必要がない。アルキルアミン（B）におけるアルキル基の炭素数は、沸点が高くなりすぎることを抑制する点から、11以下が好ましい。

[0033] アルキルアミン（B）の沸点が $250^\circ\text{C}$ 以下であれば、導電インクを用いて導体を形成する際に、 $150^\circ\text{C}$ 以下の加熱でもアルキルアミン（B）が微粒子表面から脱離し、揮発して体積抵抗率の低い導体を形成できる。アルキルアミン（B）の沸点は、加熱時の脱離性および揮発性の点から、 $250^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $200^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。また、アルキルアミン（B）の沸点は、アルキル基の炭素数を7以上とする点から、通常は $150^\circ\text{C}$ 以上が好ましい。

[0034] アルキルアミン（B）のアルキル基は、得られる水素化銅微粒子の分散安定性の点から、直鎖アルキル基が好ましい。ただし、アルキルアミン（B）のアルキル基は、分岐アルキル基であってもよい。

[0035] アルキルアミン（B）としては、*n*-ヘプチルアミン（アルキル基の炭素数7、沸点 $157^\circ\text{C}$ ）、*n*-オクチルアミン（アルキル基の炭素数8、沸点

176℃)、*n*-ノニルアミン(アルキル基の炭素数9、沸点201℃)、1-アミノデカン(アルキル基の炭素数10、沸点220℃)、1-アミノウンデカン(アルキル基の炭素数11、沸点242℃)が好ましく、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンがより好ましい。

アルキルアミン(B)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] このような水素化銅微粒子分散液の製造方法では、アルキルアミン(B)の存在下において、ヒドリド系還元剤で銅(II)塩を還元することで水素化銅微粒子を生成させる。アルキルアミン(B)の存在下では、アルキルアミン(B)が銅(II)に配位して銅(II)アミン錯体が形成された後、該銅(II)アミン錯体がヒドリド系還元剤によって還元される。これにより、銅(II)塩の急激な還元による水素化銅の塊の形成を抑制でき、水素化銅の微粒子の表面にアルキルアミン(B)が配位した水素化銅微粒子が生成する。

[0037] また、この製造方法では、ヒドリド系還元剤の溶媒(A)に対する溶解性がさほど高くないため、ヒドリド系還元剤の大半が固形状で溶媒(A)中に存在し、一部が溶媒(A)中に溶解している。この溶媒(A)中に溶解しているヒドリド系還元剤が銅(II)塩を還元して消費されると、固形状で存在するヒドリド系還元剤が溶媒(A)に徐々に溶解する。そして、溶媒(A)に徐々に溶解したヒドリド系還元剤が順次還元反応に寄与するので、還元反応が急激に進行せず、水素化銅微粒子が安定して生成する。

生成する水素化銅微粒子は、表面にアルキルアミン(B)が配位していることで、溶媒(A)中に分散できる。

[0038] 銅(II)塩、ヒドリド系還元剤、アルキルアミン(B)を溶媒(A)に添加する順序は、アルキルアミン(B)、銅(II)塩、ヒドリド系還元剤の順が好ましい。これにより、前記銅(II)アミン錯体が形成された後に、該銅(II)アミン錯体のヒドリド系還元剤による還元が進行しやすくなり、水素化銅微粒子がより安定して得られる。

ただし、銅(II)塩、ヒドリド系還元剤、アルキルアミン(B)を溶媒(A)

A) に添加する順序は、ヒドリド系還元剤による還元反応がアルキルアミン (B) の存在下で進行する順序であれば前記順序には限定されない。例えば、溶媒 (A) に、アルキルアミン (B)、ヒドリド系還元剤、銅 (II) 塩の順に添加してもよい。この場合、ヒドリド系還元剤は溶媒 (A) 中に固形状で存在しており、溶媒 (A) 中で前記銅 (II) アミン錯体が形成された後、固形状で存在する該銅 (II) アミン錯体がヒドリド系還元剤と反応する。さらに、ヒドリド系還元剤、アルキルアミン (B)、銅 (II) 塩の順に添加しても、差し支えない。

[0039] ヒドリド系還元剤による還元反応は、溶媒 (A) を攪拌しながら行ってもよい。これにより、還元反応が進行しやすくなる。

反応温度は、0~80℃が好ましく、15~50℃がより好ましい。反応温度が0℃以上であれば、還元反応が進行しやすい。反応温度が80℃以下であれば、得られる水素化銅微粒子分散液中の水素化銅微粒子の分散性が良好であり、その結果、体積抵抗率の小さい導体を形成しやすくなる。

[0040] 銅 (II) 塩の添加量は、水素化銅微粒子の生産性の点から、溶媒 (A) の 1 g に対して、 $0.1 \times 10^{-3}$  モル以上が好ましく、 $0.15 \times 10^{-3}$  モル以上がより好ましく、 $0.25 \times 10^{-3}$  モル以上が特に好ましい。また、銅 (II) 塩の添加量は、還元反応の制御が容易な点から、溶媒 (A) の 1 g に対して、 $0.65 \times 10^{-3}$  モル以下が好ましく、 $0.6 \times 10^{-3}$  モル以下がより好ましく、 $0.5 \times 10^{-3}$  モル以下が特に好ましい。

[0041] アルキルアミン (B) の添加量は、得られる水素化銅微粒子分散液中の水素化銅微粒子の分散性が良好になる点から、溶媒 (A) の 1 g に対して、 $0.2 \times 10^{-3}$  モル以上が好ましく、 $0.25 \times 10^{-3}$  モル以上がより好ましく、 $0.3 \times 10^{-3}$  モル以上が特に好ましい。また、アルキルアミン (B) の添加量が過剰であると、銅 (II) 塩に配位しきれなかったアルキルアミン (B) が導体形成時に残留し、導体の体積抵抗率を上昇させるおそれがある。よって、アルキルアミン (B) の量の上限は、溶媒 (A) の 1 g に対して、 $0.75 \times 10^{-3}$  モル以下が好ましく、 $0.7 \times 10^{-3}$  モル以下がより好

ましく、 $0.6 \times 10^{-3}$ モル以下が特に好ましい。

[0042] ヒドリド系還元剤の添加量は、水素化銅微粒子の収率の点から、溶媒（A）の1gに対して、 $0.25 \times 10^{-3}$ モル以上が好ましく、 $0.3 \times 10^{-3}$ モル以上がより好ましく、 $0.35 \times 10^{-3}$ モル以上が特に好ましい。また、ヒドリド系還元剤の添加量は、還元反応の制御が容易な点から、溶媒（A）の1gに対して、 $0.65 \times 10^{-3}$ モル以下が好ましく、 $0.55 \times 10^{-3}$ モル以下がより好ましく、 $0.5 \times 10^{-3}$ モル以下が特に好ましい。

[0043] 溶媒（A）中に添加する銅（II）塩とアルキルアミン（B）のモル比（以下、Cu/Bと示す。）は、生成する水素化銅微粒子の分散安定性が良好となる点から、1.8以下が好ましく、1.4以下がより好ましく、1.2以下が特に好ましい。また、前記モル比（Cu/B）は、導体形成時の加熱による、アルキルアミン（B）の微粒子表面からの脱離および揮発が容易な点から、0.64以上が好ましく、0.85以上がより好ましい。

[0044] 溶媒（A）に添加する銅（II）塩とヒドリド系還元剤（R）のモル比（以下、Cu/Rと示す。）は、還元反応が進行しやすい点から、1.42以下が好ましく、1.3以下がより好ましく、1.2以下が特に好ましい。また、前記モル比（Cu/R）は、還元反応の制御が容易な点から、0.7以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、0.9以上が特に好ましい。

[0045] こうして平均一次粒子径が100nm以下、より好ましくは5~70nm、特に好ましくは5~35nmの水素化銅微粒子（一次粒子）が、溶媒（A）に分散された水素化銅微粒子分散液が得られる。水素化銅微粒子の平均一次粒子径は、アルキルアミン（B）の添加量、およびヒドリド系還元剤の添加量により調節できる。アルキルアミン（B）の添加量を多くすることで、水素化銅微粒子の平均一次粒子径が小さくなる傾向がある。また、ヒドリド系還元剤の添加量を少なくすることで、水素化銅微粒子の平均一次粒子径が小さくなる傾向がある。

[0046] 得られる水素化銅微粒子分散液における固形分である水素化銅微粒子の濃度は、分散液全体を100質量%として、1~6質量%が好ましく、2.5

～4. 5質量%がより好ましい。水素化銅微粒子分散液の前記固形分濃度が1質量%未満であると、濃縮工程に時間がかかり、生産性が低下するおそれがある。水素化銅微粒子分散液の固形分濃度が6質量%を超えると、分散液中の水素化銅微粒子の分散安定性が低下するおそれがある。

[0047] <非水溶性の有機溶媒>

実施形態の導電インクの有機溶媒としては、前記製造方法により得られた水素化銅微粒子分散液の溶媒（例えばSP値が8～12の溶媒である溶媒（A））を使用してもよく、それ以外の他の溶媒（すなわち、SP値が8未満または12超の溶媒。以下、溶媒（C）と記す。）を使用してもよい。つまり、実施形態の導電インクは、前記製造方法で製造された水素化銅微粒子分散液の固形分濃度や粘度を調整して、得ることができる。また、前記製造方法で得られた水素化銅微粒子分散液の溶媒を置換し、すなわち、例えば溶媒（A）を溶媒（C）に置換し、さらに固形分濃度や粘度を調整することで、実施形態の導電インクを得ることができる。どちらの場合も、実施形態の導電インクには、水素化銅微粒子を溶媒中に分散させる働きをする保護剤、または分散剤である前記アルキルアミン（B）がそのまま含有される。

[0048] 水素化銅微粒子分散液の溶媒（A）を溶媒（C）に置換する方法としては、公知の溶媒置換方法を採用でき、例えば、溶媒（A）を減圧濃縮しつつ、溶媒（C）を添加する方法が挙げられる。

[0049] 本発明の導電インクの溶媒（例えば、溶媒（A）または溶媒（C））としては、非水溶性の有機溶媒を使用する。なお、本明細書において、「非水溶性」とは、室温（20℃）における水100gへの溶解量が0.5g以下であることを意味する。溶媒は、前記アルキルアミン（B）との親和性の点から、極性の小さい有機溶媒が好ましい。また、溶媒は、導体を形成する際の加熱によって熱分解を起こさないものが好ましい。

[0050] 溶媒としては、例えば、デカン（水に不溶。）、ドデカン（水に不溶。）、テトラデカン（水に不溶。）、デセン（水に不溶。）、ドデセン（水に不

溶。)、テトラデセン(水に不溶。)、ジペンテン(水100gへの溶解量0.001g(20℃。))、 $\alpha$ -テルピネオール(水100gへの溶解量0.5g(20℃。))、メシチレン(水に不溶。)等が挙げられる。なかでも、導電インクの乾燥性の制御、塗布性の制御が容易である点から、 $\alpha$ -テルピネオール、デカン、ドデカン、テトラデカンが好ましい。

溶媒は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

導電インクに含まれる溶媒の含有量は、50~90質量%が好ましく、60~80質量%がより好ましい。

#### [0051] <アルキルアミン>

実施形態の導電インクにおいては、導電成分である水素化銅微粒子を前記溶媒中に分散する分散剤として、アルキルアミンが含有される。前記製造方法で製造される水素化銅微粒子分散液をそのまま、または溶媒置換して実施形態の導電インクとする場合には、製造工程で添加される前記アルキルアミン(B)が、導電インクにおける分散剤となる。実施形態の導電インクにおいては、このような態様に限定されず、別に分散剤としてアルキルアミンを添加してもよい。

[0052] 分散剤であるアルキルアミンは、炭素数7以上のアルキル基を有し、かつ沸点が250℃以下のものである。アルキルアミンにおけるアルキル基の炭素数が7以上であれば、水素化銅微粒子の分散性が良好となる。アルキルアミンのアルキル基の炭素数は、沸点が高くなりすぎることを抑制する点から、11以下が好ましい。

[0053] アルキルアミンの沸点が250℃以下であれば、導電インクを用いて導体を形成する際、150℃以下の加熱でもアルキルアミンが水素化銅微粒子表面から脱離し、揮発して体積抵抗率の低い導体を形成できる。アルキルアミンの沸点は、加熱時の脱離性および揮発性の点から、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましい。また、アルキルアミンの沸点は、アルキル基の炭素数を7以上とする点から、通常は150℃以上が好ましい。

[0054] アルキルアミンのアルキル基は、水素化銅微粒子の分散安定性の点から、

直鎖アルキル基が好ましいが、分岐アルキル基であってもよい。

[0055] アルキルアミンとしては、*n*-ヘプチルアミン（沸点157℃）、*n*-オクチルアミン（沸点176℃）、*n*-ノニルアミン（沸点201℃）、1-アミノデカン（沸点220℃）、1-アミノウンデカン（沸点242℃）が好ましく、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンがより好ましい。アルキルアミンは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] アルキルアミンの含有量は、導電インク全体の2～10質量%が好ましい。アルキルアミンの含有量が前記範囲内であれば、水素化銅微粒子の良好な分散性が得られる。

[0057] <シランカップリング剤>

実施形態の導電インクに含有されるシランカップリング剤は、分子中に、有機材料に対して結合性（反応性）を有する官能基と無機材料に対して結合性（反応性）を有する官能基との2種以上の官能基を有するシラン化合物であり、有機材料と無機材料とを結合する仲介役としての働きをする。

[0058] シランカップリング剤としては、

式（1）： $R^1_m R^2_n Si R^{3}_{4-m-n}$ 、または

式（2）： $R^4_3 Si R^5 - S_k - R^5 Si R^4_3$

で表わされるシラン化合物を使用できる。

[0059] ここで、式（1）において、 $R^1$ は、グリシドキシアルキル基、イソシアネートアルキル基、メルカプトアルキル基、アミノアルキル基、*N*-アミノアルキル-アミノアルキル基から選ばれる1価の有機基であり、 $R^2$ は、アルキル基または水素原子であり、 $R^3$ は、アルコキシ基である。 $R^1$ および $R^2$ におけるアルキル基の炭素数は1から6が好ましい。また、 $R^3$ のアルコキシ基は、炭素数が1～4のものが好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましい。そして、*m*は1から3の整数、*n*は0から2の整数であり、*m*+*n*は3以下である。

このようなシランカップリング剤としては、具体的には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシ



シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0060] また、式(2)において、 $R^4$ は炭素数が1~4のアルコキシ基であり、 $R^5$ は炭素数が1~4のアルキレン基であり、 $k$ は1から4の整数である。

このようなシランカップリング剤の具体例としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド等が挙げられる。

[0061] シランカップリング剤の含有量は、前記した有機溶媒に対して0.01~2.00質量%の割合であることが好ましく、0.02~2.00質量%の割合であることがより好ましい。シランカップリング剤の含有量が0.01質量%未満の場合には、この導電インクにより形成される導体の基材に対する密着性を向上させる効果が得られない。また、シランカップリング剤の含有量が2.00質量%を超える場合には、過剰なシランカップリング剤が水素化銅粒子間に存在することとなり、配線の比抵抗が上昇し、導電性が不良となるおそれがあり好ましくない。

[0062] 本発明の実施形態の導電インクは、前記した非水溶性の有機溶媒、水素化銅微粒子、分散剤であるアルキルアミン、およびシランカップリング剤以外に、その他の添加剤を含有していてもよい。その他の添加剤としては、消泡剤、湿潤分散剤、レベリング剤、乾き防止剤、レオロジーコントロール剤、密着性付与助剤等が挙げられる。

[0063] 実施形態の導電インクの固形分(水素化銅微粒子)の濃度は、要求される粘度によっても異なるが、10~50質量%が好ましく、20~40質量%がより好ましい。

[0064] 実施形態の導電インクの粘度は、5~60 mPa·sが好ましく、8~40 mPa·sがより好ましい。導電インクの粘度が5 mPa·s以上であれば、精度良くインクを吐出できる。導電インクの粘度が60 mPa·s以下であれば、入手しうるほとんどのインクジェットヘッドに適用可能となる。

[0065] 実施形態の導電インクの表面張力は、 $18 \sim 45 \text{ dy n / cm}$ が好ましく、 $20 \sim 40 \text{ dy n / cm}$ がより好ましい。導電インクの表面張力が $18 \text{ dy n / cm}$ 以上であれば、精度良くインクを吐出できる。導電インクの表面張力が $45 \text{ dy n / cm}$ 以下であれば、入手し得るほとんどのインクジェットヘッドに適用可能となる。

なお、本明細書において、導電インクの粘度は、B型粘度計（東機産業社製、装置名：TVB35L）で $20^\circ\text{C}$ で測定した値である。表面張力は表面張力計（協和界面科学社製、装置名：DY-500）により測定した値である。

[0066] 実施形態の導電インクでは、加熱により、水素化銅微粒子に結合し配位したアルキルアミンが脱離する。そして、アルキルアミンが脱離した水素化銅は、例えば、 $60^\circ\text{C}$ 以上の加熱によって金属銅に変化し、こうして生じた金属銅微粒子同士が溶融、結合されて導体が形成される。

[0067] 本発明の実施形態の導電インクによれば、基材との密着性が良好で、体積抵抗率が小さく導電性に優れた導体を形成できる。これは、実施形態の導電インクに含有される特定の官能基を有するシランカップリング剤が、樹脂等の有機材料からなる基材と水素化銅微粒子の両方に対して十分な結合性を有し、かつ水素化銅微粒子に対する結合性が、分散剤であるアルキルアミンよりは小さいことに起因するものと推定される。

[0068] 以下、本発明に使用される特定の官能基を有するシランカップリング剤として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを例に挙げて、基材との密着性向上の機構を説明する。なお、水素化銅微粒子に対する結合性は、金属表面との親和性あるいは反応性ということもできる。

[0069] 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランは、無機材料である金属と親和性、反応性を有する加水分解基であるメトキシ基と、有機材料と結合性を有する有機官能基であるメルカプト基とを有する。

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（以下、シランカップリング剤S1と示す。）では、メトキシ基の水素化銅微粒子との結合性が、アルキ

ルアミンにおけるアミノ基の水素化銅微粒子との結合性より小さいので、導電インクの状態では、図1(a)に示すように、水素化銅微粒子1の周りに分散剤であるアルキルアミン2が結合して配位されている。そのため、水素化銅微粒子1は溶媒中で安定した分散状態で存在する。このような分散剤の配位がないと、水素化銅微粒子1は凝集し沈殿しやすい。シランカップリング剤S1は、溶媒中にフリーの状態が存在する。

[0070] このような導電インクが塗布・乾燥された状態（導電インクの塗布層）では、図1(b)に示すように、アルキルアミン2により外周が保護された水素化銅微粒子1が、塗布層中に存在し、シランカップリング剤S1は、メルカプト基を介して基材3と結合している。

[0071] 次に、加熱途中では、図1(c)に示すように、アルキルアミン2は水素化銅微粒子1の外周から脱離し始め、それとともにシランカップリング剤S1がメトキシ基を介して水素化銅微粒子1に結合する。

[0072] そして、加熱後の状態では、図1(d)に示すように、アルキルアミン2は水素化銅微粒子1の表面から完全に脱離して揮発する。そして、水素化銅微粒子1は、アルキルアミン2に代わり外周に結合されたシランカップリング剤S1を介して基材3と結合されることで、基材3との密着性が確保される。それとともに水素化銅は金属銅に変化し、生じた金属銅微粒子同士が溶融、結合されて、基材3との密着性が良好な導体が形成される。

[0073] これに対して、水素化銅微粒子との結合性がアルキルアミンのアミノ基より大きい加水分解性基を有するシランカップリング剤S2を使用した場合には、以下に示す理由で、得られる導体の体積抵抗率が大きくなると推定される。

[0074] すなわち、シランカップリング剤S2の水素化銅微粒子との結合性がアルキルアミンのアミノ基の結合性より大きい場合、導電インクの状態では、図2(a)に示すように、水素化銅微粒子1の周りに、より結合性が大きいシランカップリング剤S2が結合し、この状態で水素化銅微粒子1は溶媒中に分散している。分散剤であるアルキルアミン2はフリーの状態で溶媒中に存

在している。

[0075] このような導電インクが塗布・乾燥された状態（導電インクの塗布層）では、図2（b）に示すように、シランカップリング剤S2が外周に結合された状態の水素化銅微粒子1が、塗布層中に存在する。シランカップリング剤S2は基材3との間にも結合性を有するので、このシランカップリング剤S2を介して、水素化銅微粒子1の基材3との密着性が確保されている。アルキルアミン2も塗布層中に存在する。

[0076] 加熱途中では、図2（c）に示すように、塗布層中に存在するアルキルアミン2は揮発するが、シランカップリング剤S2は水素化銅微粒子1の外周から脱離せず、そのまま水素化銅微粒子1の周りに存在する。そして、加熱後、図2（d）に示すように、シランカップリング剤S2は水素化銅微粒子1の表面に残存したままである。したがって、水素化銅から生じた金属銅微粒子同士の溶融、結合が、シランカップリング剤S2により阻害されるので、形成される導体の体積抵抗率が高くなり、導電性の良好な導体を得られない。

[0077] [導体付き基材およびその製造方法]

本発明の実施形態の導体付き基材は、基材上に上述した導電インクの塗布層を加熱して形成された導体を有する。この導体付き基材は、実施形態の導電インクを基材の表面に塗布して塗布層を形成した後、加熱して揮発成分を除去するとともに、水素化銅から変化した金属銅微粒子同士を溶融、結合して導体を形成することにより、製造できる。

[0078] 基材としては、ガラス基板、ポリイミド、ポリエチレンフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のプラスチックからなるフィルム状基材や基板、繊維強化複合材料からなる基板（例えば、ガラス繊維強化プラスチック基板。）等を使用できる。

[0079] 導体インクを塗布する方法としては、インクジェット印刷法、スクリーン印刷法、ロールコート法、エアナイフコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、ダイコート法、スライドコート法等の公知の方

法が挙げられる。なかでも、インクジェット印刷が特に好ましい。

[0080] インクジェット印刷の場合、所望のパターンの導体の形成が容易な点から、インク吐出孔の孔径を $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ とし、基材上に付着した際の導電インクの直径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように調整することが好ましい。

[0081] 基材上に導電インクを塗布した後の加熱温度は、 $60 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ がより好ましい。

加熱時間は、導電インクの溶媒である非水溶性の有機溶媒、銅(II)塩から遊離した酸、および水素化銅微粒子表面から脱離したアルキルアミン等を揮発させて導体が形成できる時間を、加熱温度に応じて設定すればよい。

また、加熱は、形成する導体の酸化を抑制しやすい点から、窒素雰囲気等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0082] こうして形成される導体の厚さは、安定な導電性を確保しかつ配線形状を維持し易くする観点から、 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、導体の体積抵抗率は、 $3 \sim 35 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、 $3 \sim 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ がより好ましい。導体の体積抵抗率が $35 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、電子機器用の導体として十分な導電性を得られないおそれがある。

導体の体積抵抗率は、四探針式抵抗計（例えば、三菱油化社製、装置名：ロレスタGP MCP-T610）を使用して、導体の表面抵抗値を測定し、測定された表面抵抗値に導体の厚さを乗じることで求めることができる。

[0083] 以上説明した導体付き基材の製造方法によれば、 $150^\circ\text{C}$ 以下の加熱でも導体を形成できるので、PET、PEN等の耐熱性が低い基材を使用する場合でも、基材との密着性が良好で体積抵抗率の小さい導体を有する導体付き基材が得られる。

## 実施例

[0084] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。例1～3は実施例であり、例4～6は比較例である。実施例および比較例における微粒子の同定、微粒子の平均粒子径の測定、導体の

厚さの測定、導体の体積抵抗率の測定の各方法、および導体の剥離性試験の方法を、それぞれ以下に示す。

[0085] [微粒子の同定]

微粒子の同定は、X線回折装置（リガク機器社製、装置名：RINT2500）を使用して行った。

[0086] [微粒子の平均粒子径]

無作為に抽出した100個の微粒子の粒子径を、透過型電子顕微鏡（日立製作所社製、装置名：H-9000）または走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、装置名：S-800）を使用して測定し、それらの値を平均して平均粒子径を求めた。粒子が球形でない場合は、最大粒径を測定して平均粒子径を求めるものとする。

[0087] [導体の厚さ]

接触式膜厚測定装置（Veeco社製、装置名：DEKTAK150）を使用して測定した。

[0088] [導体の体積抵抗率]

四探針式抵抗計（三菱油化社製、装置名：ロレスタGP MCP-T610）を使用して、導体の表面抵抗値を測定した。測定された表面抵抗値に導体の厚さを乗じて、体積抵抗率を求めた。

[0089] [導体の剥離性試験]

導体表面にセロハンテープ（ニチバン社製、商品名：ニチバン18mm）を貼った後、セロハンテープを瞬間的に引き剥がして、導体の剥離性を評価した。セロハンテープは、上から消しゴムで擦り導体の表面に接着させた。セロハンテープテープを接着させてから1～2分後に、テープの端部を持って導体の膜面に直角に保ち、瞬間的に引き剥がした。

テープを引き剥がした後、導体表面を観察し判定を行った。導体の剥離が全く観察されない場合を◎、導体の一部に剥離が観察される場合を△、大部分の導体が剥離される場合を×と評価した。

[0090] [例1]

(水素化銅粒子の製造)

ガラス容器に、トルエン300gと、銅(II)塩としてギ酸銅(II)四水和物30g、およびn-ヘプチルアミン(沸点157℃)15gを加えて攪拌した。次いで、ヒドリド系還元剤である $\text{NaBH}_4$ の4.5gを添加し、攪拌することによって、微粒子がトルエン中に分散した黒色の分散液を得た。

[0091] 得られた分散液中の微粒子を回収し、X線回折で同定を行ったところ、水素化銅微粒子であることが確認された。水素化銅微粒子(一次粒子)の平均一次粒子径は10nmであった。また、得られた水素化銅微粒子分散液の固形分濃度は4質量%であった。

[0092] (導電インクの調製)

得られた水素化銅微粒子分散液に対して、減圧下で溶媒置換を行い、導電インクを調製した。すなわち、前記水素化銅微粒子分散液を減圧濃縮した後、ドデカン(沸点216.3℃、20℃での表面張力25.44dyn/cm)に0.1質量%の3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを添加したものを加えて溶媒置換を行い、水素化銅微粒子の固形分濃度が30質量%となるようにした。

[0093] (導体パターンの形成)

前記で得られた導電インクを使用し、産業用インクジェットプリンタ(富士フィルムグラフィックシステム社製、装置名:DMP2813)により、長さ5cm、幅2mmの配線パターンをPETフィルム上に印刷した。印刷後のPETフィルムを、窒素雰囲気下、150℃で1時間加熱し、導体付きPETフィルムを得た。導体の厚さは0.51 $\mu\text{m}$ 、体積抵抗率は25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0094] [例2]

例1で示した水素化銅微粒子分散液を減圧濃縮した後、ドデカンに0.1質量%の3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを添加したものを加えて溶媒置換を行い、水素化銅微粒子の固形分濃度が30質量%となる導電インクを調製した。

[0095] 次いで、得られた導電インクを使用し、例1と同様にして配線パターンをPETフィルム上に印刷して、導体付きPETフィルムを得た。導体の厚さは $0.53\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率は $17\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0096] [例3]

例1で示した水素化銅微粒子分散液を減圧濃縮した後、デカン（沸点 $174.1^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ での表面張力 $23.92\ \text{dyn}/\text{cm}$ ）に $0.1$ 質量%の3-アミノプロピルトリメトキシシランを添加したものを加えて溶媒置換を行い、水素化銅微粒子の固形分濃度が $30$ 質量%となる導電インクを調製した。

[0097] 次いで、得られた導電インクを使用し、例1と同様にして配線パターンをPETフィルム上に印刷して、導体付きPETフィルムを得た。導体の厚さは $0.55\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率は $11\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0098] [例4]

例1で示した水素化銅微粒子分散液を減圧濃縮した後、ドデカンを溶媒として添加し、水素化銅粒子の固形分濃度が $30$ 質量%となるように、溶媒置換を行った。

[0099] 次いで、得られた導電インクを使用し、例1と同様にして配線パターンをPETフィルム上に印刷して、導体付きPETフィルムを得た。導体の厚さは $0.56\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率は $20\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0100] [例5]

例1で示した水素化銅微粒子分散液を減圧濃縮した後、デカンに $0.1$ 質量%の3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを添加したものを加えて溶媒置換を行い、水素化銅微粒子の固形分濃度が $30$ 質量%となる導電インクを調製した。

[0101] 次いで、得られた導電インクを使用し、例1と同様にして配線パターンをPETフィルム上に印刷して、導体付きPETフィルムを得た。導体の厚さは $0.51\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率は $24\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[例6]



例1で示した水素化銅微粒子分散液を減圧濃縮した後、デカンに0.1質量%の3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランを添加したものを加えて溶媒置換を行い、水素化銅微粒子の固形分濃度が30質量%となる導電インクを調製した。

[0102] 次いで、得られた導電インクを使用し、例1と同様にして配線パターンをPETフィルム上に印刷して、導体付きPETフィルムを得た。導体の厚さは0.53 $\mu\text{m}$ 、体積抵抗率は35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0103] 次に、例1～例6で得られた導体付きPETフィルムについて、導体のテープ剥離性試験を行った。試験結果を体積抵抗率の測定結果等とともに表1に示す。

[0104]

[表1]

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
水素化銅微粒子固形分濃度 (質量%)	30	30	30	30	30	30
導電インク溶媒種類	ドデカン	ドデカン	ドデカン	ドデカン	ドデカン	ドデカン
シランカップリング剤種類	3-メルカプトプロピルトリメトキシラン	3-メルカプトプロピルメチルメトキシラン	3-アミノプロピルトリメトキシラン	—	3-アミノプロピルトリメトキシラン	3-メルカプトプロピルトリメトキシラン
シランカップリング剤添加量 (質量%)	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1
体積抵抗率 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	25	17	11	20	24	35
テープ剥離試験結果	◎	◎	◎	×	△	×

[0105] 表 1 から、分散剤である沸点が 250℃以下のアルキルアミンとともに、メルカプト基またはアミノ基とアルコキシル基を有するシランカップリング剤が配合された導電インクを用いた例 1～3 では、PET 基材との密着性が充分で、体積抵抗率の小さい導体を形成できることがわかる。

[0106] これに対して、シランカップリング剤を含有しない導電インクを使用した例4では、形成された導体とPET基材との間の密着性が充分でなく、テープ剥離試験で導体の大部分に剥離が観察される。

[0107] また、メルカプト基またはアミノ基を持たず、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基を有するシランカップリング剤を使用した例5および例6の導電インクでは、このシランカップリング剤がPET基材との間の密着性向上に寄与することが少なく、テープ剥離試験で導体の一部または大部分に剥離が観察される。特に、シランカップリング剤として3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランを使用した例6の導電インクでは、形成された導体の体積抵抗率も大きくなり、十分な導電性が得られないことがわかる。

[0108] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年3月21日出願の日本特許出願2012-063430に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0109] 本発明の導電インクによれば、基材との密着性が良好で、体積抵抗率の小さい導体を形成できる。また、本発明の導体付き基材の製造方法によれば、基材上に密着性が良好で体積抵抗率の小さい導体を有する導体付き基材が得られる。そして、得られた導体付き基材は、信頼性の高い配線基板として好適に使用できる。

### 符号の説明

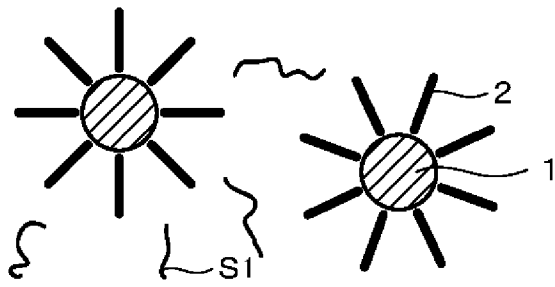
[0110] 1…水素化銅微粒子、2…アルキルアミン、3…基材、S1, S2…シランカップリング剤

## 請求の範囲

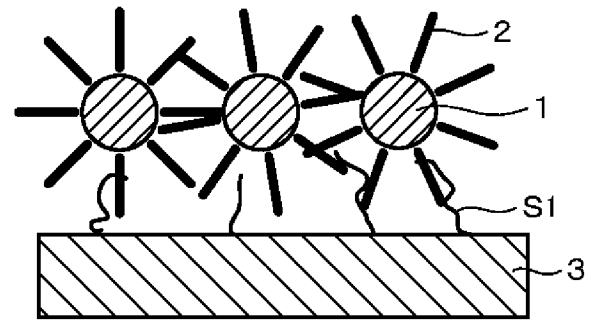
- [請求項1] 非水溶性の有機溶媒と、  
前記有機溶媒中に分散された水素化銅微粒子と、  
炭素数7以上のアルキル基を有する沸点が250℃以下のアルキルアミンと、  
式(1)： $R^1_m R^2_n Si R^3_{4-m-n}$   
(式(1)において、 $R^1$ は、グリシドキシアルキル基、イソシアネートアルキル基、メルカプトアルキル基、アミノアルキル基、N-アミノアルキル-アミノアルキル基から選ばれる1価の有機基であり、 $R^2$ は、アルキル基または水素原子であり、 $R^3$ は、アルコキシル基である。 $m$ は1から3の整数、 $n$ は0から2の整数であり、 $m+n$ は3以下である。) 、または  
式(2)： $R^4_3 Si R^5 - S_k - R^5 Si R^4_3$   
(式(2)において、 $R^4$ はアルコキシル基であり、 $R^5$ はアルキレン基であり、 $k$ は1から4の整数である。) で表わされるシランカップリング剤と、  
を含有することを特徴とする導電インク。
- [請求項2] 前記水素化銅微粒子の含有割合は、10～50質量%である請求項1に記載の導電インク。
- [請求項3] 前記アルキルアミンの含有割合は、2～10質量%である請求項1または2に記載の導電インク。
- [請求項4] 前記シランカップリング剤の含有割合は、有機溶媒に対して0.01～2.00質量%である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電インク。
- [請求項5] 前記水素化銅微粒子の平均一次粒子径は、100nm以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の導電インク。
- [請求項6] 基材を準備する工程と、  
前記基材上に、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の導電インク

の塗布層を形成する工程と、  
前記塗布層を加熱して、銅を含む導体を形成する工程と  
を有することを特徴とする導体付き基材の製造方法。

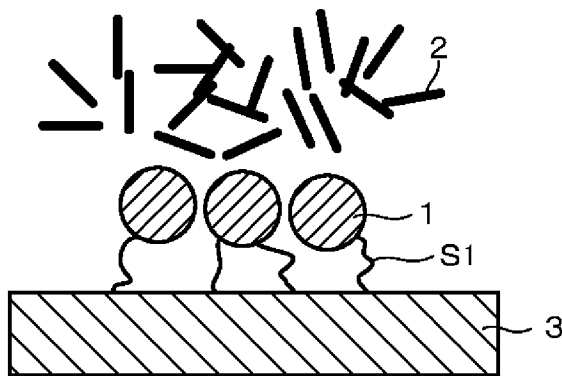
[図1]



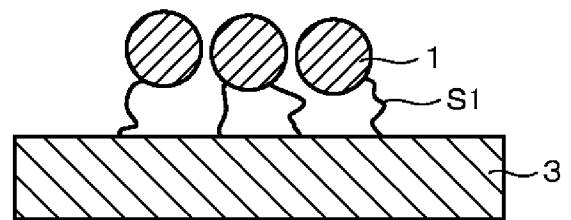
(a)



(b)

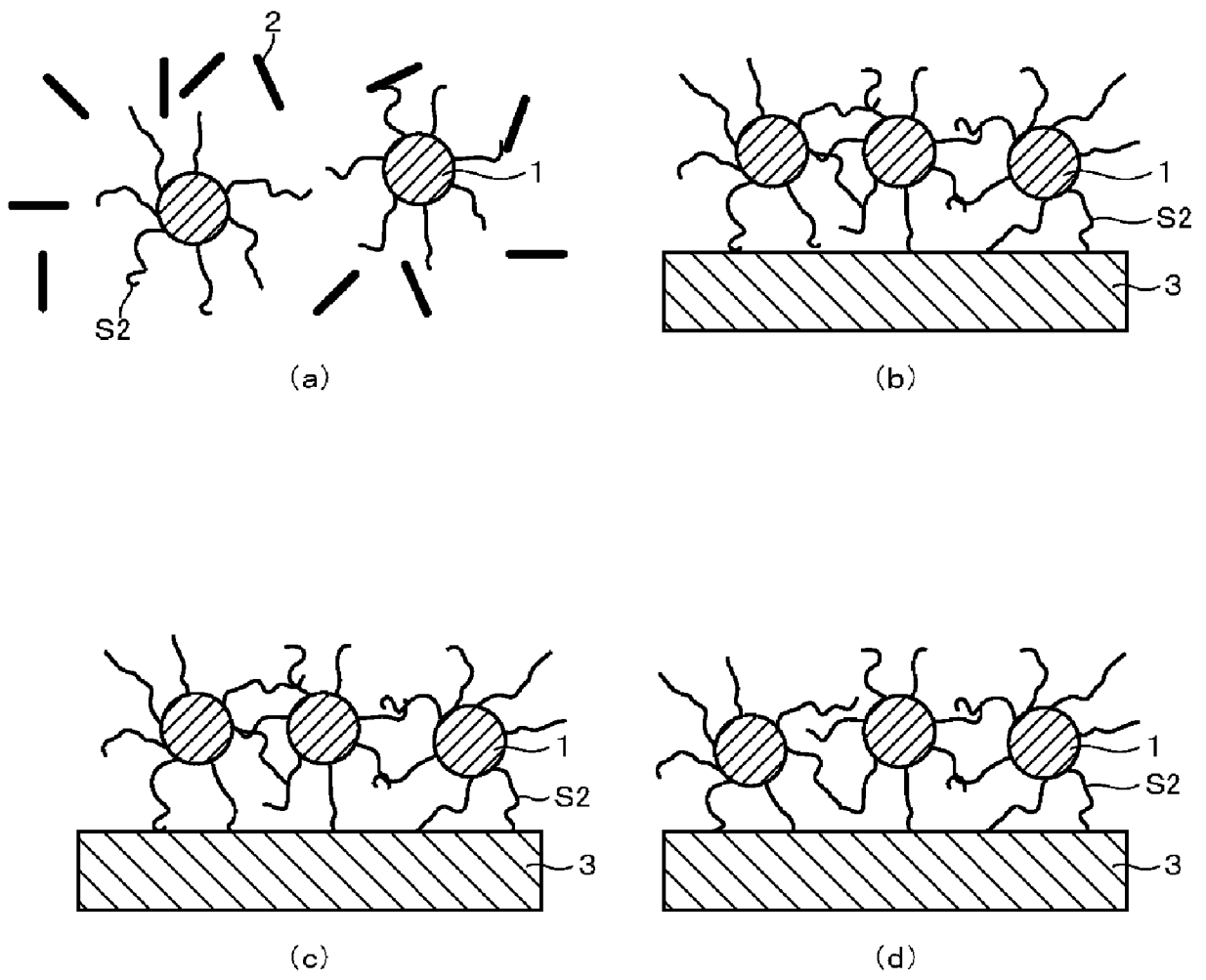


(c)



(d)

[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057525

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B13/00, H05K1/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/110925 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 December 2004 (23.12.2004), claims; examples & JP 4747839 B2 & US 7550513 B2 & EP 1640338 B1 & CN 100344528 C & AT 531669 T & KR 101093465 B1	1-6
Y	WO 2006/109410 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraphs [0011], [0012], [0018] to [0022]; examples & JP 5151476 B2 & US 7956103 B2 & EP 1876604 B1 & DE 602006020031 D & CA 2602586 A & CN 101156219 B & KR 10-2008-0000561 A	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 May, 2013 (10.05.13)

Date of mailing of the international search report  
21 May, 2013 (21.05.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057525

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-263129 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraphs [0021] to [0042]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-210301 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0054], [0055] & JP 4799881 B2 & US 8043535 B2 & EP 1847575 A1 & WO 2006/070747 A1 & KR 10-2007-0097055 A & TW I377237B	1-6
Y	JP 2005-113059 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims 1, 7; paragraphs [0059], [0067]; examples & JP 4395350 B2	1-6
Y	JP 2007-257869 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraphs [0020], [0035] & US 2010/0155103 A1 & WO 2007/108188 A1 & KR 10-2008-0103962 A & CN 101361141 A	1-6
A	JP 4-190502 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 08 July 1992 (08.07.1992), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 4-25573 A (Seiko Epson Corp.), 29 January 1992 (29.01.1992), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B13/00, H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2004/110925 A1 (旭硝子株式会社) 2004. 12. 23, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 4747839 B2 & US 7550513 B2 & EP 1640338 B1 & CN 100344528 C & AT 531669 T & KR 101093465 B1	1-6
Y	WO 2006/109410 A1 (旭硝子株式会社) 2006. 10. 19, 特許請求の範囲, 【0011】, 【0012】, 【0018】 - 【0022】, 実施例 & JP 5151476 B2 & US 7956103 B2 & EP 1876604 B1 & DE 602006020031 D & CA 2602586 A & CN 101156219 B & KR 10-2008-0000561 A	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2013

国際調査報告の発送日

21.05.2013

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4V	4769
服部 芙美		
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-263129 A (旭硝子株式会社) 2008. 10. 30, 特許請求の範囲, 【0021】 - 【0042】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2006-210301 A (三井金属鉱業株式会社) 2006. 08. 10, 特許請求 の範囲, 【0054】, 【0055】 & JP 4799881 B2 & US 8043535 B2 & EP 1847575 A1 & WO 2006/070747 A1 & KR 10-2007-0097055 A & TWI377237 B	1-6
Y	JP 2005-113059 A (信越化学工業株式会社) 2005. 04. 28, 請求項 1, 7, 【0059】, 【0067】, 実施例 & JP 4395350 B2	1-6
Y	JP 2007-257869 A (三井金属鉱業株式会社) 2007. 10. 04, 特許請求 の範囲, 【0020】, 【0035】 & US 2010/0155103 A1 & WO 2007/108188 A1 & KR 10-2008-0103962 A & CN 101361141 A	1-6
A	JP 4-190502 A (住友金属工業株式会社) 1992. 07. 08, 特許請求の範 囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 4-25573 A (セイコーエプソン株式会社) 1992. 01. 29, 特許請求 の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6