

(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
2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/059974 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069453
- (22) 国際出願日: 2010 年 11 月 1 日(01.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): DOWA エレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 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): 樋之津 崇 (HINOTSU, Takashi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 檜山 優斗 (HIYAMA, Yuto) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 上山 俊彦 (UEYAMA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒1010021 東京都

千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

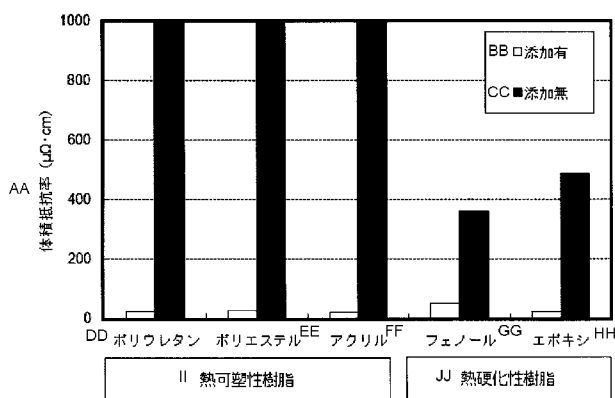
- (74) 代理人: 廣幸 正樹 (HIROKOH, Masaki); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 3 丁目 1 番 6 号 辰野西天満ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: LOW-TEMPERATURE SINTERING CONDUCTIVE PASTE, CONDUCTIVE FILM USING SAME, AND METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 低温焼結性導電性ペーストおよびそれを用いた導電膜と導電膜の形成方法

[図2]



AA Volume resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
BB With additives
CC With no additives
DD Polyurethane
EE Polyester
FF Acryl
GG Phenol
HH Epoxy
II Thermoplastic resin
JJ Thermosetting resin

(57) Abstract: Provided is a conductive paste capable of forming a conductive film exhibiting a high conductivity even at a low temperature of approximately 120°C regardless of whether the constituting resin is a thermosetting resin or a thermoplastic resin. A method for forming a conductive film, wherein a conductive paste in which a C₂₋₈ dicarboxylic acid is added to a paste comprising a resin, a dispersion medium, and silver nanoparticles covered with a C₂₋₈ carboxylic acid or an organic substance comprising a derivative thereof is used as the metallization paste.

(57) 要約: その構成される樹脂が、熱硬化性であるか、熱可塑性であるかの種類によらず、120°C程度の低温であっても高い導電性を発現する導電膜を形成することのできる導電性ペーストを提供すること。導電性膜の形成方法であって、炭素数2~8のカルボン酸もしくはその誘導体からなる有機物で被覆された銀ナノ粒子、分散媒および樹脂から構成されるペーストに炭素数2~8のジカルボン酸が添加された、導電性ペーストを配線形成ペーストとして用いる。

WO 2012/059974 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 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：

低温焼結性導電性ペーストおよびそれを用いた導電膜と導電膜の形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、低温処理であっても導電性に優れた導電回路を形成することが可能な導電性ペーストおよびそれを用いて作製した導電膜および導電膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 金属粒子、樹脂、溶剤からなる導電性ペーストは、電子機器なかでも金属の微細配線に利用されている。昨今では電子機器の小型化が顕著になり、より微細な配線が必要となってきた。

[0003] 従来から利用されているセラミック基板のみならず、高分子からなる基板の使用も検討されている。ところが、こうした高分子材料は一般的に耐熱性が弱く、従来型のペーストでは導電性を確保するために必要な熱処理（例えば、大気中250℃1時間の焼成など）では、変形することがある。そこで、このような基板にも利用できるように、低温焼成でも導電膜が形成できる導電性ペーストが求められるようになってきた。

[0004] 低温での焼成でも導電膜が形成できる導電性ペーストとしては、こうした課題を解決すべく、特に近年、ミクロンオーダーの粒子とは異なる物性を有したナノオーダーの金属粒子（平均一次粒子径～200nm：以後「金属ナノ粒子」と呼ぶ）を用いたペーストが検討されるようになってきた。こうした粒子を採用することによって、とりわけ微細配線に好適なペーストを提供することができる。

[0005] しかし、金属ナノ粒子の活性は極めて高いので、粒子表面に有機物による保護層を形成させ、粒子の独立性を担保しているものがほとんどである。ところが、こうした保護層は粒子を保存する際には有効に寄与するものの、金属的な性質を発現させるときに阻害要因として働くことがある。この場合、

配線が形成できたとしても、抵抗が大きく実用的ではないことがある。

[0006] 特許文献1に記載された技術では、ナノオーダーの銀粒子ペーストについて、イオン交換能を有する物質を添加すれば、銀粒子表面の有機保護膜を剥離させることが出来るとされている。そして150℃で10分程度の熱処理であっても4～10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ という体積抵抗率の配線が得られると記載されている。しかし、この開示されている技術を利用すると、ドライオンウエットあるいはウエットオンウエットといった特殊な塗布方法を採用する必要があり、複雑な微細配線を形成するには難がある。

[0007] 特許文献2には、ペースト中に、アルキル基からなる側鎖を有する二塩基酸および脂環構造を有する二塩基酸のどちらか一方を含む、エポキシ樹脂とフェノール樹脂からなる導電性ペーストが開示されている。このペーストは、前記二塩基酸が銀粒子表面の酸化膜を除去する役割を果たし、180℃10分間と熱処理で17～25 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ という体積抵抗率を示す配線が得られると記載されている。しかし、特許文献2に記載されている技術では150℃より低い領域において十分な導電性を発現するには至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-132736号

特許文献2：特開2009-298963号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特に耐熱性の低い基板を利用しようとすると、変形などが生じない120℃近傍での熱処理が望まれる。すなわち、120℃程度の加熱温度で、導電性粒子の間に接触・焼結が生じて導電性を発現するような導電性ペーストは、極めて利用価値は高く、様々な用途に応用可能である。しかし上述のような先行技術ではここまで低温である導電性ペーストは提供されていない。

[0010] また、樹脂の種類によらず低抵抗化を図ることの出来るペーストが提供で

きるようになれば、その目的に応じたペーストの設計も可能になり、また適用分野も広くなることが期待される。

- [0011] 本発明はかような要望に鑑みて完成されたものである。すなわち、本明細書にて開示する内容は、120℃程度の低い温度での熱処理より形成することができ、低体積抵抗率を示す金属導電膜を提案することにある。さらに具体的には、構成成分の樹脂が熱硬化性樹脂であっても、熱可塑性樹脂であっても、それらの違いを考慮することなく、低温での処理という条件下で低抵抗を示す導電膜が形成できうる導電性ペーストを示すことにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明にかかる導電膜を形成できうる導電性ペーストとは、具体的には炭素数2～8のカルボン酸もしくはその誘導体からなる有機物で被覆された金属粒子と、分散媒および樹脂と、炭素数2～8のジカルボン酸を含む導電性ペーストである。本明細書でいう「誘導体」とはその主たる構造が炭素数2～8のカルボン酸構造を有するが、その分子内の一部分が他の官能基に置換されたものをいう。なお、ここで金属種を「銀」としたものを特に「樹脂型銀ペースト」とも呼ぶ。
- [0013] 上記構成の導電性ペーストに添加されるジカルボン酸は導電性ペーストの総重量に対して0.05～2.0質量%の範囲であるとよい。
- [0014] 上記構成の導電性ペーストに添加されるジカルボン酸の沸点もしくは分解温度と銀粒子の表面を構成する主として炭素数2～8のカルボン酸がより好適である。
- [0015] 上記構成の樹脂型銀ペーストは、さらに金属粒子を分散させる分散剤を含むものであれば、より好適である。
- [0016] 上記構成の導電性ペーストを熱処理して形成される配線は、銀同士が接触もしくは焼結することで導電性を発現させる構造を有する。
- [0017] そして、上記構成の導電性ペーストを120℃60分間大気中にて焼成して得られる導電膜は、 $L * a * b *$ 表色系で示した場合の $a *$ 値が2.0以下である導電膜になる。

[0018] また、本発明の導電性配線の形成方法としては、前記導電性ペーストを基板上に塗布する工程、大気中もしくは不活性雰囲気中で100～200℃の条件で熱処理し塗布した前記導電性ペーストを金属膜化する工程を有するものである。

発明の効果

[0019] 上述の導電性ペーストの構成、とりわけその構成中にジカルボン酸を添加することにより、従来の熱処理温度より低温であっても低抵抗な配線を形成することが出来るようになる。あわせて、熱硬化性若しくは熱可塑性といった樹脂の種類を選ばないことが確認されたので、その適用しようとする用途に柔軟に対応できるようになり、利用分野を飛躍的に広げることが出来るようになる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1～5の焼結促進成分と粒子表面を被覆する有機物との質量比変化と体積抵抗値を関連づけた図である。

[図2]各樹脂に対して、焼結促進成分であるマロン酸を添加した場合と添加していない場合の体積抵抗率を示した図である。なお、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂の焼結促進成分を添加しない場合にはともにオーバーレンジであったが、便宜的に「振り切った」として示している。

[図3]実施例1として示す、焼結促進成分を添加した場合の大気中120℃60分処理で得られた焼成膜の走査型電子顕微鏡写真（直接倍率5万倍）である。

[図4]比較例1として示す、焼結促進成分を添加しない場合の大気中120℃60分処理で得られた焼成膜の走査型電子顕微鏡写真（直接倍率5万倍）である。

[図5]ペーストを塗布し、大気中120℃60分加熱処理した焼成膜の色差をL*a*b*表色系で表した時のa*値と体積抵抗率との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 導電性の粒子としては、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムなどを用いることができるが、価格、信頼性の面より、銀が最も多用されている。したがって、本明細書では、銀粒子を導電性粒子として用いた例について具体的に説明を行うが、銀以外の物質にも本発明を適用することを妨げるものではない。

[0022] <銀ナノ粒子>

本発明で銀ナノ粒子を用いる場合には、透過型電子顕微鏡（TEM）写真から算出される平均一次粒子径で200nm以下、好ましくは1～150nm、一層好ましくは10～100nmのものを使用する。このような粒子径をもつ粒子を使用することで、樹脂を使用したペーストにおいても、熱処理を120℃程度の低温で行っても、高い導電性を有する導電膜を形成することができる。

[0023] 透過型電子顕微鏡での平均一次粒子径の評価は、以下のように行った。まず、洗浄後の銀ナノ粒子2質量部をシクロヘキサン96質量部とオレイン酸2質量部との混合溶液に添加し、超音波によって分散させた。分散溶液を支持膜付きCuマイクログリッドに滴下し、乾燥させることでTEM試料とした。作製したTEM試料マイクログリッドを透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-100CXMark-II型）を使用し、100kVの加速電圧で、明視野で粒子を観察した像を観察した。また、この画像を引き伸ばすことで写真倍率を30万倍としたものを使用している。

[0024] 得られた写真から粒子径を算出するには、粒子を直接ノギス等で測定することもできるが、画像解析ソフトで粒子径を算出することも出来る。この時の平均一次粒子径は、TEM写真中における個々に独立した粒子について、少なくとも200個測定した結果を用いて、その数平均値で算定した。

[0025] 有機被覆物で被覆された銀ナノ粒子中の銀含有量は、灰分測定用灰皿に試料（有機被覆物で被覆された銀ナノ粒子）を0.5g以上秤量し、マッフル炉（ヤマト科学株式会社製のFO310）において約10℃/分の速度で700℃まで昇温させて、銀ナノ粒子の表面に存在する有機被覆物を除去した

後、自然放冷により炉内の温度が500℃以下になった段階で灰皿を取り出して、デシケーター内で常温まで冷却し、冷却後の試料の重量と加熱処理前の重量を比較することによって算出することができる。なお、表面を被覆する有機物は、例えばTG-MSやGC-MSなどの加熱分析装置を用い、不活性雰囲気下において検出されるガス成分により知ることができる。

[0026] 本発明で使用する銀ナノ粒子は上記の平均一次粒子径を有するとともに、表面を有機物で被覆されている。具体的にこうした有機物とは炭素数2～8のカルボン酸もしくはその誘導体からなる有機物が好適に使用できる。具体的には次の物質に限定されるものではないが、飽和脂肪酸であるオクタン酸（カプリル酸）、ヘプタン酸（エナント酸）、ヘキサン酸（カプロン酸）、ペンタン酸（吉草酸）、ブタン酸（酪酸）、プロパン酸（プロピオン酸）などがあげられる。また、ジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸等があげられる。不飽和脂肪酸では、ソルビン酸、マレイン酸等があげられる。

[0027] 前記のうち、特にヘキサン酸、ヘプタン酸、アジピン酸、ソルビン酸により銀ナノ粒子表面を被覆させれば、容易に製造できかつ粉末の形態で提供されうる。こうした粉末の形態で提供されることは、本発明のようにペーストを形成するのにあたって、配合が行いやすくなるので好ましい。さらに、このような物質で表面が被覆された粒子は一次粒子の形態を保ちながら、凝集して容易に回収することができる。そのときの凝集塊は少なくともJIS P-3801の5種Cで回収可能な大きさなので、2.5 μm 以上であるといえる。

[0028] なお、濾過回収すると清澄な濾液が得られることから、上記の2.5 μm という凝集（二次）粒子径はいわゆる銀粒子の平均粒子径（ D_{50} ）とは異なるものである。なぜなら、上記の粒子径が D_{50} 値であるとする、ろ紙により濾過できずに通過する凝集塊が多くなると考えられるからである。したがって、上記の凝集（二次）粒子径は、平均値ではなく少なくとも2.5 μm 程度の大きさを有するような凝集塊となると解釈してもよい。また、低温（

100℃未満)での乾燥操作を加えれば、乾燥粒子として回収することもできる。

[0029] また、複数の有機物により被覆された銀ナノ粒子を使用すること、もしくは異なる平均一次粒子径を有した銀ナノ粒子を併用することも可能である。

[0030] <銀サブミクロン粒子>

発明者らは、ある程度粒子径の大きい銀粒子であっても、特定の要件を満たすことにより、銀ナノ粒子と同様の効果を示すことを知った。平均粒子径(D_{50})が0.5~20 μm の、これらの粒子を銀ナノ粒子に対して銀サブミクロン粒子と呼ぶ。具体的態様として被覆に用いる有機酸は炭素数2~8のカルボン酸もしくはその誘導体からなる有機物を使用し、粒子表面を被覆することである。次の物質に限定されるものではないが、飽和脂肪酸であるオクタン酸(カプリル酸)、ヘプタン酸(エナント酸)、ヘキサン酸(カプロン酸)、ペンタン酸(吉草酸)、ブタン酸(酪酸)、プロパン酸(プロピオン酸)などがあげられる。また、ジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸等があげられる。不飽和脂肪酸では、ソルビン酸、マレイン酸等があげられる。

[0031] こうした粒子は予め銀粒子の製造段階から被覆させたものを使用することも出来るし、予め市販されている粒子に対して、置換法などにより被覆している物質を変更したものも使用することが出来る。なお、本明細書では、「銀粒子」は「銀ナノ粒子」と「銀サブミクロン粒子」を含む。

[0032] <分散媒>

本発明にかかるペーストは、銀粒子(銀ナノ粒子および銀サブミクロン粒子を含む)を分散媒に分散させる。この時に使用する分散媒は極性溶媒であることが好ましい。極性溶媒を選択すれば、蒸気圧が低いため取扱には好適である。

[0033] 特に各種の樹脂と相溶する性質を有するものを使用すれば問題ないが、エステル系、エーテル系、ケトン系、エーテルエステル系、アルコール系、炭化水素系、アミン系などの有機溶剤を使用するのが好ましい。

[0034] 具体例としては、水、オクタジオールなどのジオール類、アルコール、ポリオール、グリコールエーテル、1-メチルピロリジノン、ピリジン、ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テキサノール、フェノキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、1-オクタノールなどがあげられる。

[0035] 特に、導電性ペーストは、一般に印刷によって回路を形成するために使用されるので、印刷時の揮発性が低い高沸点溶剤を使用するのが好ましく、テルピネオールやブチルカルビトールアセテート、オクタジオールを使用するのがさらに好ましい。また、複数種類の溶剤を組み合わせ使用してもよい。この溶剤の量は、樹脂と金属成分の総量に対して60質量%以下であるのが好ましく、50質量%以下であるのがさらに好ましい。

[0036] <分散剤成分>

本発明にかかるペーストには銀粒子粉末をほどよく分散させる分散剤を添加しても良い。こうした分散剤を使用することで、ペースト中では粒子の独立性を確保する。その性質としては、粒子表面と親和性を有するとともに分散媒に対しても親和性を有するものであればよく、市販汎用のものであってもよい。また、単独の種類のみならず、併用使用しても構わない。この添加量は、銀ナノ粒子および銀サブミクロン粒子を含めた総銀質量に対して3.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下、一層好ましくは0.5質量%以下である。

[0037] こうした性質を有する分散剤としては、脂肪酸塩（石けん）、 α -スルホ脂肪酸エステル塩（MES）、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ABS）、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、アルキル硫酸塩（AS）、アルキルエーテル硫酸エステル塩（AES）、アルキル硫酸トリエタノール

といった低分子陰イオン性（アニオン性）化合物、脂肪酸エタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A E）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（A P E）、ソルビトール、ソルビタンといった低分子非イオン系化合物、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムクロリド、といった低分子陽イオン性（カチオン性）化合物、アルキルカルボキシルベタイン、スルホベタイン、レシチンといった低分子両性系化合物や、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ビニル化合物とカルボン酸系単量体の共重合体塩、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどに代表される高分子水系分散剤、ポリアクリル酸部分アルキルエステル、ポリアルキレンポリアミンといった高分子非水系分散剤、ポリエチレンイミン、アミノアルキルメタクリレート共重合体といった高分子カチオン系分散剤が代表的なものであるが、本発明の粒子に好適に適用されるものであれば、ここに例示したような形態のもの以外の構造を有するものを排除しない。

[0038] 分散剤として、具体的名称を挙げると次のようなものが知られているが、上述の性質を有する場合には、本欄に記載のもの以外のものの使用を排除するものではない。たとえば、三洋化成株式会社製のビューライト L C A - H、L C A - 2 5 H など、共栄社化学株式会社製のフローレン D O P A - 1 5 B など、日本ルーブリゾール株式会社製のソルプラス A X 5、ソルスパス 9 0 0 0、ソルシックス 2 5 0 など、エフカアディティブズ社製の E F K A 4 0 0 8 など、味の素ファインテクノ株式会社製のアジスパー P A 1 1 1 など、コグニクスジャパン株式会社製の T E X A P H O R - U V 2 1 など、ビックケミー・ジャパン株式会社製の D i s p e r B Y K 2 0 2 0 や B Y K 2 2 0 S など、楠本化成株式会社製のディスパロン 1 7 5 1 N、ハイブラッド E D - 1 5 2 など、株式会社ネオス製の F T X - 2 0 7 S、フタージェント 2 1 2 P など、東亜合成株式会社製の A S - 1 1 0 0 など、花王株式会社製のカオーセラ 2 0 0 0、K D H - 1 5 4、M X - 2 0 4 5 L、ホモゲノール

Ｌ－１８、レオドールＳＰ－０１０Ｖなど、第一工業製薬株式会社製のエパンＵ１０３、シアノールＤＣ９０２Ｂ、ノイゲンＥＡ－１６７、プライサーフＡ２１９Ｂなど、ＤＩＣ株式会社製のメガファックＦ－４７７など、日信化学工業株式会社製のシルフェイスＳＡＧ５０３Ａ、ダイノール６０４など、サンノプロ株式会社製のＳＮスパーズ２１８０、ＳＮレベラーＳ－９０６など、ＡＧＣセイミケミカル社製のＳ－３８６などが例示できる。

[0039] さらに、分散剤の他、ペーストの安定性や印刷性を改善するための各種添加剤を添加しても良い。例えば、レベリング剤、粘度調整剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、ダレ防止剤などがあげられる。

[0040] <樹脂>

本発明のペーストに添加されるべき樹脂は、広く知られている熱硬化型もしくは熱可塑型のいずれの樹脂も採用することが出来る。樹脂の添加量としては、銀ナノ粒子と銀サブミクロン粒子を合わせた総銀質量と樹脂の合計質量に対して２～２０質量％、好ましくは２～１５質量％の添加量とするのがよい。添加をする樹脂量が多すぎると、焼成後に樹脂が必要以上に配線中に残ってしまい、導電性にも多大な影響を与えるため好ましくない。一方添加量を少なくすると配線と基板との密着性が確保できないため、少なくとも２質量％程度の添加は必要である。

[0041] (熱可塑性樹脂)

本発明においては、知られている熱可塑性樹脂のいずれも使用することが出来るが、なかでも、アクリル樹脂やポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂を添加するのが好ましい、一般的に知られているものとして、次のようなものが知られているが、上述の性質を有する場合には、本欄に記載のもの以外のものの使用を排除するものではない。

[0042] ポリウレタン樹脂は、通常市販されている熱可塑性ウレタン樹脂であれば特に制限されることはない。例えば、ポリオール成分と有機ポリイソシアネートを必須成分とし、任意成分として鎖伸長剤、停止剤等を用いて重合させて得られる熱可塑性ウレタン樹脂といったものが挙げられる。

[0043] ここで、上記に用いられるポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、リジンイソシアネート（LDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI（ H_6-XDI ）、水添MDI（ $H_{12}-MDI$ ）、トランスシクロヘキサン1, 4-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）等やこれらの誘導体があげられ、なかでも、黄変性が少ない等の点で、HDI、IPDI、 H_6-XDI 、 $H_{12}-MDI$ がより好適である。

[0044] また、上記ポリイソシアネートとともに用いられるポリオールとしては、ポリオールとしての結晶性の低いものが好ましいと考えられる。具体的には、ポリエチレンアジペート（PEA）、ポリブチレンアジペート（PBA）、ポリカーボネート（PCD）、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリカプロラクトンポリエステル（PCL）、ポリプロピレングリコール（PPG）等が例示できる。

[0045] アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸エステル単位および／または（メタ）アクリル酸単位を構成単位として有する樹脂のことを指す。（メタ）アクリル酸エステルまたは（メタ）アクリル酸の誘導体に由来する構成単位を有しているようなものでもよい。

[0046] ここで、（メタ）アクリル酸エステル単位としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸クロロメチル、（メタ）アクリル酸2-

クロロエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２，３，４，５，６－ペンタヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸２，３，４，５－テトラヒドロキシペンチル、２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル、２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸エチル、２－（ヒドロキシエチル）アクリル酸メチルなどの単量体に由来する構成単位のことをいう。

[0047] 一方、（メタ）アクリル酸単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸、２－（ヒドロキシエチル）アクリル酸などの単量体に由来する構成単位のことをいう。

[0048] ポリエステル樹脂としては通常知られている樹脂のいずれも使用することが出来る。その製造方法を例示すると、低分子ジオールをポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル（炭素数１～４）エステル、酸ハライド等〕との縮合重合により形成させたものや低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの等を上げることが出来る。またこれらの２種以上の混合物を使用することも妨げない。

[0049] （熱硬化型樹脂）

本発明においては、知られている熱硬化性樹脂のいずれも使用することが出来る。具体例としては、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、イソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂などから選択することができる。ここでは、エポキシ樹脂とフェノール樹脂について説明する。

[0050] 本発明にかかるエポキシ樹脂としては、塗膜の耐候性を改善する効果がある。具体的に、エポキシ樹脂としては、モノエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか又はそれらの混合物が用いられる。ここでモノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ－*tert*－ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジ

ルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等を挙げることができる。

[0051] 多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等；多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂と、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシサイド等が例示される。

[0052] 上述のエポキシ樹脂の中でも、貯蔵安定性を高めるという観点から、多価エポキシ化合物が好ましい。多価エポキシ化合物のなかでも、生産性が圧倒的に高いので、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは、硬化物の接着性や耐熱性が優れることから、多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が好ましい。いっそう好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂であるのがよく、とりわけ、ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂とビスフェノールFをグリシジル化したエポキシ樹脂がよい。

[0053] また、樹脂の形態としては液状を呈しているものが好ましい。なお、エポキシ当量としては300以下であることが好ましい。エポキシ当量が300よりも大きい値になると、組成物が固形になり抵抗値が高くなるとともに使用の際に取扱が不便であるので好ましくない。

[0054] 熱硬化性のフェノール樹脂としては、例えば、液状ノボラック型フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、テルペン系フェノール樹脂、トリフェノールメタン系樹脂、フェノールアラルキル樹脂などが挙げられる。

[0055] <導電性向上成分>

本発明にかかる導電性ペーストには上記の成分に加えて、導電性向上成分としての有機物を添加することが最たる特徴である。具体的にはカルボキシル基を少なくとも二つ有したジカルボン酸を選択するのがよい。こうした構成の物質を選択して添加することにより、有機物で被覆された銀ナノ粒子もしくは銀サブミクロン粒子からなる導電性ペーストを低温での熱処理であっても、銀ナノ粒子もしくは銀サブミクロン粒子の焼結が生じ、高導電性を発現する導電膜となすことが出来るようになる。

[0056] 上記導電性向上成分は、ジカルボン酸構造を有するシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸などが例示できる。構造中における合計炭素数が多くなると、活性が下がり銀ナノ粒子もしくは銀サブミクロン粒子を含む導電性ペーストを低温での熱処理では、銀ナノ粒子もしくは銀サブミクロン粒子の焼結を生じさせにくくなることに起因して、高導電性を発現する導電膜とな

すことが出来にくくなる。また、あまり高炭素数のものを使用すると、添加した物質そのものが焼結の抑制あるいは膜内に残存することによって、高導電性を発現しにくくなるので好ましくない。

[0057] より具体的には、ジカルボン酸としては、構造中における合計炭素数が少ないほど好ましく、炭素数が2～8、好ましくは2～7、一層好ましくは2～5の範囲のジカルボン酸である。また、こうした成分は導電性ペーストの総重量に対して0.05～2.0質量%であるとよく、好ましくは0.1～1.5質量%の範囲である。

[0058] 導電性ペースト中に含まれるジカルボン酸の量は、たとえば高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、ポリマー系逆相クロマトグラフィーを使用して、確認することが出来る。

[0059] <導電性ペーストの製造>

本発明に従う導電性ペーストは、上述のように銀ナノ粒子の表面が炭素数2～8の有機物により被覆されたものを用いて製造される。そのような構成の銀ナノ粒子の製造方法は何ら制限を受けるものではないが、例えば公知の銀ナノ粒子の表面を上述の範囲の炭素数の有機物で置換することなどが例示できる。

[0060] そして銀ナノ粒子と上述の性質を有する導電性向上成分と場合により分散剤を、上述の極性溶媒へ添加する。なお、ここで銀サブミクロン粒子を含有させてもよい。その後、混練脱泡機へ導入して該成分の混練物を形成させる。その後、場合によって機械的分散処理を行ってペーストを形成させる。

[0061] 上記の機械的分散処理には銀粒子の著しい改質を伴わないという条件下において、公知のいずれの方法も採用することが可能である。具体的には、超音波分散、ディスパー、三本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、二軸ニーダー、自公転式攪拌機などが例示でき、これらは単独あるいは複数を併用して使用することも可能である。

[0062] <導電膜の評価>

（印刷方法）

スクリーン印刷機、あるいはメタルマスクを用いて、作製した導電性ペーストを印刷し、焼成した後、導電膜の評価を実施した。なお、実施例、比較例に用いたペーストは、かすれなどの印刷不良が起こらぬよう、粘度を $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるように作製しており、その配合量は表 1～表 3 に記載した通りである。

[0063] (スクリーン印刷)

膜厚 $34 \mu\text{m}$ のスクリーン版を使用し、線幅 $300 \mu\text{m}$ のパターンでポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製ルミラー 75S10）に印刷した。得られた印刷基板を焼成炉（ヤマト科学株式会社製 DKM400）にて、大気中 120°C 60 分間で熱処理したものについて、体積抵抗率の算出を行った。

[0064] (メタルマスク印刷)

膜厚 $30 \mu\text{m}$ のメタルマスクを使用し、 10 mm 〇のパターンでアルミナ上にベタ印刷した。得られた印刷基板を焼成炉（ヤマト科学株式会社製 DKM400）にて、大気中 120°C 60 分間で熱処理したものについて、体積抵抗率の算出を行った。

[0065] <体積抵抗率の算出>

(配線)

スクリーン印刷にて基板上に形成した配線の線抵抗を二端子型抵抗率計（日置電機株式会社製 3540 ミリオームハイテスタ）で測定し、導電膜の厚みを表面粗度計（東京精密株式会社製のサーフコム 1500D 型）で測定して算出した。最終的に配線の体積抵抗率は、次の式（1）にて算出した。

$$\text{体積抵抗率} (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \text{実測抵抗} (\Omega) \times \text{膜厚} (\mu\text{m}) \times \text{線幅} (\mu\text{m}) \div \text{線長} (\mu\text{m}) \times 10^2 \cdots (1)$$

[0066] (ベタ膜)

メタルマスクにて基板上に印刷し、形成した 10 mm 〇パターンの導電膜の表面抵抗を四端子型抵抗率計（三菱化学株式会社製 ロレスタ GP MCP-1610 型）で測定し、導電膜の厚みを表面粗度計（東京精密株式会社製

のサーフコム 1500D 型) で測定して算出した。最終的に 10mm□パターンのベタ膜の体積抵抗率は式(2)にて算出する。

$$\text{体積抵抗率} (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \text{表面抵抗} (\Omega/\square) \times \text{膜厚} (\mu\text{m}) \times 100 \cdot \cdot (2)$$

[0067] <色差>

ペーストをガラス基板(EAGLE XG)上に縦2.0~2.5cm、横1.5~2.0cmでベタ印刷し、これを大気中120℃60分間焼成して膜を形成させたものについて、表色を測定した。なお、色差測定は、色差測定装置(日本電色工業株式会社製SQ-2000)を使用して行った。測定結果はL*a*b*表色系にて表記した。特に本発明にかかるペーストは、L*a*b*表色系にて示したときのa*値に特徴があり、ジカルボン酸からなる添加物を添加しないとき、この値が2.0よりも高くなり、添加した場合には2.0以下の値を示す。

[0068] つまり、a*値が2.0よりも高い場合には、導電膜の抵抗が極端に高い値を示し、これよりも低い場合には導電膜の抵抗が低い。すなわち、本発明では、完成した導電膜にジカルボン酸が含有され、導電性に優れた導電膜となった時は、導電膜の色合いで判断することができる。

[0069] (焼成による結晶成長性評価)

ペーストを銅ハルセル板上に10mm□パターンを印刷し、これを120℃60分間焼成して膜を形成させたものについて、X線回折測定を行うことで、結晶子径を測定し結晶の成長度合を確かめた。なお、この時にはX線回折装置(株式会社リガク製RINT-2100)を使用して行った。管球はコバルト管球を使用して、管電圧40kV、管電流30mAで測定した。結晶子の成長度合の算出は、結晶子径の大きさで比較する。特にAg(111)の回折面で行うため、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ の範囲(スキャンスピード: 0.167°/分)で測定した。なお、結晶子径はシェラー法により算出している。

実施例

[0070] まず、表 1 に記載した、銀ナノ粒子を用いた例について説明する。

<実施例 1>

(銀ナノ粒子の合成例)

実施例に示す粒子の作製例として、ソルビン酸被覆の銀ナノ粒子を製造する例について示す。500 mL ビーカーへ硝酸銀（東洋化学株式会社製）13.4 g を純水 72.1 g へ溶解させ、銀溶液を作製した。

[0071] 続いて 5 L ビーカーに 1.34 L の純水を仕込み、窒素を 30 分間通気させることで、溶存酸素を除去しつつ 60℃ まで昇温させた。ソルビン酸（和光純薬工業株式会社製）17.9 g を添加した。そうしてから、pH 調整のため 28% アンモニア水（和光純薬工業株式会社製）2.82 g を添加した。このアンモニア水添加により反応開始とする。これを攪拌しながら、反応開始 5 分経過後に含水ヒドラジン（純度 80% / 大塚化学株式会社製）5.96 g を添加した。

[0072] 反応開始 9 分経過後に、銀溶液を添加し反応させた。その後 30 分熟成してソルビン酸で被覆された銀ナノ粒子を形成させた。その後 No. 5 C のろ紙で濾過し、純水で洗浄して、銀ナノ粒子凝集体を得た。その凝集体を真空乾燥機にて大気中 80℃ 12 時間の条件で乾燥させ、銀ナノ粒子乾燥粉の凝集体を得た。こうして得られる凝集体は、適宜例えば粒子表面の有機物を置換したり、直接上記と同様の手法を用いたりすることで得られたものを使用した。

[0073] (導電性ペーストの作製)

得られたソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉（平均粒子径：100 nm）70 g、ブチルカルビトールアセテート（和光純薬株式会社製）8.9 g、熱可塑性ポリウレタン樹脂ユリアーノ 8001（荒川化学工業株式会社製）22.3 g、高分子系顔料分散剤アジスパー PA-111（味の素ファインテクノ株式会社製）0.35 g、マロン酸（和光純薬株式会社製）0.14 g をそれぞれ添加して混合した。

[0074] そうして得られた混合物を三本ロール（EXAKT Apparate b

a u s 社製 M-80S 型) にて、5 回パスさせることで導電性ペーストを作製した。得られた導電性ペーストを基板に印刷し、120℃で60分の条件(以後「120℃60分」という。)で加熱処理して導電膜を形成させた。得られた導電膜の体積抵抗率は120℃60分の処理で $24\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0075] 上述のX線回折による結晶子径は37.65nmであった。また、得られた焼成膜はやや黄色がかった色を呈しており、色差計により膜の表色を求めたところ、 L^* が60.9、 a^* が1.04、 b^* が9.3であった。さらにSEMによる焼成膜の形態観察を行ったところ、図3に示すような形態が確認された。図3は、5万倍でのSEM写真であり、写真下の1目盛が1 μm に相当する。この写真からは、元は粒子状をしていた固まりが2から3個ずつ溶着し、1つのものになっている点を読み取れる。これより、120℃という低温であっても一次粒子の形態のままでなく、粒成長が生じていることが確認された。

[0076] <比較例1>

実施例1において、添加剤であるマロン酸を添加しなかった以外は、実施例1を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表1にあわせて示す。

[0077] X線による結晶子径は29.90nmであった。また、得られた焼成膜はやや赤みがかった色を呈しており、色差計により膜の表色を求めたところ、 L^* が63.5、 a^* が4.04、 b^* が4.1であった。さらにSEMによる焼成膜の形態観察を行ったところ、図4に示すような形態が確認された。図4は図3と同倍率の写真であり、写真下の1目盛が1 μm に相当する。図4では、図3と比較して、微細な粒子がそのままの形成で維持されていた点を確認できた。これより、120℃という低温であるため、微細な粒子がそのまま形態を保ち、粒成長がそれほど進んでいないことがわかった。

[0078] <実施例2～5>

実施例1において、添加剤であるマロン酸の添加量を変化させかつ上述の通り粘度調整を行った結果、表1に示すような配合量とした以外は、実施例

1と同様の手法を用いて導電性ペーストを作成し、焼成膜を作成した。得られた焼成膜の物性を表1にあわせて示す。

[0079] 実施例1～5に関して、添加剤の添加量とナノ銀粒子に被覆している被覆剤存在量の比と体積抵抗率の関係を図1に示す。図1において、縦軸は体積抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) であり、横軸は添加剤量／被覆剤量 (質量比) である。この値は表1にも示した。図1より、被覆剤量に対して添加剤量の割合が、0.25を超えると、体積抵抗率は極めて低い値 ($36 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下) で安定するのがわかる。

[0080] なお、図1の添加剤の添加量とナノ銀粒子に被覆している被覆剤存在量の比は、存在量比＝添加剤の添加量 (g) ／ (銀ナノ粒子添加量 (g) × ナノ銀粒子における被覆剤構成割合) で表すことができる。銀ナノ粒子の被覆剤構成割合とは、上記灰分測定により算出される有機物割合であり、被覆剤構成割合＝1－(灰分処理後の残存重量 (g) ／ 灰分処理に付した試料重量 (g)) として表される。

[0081] 具体的数値でいうと、実施例1においては被覆剤構成割合は0.008 (灰分測定により算出された金属割合＝99.2%より) である。なお、実施例2～5においては、使用するナノ銀粒子の金属割合は99.2%のため、被覆剤割合は、0.008である。

[0082] <実施例6～8>

実施例1において、導電性ペーストを構成する銀ナノ粒子の種類を表1に示すようにそれぞれ変化させた以外は実施例1の手法を繰り返した。なお、樹脂等の構成比が異なっているのは、上述のとおり粘度調整を行ったためである。得られた焼成膜の物性を表1にあわせて示す。

[0083] <実施例9～10>

実施例1において、銀ナノ粒子の配合量を表1に示すように変化させた以外は実施例1の手法を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表1にあわせて示す。

[0084] <実施例11～12、比較例2～3>

実施例 1 において添加する添加剤の種類をそれぞれ変化させた以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表 1 にあわせて示す。

[0085]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2	比較例3
銀粒子量 (g)	ソルビン酸	100nm	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	—	—	—	66.0	75.0	70.0	70.0	70.0	70.0
		60nm	—	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	ヘキサノ酸	20nm	—	—	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	—	—
	ブタン酸	100nm	—	—	—	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	—
添加剤量 (g)	マロン酸		0.14	1.40	0.07	0.56	1.05	—	0.18	0.42	0.14	0.13	0.15	—	—	—	—
	グルタル酸		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	—	—	—
	アゼライン酸		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	—
	乳酸		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14
配合成分	ジグリコール酸		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.14	—	—
	添加剤量/銀粒子被覆剤量		0.25	2.50	0.13	1.00	1.88	0	0.21	0.21	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	樹脂量(g)	ユリアーノ/8001 (ポリウレタン樹脂)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	25.4	18.4	22.3	22.3	22.3	22.3
	溶剤量(g)	BCA (ブチルカルビトールアセテート)	8.9	7.7	8.3	8.9	8.9	7.3	18.1	18.7	7.2	7.9	6.7	8.3	8.8	8.6	7.7
評価	分散剤量(g)	アジスバー-PA111	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.33	0.37	0.35	0.35	0.35	0.35
	膜厚	μm	3.1	2.4	2.4	2.7	2.7	2.1	1.9	2.0	2.9	2.7	3.5	2.1	1.8	1.8	1.8
	体積抵抗率	μΩ・cm	24	36	110	28	36	OR	27	58	35	48	19	78	177	OR	OR

※ORは基板が腐食して測定不可

[0086] 添加が粒子径に依存しないことを確認するため、粒子径をさらに大きい粒子のものに適用した場合についても確認した。

[0087] <実施例 1 3>

実施例 1 において、ソルビン酸被覆銀フレーク状粉（平均粒径：3 μm ）を用い、かつ表 1 に記載の配合量とした以外は実施例 1 と同様にして導電性ペーストを作成し、得られた焼成膜の物性を表 2 にあわせて示す。

[0088] <実施例 1 4>

実施例 1 3 において、マロン酸添加量を表 2 に示す量に減少させた以外は実施例 1 3 を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表 2 にあわせて示す。やや抵抗が高いものの、導電膜が形成できていることがわかる。

[0089] <比較例 4>

実施例 1 3 においてマロン酸を添加しなかった以外は実施例 1 3 を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表 2 にあわせて示す。マロン酸を添加しなければ、導電性が全くとれていないことがわかる。

[0090] <比較例 5>

実施例 1 3 において、使用する銀フレーク粉をオレイン酸（炭素数 18）で被覆したものに置き換えた以外は実施例 1 1 を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表 2 にあわせて示す。焼結促進剤であるマロン酸を添加しても、長鎖となっているオレイン酸を使用すると導電性が全くとれないことがわかる。

[0091] <実施例 1 5>

ナノ粒子とミクロン粒子の混合状態でも同様の効果が得られるかどうかを確認するため、実施例 1 3 における半分の量のフレーク粉を実施例 1 で使用していたソルビン酸被覆銀ナノ粒子に置き換えた以外は実施例 1 3 を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表 2 にあわせて示す。実施例 1 3 よりも低抵抗の導電膜が形成できていることが確認された。

[0092]

[表2]

				実施例13	実施例14	比較例4	比較例5	実施例15		
配合成分	銀粒子量 (g)	ソルビン酸	100nm	球状	—	—	—	35		
			3μm	フレーク状	70	70	—	35		
		オレイン酸	3μm	フレーク状	—	—	70	—		
	添加剤量 (g)	マロン酸			0.14	0.02	—	0.14		
	添加剤量/銀粒子被覆剤量				2.5	0.25	0	2.5	0.44	
	樹脂量(g)	ユリアーノ8001 (ポリウレタン樹脂)				22.3	22.3	22.3	22.3	
	溶剤量(g)	BCA (ブチルカルビトールアセテート)				1.3	2.1	1.6	2.6	5.1
評価	分散剤量(g)	アジスバ―PA111				0.35	0.35	0.35	0.35	
	膜厚	μm				3.1	2.8	2.8	2.7	2.8
	体積抵抗率	μΩ・cm				39	204	OR	OR	28

※ORは抵抗が高すぎて測定不可

[0093] 本効果が特定の樹脂のみに発現するという性質でないことを示すため、樹

脂の種類を種々変化させた例について示す。なお、これらの体積抵抗値は図 2 に比較して示した。

[0094] <実施例 16、比較例 6>

実施例 1 における樹脂（熱可塑性ポリウレタン樹脂ユリアーノ 8001）量を表 3 に示す分量に変化させた以外は実施例 1 を繰り返した。また、比較例 6 は実施例 16 において、マロン酸を添加しなかった場合の結果である。表 3 に記載したとおり、マロン酸を添加することで劇的に導電性が良くなっていることがわかる。

[0095] <実施例 17、比較例 7>

実施例 1 における樹脂（熱可塑性ポリエステル樹脂バイロン 500／東洋紡株式会社製）を使用し、表 3 に示す分量に変化させた以外は実施例 1 を繰り返した。また、比較例 7 は実施例 17 において、マロン酸を添加しなかった場合の結果である。表 3 に記載したとおり、マロン酸を添加することで劇的に導電性が良くなっていることがわかる。

[0096] <実施例 18、比較例 8>

実施例 1 における樹脂（熱可塑性アクリル樹脂 BR-102／三菱レイヨン株式会社製）を使用し、表 3 に示す分量に変化させた以外は実施例 1 を繰り返した。また、比較例 8 は実施例 18 において、マロン酸を添加しなかった場合の結果である。表 3 に記載したとおり、マロン酸を添加することで劇的に導電性が良くなっていることがわかる。

[0097] <実施例 19、比較例 9>

実施例 1 における樹脂（熱硬化性フェノール樹脂レジトップ PL4348／群栄化学株式会社製）を使用し、表 3 に示す分量に変化させた以外は実施例 1 を繰り返した。また、比較例 9 は実施例 19 において、マロン酸を添加しなかった場合の結果である。表 3 に記載したとおり、マロン酸を添加することで劇的に導電性が良くなっていることがわかる。

[0098] <実施例 20、比較例 10>

実施例 1 における樹脂（熱硬化性エポキシ樹脂 828XA／三菱化学株式

会社製)を使用し、表3に示す分量に変化させた以外は実施例1を繰り返した。また、比較例10は実施例20において、マロン酸を添加しなかった場合の結果である。表3に記載したとおり、マロン酸を添加することで劇的に導電性が良くなっていることがわかる。

[0099] <実施例21>

実施例1において導電性ペーストを構成する銀ナノ粒子の種類と添加量を表1に示すようにそれぞれ変化させ、樹脂の添加量を表3に示すように変化させた以外は、実施例1を繰り返した。得られた焼成膜の物性を表3にあわせて示す。

[0100] また、実施例16~20と比較例6~10において、用いた樹脂と体積抵抗率の関係を図2に示す。縦軸は体積抵抗率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)であり、横軸は樹脂の種類を示す。黒塗りバーで示した実施例では、抵抗値が高すぎて測定できなかったものを、表3では、「OR」と示し、図2では、 $1000\mu\Omega \cdot \text{cm}$ とした。マロン酸を添加した本発明は数十 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、その違いは歴然している。

[0101]

[表3]

			実施例16	比較例6	実施例17	比較例17	実施例18	比較例18	実施例19	比較例19	実施例20	比較例20	実施例21
銀粒子量(g)	ソルビン酸	100nm	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	—
		60nm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56
添加剤量(g)	マロン酸		0.14	0	0.14	0	0.14	0	0.14	0	0.14	0	11
添加剤量/銀粒子被覆剤量			0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25
樹脂量(g)	熱可塑性	ユリアーノ8001 (ポリウレタン樹脂)	10.6	10.6	—	—	—	—	—	—	—	—	21.4
		バイオソ500 (ポリエステル樹脂)	—	—	3.7	3.7	—	—	—	—	—	—	—
	熱硬化性	BR-102 (アクリル樹脂)	—	—	—	—	3.7	3.7	—	—	—	—	—
		PL4348 (フェノール樹脂) 828XA (エポキシ樹脂)	—	—	—	—	—	—	6.7	6.7	—	—	—
溶剤量(g)	BCA(ブチルカルビトールアセテート)		10.5	10.5	12.8	12.8	—	—	5.7	12.5	—	—	—
	TPO(ターピネオール)		—	—	—	—	16.3	18.3	—	—	7.3	7.3	—
	PhG(フェニルグリコール)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.7
分散剤量(g)	アジスパーPA111		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.28
膜厚	μm		15.2	7.9	16.0	8.3	9.5	7.9	17.1	11.4	28.0	14.0	1.2
体積抵抗率	μΩ・cm		23	OR	26	OR	18	6300	49	360	23	484	105
配合成分													
評価													

※ORは抵抗が高すぎて測定不可

[0102] また、上記実施例および比較例中で、実施例 1、2、7、18、19と比較例 1、2、8、9の表色の測定結果と体積抵抗率の関係を表4に示した。体積抵抗率が数十 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) である実施例は全て a^* が 2.0 以下となっており、 a^* が 2.0 以上より大きな比較例の体積抵抗率は、大変高いものとなっていた。L * a^* b 測定方式で、 a^* の値が 2.0 以下ということは、赤ではない色で、 b^* が 10 以上であることを考慮すると黄色みがかっていることを示している。

[0103] また、図5には、 a^* と体積抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) の関係を表す。縦軸は体積抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)、横軸には a^* を示した。 a^* が 2.0 以下になると体積抵抗率が低下しているのがわかる。なお、図5においてプロットしたのは樹脂が異なる実施例もふくまれており、図5は、本発明のジカルボン酸が含まれていれば、樹脂の種類に関わらず、体積抵抗率を低くすることができることを示している。

[表4]

	実施例1	実施例2	実施例7	実施例18	実施例19	比較例1	比較例2	比較例8	比較例9
L*	60.9	60.1	62.7	66.0	60.2	63.5	55.4	62.5	60.7
a*	1.04	-1.45	0.04	-0.46	0.34	4.04	2.20	6.91	4.68
b*	9.3	15.5	15.1	15.5	10.2	4.1	4.4	6.7	11.8
体積抵抗率($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)	24	36	48	18	49	OR	OR	6300	360

※ORは抵抗が高すぎて測定不可

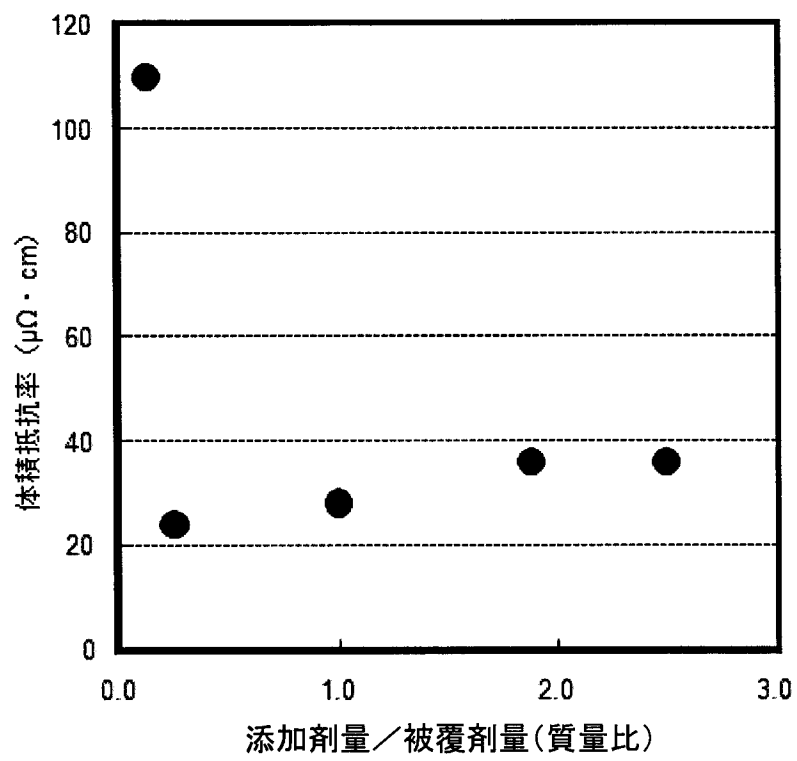
産業上の利用可能性

[0104] 本発明に従う導電性ペーストは、「プリントド・エレクトロニクス」へ好適に使用でき、現在検討が進められている、印刷CPU、印刷照明、印刷タグ、オール印刷ディスプレイ、センサ、プリント配線板、有機太陽電池、電子ブック、ナノインプリントLED、液晶・PDPパネル、印刷メモリと言ったものに使用することができる。

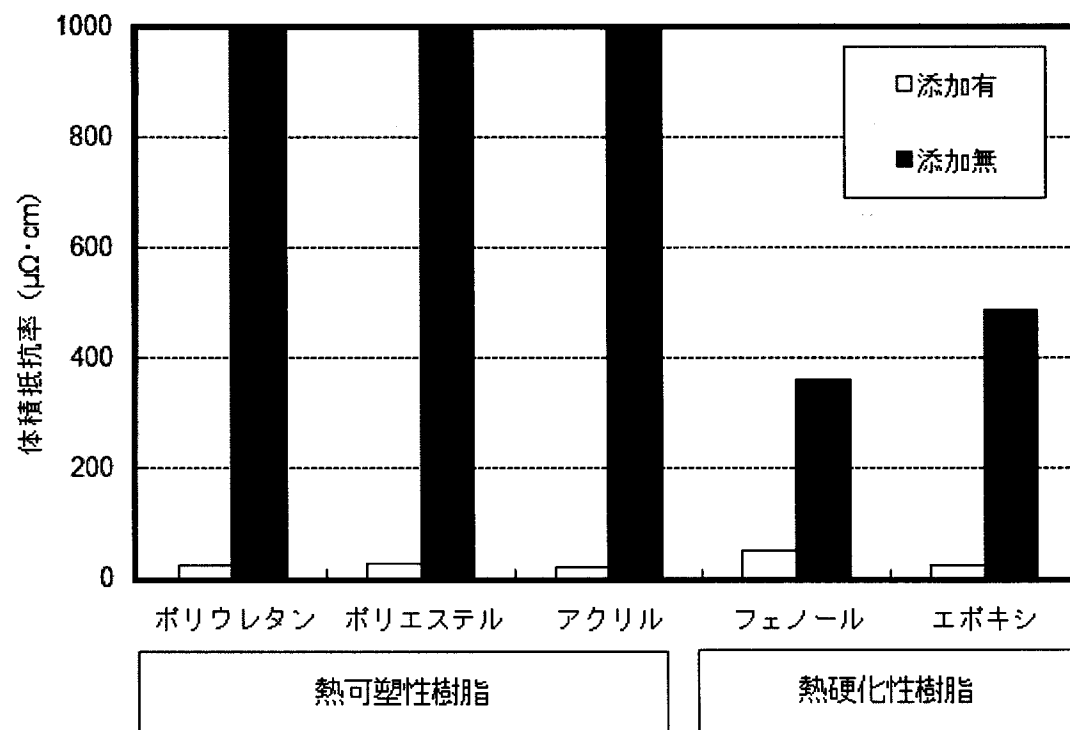
請求の範囲

- [請求項1] 炭素数2～8のカルボン酸もしくはその誘導体からなる有機物で被覆された銀粒子と、分散媒および樹脂と、炭素数が2～8であるジカルボン酸を含む導電性ペースト。
- [請求項2] 前記導電性ペーストに添加されるジカルボン酸は前記導電性ペーストの総質量に対して0.05～2.0質量%である、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記導電性ペーストは、さらに銀粒子を分散させる分散剤を含む、請求項1ないし2のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記導電性ペーストを熱処理して形成される配線は、銀同士が接触もしくは焼結することで導電性を発現させる性質を有する、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記請求項1ないし4のいずれかに記載のペーストにより得られた導電膜であって、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値が2.0以下である導電膜。
- [請求項6] 請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性ペーストを基板上に塗布する工程、大気中もしくは不活性雰囲気中で100～200℃の条件で熱処理する工程からなる導電膜の形成方法。

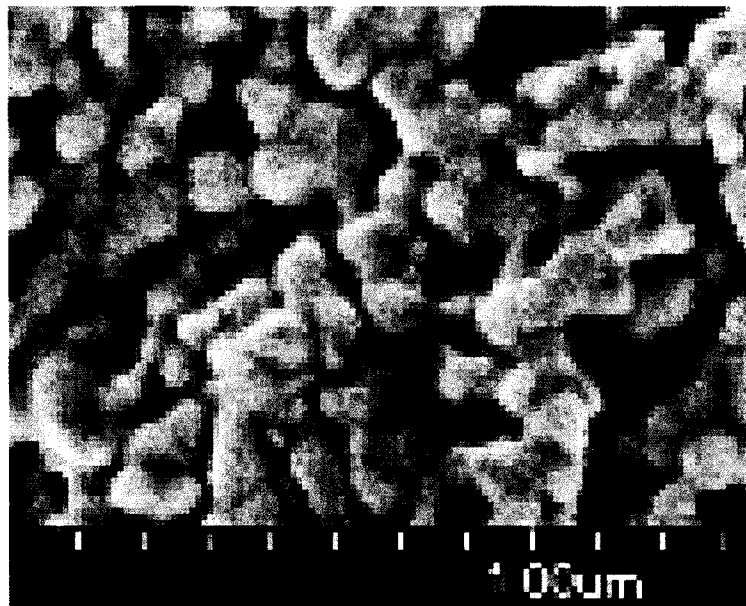
[図1]



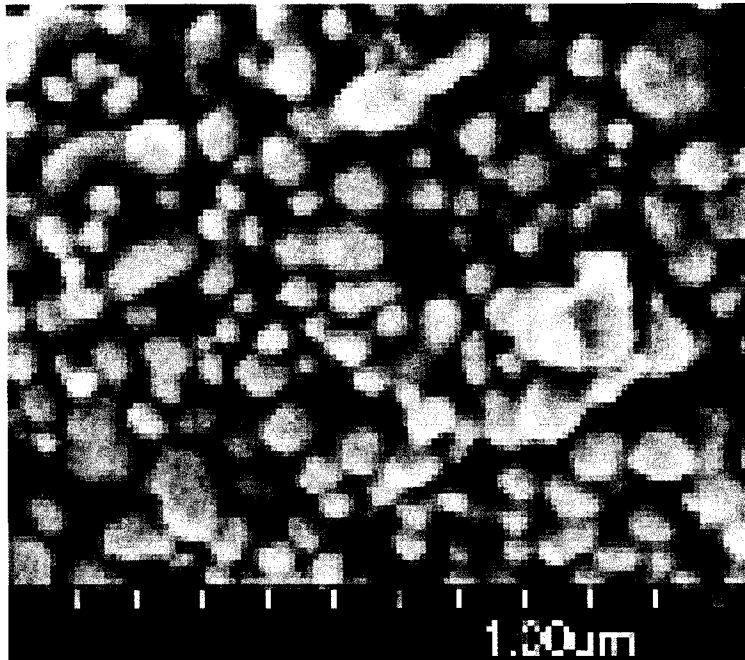
[図2]



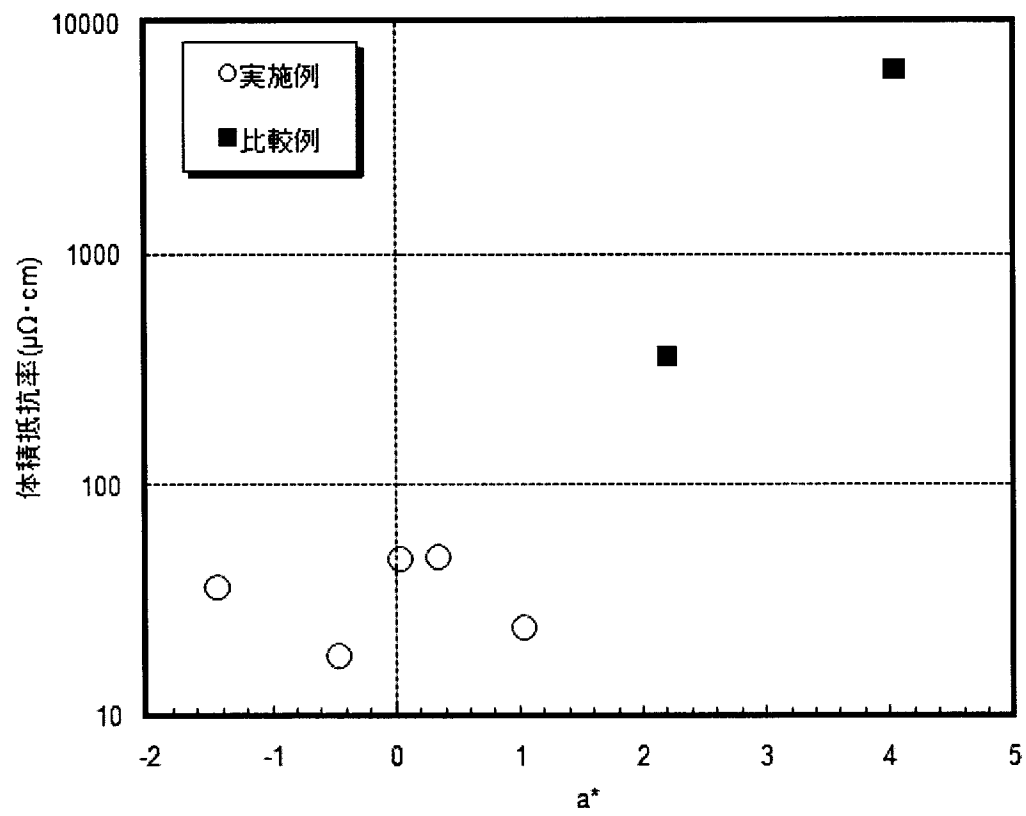
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(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)

H01B1/22, C08K3/08, C08K9/04, C08L101/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2008-166086 A (Hitachi, Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1, 5, 6; paragraphs [0020], [0027] & US 2008-160183 A1	1-6
A	JP 2010-132736 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims 1, 5; paragraphs [0032], [0041], [0078] (Family: none)	1-6
A	JP 2010-153184 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims 1, 5; paragraphs [0023], [0072] (Family: none)	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
24 December, 2010 (24.12.10)Date of mailing of the international search report
11 January, 2011 (11.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069453

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 10-162647 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 June 1998 (19.06.1998), paragraphs [0013], [0014] (Family: none)	1-6
A	JP 5-094716 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 April 1993 (16.04.1993), paragraph [0014] & US 5198154 A & EP 474879 A1 & WO 91/015018 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(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（I P C））

Int.Cl. H01B1/22, C08K3/08, C08K9/04, C08L101/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2008-166086 A（株式会社日立製作所）2008.07.17, 【請求項1】、【請求項5】、【請求項6】、【0020】、【0027】 & US 2008-160183 A1	1-6
A	JP 2010-132736 A（東洋インキ製造株式会社）2010.06.17, 【請求項1】、【請求項5】、【0032】、【0041】、【0078】 （ファミリーなし）	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

2 4 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
A	JP 2010-153184 A (三ツ星ベルト株式会社) 2010.07.08, 【請求項1】, 【請求項5】, 【0023】, 【0072】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-162647 A (旭化成工業株式会社) 1998.06.19, 【0013】, 【0014】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-094716 A (旭化成工業株式会社) 1993.04.16, 【0014】 & US 5198154 A & EP 474879 A1 & WO 91/015018 A1	1-6