

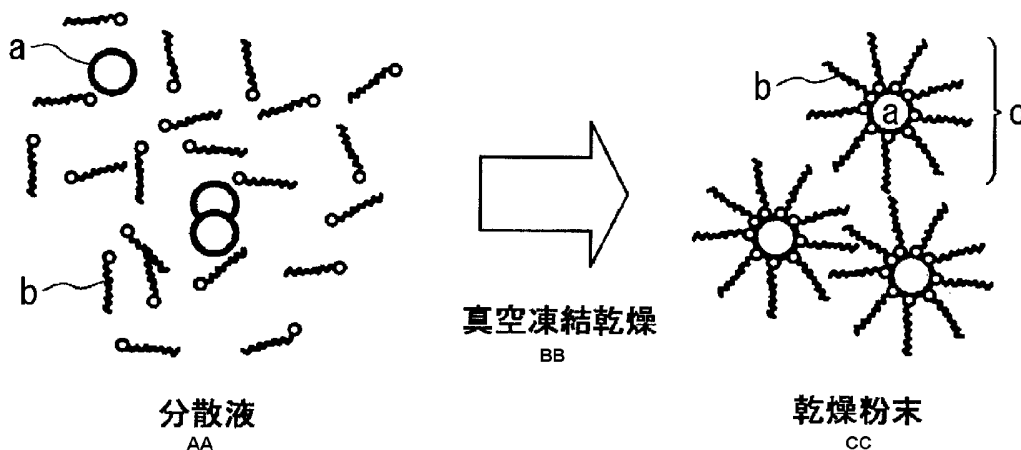


- (51) 国際特許分類:
B22F 1/02 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021707
- (22) 国際出願日: 2005年11月25日 (25.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-343880
2004年11月29日 (29.11.2004) JP
特願 2005-257667 2005年9月6日 (06.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 末永 渉 (SUE-NAGA, Wataru) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下
- 三丁目35番58号 大日本インキ化学工業株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 中谷 洋二 (NAKAYA, Youji) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631 大日本インキ化学工業株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED SILVER-CONTAINING POWDER AND SILVER PASTE USING SURFACE-TREATED SILVER-CONTAINING POWDER

(54) 発明の名称: 表面処理された銀含有粉末の製造方法、及び表面処理された銀含有粉末を用いた銀ペースト



AA DISPERSION LIQUID
BB VACUUM FREEZE DRYING
CC DRIED POWDER

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a surface-treated silver-containing powder wherein a dispersion liquid, which is obtained by dispersing silver or silver compound particles (a) in a solvent together with a surfactant (b) of alkylamine type, alkylamine salt type or phosphate type having a phosphorus content of 0.5-10% by mass, is subjected to vacuum freeze drying for having the surfactant (b) adsorbed on the surfaces of the silver or silver compound particles (a), thereby producing a silver-containing powder (c) whose surface is treated with the surfactant (b). Also disclosed is a silver paste produced by dispersing the surface-treated silver-containing powder (c) in a solvent or in a solvent and a resin.

[続葉有]



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明の表面処理された銀含有粉末の製造方法は、銀または銀化合物の粒子aが、アルキルアミン系もしくはアルキルアミン塩系、またはリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系の界面活性剤bとともに溶剤中に分散してなる分散液を真空凍結乾燥させることにより、前記界面活性剤bを銀または銀化合物の粒子aの表面に吸着させ、界面活性剤bにより表面処理された銀含有粉末cを製造する。また、本発明の銀ペーストは、前記表面処理された銀含有粉末cを、溶剤、または溶剤及び樹脂中に分散させることにより、製造される。

明 細 書

表面処理された銀含有粉末の製造方法、及び表面処理された銀含有粉末を用いた銀ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、電子機器などに用いられるプリント配線に利用でき、導電性、印刷精度に優れた銀ペーストに用いられる表面処理された銀含有粉末の製造方法に関する。更に詳しくは導電性粉末成分として前記表面処理された銀含有粉末を含有する銀ペーストに関する。

なお、本発明において、「表面処理された銀含有粉末」とは、「表面処理された銀粉末」及び「表面処理された銀化合物粉末」を包括して言うものである。

背景技術

[0002] 導電性ペーストは固形分に導電性微粒子を含有するペーストであり、一般に、導電性粒子としては空気中で酸化しない金、白金、銀、パラジウムなどの金属が用いられている。導電性ペーストには、従来より、大きく分けて、(1)銀粒子同士の融着により良好な導電性を実現できるが、基材がセラミック等に限られる高温焼成型導電性ペーストと、(2)ガラス、エポキシ製プリント基板からフィルムにまで広く適用できるが、バインダー硬化時の熱収縮による金属粒子同士の接触により導通を得るために、電気抵抗が比較的高いポリマー型導電性ペーストがある。

ポリマー型導電性ペーストを用いて、例えばフレキシブルなプリント基板用支持体上に導電回路を形成する場合には、前記ポリマー型導電ペーストをポリエチレンテレフタレート、ポリイミドなどのプラスチックフィルム上にスクリーン印刷等を利用して導電回路パターン形成し、形成されたパターン塗膜中のバインダーを加熱硬化して導電性、耐久性を向上させ、かつフィルム上への接着性を確保している。

[0003] 特に銀または銀化合物を用いたポリマー型導電性ペーストは、安定した導電性を実現し易く、また熱伝導特性も良好なため、電子部品内部または電子部品間の種々の配線、電子回路パターンの形成に用いられている。

導電回路用パターンの印刷工程においては、回路の微細化に伴い印刷精度をで

きただけ上げることが要求されているが、その精度は導電性粒子の平均粒子径によって制限される。このため良好な印刷精度を得るためには、導電性ペースト中の導電性粒子が1次粒子にまで分散し、さらに該1次粒子が樹脂等により完全に被覆された状態、すなわち高分散化された状態にあることが求められる。

もし高分散化した1次粒子の周囲にある樹脂等の被覆が不十分であると、粒子は粒径が細くなるほど活性が増すため、該導電性ペースト中の粒子が凝集したり、経時的に粘度が上昇しやすく、極端な場合はゲル化することもある。

- [0004] このように、微細な配線パターンが精度良く安定して形成されるためには、導電性粒子が1次粒子にまで安定分散された上で各粒子が樹脂被覆される必要がある。一方で導電性粒子の周囲の樹脂被覆が厚すぎると、粒子間に残存した樹脂成分が粒子間の電気伝導を阻害するため良好な伝導度が得られなくなる傾向があり、使用する導電性粒子の粒径が小さくなればなるほどその傾向は顕著となる。

従って、分散に使用され、導電性粒子の表面を被覆する樹脂量は必要最低限が好ましく、より少ない樹脂量で、導電性粒子の分散性、導電性ペーストの基体への付着性や成膜性が良好となることが好ましい。

- [0005] 従来、導電性粒子を樹脂中に分散してペーストを作製するにあたり、その分散性を向上させるため、高級脂肪酸のエチレンオキド、又はプロピレンオキド付加エステル化合物、ソルビタンと脂肪酸のエステル化合物、ソルビタン等の多価アルコールのエチレンオキド、又はプロピレンオキド付加エーテル化合物、アルキルベンゼンのエチレンオキド、又はプロピレンオキド付加物等の非イオン性分散剤、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ塩、高級アルコール硫酸エステルアルカリ塩、リン酸エステル化合物、高級脂肪酸、高級脂肪酸のエチレンオキド、又はプロピレンオキド付加物のサルファートアルカリ塩等のアニオン系分散剤、4級アンモニウム塩タイプ等のカチオン系分散剤など、様々な分散剤が用いられている。

- [0006] しかし、これら分散剤を使用しても、従来の例えば、分散機や混練機を用いて樹脂中に導電性粒子を分散させる方法では、導電性粒子の分散性を十分に向上させ、かつ導電性ペーストの導電性を良好に保つことができなかった。

特に、導電性粒子として銀粒子を用いた銀ペーストの場合、銀粒子の真比重が10

．5であり、銀粒子が沈降しやすく再凝集性が大きいため、長期保存後の利用に際して再分散工程に手間と時間が必要となる問題があった。従って、長期保存安定性とともにより良好な再分散性が求められていた。

[0007] このような課題に対して、例えば有機ビヒクルとアルキル基を含むスルホコハク酸塩からなるアニオン性界面活性剤を用いることによって、良好な分散性と経時安定性を得る試みが行われている(特許文献1参照)。しかし、特許文献1に記載された方法を用いただけでは、沈降した粒子の再分散性を向上させるには不十分であった。さらに導電回路の線幅が狭い場合、精度良く配線パターンを印刷するには不十分であった。

また分散に使用される樹脂量についても必要最低限にまで減少させてはならず、導電性の点でも不十分であった。

[0008] 一方、金属粒子を用いた分散液の製造においては、真空凍結乾燥法が用いられており、例えば電解コンデンサ用陽極素子を作製するためのタンタル粉塗料の製造において、タンタル粉と分散剤を溶剤中に混合し真空凍結乾燥を行ってタンタル粒子の表面に分散剤を吸着させる方法が知られている(特許文献2参照)。

しかし、同じ金属分散液であっても、用途も求められる特性も大きく異なる導電性ペーストの製造に真空凍結乾燥を適用した例は無く、分散性と導電性の関係についても示唆されてはいない。ましてや良好な導電性を発現させるための分散剤の選択についても全く開示されていない。

以上のように、従来のポリマー型導電性ペーストの特性を十分に引き出すためには、最適な分散方法の適用とともに該分散方法にあった分散剤の選定が重要であって、良好な導電性ペーストの導電性を実現する分散剤、分散方法が求められていた。

[0009] 特に、近年、導電性ペーストより形成される導電回路の電気抵抗を下げるため、銀粒子の粒子径を非常に微細化したり、粒子状の酸化銀や三級脂肪酸銀を含む粒子状銀化合物を用いたりして、低温焼成を可能とした銀ペーストを用いることが検討されている。この低温焼成型の銀ペーストにおいては、微粒子化された銀粒子の場合は、300℃以下の加熱によって隣接する粒子同士が融着し、導電回路の電気抵抗を低下させる。また粒子状銀化合物の場合は、300℃以下の加熱、あるいは還元剤の

存在下での加熱によって銀化合物が還元されて金属銀となり、隣接する銀粒子同士が融着して導電回路の電気抵抗を低下させる(例えば、特許文献3参照)。

[0010] 従来、ポリマー型導電性ペーストは、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などからなるバインダ、有機溶剤、硬化剤、触媒などを添加し、球状またはフレーク状の導電性粒子を分散、混合したものであつて、導電性はバインダーが硬化する際の硬化収縮による導電性粒子同士の接触により得られるものであつた。このため、電気抵抗は比較的高いものになり、また、温度変化等により硬化樹脂の凝集力が変化するため、それに伴って、ポリマー型導電性ペーストを用いて形成された導電回路などの電気抵抗が変動しやすいという欠点を有するものであつた。

[0011] 前記低温焼成型の銀ペーストはこれら欠点を補うものであつて、この銀ペーストを用いることにより、PET等のプラスチックフィルム上にも導電性の良好な導電回路を形成することができる。

しかし、低温焼成型の銀ペーストに用いられる微粒子化されたサブミクロン以下の銀微粒子や粒子状銀化合物は、反応性が高く、いずれも乾燥した粉末状態での扱いが難しい。特に粒子状銀化合物は、還元反応の速度が非常に速いため、水あるいは還元性が低い溶媒などの溶液中で保存せねばならなかった。特に分散溶媒にアルコール系溶剤等を用いると、銀ペーストの分散中に還元が進んでしまい、分散とは逆に銀粒子間の融着が生じる場合がある。このためこれら銀および銀化合物の粒子を一次粒子にまで分散して各粒子表面を被覆、安定化することがより一層求められている。

さらに、これら銀ペーストにおいて本来の高い電気伝導度を得るためには、銀ペースト中の銀粒子が銀の高い含有量を維持しつつ良好に分散する必要があり、加えて必要最低限の樹脂により前記安定化を行い、粒子表面の被覆膜厚を可能な限り薄くして、低温焼成によって隣接する粒子同士を融着しやすくする必要がある。銀及び銀化合物の粒子表面に形成された被膜が厚すぎると、隣接する粒子同士が融着し難くなり、銀または銀化合物の充填度も低下するため、低温焼成でも良好な導電性を与えるこれら低温焼成型の銀ペーストの本来の長所が発揮されなくなってしまう。

このため、これら低温焼成型の銀ペーストに対しては、個々の銀または銀化合物の

粒子の被覆による安定化と、分散性の向上と、低温焼成による導電性の向上とを同時に満たす分散剤の選定、製造方法がより一層重要であった。

特許文献1:特開2000-231828号公報

特許文献2:特開2004-006502号公報

特許文献3:特開2003-309337号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の目的は、微小粒径の銀または銀化合物の粒子が良好に分散され、粘度上昇等の物性の経時的変化がなく、線幅の狭い導電性の良好な導電回路を形成可能な銀ペーストを提供することである。

さらに本発明の目的は、該銀ペーストの製造に欠かせない表面処理を施した銀含有粉末の製造方法を提供することである。

さらに本発明の目的は、焼結可能温度の低い銀または銀化合物の粒子を用いることにより低温焼成可能でかつ焼成後に高い導電性を有する塗膜が形成可能な銀ペーストを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明は、銀または銀化合物の粒子が、アルキルアミン系もしくはアルキルアミン塩系界面活性剤、またはリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系界面活性剤とともに分散用溶剤中に分散した分散液を真空凍結乾燥させる乾燥工程を有することを特徴とする表面処理された銀含有粉末の製造方法を提供する。

さらに本発明は、前記表面処理された銀含有粉末と樹脂とを含有する銀ペーストを提供する。

発明の効果

- [0014] 本発明の表面処理された銀含有粉末の製造方法を用いることにより、銀または銀化合物の粒子は微細粒子となって分散され、銀または銀化合物の各粒子の表面に界面活性剤が吸着されて、該粒子表面は良好に被覆される。

通常、比重の大きい銀のような金属の粒子は、通常の処理方法では、沈降し易く、

分散機内で濃度分布が発生し易いため、一様な処理を行いにくい、本発明の方法を用いて、界面活性剤を含有する溶剤中で分散後、真空凍結乾燥を行うことにより、より一様な処理条件で銀または銀化合物の粒子表面を処理することができる。

さらに、本発明においては、アルキルアミン系もしくはアルキルアミン塩系の界面活性剤、またはリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系の界面活性剤を用いて表面処理を行うので、当該界面活性剤が極めて良好に銀および銀化合物の粒子表面に吸着し、分散性が向上する。

[0015] このような粒子の表面が界面活性剤で処理された銀含有粉末を用いると、溶剤もしくは樹脂と溶剤を加えた混合攪拌あるいは簡単な分散操作のみで広範囲の粘度の銀ペーストが作製可能である。しかも銀または銀化合物からなる粒子の表面が既に界面活性剤で表面処理されているため、銀または銀化合物からなる粒子を銀ペースト中に良好に分散させることができる。また、分散剤としての樹脂の添加量を、未処理の金属粒子を分散させるときに比べて少量に抑えることができる。また、粒子表面の樹脂被覆量を増加させないため、導電性ペーストを形成したときの導電性を低下させることがない。また、結果的に銀または銀化合物の粒子の配合比率を向上させることができるので導電性の向上にも効果的である。また、銀または銀化合物の粒子が結着剤樹脂とともに溶剤中に良好に微分散するため、特性の優れた銀ペーストを作製することができる。

[0016] ペースト粘度が使用分散機で規定されてしまう従来方法では、分散終了後のペースト粘度をそれぞれの印刷方法に合わせた最適粘度に再調整を行うのが常である。例えばスクリーン印刷法に最適な高粘度に設定するために、分散後のペーストの溶剤を揮散させるなどして溶剤量を少なくしなければならないこともあった。

しかし、アルキルアミン系やリン酸エステル系などの界面活性剤を用いて上記のような銀粒子の表面処理を行うと、ペースト形成用の溶剤及び樹脂と混合、攪拌させるだけでペーストを形成することができる。その結果、導電回路の作製に用いる印刷手段に最も適した銀粉含有量と粘度を有する銀ペーストを容易に作製することができる。

本発明の銀ペーストは、ペースト製造後の放置期間が長くとも容易に攪拌程度の再分散で安定するため、長期の保存が可能である。また、本発明の製造方法で製造

された表面処理された銀含有粉末の状態で保存しておき、必要に応じて必要量のみ
の銀ペーストを作製することもできる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明にかかる界面活性剤による銀粉末の表面処理方法を模式的に説明する
説明図である。

[図2]本発明にかかる表面処理後の銀粉末のDSC分析の測定結果の一例を表す図
である。

[図3]実施例1及び比較例1で作製した表面処理後の銀粉末の粒度分布を体積基準
で示した図である。

[図4]実施例1及び比較例1で作製した導電性ペーストによる乾燥塗膜の抵抗率を、
250℃における焼成時間を変化させて測定した結果を表す図である。

[図5]実施例4で作製した表面処理後の銀粉末の粒度分布を体積基準で示した図で
ある。

[図6]実施例5で作製した表面処理後の銀粉末の粒度分布を示す図である。

[図7]実施例5で製造した銀ペーストを用いて、スクリーン印刷により作製した細線パ
ターンのプロフィールを表す図である。

[図8]実施例5の銀ペーストで作製した細線パターンを160℃または250℃で焼成し
た時の、加熱時間(焼成時間)と、細線パターンの体積抵抗率との関係を示す図であ
る。

符号の説明

[0018] a…銀または銀化合物の粉末(粒子)、b…界面活性剤(分子)、c…表面処理された
銀含有粉末(粒子)

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明において、「銀または銀化合物の
粒子の焼結」とは、銀または銀化合物の粒子を含有する物質(例えば粉末やペースト
)を加熱することにより、銀または銀化合物の粒子同士を溶融し融着させることをいう
。また「銀ペーストの焼成」とは、銀ペーストを加熱して含有樹脂を硬化・収縮させるこ
とによって、隣接する銀または銀化合物の粒子同士を接触させあるいは接触した部

分を融着させることをいう。また「分散」とは、連続相の中に他の相が微粒子状になって散在する現象をいう。

[0020] 本発明によって銀または銀化合物の粒子を表面処理した銀含有粉末を用いることにより、分散性に優れかつ導電性の良好な銀ペーストを製造することができる。特に、焼結温度の低い銀または銀化合物の粒子、例えば超微細な微小粒径の銀または銀化合物の粒子、結晶性の低い(結晶子径の小さな)銀または銀化合物の粒子、酸化銀処理した銀粒子を適用した場合には、従来の高温焼成型の導電性ペーストよりはるかに低温で焼成可能で(焼成可能温度が低く)、かつ焼成後に良好な導電性を有する配線パターンを形成することが可能な銀ペーストを得ることができる。

[0021] 本発明で使用する銀粒子としては、純銀粒子、銀で表面被覆された金属粒子、またはこれらの混合物を用いることができる。銀粒子としては、粒子形状が、球状、鱗片状、針状、樹枝状など任意の形状のものを用いることができる。銀粒子の製造方法も特に制限されず、機械的粉碎法、還元法、電解法、気相法など任意である。銀で表面被覆された金属粒子は、銀以外の金属からなる粒子の表面に、めっきなどの方法により銀の被覆層を形成したものである。例えば、銅粒子の表面を銀で被覆したものなどが市販されている。銀粒子としては、導電性とコスト面から見て、銀のみからなる球状銀粒子及び鱗片状銀粒子が好ましい。

球状銀粒子の体積平均粒径は、好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。鱗片状銀粒子の場合は、鱗片の面の長径が $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

銀粒子として、体積平均粒径が異なる大小2種類またはそれ以上の粒子を組み合わせ、銀粒子の充填密度を向上させることにより、導電性膜の導電性を向上させてもよい。

[0022] 銀化合物粒子としては、酸化銀や、脂肪族カルボン酸銀、脂環式カルボン酸銀、芳香族カルボン酸銀等の含銀有機化合物の粒子等を使用することができる。これらの銀化合物粒子(粒子状銀化合物)は、工業生産されたものを用いることができるほか、銀化合物を含む水溶液からの反応によって得られたものを用いてもよい。特に、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の銀化合物粒子を用いると還元反応の速度が速くなり好まし

い。平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の銀化合物粒子は、銀化合物と他の化合物との反応によって生成したもの、例えば硝酸銀水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を攪拌下に滴下し、反応させて酸化銀粒子を得る方法によって製造することができる。

[0023] 本発明の製造方法においては、銀ペーストを作製したときに、該銀ペーストの加熱によって銀粒子が融着する焼成温度を 300°C 以下にし得る銀または銀化合物の粒子を用いることが好ましい。焼成温度がこのように低い低温焼成型の銀ペーストは、例えばポリイミドフィルムやPETフィルム上に形成された配線パターンをそのまま焼成することが可能となる。一般に導電性ペースト中に導電性粒子が微細に分散されていれはされているほど、導電性ペーストの熱容量が低下して、導電性ペーストの焼成温度が導電性粒子自体の固有の焼結温度に近くなる。さらに導電性粒子が微細に分散されるに従ってその充填密度が向上するため、一般に高分散であるほど焼成後の導電性が良好となる。

[0024] しかも、本発明の製造方法による表面処理された銀含有粉末を用いた銀ペーストは、樹脂成分を低減でき、銀または銀化合物の粒子を被覆する樹脂の膜厚が薄いため、焼成後に隣接する銀または銀化合物の粒子同士が容易に融合しやすい。このため、界面活性剤による表面処理に供される銀または銀化合物の粒子として、焼結温度が 300°C 以下の低温焼結タイプの銀または銀化合物の粒子を用いると、界面活性剤による表面処理の後においても、その本来の低温焼結性を充分に発揮させて低温焼成型の銀ペーストを得ることができ、また銀ペーストとして焼成後に導電性の良好な配線パターンを得ることができる。

[0025] 焼結温度の低い銀粒子としては、体積平均粒径が $0.05\sim 10\mu\text{m}$ の銀粒子を用いることができる。銀粒子の体積平均粒径は $0.05\sim 5\mu\text{m}$ のものを使用することが一層好ましい。本発明にかかる表面処理方法では、液相中で銀粒子または銀化合物粒子を製造した場合に、これら体積平均粒径が小さく活性の高い粒子を効果的に表面処理することができ、しかも、それら粒子が製造されたときの液相中に分散したままの状態、界面活性剤の存在下で銀または銀化合物の粒子を表面処理することができる。そのため、処理が容易であり、これら焼結温度の低い粒子本来の特性を充分

に發揮させることができる。銀の微粒子の製造方法としては例えば、ガス中蒸発法(特開平3-34211号公報)や、還元にアミン化合物を用いる還元析出法(特開平11-319538号公報)がある。

- [0026] さらに、焼結温度の低い銀粒子としては、結晶化度の低い銀粒子を用いることができる。銀粒子の結晶化度が低いと通常結晶子径は小さくなる。そのため、結晶子径を小さくすることで、銀粒子間の融着温度(焼結温度)を著しく低下させることができる。銀ペーストの焼成可能温度を300℃以下に低下させるには、結晶子径は0.1~20nmとすることが好ましく、0.1~10nmとすることが一層好ましい。
- [0027] また、焼結温度の低い銀または銀化合物の粒子として、粒子の一部が酸化銀処理された銀粒子を用いることができる。酸化銀処理された銀粒子は、銀粒子の表面の部分的な酸化処理により銀粒子の表面を銀から酸化銀へと酸化する方法のほか、銀粒子の表面上に酸化銀の層を被覆形成する方法などによって得ることができる。
- [0028] 銀粒子表面の酸化処理により、粒子表面の銀は酸化第1銀、酸化第2銀、などに酸化される。粒子表面が酸化銀で被覆された銀粒子において、粒子表面の酸化銀は、酸化第1銀、酸化第2銀、などが混合した状態にあってもよい。これら粒子表面が酸化銀で被覆された銀粒子は、還元剤不存在下または還元剤存在下の還元反応で表層の酸化銀が銀となり、低温度で隣接する粒子同士が融着する。表面が酸化銀処理された銀粒子は、還元反応条件;加熱温度、還元剤の有無、還元剤の還元力などに応じて、組成、形状の異なったものを適宜選択することができる。酸化銀処理された銀粒子の体積平均粒径は、好ましくは0.05~10 μ m、より好ましくは0.05~5 μ m程度である。特に、平均粒径が0.05~0.5 μ mの粒子を用いると還元反応の速度が速くなり好ましい。
- [0029] 酸化銀で表面処理された銀粒子を用いると、酸化銀から銀への還元に伴って放出された酸素により粒子の周囲の有機物が酸化され、発熱が得られるため、銀粉及び銀ペーストの見掛けの焼成温度を下げる効果が得られる。そこで、酸化銀で表面処理された銀粒子の酸化銀含有率は1質量%以上(銀含有率99質量%以下)が好ましく、酸化銀含有率は5質量%以上(銀含有率95質量%以下)が特に好ましい。また、銀粒子の融着を容易にする観点からは、粒子の内部に一定量の金属銀を有するこ

とが望ましく、酸化銀含有率は30質量%以下(銀含有率は70質量%以上)が好ましく、酸化銀含有率は20質量%以下(銀含有率80質量%以上)が特に好ましい。酸化銀で表面処理された銀粒子の酸化銀含有率の好ましい範囲は1～30質量%、より好ましい範囲は5～20質量%である。

[0030] これらの酸化銀処理された銀粒子に対して、本発明にかかる真空凍結乾燥を特徴とする表面処理方法を適用することによって、良好な導電性を有する焼成温度の低い銀ペーストを製造出来ることに加え、乾燥時には非常に還元しやすい性質を持つこれら粒子を安定に保存できる。また、銀ペースト中でも銀粒子が微細な粒子(1次粒子)で安定に分散されているので、還元時における粒子同士の融着で不要な凝集体が発生することを防止でき、精細印刷上の問題が発生することがない。

[0031] (界面活性剤)

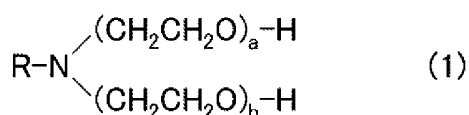
本発明において、銀または銀化合物の粒子の表面処理に使用する界面活性剤としては、アルキルアミン系もしくはアルキルアミン塩系の界面活性剤、及びリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系の界面活性剤が挙げられる。

[0032] (アルキルアミンおよびアルキルアミン塩の界面活性剤)

本発明で使用される界面活性剤としては、アルキルアミンおよびアルキルアミン塩を好適に用いることができる。アルキルアミン系の非イオン性界面活性剤、およびアルキルアミン塩系の陽イオン性界面活性剤はそれぞれ単独で使用しても有効であるが、特に併用することによって分散性がより良好となり効果が顕著である。

アルキルアミン系の界面活性剤としてはポリオキシアルキレンアルキルアミン型の界面活性剤が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルアミン型の界面活性剤がさらに好ましい。中でも以下の一般式(1)を有するものがさらに好ましい。

[0033] [化1]



[0034] (a, bはそれぞれ1～20の整数であり、Rは炭素数8～20のアルキル基またはアルキルアリール基を表す。)

一方アルキルアミン塩系の界面活性剤としては、アルキルアミンの酢酸塩が好ましく、中でも以下の一般式(2)を有するものがさらに好ましい。

[0035] [化2]



[0036] (Rは炭素数8～20のアルキル基またはアルキルアリール基を表す。)

[0037] 一般式(1)及び一般式(2)において、炭素数8～20のアルキル基としては、直鎖アルキル基でも分枝アルキル基でもよく、例えばオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ラウリル基、テトラデシル基、ミリスチル基、ヘキサデシル基、セチル基、オクタデシル基、ステアリル基、エイコシル基などが挙げられる。炭素数8～20のアルキルアリール基としては、例えばオクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基などのアルキルフェニル基が挙げられる。アルキルアリール基のアルキル部分は、直鎖アルキル基でも分枝アルキル基でもよい。

[0038] アルキルアミン系界面活性剤およびアルキルアミン塩系である陽イオン性界面活性剤を単独、または混合して使用するときの、銀または銀化合物の粒子に対する界面活性剤の全配合量は、銀または銀化合物の粒子の種類により適宜調整する必要があるが、例えば銀または銀化合物の粒子100質量部に対して0.01～3.00質量部が好ましく、0.05～1.50質量部が更に好ましい。界面活性剤の全配合量が0.01質量部以上であると、十分な分散性が得易くなる傾向がある。一方、3.00質量部以下であると、銀または銀化合物の粒子の表面が薄く界面活性剤の有機成分に被覆され、乾燥後の粒子同士の接触が得易くなり、導電性が向上する傾向がある。

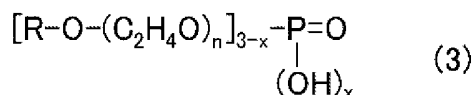
アルキルアミン系の界面活性剤とアルキルアミン塩系である陽イオン性界面活性剤とを併用する場合は、アルキルアミン系とアルキルアミン塩系との混合比率は1:20～1:5の範囲が好ましい。

[0039] (リン酸エステル系界面活性剤)

本発明において使用されるリン酸エステル系界面活性剤は、リン酸モノエステルあるいはリン酸ジエステル等を主成分とする界面活性剤であり、リン含有率が0.5～10質量%であるものを用いる。リン酸エステル系界面活性剤は、ポリオキシアルキレンア

ルキルエーテルのリン酸エステルであることが好ましく、以下の一般式(3)

[0040] [化3]



[0041] (一般式(3)中、Rは炭素数1～20のアルキルまたはアルキルアリアル基を表し、nは1～20の整数、xは1または2の整数)で表される化学構造を有することがさらに好ましい。

[0042] 式(3)において、炭素数1～20のアルキル基としては、直鎖アルキル基でも分枝アルキル基でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ラウリル基、テトラデシル基、ミリスチル基、ヘキサデシル基、セチル基、オクタデシル基、ステアリル基、エイコシル基などが挙げられる。炭素数20以下のアルキルアリアル基としては、例えばオクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基などのアルキルフェニル基が挙げられる。アルキルアリアル基のアルキル部分は、直鎖アルキル基でも分枝アルキル基でもよい。

[0043] なおRの炭素数は1～10、nは1～10、ならびに、Rの炭素数とnの和が7～15であることが好ましい。リン酸エステル系界面活性剤の重量平均分子量は、100～1万であることが好ましく、150～5000であることが更に好ましい。P(リン)の含有量は0.5～10質量%が好ましく、1～7質量%がより好ましく、2～6質量%が特に好ましい。さらに好ましくは2～5質量%である。

さらに本発明の製造方法に用いるリン酸エステル系界面活性剤としては、HLB(hydrophile-lipophile balance)が10以上のものを用いるか、または塩基性化合物を添加して酸価を中和して用いることが好ましい。

[0044] リン酸エステル系界面活性剤の種類と配合量は、銀または銀化合物粒子の種類により適宜選択することができる。リン酸エステル系界面活性剤の配合量は、銀または銀化合物の粒子の種類により適宜調整する必要があるが、例えば銀または銀化合物の粒子100質量部に対して0.01～3.00質量部が好ましく、0.05～0.50質量部が更に好ましい。界面活性剤が0.01質量部以上では、十分な分散性が得易くなる

傾向がある。一方3.00質量部以下では、銀または銀化合物の粒子の表面が薄く界面活性剤の有機成分に被覆され、乾燥後の粒子同士の接触が得易くなり、導電性が向上する傾向がある。

[0045] (1)分散液調製工程

本発明の表面処理された銀含有粉末の製造方法においては、まず、銀または銀化合物の粒子が、アルキルアミン系もしくはアルキルアミン塩系界面活性剤、またはリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系界面活性剤とともに分散用溶剤中に分散した分散液を調製する。

[0046] (分散用溶剤)

ここで銀または銀化合物の粒子の分散に用いる分散用溶剤(分散媒)としては、前記界面活性剤の溶解に適したものであれば特に限定されないが、例えば、水；エタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテルなどのアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテルなどのアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。これらの分散用溶剤の中では、水が好ましい。

これら分散用溶剤はここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、或いは2種類以上混合して(例えば水溶液や混合溶媒として)用いることができる。

[0047] (分散液の調製方法)

銀または銀化合物の粒子が前記界面活性剤とともに分散してなる分散液の調製方法としては、銀または銀化合物の粒子と界面活性剤とを分散用溶剤中に添加し、攪拌機または分散機にかけて、銀または銀化合物の粒子の微細粒子(1次粒子)への解砕ならびに前記界面活性剤との混合を行う方法が挙げられる。この場合、例えば銀粒子と、分散用溶剤と、界面活性剤とを所望の割合で混合して、分散機等により銀粒子を1次粒子へと解砕させつつ、分散用溶剤に分散させることで、銀粒子の分散液を得ることができる。銀粒子の代わりに、銀化合物粒子または酸化銀処理された銀粒子を用いた場合も同様である。分散用溶剤に添加するとき、原料となる銀または銀

化合物の粒子は、銀または銀化合物の粉末(乾燥粉末)とすると、銀等の粒子の使用量の最適化が容易となり、また分散工程において望ましくない成分が原料から混入することを予防できるなどの利点があり、好ましい。

使用可能な攪拌機または分散機としては、後述の公知の攪拌機または分散機の中から適宜選択して使用することができる。

[0048] 前記銀または銀化合物の粉末を分散用溶剤中に分散させる場合、前記分散用溶剤に界面活性剤を配合して十分溶解させた後に、銀または銀化合物粉末を配合することが好ましい。必要に応じて、界面活性剤の中和(例えばリン酸エステル系界面活性剤の場合は、アルカリ等によるリン酸エステル塩の生成)により分散用溶剤への該界面活性剤の溶解度を上げることができる。配合後0.5～4.0時間分散すると、銀粉末または銀化合物粉末中の2次粒子(凝集した粒子)が1次粒子へと解砕するとともに、界面活性剤と銀または銀化合物の1次粒子とが吸着平衡に達する。

[0049] また、別の分散液調製方法としては、銀または銀化合物の粒子(以下、「銀等の粒子」という場合がある。)を液相中で合成した後、母液から銀等の粒子をろ過し、銀等の粒子を洗浄後、分散用溶剤に分散させる。この方法では銀等の粒子を乾燥させないことが望ましいのであって、ろ過や洗浄などの処理の有無は、適宜設定できる。

また、銀等の粒子を合成した母液の溶媒(例えば水)をそのまま分散液における分散用溶剤として利用することもできる。この場合は銀等の粒子を母液からろ過で分離する処理を省略することができる。また、母液中に不要な成分が共存している場合、必要に応じて、当該不要な成分を除去する処理を行う。そして、銀等の粒子が分散した分散液に対して界面活性剤を必要量添加した後、凍結乾燥処理に供する。母液中に適当な界面活性剤がすでに添加されている場合には、これを凍結乾燥処理にも利用することができるし、さらに界面活性剤を加えても良い。

この方法によれば、液相中に生成した銀等の粒子は一次粒子であるので、銀等の粒子の凝集を抑制しつつ、界面活性剤とともに銀等の粒子が分散した分散液を得ることができる。この場合、銀等の2次粒子を1次粒子へと解砕するための攪拌機または分散機を用いた処理は不要であり、攪拌・混合の程度が穏やかであっても、銀等の粒子が1次粒子として分散用溶剤中に分散した、望ましい分散状態とすることがで

きる。

[0050] 以上に例示した分散液製造方法によって製造された、界面活性剤を含有する銀等の粒子の分散液は、次工程で凍結乾燥処理にかけられる。凍結乾燥を行うときの銀等の粒子の分散液中の固形分濃度の範囲は、0.5～80質量%が好ましく、特に、1～50質量%が好ましい。

[0051] 本発明において、リン酸エステル系界面活性剤を用いる場合は、用いた結果として分散液が酸性条件(例えばpH1～3)となることが好ましく、アルキルアミンまたはアルキルアミン塩系の界面活性剤を用いる場合は、分散液がアルカリ性条件(例えばpH12～14)となることが好ましい。これにより、界面活性剤を介して、銀等の粒子の表面に界面電気2重層が生じ、分散安定性が得られる。また、リン酸エステル系と、アルキルアミンまたはアルキルアミン塩系とでは、親水基部分がイオン化したときの電荷が反対であるので、銀等の粒子の表面電荷の符号に応じて、粒子間に斥力が働くように、界面活性剤をいずれか選択して用いることが好ましい。

[0052] 例えば、表面が酸化銀処理された銀粒子の場合は、アルキルアミンまたはアルキルアミン塩系の界面活性剤が好ましく、この組み合わせによる銀ペーストには、チキソトロピー性に優れ、盛り量が大きいという特長がある。また、純銀粒子(表面が酸化銀処理されていない銀粒子)の場合は、リン酸エステル系の界面活性剤が好ましく、この組み合わせによる銀ペーストには、結着剤樹脂中の分散性に優れるという特長がある。

[0053] (2)乾燥工程

前記分散用溶媒中で、銀または銀化合物の粒子が界面活性剤存在下で十分に分散したのち、該分散液から真空凍結乾燥法により分散用溶媒の除去を行う。

本発明の製造方法においては、乾燥法として真空凍結乾燥を使用するため、上記溶剤のなかから凍結し易い溶剤を選択して使用することが好ましい。真空凍結乾燥を行うため、一般的に入手可能な装置の冷却能力は -40°C 程度までであることを考慮すれば、分散用溶媒としてその凝固点が -40°C 以上であるものを選択することが、実施のコストを削減できるため、好ましい。

[0054] 本発明の製造方法において使用する真空凍結乾燥法においては、基本的に低温

状態で凍結した分散液から、前記分散用溶剤のみが昇華除去される。この過程では界面活性剤が分散用溶剤中に溶出して失われることがないため、添加した界面活性剤のほとんど全てが処理後の銀または銀化合物粉末中に残留する。図1に示すように、分散液中で界面活性剤bは銀または銀化合物の粒子aの表面付近に局在しており、分散用溶剤のみが除去される真空凍結乾燥の実施時に、該界面活性剤bが銀または銀化合物の粒子aの表面に一様に吸着した状態で取り出せる可能性が高く、しかも、真空凍結乾燥以外の通常の方法にて溶剤を除去する時のように、除去時に銀または銀化合物の粒子aや表面処理された粒子c同士が凝集することがなく、極めて効率的な処理方法といえる。このように、分散液中に使用した界面活性剤b全てが、真空凍結乾燥後においても銀または銀化合物の粒子aの表面に残留して、界面活性剤bで表面処理された銀または銀化合物の粒子cを収率良く与えるため、界面活性剤の効果と使用量の関係を把握し易い。また、使用量に対する最適化が行いやすいため、界面活性剤の添加量が過剰となることを防止できる。

界面活性剤bの分子は、親水基側の末端で銀または銀化合物の粒子aの表面に吸着するため、疎水基側の末端が粒子の外側を向く。これにより、結着剤樹脂との親和性が向上し、表面処理された銀または銀化合物の粒子cの分散性が改善される。また、粒子同士の凝集が抑制され、1次粒子に分散された状態を持続することができる。

[0055] 凍結真空乾燥は、例えば、前記分散液を大気圧で分散用溶剤の凝固点以下に予備凍結し、さらに凝固点における分散用溶剤の蒸気圧より低い圧力で真空度をコントロールして行う方法を用いることができ、これにより、理論上は、凍結状態の固体混合物中から分散用溶剤の分子を昇華させることができる。

例えば、分散用溶剤として水を用いた分散液（銀または銀化合物の粒子と、水、及び界面活性剤を含む分散液）の場合は、大気圧で0℃以下に予備凍結し、理論上は0℃における水の蒸気圧4.5mmHg(=600Pa)を越えないよう真空度をコントロールすれば良い。乾燥速度、コントロールのやり易さを加味すれば1mmHg(=133.32Pa)以下にして、その蒸気圧での融点(凝固点)まで、温度を上げることが好ましい。

このように真空凍結乾燥による乾燥方法では、真空中で分散用溶剤を昇華蒸発させ、粒子を乾燥するため、乾燥による収縮がわずかであり、組織や構造を破壊しにくい。また、熱風乾燥のように、高温で試料内での例えば水などの液体成分の乾燥による移動がなく、固体の凍った状態で低温乾燥をするため、部分的成分濃縮、部分的成分変化、変形がほとんど無く好ましい。

[0056] (3) 銀ペーストの製造

本発明の製造方法によって製造された、表面処理された銀含有粉末を用いて導電性ペースト(銀ペースト)を製造するためには、前記表面処理済みの銀含有粉末(銀または銀化合物の粉末)と、溶剤もしくは結着剤樹脂と溶剤とを混合して、適当な分散機を用いて銀または銀化合物の粉末を分散させる。

[0057] 本発明の銀ペーストの製造において使用する溶剤は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、ベンジルアルコール、テルピネオール(Terpineol)等のアルコール類; アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン等のケトン類; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類; テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルセロソルブ、ジグリム、ブチルカルビトール等のエーテル類; 酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジエチル、TXIB(1-イソプロピル-2, 2-ジメチルトリメチレンジイソブチレート)、酢酸カルビトール、酢酸ブチルカルビトール等のエステル類; ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド及びスルホン類; 塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1, 2-トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素; ベンゼン、トルエン、o-キシレン、p-キシレン、m-キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族類等が挙げられる。

これらの溶剤はここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、或いは2種類以上混合して用いることができる。

[0058] 本発明の方法で表面処理された銀または銀化合物の粉末は、前記溶剤中に分散された状態で、基材上に塗布される銀ペーストとして使用されてもよいが、さらに結着剤樹脂を添加して銀または銀化合物の分散安定性を向上させ、また基体への接着性を向上させて銀ペーストとして使用することが好ましい。

[0059] 本発明の銀ペーストに使用しうる結着剤樹脂としては、アクリル樹脂、ブチラール樹

脂、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、酢酸ビニルエマルジョン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ニトロセルロース樹脂、天然樹脂を単独、あるいは2種以上混合して利用することができる。

[0060] 前記結着剤樹脂の使用量は、表面処理された銀含有粉末100質量部あたり0.01～30質量部の範囲が好ましく、0.01～10質量部の範囲が特に好ましい。

また、溶剤の使用量は塗布方法、印刷方法により異なり、適宜使用量を選択すればよい。

[0061] 本発明の表面処理された銀含有粉末を原料とすれば、銀ペーストが必要となったときに、溶剤もしくは溶剤と結着剤樹脂とを用いて攪拌等の簡単な分散処理をするだけで、迅速に銀ペーストを製造することができる。すなわち、印刷直前に添加溶剤、もしくは添加溶剤と添加結着剤との簡単な攪拌操作を行うことで、良好な銀ペーストが得られるため、印刷装置に付随の設備としてペースト調整用に多くを必要としない。しかしより分散を確実にを行うために以下の分散手段を用いて分散処理を行っても良い。

[0062] 使用しうる分散手段としては、例えば、二本ロール、三本ロール、ボールミル、サンドミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、セグバリアトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ニーダー、ホモジナイザー、超音波分散機等が挙げられ、これらを用いることにより、混練、分散することができる。

[0063] 混練及び分散が完了した銀ペーストは、ペースト状の組成物として一般的には公知慣用の塗布方法、または印刷法によって絶縁フィルム上または絶縁基板上に印刷し、これを加熱して導電回路を形成することができる。

本発明の銀ペーストは、種々の塗布方法により塗布物を形成することができる。例えば、公知のロール塗布方法等、具体的には、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアーナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーシロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート等により基体上に塗布物を形成することができる。また、各種印刷方法を適用することも可能である。印刷法にはまた、凹版印刷のように最適粘度領域が

比較的低粘度領域にあるものと、スクリーン印刷のように高粘度領域にあるものとが存在する。具体的には、孔版印刷方法、凹版印刷方法、平版印刷方法などを用いて基体上に所定の大きさに塗布物を印刷することができる。

- [0064] 塗布もしくは印刷時の基体の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)、ポリイミドフィルム(PIフィルム)、あるいはグリーンシート(無機質基板)が挙げられる。これらのフィルム上に銀ペーストを所定のパターンに印刷し、印刷物の乾燥後、加熱硬化処理しても良い。

また、印刷物の厚さは、印刷法によって異なるが、印刷物の乾燥時厚さが $1\sim 30\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に $1\sim 15\mu\text{m}$ の厚さが好ましい。印刷物の乾燥後、単位体積当たりの電気抵抗(体積抵抗)を上げるために、基体の著しい変形を生じない程度に、プレスあるいはカレンダー処理をしてもよい。

- [0065] このようにして得られた塗布物を、例えば、約 160°C で約5分乾燥し、次いで約 250°C の熱処理工程によって結着剤樹脂の硬化を行う。これにより、各種電子回路基板用の導電回路が得られる。

特に酸化銀微粒子または表面が酸化銀処理された銀粒子を銀または銀化合物の粒子として用いた場合には、前記熱処理によって硬化とともに酸化銀から銀へ還元させ、還元反応に伴って放出された酸素により周囲の界面活性剤や樹脂を酸化させ、発熱を得ることができる。この結果、酸化銀が還元された銀粒子同士を、純銀粒子を用いた場合に比べて、より低温(例えば $160\sim 200^{\circ}\text{C}$)の熱処理で融着させることができる。したがって、酸化銀粒子または酸化銀処理された銀粒子を用いた銀ペーストは、塗布もしくは印刷時の基体の材料の耐熱性に対する要求を低くすることができるので、PETやPI、その他のプラスチックなどからなる基体に対して特に好適である。

- [0066] 図2に、低温焼結する銀粉(結晶子径の小さな銀粉)を用いて作製した界面活性剤による表面処理後の銀粉末と、酸化銀処理した低温焼結する銀粉(酸化銀処理された結晶子径の小さな銀粉)を用いて作製した界面活性剤による表面処理後の銀粉末の示差熱分析(DSC分析)の結果を示す。

結晶子径の小さい銀粉を用いて作製した、本発明の表面処理後の銀粉末のDSC分析の結果(図2に破線で示す。)では、銀粉の溶融を示す吸熱ピークが 215°C に現

れた。これは、銀粉の結晶子径が小さいため、従来よりも低い温度で熔融することを表す。

また、酸化銀処理した銀粉を用いて作製した、本発明の表面処理後の銀粉末のDSC分析の結果(図2に実線で示す。)では、銀粉の熔融を示す吸熱ピークが215℃に現れるとともに、134℃に発熱ピークが現れた。この発熱ピークは、該銀粉末の酸化銀が分解して酸素が放出され、表面の界面活性剤のカーボン成分を酸化して発熱反応が起こったためと考えられる。

以上の結果から明らかなように、本発明の表面処理後の銀粉末によれば、従来よりも低い温度で焼成が可能な銀ペーストを製造することができる。

実施例

[0067] 以下、実施例として、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の範囲に限定されるものではない。なお物性等の測定方法は、以下の通りである。

(1)膜厚:膜厚は、膜厚計K402B(アンリツ製)を用いて測定した。

(2)体積抵抗率:体積抵抗率は、四端子測定法の低抵抗率計ロレスターEP(三菱化学(株)製)にて測定した。試験片の導電性膜の膜厚から体積抵抗率を求めた。なお、体積抵抗率は、例えば、 $8.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ を「 $8.8\text{E}-06 \Omega \cdot \text{cm}$ 」と記載する方法により示した。

[0068] また、本実施例において用いた界面活性剤A及びBは以下のものである。

(界面活性剤A)

P(リン)含有量値が2.7質量%のリン酸モノエステルが主成分であり、重量平均分子量が2800である界面活性剤Disperbyk-111(ビックケミー(株)製)を用いて、前記界面活性剤を、その酸成分が完全に中和される量の水酸化カリウムにより中和し、10質量%界面活性剤水溶液を作製した。

(界面活性剤B)

P(リン)含有量値が4.4質量%のポリオキシアルキレンアルキルエーテル・リン酸エステルであり、重量平均分子量が1750、HLBが12である界面活性剤を用いて、前記界面活性剤を、その酸成分が完全に中和される量の水酸化カリウムにより中和し、10質量%界面活性剤水溶液を作製した。

(界面活性剤C)

アルキルアミン塩の陽イオン性界面活性剤としてココナツアミンアセテートの10質量%水溶液を5g、アルキルアミンの界面活性剤としてポリオキシエチレンココナツアルキルアミンエーテルの10質量%水溶液を0.5gの比率で混合して用いた。

[0069] (実施例1)

中心粒径 $0.3\mu\text{m}$ の三井金属(株)製銀粉末FHD(結晶子径 $<10\text{nm}$)50g、界面活性剤として界面活性剤Aの10質量%水溶液を2.5g、溶媒である水50g、及び2mm径のジルコニアビーズ400gを250ccのポリ瓶に入れて混合し、回転機(ボールミル)を用いて4時間練肉して、銀粉の分散液(a1)を得た。

[0070] この銀粉の分散液(a1)を底面の寸法200mmL $\times$ 150mmWの平型トレイに100g移し、予備凍結乾燥した後、凍結真空乾燥を行った。凍結真空乾燥機は日本真空(株)製の「DFM-05AS」を用いた。予備凍結した銀粉の分散液(a1)を、あらかじめ約 -40°C に冷却した棚にのせて、真空度7 $\sim$ 10Paで20時間の凍結真空乾燥後、嵩高のスポンジ状乾燥物として銀粉の表面処理物(b1)50gを得た。このときの銀粒子の粒度分布を体積基準で図3に示した。体積平均粒径は $0.6\mu\text{m}$ であった。次に、銀粉の表面処理物(b1)50g、バインダー樹脂としてアクリル樹脂「#15-78」(東栄化成(株)製)5.6g(固形分=2.5g)、および酢酸カルビトール2.7gを250ccのポリ瓶に入れて混合し、振とう機(ペイントコンディショナー)を用いて0.5時間混合攪拌して、銀ペーストB-1を得た。該銀ペーストは経時的な粘度上昇や凝集を起こすことなく安定であった。このペーストB-1でPIフィルム上に50mm $\times$ 80mmの大きさの印刷パターンを線幅 $50\mu\text{m}$ で形成し、厚さ $10\mu\text{m}$ のスクリーン印刷塗膜を得た。この印刷塗膜を 150°C で5分間乾燥した。その後、 160°C および 250°C のオープン中に60分入れ焼成し、印刷の状況を顕微鏡で観察したところ、欠損のない良好な導電回路パターンが形成できていた。さらに厚さ $50\mu\text{m}$ のベタの印刷を行い同様に乾燥、焼成を行った後の乾燥塗膜の体積抵抗を測定した。

乾燥後、 160°C および 250°C のオープン中に60分入れた後の体積抵抗は、それぞれ $2.9\text{E}-03\Omega\cdot\text{cm}$ および $6.7\text{E}-06\Omega\cdot\text{cm}$ を示した。また、オープン内で乾燥塗膜の体積抵抗は時間とともに低下した。オープン温度が 250°C のときの体積抵抗

の減少を図4に示す。

[0071] (実施例2)

実施例1での界面活性剤を界面活性剤Bにした以外は、実施例1と同様の方法にて、銀粉の分散液(a2)を105g、及び銀粉の表面処理物(b2)を50g得た。この表面処理物の平均体積粒径は $0.6\mu\text{m}$ であり、実施例1と同様な粒径分布を示した。

次に、実施例1と同様にして銀ペーストB-2の58.3gを得た。該銀ペーストは経時的な粘度上昇や凝集を起こすことなく安定であった。線幅 $50\mu\text{m}$ の導電回路の印刷パターンを形成したマスクフィルムを用いて、スクリーン印刷して、実施例1と同様に印刷塗膜を得た。さらに実施例1と同様に $50\mu\text{m}$ の膜厚のベタ印刷を行い、乾燥後、 160°C および 250°C のオープン中に60分入れた後の体積抵抗を測定したところ、それぞれ $1.7\text{E}-02\Omega\cdot\text{cm}$ および $1.5\text{E}-05\Omega\cdot\text{cm}$ を示した。

[0072] (実施例3)

実施例2での銀粉FHDを福田金属箔粉(株)製銀粉AgC-Gにした以外は、実施例2と同様の方法にて、銀粉の分散液(a3)を105g、及び銀粉の表面処理物(b3)を50gを得た。このときの銀粒子の体積平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ であり、分布幅の狭い粒度分布を示した。

次に、実施例1と同様の方法で銀ペーストB-3を58.3g得た。該銀ペーストは経時的な粘度上昇や凝集を起こすことなく安定であった。実施例1と同様に印刷パターンを形成したマスクフィルムを用いて、スクリーン印刷して、印刷塗膜を得た。さらに実施例1と同様に $50\mu\text{m}$ の膜厚のベタ印刷を行い、乾燥後、 160°C 及び 250°C のオープン中に60分入れた後の体積抵抗を測定したところ、それぞれ $4.5\text{E}-05\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $2.5\text{E}-05\Omega\cdot\text{cm}$ を示した。

[0073] (実施例4)

実施例2での銀粉FHDをその表面を10%酸化銀処理した銀粉 $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{FHD}$ にした以外は、実施例2と同様の方法にて、酸化銀処理の銀粉の分散液(a4)を105g、及び酸化銀処理の銀粉の表面処理物(b4)を50gを得た。このときの銀粒子の粒度分布を体積基準で図5に示した。体積平均粒径は $0.7\mu\text{m}$ で分布幅の狭い粒度分布を示した。

次に、実施例1と同様の方法で銀ペーストB-4を58.3g得た。該銀ペーストは経時的な粘度上昇を起こすことなく安定であった。実施例1と同様に印刷パターンを形成したマスクフィルムを用いて、スクリーン印刷して、印刷塗膜を得た。さらに実施例1と同様に50 μ mの膜厚のベタ印刷を行い、この印刷塗膜を150°Cで5分間乾燥した。その後、160°Cおよび250°Cのオープン中での乾燥塗膜の体積抵抗を測定した。

乾燥後、160°Cおよび250°Cのオープン中に60分入れた後の体積抵抗は、それぞれ9.8E-05 $\Omega \cdot \text{cm}$ および1.5E-05 $\Omega \cdot \text{cm}$ を示した。

[0074] (実施例5)

中心粒径0.3 μ mの三井金属(株)製の10%酸化銀処理した銀粉FHD(結晶子径<10nm)50g、界面活性剤C(アルキルアミン塩の陽イオン性界面活性剤としてココナットアミンアセテートの10質量%水溶液を5g、アルキルアミンの界面活性剤としてポリオキシエチレンココナットアルキルアミンエーテルの10質量%水溶液を0.5g)、溶媒である水50g、及び2mm径のジルコニアビーズ400gを250ccのポリ瓶に入れて混合し、回転機(ボールミル)を用いて4時間練肉して、銀ペースト(a5)を得た。

[0075] この銀粉の分散液(a5)を底面の寸法200mmL×150mmWの平型トレイに100g移し、予備凍結乾燥した後、凍結真空乾燥を行った。凍結真空乾燥機は日本真空(株)製の「DFM-05AS」を用いた。予備凍結した銀粉の分散液(a5)を、あらかじめ約-40°Cに冷却した棚にのせて、真空度7~10Paで20時間の凍結真空乾燥後、嵩高のスポンジ状乾燥物として銀粉の表面処理物(b5)50gを得た。このときの表面処理された銀粒子の粒度分布を図6に示した。

[0076] 次に、銀粉の表面処理物(b5)50g、ポリオール成分として「バーノックDE-140-70」(大日本インキ化学工業(株)製)および「バーノックDB980」(大日本インキ化学工業(株)製)、イソシアヌレートプレポリマー成分として「バーノックDB980K」(大日本インキ化学工業(株)製)の混合物の溶剤成分を酢酸カルビトールに置換したバインダー樹脂4.17g(固形分=2.5g)、および酢酸カルビトール4.2gを250ccのポリ瓶に入れて混合し、振とう機(ペイントコンディショナー)を用いて0.5時間混合攪拌して、銀ペーストB-5を得た。この銀ペーストB-5をPIフィルム上に50mm×80mmの長方形およびLine/Space=40 μ m/40 μ mの印刷パターンを形成し、スクリ

ーン印刷塗膜を得た。長方形の印刷塗膜の平均厚さは $12\mu\text{m}$ であった。一方印刷パターンでの厚さの分布をレーザー顕微鏡(VK-9500キーエンス社製)で測定した。そのプロフィールを図7に示す。ここで、スクリーン版の仕様は640メッシュ、線径 $15\mu\text{m}$ 、カレンダー厚 $22\mu\text{m}$ 、乳剤厚 $10\mu\text{m}$ である。印刷パターンのピーク高さの平均値は $11.9\mu\text{m}$ であった。

[0077] 長方形の印刷塗膜を 150°C で5分間乾燥した。乾燥後、 160°C および 250°C のオープン中に60分入れた後の体積抵抗率を測定したところ、それぞれ $3.7\text{E}-05\Omega\cdot\text{cm}$ および $7.5\text{E}-06\Omega\cdot\text{cm}$ を示した。オープン内で乾燥塗膜の体積抵抗率は時間とともに低下する。オープン温度が 160°C および 250°C のときの体積抵抗率の減少を図8に示した。

[0078] (比較例1)

実施例1での界面活性剤の代わりに、P含有量値が0.4質量%のリン酸ジエステルを成分に有する重量平均分子量2500であるアクリル系界面活性剤Disperbyk-2001(ビックケミー(株)製)0.5gを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて、銀粉の分散液(a6)を105g、及び銀粉の表面処理物(b6)を50gを得た。この表面処理物の粒径分布を体積基準で図3に示した。次に銀ペーストB6を用いて実施例1と同様な印刷パターンを形成したマスクフィルムを用いて、スクリーン印刷したところ、マスク一部に目詰まりを起こし細線の印刷ができなかった。さらに実施例1と同様に $50\mu\text{m}$ の膜厚のベタ印刷を行い、この印刷塗膜を 150°C で5分間乾燥した。その後、 160°C および 250°C のオープン中に60分入れた後の乾燥塗膜の体積抵抗を測定した。

乾燥後、 160°C および 250°C のオープン中に60分入れた後の体積抵抗は、それぞれ $2.5\text{E}+01\Omega\cdot\text{cm}$ および $2.2\text{E}-05\Omega\cdot\text{cm}$ を示した。また、オープン内で乾燥塗膜の体積抵抗は時間とともに低下した。オープン温度が 250°C のときの体積抵抗の減少を図4に示す。

[0079] (比較例2)

実施例1での界面活性剤の代わりに、高純度の乳化分散剤としてハイテノールNF13(第一工業製薬(株)製)0.5gを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて、銀粉の分散液(a6)を105g、及び銀粉の表面処理物(b6)を50gを得た。この表面処理

物の体積平均粒径は $1.5\mu\text{m}$ であり、最大粒子径が $35\mu\text{m}$ となる粒径分布を示した。次に実施例1と同様に作製した銀ペーストB6を用いて印刷パターンを形成したマスクフィルムを用いて、スクリーン印刷したところ、マスク一部に目詰まりを起こし細線の印刷ができなかった。

[0080] (比較例3)

実施例1での界面活性剤の代わりに、特殊カルボン酸型高分子界面活性剤としてポイズ520(花王(株)製)0.5gを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて、銀粉の分散液(a7)を105g、及び銀粉の表面処理物(b7)を50gを得た。この表面処理物の体積平均粒径は $0.9\mu\text{m}$ であり、最大粒子径が $24\mu\text{m}$ となる粒径分布を示した。次に実施例1と同様に作製した銀ペーストB7を用いて印刷パターンを形成したマスクフィルムを用いて、スクリーン印刷したところ、マスク一部に目詰まりを起こし細線の印刷ができなかった。

[0081] 以上実施例および比較例に用いた銀粉末と界面活性剤を表1にまとめた。さらに 160°C と 250°C でそれぞれ60分間焼成したときの体積抵抗率の値、及びスクリーン印刷精度、スクリーン印刷適性を表2にまとめた。

ここでスクリーン印刷精度、スクリーン印刷適性は以下の基準で評価した。

(スクリーン印刷精度)

線幅 $50\mu\text{m}$ の導電回路パターンがスクリーン印刷で欠けなく印刷できるかどうかで○、×を判断した。

(スクリーン印刷適性)

400メッシュ、線径 $18\mu\text{m}$ のスクリーンを用いたスクリーン印刷で、目詰まりなく印刷できるかどうかで○、×を判断した。

[0082] [表1]

表1

	使用銀粉末	使用界面活性剤
実施例1	FHD	A
実施例2	FHD	B
実施例3	AgC-G	B
実施例4	表面酸化銀処理 FHD	B
実施例5	表面酸化銀処理 FHD	C
比較例1	FHD	Disperbyk-2001
比較例2	FHD	ハイテノールNF
比較例3	FHD	ボイズ520

[0083] [表2]

表2

	焼成後の体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		スクリーン 印刷精度	スクリーン 印刷適性
	焼成温度160℃	焼成温度250℃		
実施例1	2.9E-03	6.7E-06	○	○
実施例2	1.7E-02	1.5E-05	○	○
実施例3	4.5E-05	2.5E-05	○	○
実施例4	9.8E-05	1.5E-05	○	○
実施例5	3.7E-05	7.5E-06	○	○
比較例1	2.5E+01	2.2E-05	×	×
比較例2	—	—	×	×
比較例3	—	—	×	×

[0084] 表1、表2からわかるようにリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系の界面活性剤、またはアルキルアミン系とアルキルアミン塩系の界面活性剤混合物を用いて導電性ペースト(銀ペースト)を作製すると、30 μm の細線を印刷するためのマスクに目詰まりを起こすことのない、良好な分散性を有する導電性ペーストが作製された。また表2と図3および図4に示す銀ペースト中の銀粒子の分散度と体積抵抗

の関係から明らかな様に、銀ペーストの分散状態は凝集しているものより、分散しているものの方が最密充填が得られやすく、導電性が高くなることわかる。

さらに、これら導電性ペーストは表面が酸化銀処理された銀粉末を用いた場合、粒径の細かい銀粉末を用いたときに低温焼成による配線パターン形成によって、良好な導電性を実現できることがわかる。

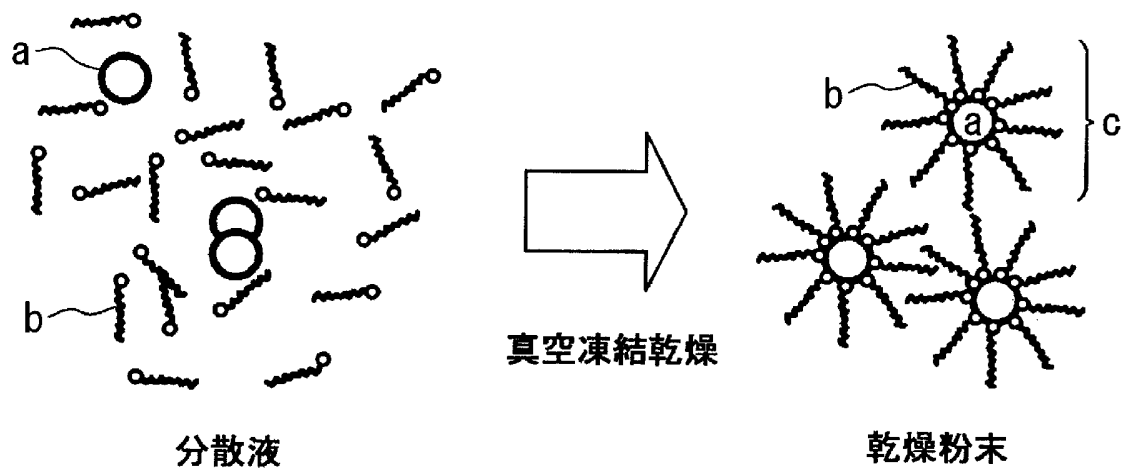
産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、微小粒径の銀または銀化合物の粒子が良好に分散され、粘度上昇等の物性の経時的変化がなく、線幅の狭い導電性の良好な導電回路を形成可能な銀ペーストを提供することができるので、産業上有用である。

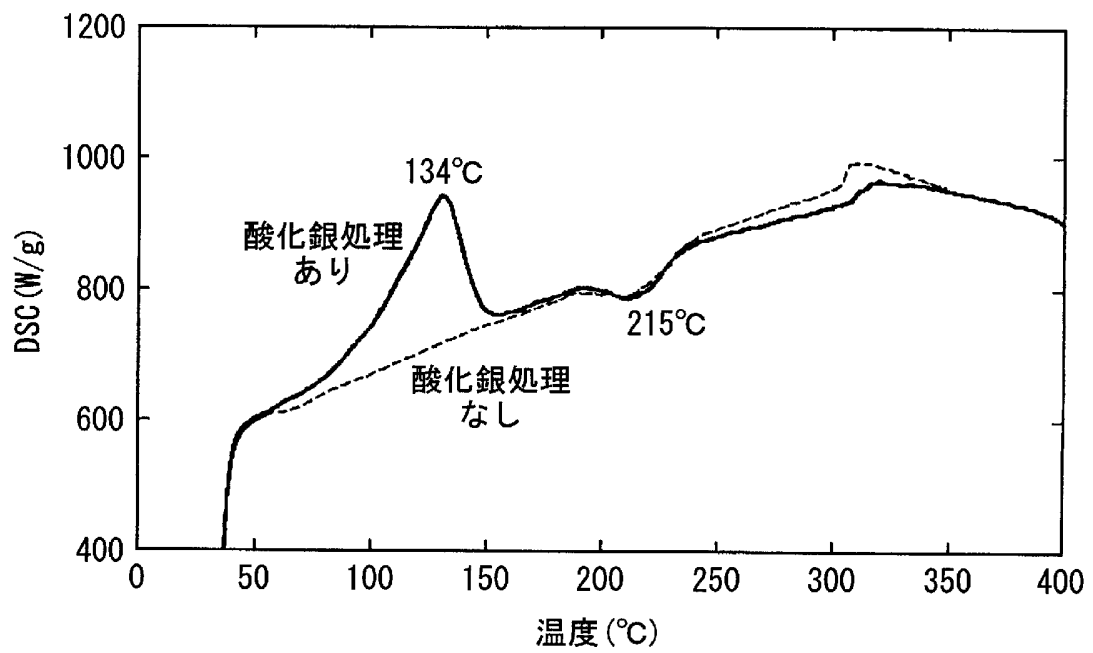
請求の範囲

- [1] 銀または銀化合物の粒子が、アルキルアミン系もしくはアルキルアミン塩系界面活性剤、またはリン含有率が0.5～10質量%であるリン酸エステル系界面活性剤とともに分散用溶剤中に分散した分散液を真空凍結乾燥させる工程を有することを特徴とする表面処理された銀含有粉末の製造方法。
- [2] 前記分散液を調製するため、銀または銀化合物の粒子を、前記界面活性剤存在下で、前記分散用溶剤中に分散させる工程を有する、請求項1に記載の表面処理された銀含有粉末の製造方法。
- [3] 前記分散液を調製する際、原料となる銀または銀化合物の粒子が銀または銀化合物の粉末である、請求項2に記載の表面処理された銀含有粉末の製造方法。
- [4] 前記分散液を調製するため、液相中で銀または銀化合物の粒子を合成し、合成した粒子をろ過により取り出し、該取り出した粒子が乾燥する前に前記分散用溶剤中に分散させたのち、該分散液中に前記界面活性剤を添加する工程を有する、請求項1に記載の表面処理された銀含有粉末の製造方法。
- [5] 前記銀または銀化合物の粒子の体積平均粒径は0.05～10 μm の範囲である請求項1に記載の表面処理された銀含有粉末の製造方法。
- [6] 前記銀または銀化合物の粒子は、表面が酸化銀で被覆された銀粒子であり、その酸化銀含有率が1～30質量%である請求項1に記載の表面処理された銀含有粉末の製造方法。
- [7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理された銀含有粉末の製造方法により得られた表面処理された銀含有粉末を、主成分として含有する銀ペースト。

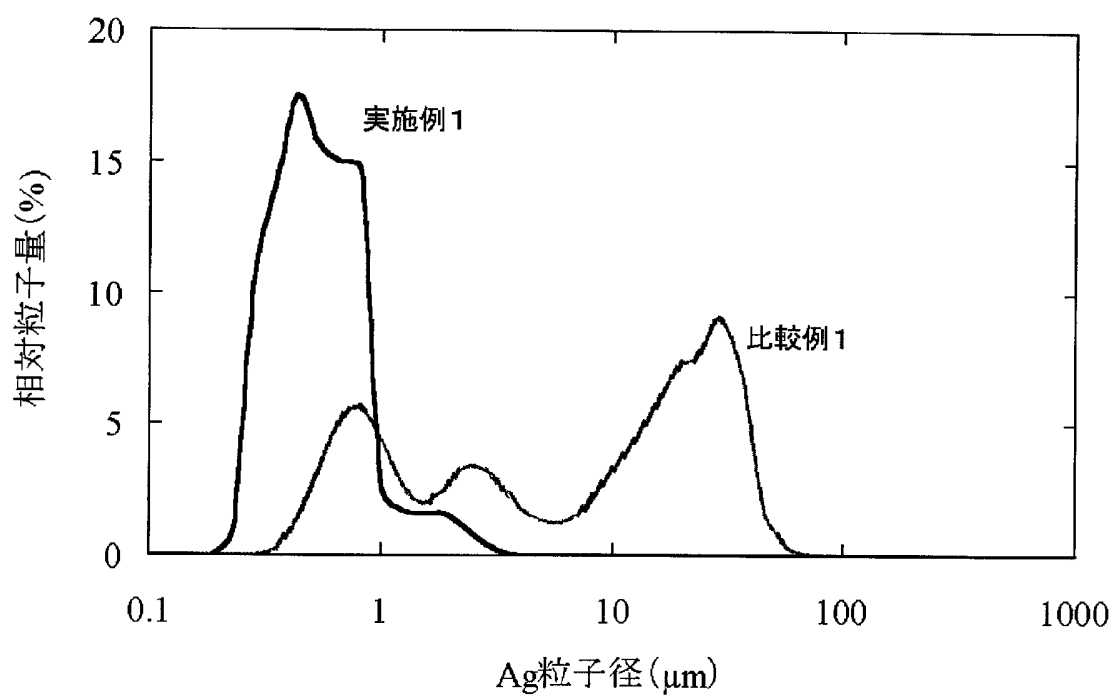
[図1]



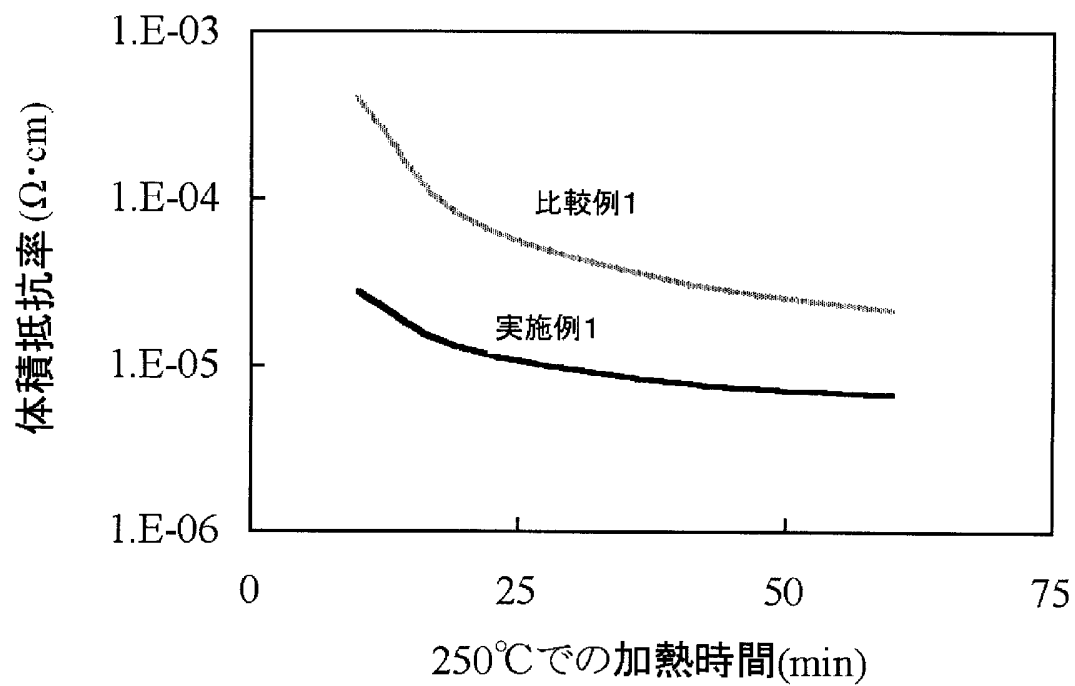
[図2]



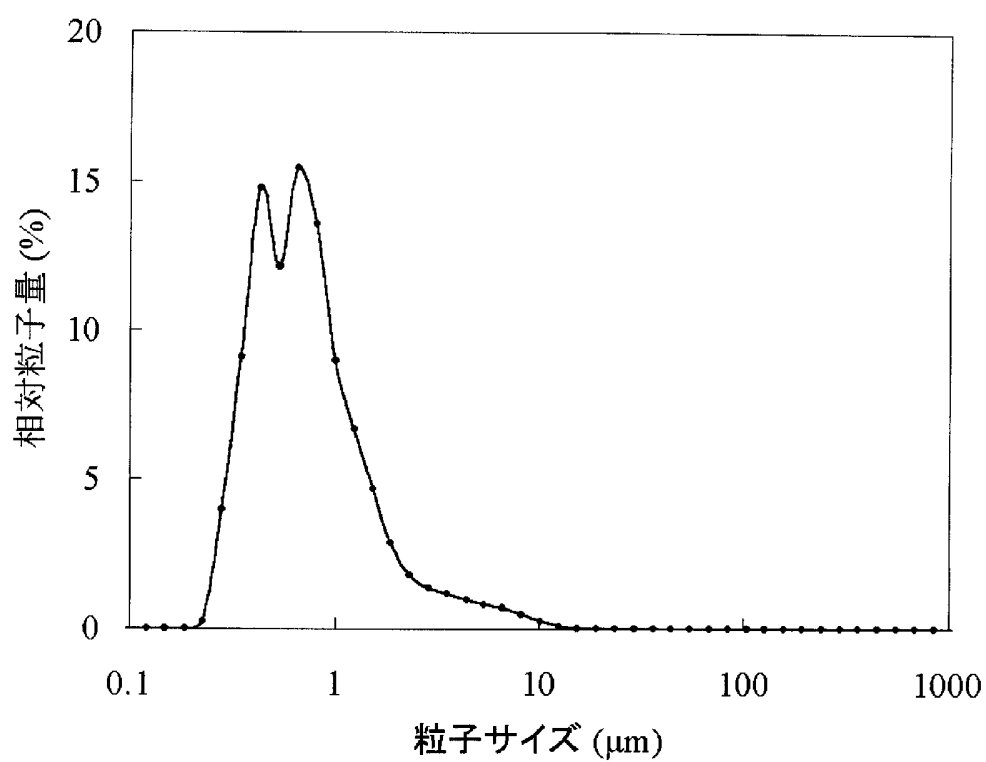
[図3]



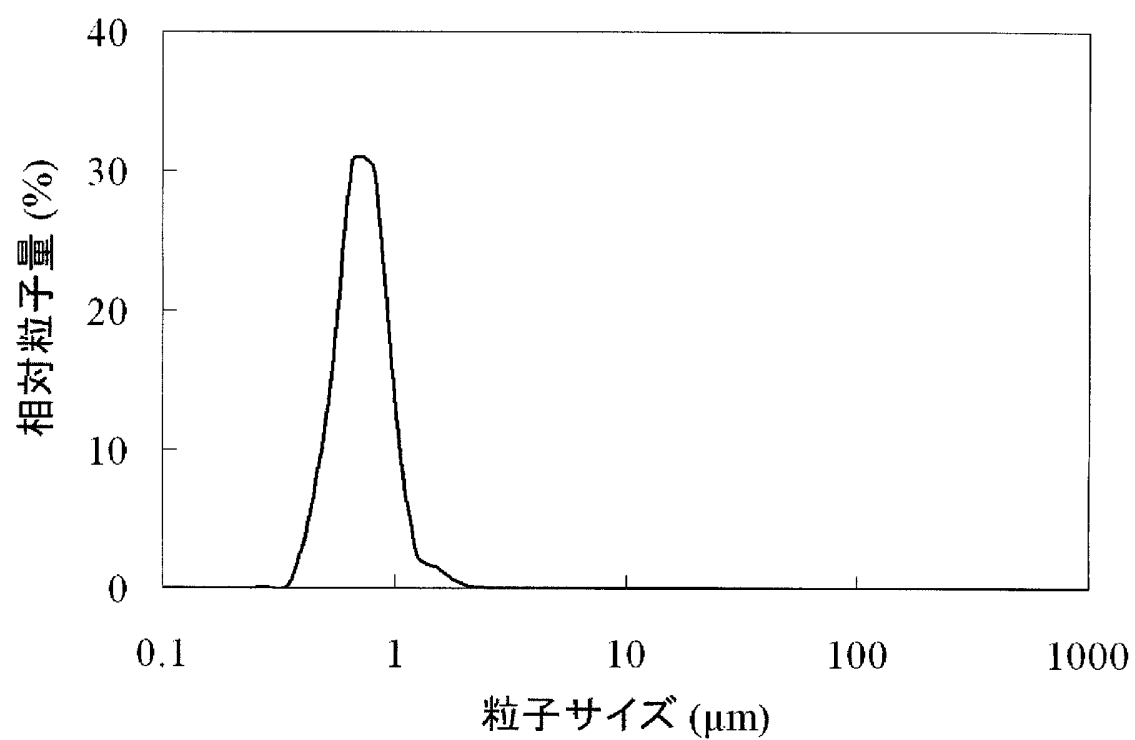
[図4]



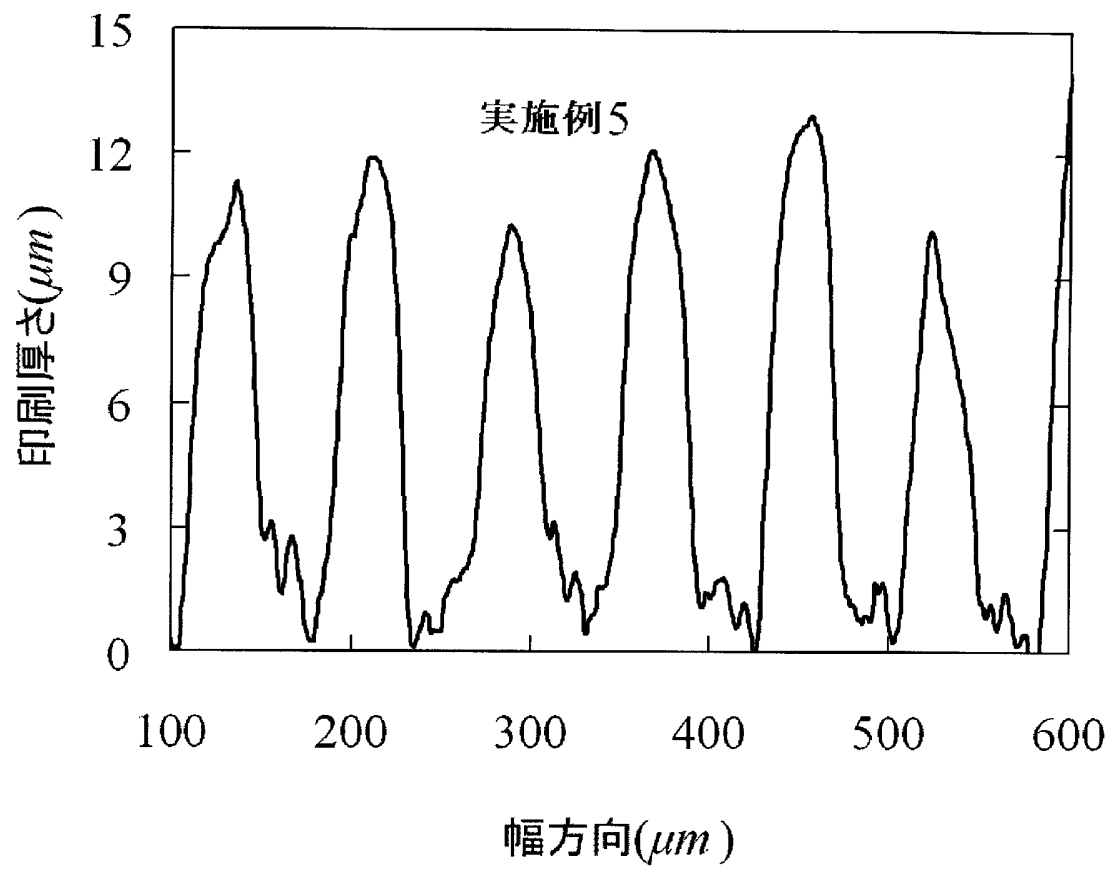
[図5]



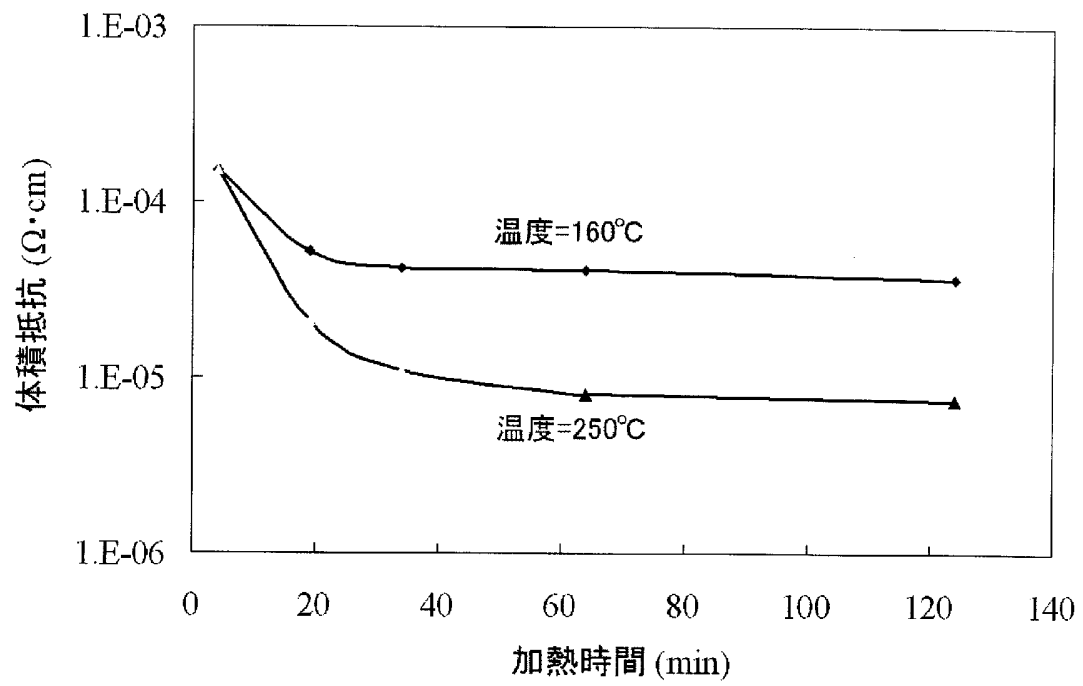
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/02 (2006.01), **B22F1/00** (2006.01), **H01B1/22** (2006.01)

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)

B22F1/00, B22F1/02, B22F9/24, H01B1/22

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 2004-183009 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claim 1; Par. No. [0018] (Family: none)	1-7
A	JP 57-21001 B2 (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 04 May, 1982 (04.05.82), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2003-309337 A (Fujikura Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. Nos. [0012] to [0014] (Family: none)	1-7

☒ 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
07 February, 2006 (07.02.06)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2006 (14.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-143546 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 20 May, 2004 (20.05.04), Par. Nos. [0022] to [0024] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-167603 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 11 June, 2002 (11.06.02), Par. No. [0015] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-143563 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Par. No. [0036] (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F1/02 (2006.01), B22F1/00 (2006.01), H01B1/22 (2006.01),											
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. B22F 1/00, B22F 1/02, B22F 9/24, H01B 1/22,											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
A	J P 2004-183009 A (三ツ星ベルト株式会社) 2004.07.02, 請求項1, 【0018】欄 (ファミリーなし)	1-7									
A	J P 57-21001 B2 (福田金属箔粉工業株式会社) 1982.05.04, 全文 (ファミリーなし)	1-7									
A	J P 2003-309337 A (株式会社フジクラ) 2003.10.31, 【0012】-【0014】欄 (ファミリーなし)	1-7									
A	J P 2004-143546 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.05.20, 【0022】-【0024】欄 (ファミリーなし)	1-7									
☒ 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 07.02.2006		国際調査報告の発送日 14.02.2006									
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) 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 3447								

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 請求の範囲の番号
A	J P 2002-167603 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.06.11, 【0015】欄 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 2004-143563 A (三井金属鉱業株式会社) 2004.05.20, 【0036】欄 (ファミリーなし)	6