

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202995 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/52 (2014.01) *H01B 1/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008129

(22) 国際出願日: 2024年3月4日(04.03.2024)

(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 2023-057820 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: バンドー化学株式会社
(**BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.**) [JP/
JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南
町4丁目6番6号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 松居 美紀(**MATSUI, Miki**); 〒6500047
兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バ
ンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 外村 卓也
(**TOMURA, Takuya**); 〒6500047 兵庫県神戸市
中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学
株式会社内 Hyogo (JP). 枝川 朝子(**EDAGAWA,**
Asako); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島
南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会
社内 Hyogo (JP). 有木 信貴(**ARIKI, Nobutaka**);
〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目
6番6号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人サンクレスト国際特許事
務所(**SUNCREST PATENT AND TRADEMARK**
ATTORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区
栄町通四丁目1番11号 Hyogo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE INK

(54) 発明の名称: 導電性インク

(57) Abstract: This electroconductive ink comprises fine silver particles, an amine, a polymer having an acidic group, and a binder, the fine silver particles having an average primary-particle diameter of 10-30 nm, the content of the fine silver particles being 20-65 mass%, the amine including an amine having a hydroxyl group, and the binder comprising a blocked isocyanate and/or a polyurethane.

(57) 要約: 銀微粒子と、アミンと、酸性基を有するポリマーと、バインダーとを含む導電性インクであつて、前記銀微粒子の平均一次粒子径は、10 nm以上30 nm以下であり、前記銀微粒子の含有量は、20質量%以上65質量%以下であり、前記アミンとして、水酸基を有するアミンを含み、前記バインダーとして、ブロックダイソシアネート、及び/又はポリウレタンを含む、導電性インク。



WO 2024/202995 A1

明 細 書

発明の名称：導電性インク

技術分野

[0001] 本発明は、導電性インクに関する。

本出願は、2023年3月31日出願の日本出願第2023-057820号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 銀粒子は、その粒子径をナノメートルサイズにすることで、融点降下によって低温で焼結させることが出来るようになる。その性質を応用して、銀微粒子を含有する導電性インクは、基材上に電気配線を描画する材料として利用することができる。

[0003] このような分野で使用される導電性インクに関して、特許文献1には、熱分解性を有する銀化合物(a)と錯体形成するアミン化合物(b)を反応させて銀ナノ粒子を製造する方法において、アミン化合物として、(i)直鎖状構造であって、(ii)アミノ基と水酸基が直鎖状分子の量末端に1つずつ持ち、かつ(iii)直鎖状構造内にエーテル結合を1つ以上有するアミノアルコールを使用する、銀ナノ粒子の製造方法が記載されている。

特許文献1によれば、このような特定のアミノアルコールを使用することにより、広分布で比較的大粒径の銀ナノ粒子を容易に得ることができ、特に200～500nmの大粒径領域の銀ナノ粒子を合成しやすいことが記載されている。

[0004] 更に、引用文献1には、得られた銀ナノ粒子を有機溶媒に分散し、さらに有機バインダーを添加する銀塗料組成物の製造方法が記載されている。

そして、引用文献1は、粒径制御された銀粒子を含む銀塗料組成物について、150℃以下の低温領域であっても焼結が可能で、生成する焼結体はバルクの銀に近い低抵抗値を示すことを記載している。また、引用文献1は、

この銀塗料組成物について、スクリーン印刷を代表とする印刷方法により、P E Tやポリプロピレンなどの比較的耐熱性の低いプラスチック基板上に、数～数10 μ mの厚膜の銀配線を成形できる材料であることを記載している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2021-105218号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 銀微粒子を含有する導電性インクは、樹脂フィルム等からなる基材上に電気配線を形成する材料として用いることができる。そのため、フィルムデバイスを構成する電気配線の形成に用いられる。

基材上に電気配線を形成する場合、少なくとも基板上に導電性インクを印刷する工程と、所定の温度で加熱して銀微粒子を焼結させる工程と、を経て電気配線が形成される。

フィルムデバイスの製造方法では、フィルムデバイスの設計に応じて、導電性インクを塗布する工程が複数回行われることがある。例えば、基材の両面に電気配線を備えたフィルムデバイスを製造する場合、基材の一方の面に導電性インクを塗布する工程と、基材の他方の面に導電性インクを塗布する工程とが別々に行われることがある。

[0007] このように導電性インクを塗布する工程が複数回行われる場合、導電性インクを塗布する毎に、銀微粒子を焼結させる加熱処理を行って電気配線を完成させてもよい。しかしながら、銀微粒子を焼結させるための加熱処理を導電性インクを塗布する毎に行うと、基材が熱によるダメージを受けやすくなる。そのため、フィルムデバイスの製造方法では、加熱処理は、なるべく低温で、かつ短時間で行うことが望まれている。

[0008] また、フィルムデバイスの製造方法としては、例えば、ロール t o ロ

ール方式が採用されることがある。ロール to ロール方式による製造方法では、巻き出された基材に導電性インクを塗布した後、基材をロール状に巻き取り、その後、別の工程で、再度、巻き出された基材に導電性インクを塗布する場合がある。この場合、基材に塗布された導電性インクは、基材に密着させる必要がある。基材に密着していないと、ロール状に巻き取られた基材において、塗布された導電性インクが、基材のインク塗布面と反対側の面に移行することがあるからである。そこで、塗布された導電性インクを基材に密着させるために、銀微粒子を焼結させる加熱処理を行うことが考えられる。

しかしながら、導電性インクを塗布する毎に銀微粒子を焼結させる加熱処理を行うと、上述した通り、基材が熱によるダメージを受けやすくなる。

[0009] このような実情を鑑み、複数回の導電性インクを塗布する工程を有するフィルムデバイスの製造方法において、基材への熱によるダメージを低減するために、導電性インクを塗布する毎に、銀微粒子が十分に焼結する温度よりも低温の加熱処理によって、導電性インクを基材から剥がれない程度に密着させ、複数回の導電性インクを塗布する工程を終えた後、1度の加熱処理で銀微粒子を十分に焼結させることを検討した。

[0010] そこで、銀微粒子を焼結させる温度よりも低温での加熱処理で、基材に密着し、更に、所定の温度で焼成することで、良好な導電性を発現することができ、かつ基材との密着性にも優れる導電性インクを検討した。

その結果、本発明者らは、このような要求を満足する導電性インクとして、新規な導電性インクを見出し、本発明を完成した。

なお、特許文献1に記載の銀塗料組成物では、基材との密着性を十分な密着性を確保することが難しいと考えられた。

課題を解決するための手段

[0011] (1) 本発明の導電性インクは、銀微粒子と、アミンと、酸性基を有するポリマーと、バインダーとを含む導電性インクであって、

上記銀微粒子の平均一次粒子径は、10nm以上30nm以下であり、

上記銀微粒子の含有量は、20質量%以上65質量%以下であり、
上記アミンとして、水酸基を有するアミンを含み、
上記バインダーとして、ブロックダイソシアネート、及び／又はポリウレタンを含む。

[0012] 上記導電性インクは、銀微粒子を焼結させるための加熱温度より低温（例えば、100℃程度）での加熱処理（第1焼成処理）を施すことで、基材との密着性が確保された塗膜となる。

上記導電性インクは、例えば150℃の所定の加熱処理（第2焼成処理）を施すことによって、銀の焼結体が形成され、良好な導電性を有する導電膜となる。

従って、上記導電性インクは、例えばフィルムデバイスの配線形成に好適に用いることができる。

[0013] (2) 上記(1)の導電性インクは、前記水酸基を有するアミンとして、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-[2-(2-アミノエトキシ)エトキシ]エタノール、及びモノエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種を含む、ことが好ましい。

(3) 上記(1)又は(2)の導電性インクは、上記アミンとして、更に、アルコキシアミンを含む、ことが好ましい。

これらの組成を有する導電性インクは、第1焼成処理で基材との密着性が確保された塗膜を形成し、かつ焼成処理を経て良好な導電性を有する導電膜を形成するのにより適している。

発明の効果

[0014] 上記導電性インクによれば、銀微粒子を焼結させる温度よりも低温での加熱で基材との密着性が確保された塗膜を形成できる。また、150℃程度の加熱で銀微粒子を焼結させて、導電性及び基材との密着性が良好な導電膜を形成することができる。このとき、150℃程度の加熱で導電膜を形成することができるため、基材として、樹脂フィルム等の耐熱性に劣る材料からな

る基材を採用することもできる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明の実施形態に係る導電性インクは、銀微粒子と、アミンと、酸性基を有するポリマーと、バインダーとを含む。

上記銀微粒子は、加熱によって焼結し、導電膜を形成する。

上記アミン及び上記酸性基を有するポリマーは、上記銀微粒子の表面に付着し、上記銀微粒子を分散させるための分散剤として機能する。

バインダーは、導電膜と、当該導電膜が形成される基材との密着性の向上に寄与する。

[0016] 上記導電性インクは、上記銀微粒子の平均一次粒子径が10nm以上30nm以下であり、上記銀微粒子の含有量が20質量%以上65質量%以下であり、上記アミンとして、水酸基を有するアミンを含み、上記バインダーとして、ブロックダイソシアネート及びポリウレタンの少なくとも一方を含む。

[0017] 上記導電性インクは、フィルムデバイスにおける配線形成などに使用される。

特に、上記導電性インクは、導電性インクを塗布する工程を複数回有する、フィルムデバイスの製造方法で好適に使用することができる。この場合、導電性インクを塗布する工程毎に、第1焼成を行って導電性インクの塗膜を基材に密着させ、この導電性インクを塗布する工程を複数回行った後、第1焼成された導電性インクに第2焼成を行うことで、銀微粒子を十分に焼結させることができる。

[0018] 本明細書においては、導電性インクに施される加熱のことを、温度を問わず、焼成ともいう。

また、本明細書においては、導電性インクを乾燥させて、塗膜を形成する加熱を第1焼成ともいい、導電性インクに含まれる銀微粒子を焼結させて、十分な導電性が発現した導電膜を形成する加熱を第2焼成ともいう。なお、

第1焼成では、銀微粒子の一部が焼結していてもよい。

[0019] 上記導電性インクは、上述した組成を有するため、第1焼成は100℃程度で行うことができ、第2焼成は、150℃程度で行うことができる。

[0020] この理由については、以下のように推測している。

上記導電性インクは、100℃程度で焼成された場合、形成された塗膜に、バインダーや基材の表面と適度な分子間力や化学結合（両者を合わせて、分子間力等ともいう）を形成できるだけの分散剤（水酸基を有するアミン、及び／又は酸性基を有するポリマー）が残っており、そのため、基材との密着性が確保されると推測している。

また、上記導電性インクは、150℃程度で焼成された場合、形成された導電膜は、分散剤が銀微粒子の焼結を阻害しない程度まで除去されており、そのため、十分な導電性を有していると推測している。また、150℃程度で焼成された場合は、分散剤は完全には除去されておらず、バインダー（保護基の外れたブロックダイソシアネート、及び／又はポリウレタン）や基材の表面との間で分子間力等が形成されており、そのため、基材との密着性が維持されていると推測している。

本明細書において、基材や分散剤との間で分子間力等が形成されているバインダーに言及している場合、このバインダーは、保護基の外れたブロックダイソシアネートを含む概念である。

[0021] <銀微粒子>

銀微粒子の平均一次粒子径が、10nm以上30nm以下である。

導電性インクを樹脂フィルムなどの耐熱性が比較的低い基材で使用する場合、低い焼成温度（例えば、約150℃）で焼結することが求められる。本発明の実施形態に係る導電性インクは、銀微粒子の平均一次粒子径が上記範囲にあるため、150℃程度の焼成温度でも銀微粒子の焼結が十分に進行して、良好な導電性を有する導電膜を形成することができる。

一方、上記銀微粒子の平均一次粒子径が10nm未満では、インク性状を保つための分散剤の量が多くなり、150℃での焼成では、形成された導電

膜の導電性が不十分であったり、形成された導電膜にクラックが生じやすくなったりする。また、上記銀微粒子の平均一次粒子径が30nmよりも大きい場合は、150℃では銀微粒子の焼結が十分に進まず、この場合も、形成された導電膜の導電性が不十分になりやすい。

[0022] 上記銀微粒子の平均一次粒子径は、数平均で求めたものである。具体的には、走査型電子線顕微鏡（日立社製 S-4800型）を用いて20万倍の倍率で銀微粒子を観察、撮影した画像に含まれる微粒子について画像解析ソフト（MITANI CORPORATION社製 WinROOF）で一次粒子径を測定し、数平均を算出することで取得する。

[0023] 上記導電性インク中の銀微粒子の含有量（濃度）は、20質量%以上65質量%以下である。

上記銀微粒子の含有量が20質量%以上であれば、導電性の高い導電膜を形成するのに適している。銀微粒子の含有量が65質量%以下であれば、粘度が高くなり過ぎず、取り扱いが容易である。

好ましい上記銀微粒子の含有量は、25質量%以上40質量%以下である。

[0024] 上記導電性インクは、上記銀微粒子に加えて、銀以外の金属の粒子を少なくとも1種含有してもよい。銀以外の金属の粒子を配合することにより、上記導電性インクによって形成される導電膜においてマイグレーションが発生しにくくなる。

上記銀以外の金属としては、イオン化列が水素より貴である金属が好ましい。イオン化列が水素より貴である金属としては、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムが好ましく、金、銅、白金、パラジウムがより好ましい。これらの金属は、1種類のみが用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

銀以外の金属の粒子の平均一次粒子径は、10nm以上30nm以下が好ましい。

[0025] <アミン>

上記導電性インクは、水酸基を有するアミンを含有する。

水酸基を有するアミンは、バインダー（保護基の外れたブロックダイソシアネート、及び／又はポリウレタン）や基材との間で、分子間力や化学結合を生じるアミンとして適している。

水酸基を有するアミンは1分子中に少なくとも2つの極性基（アミノ基、及び水酸基）を有する。そのため、銀微粒子を分散させる分散剤としての役割と、バインダーや基材との間で分子間力や化学結合を生じさせる役割とを果たすことができる。

また、水酸基を有するアミンは、同程度の分子量を有するアルコールや水酸基のないアミンと比較して沸点が高い。そのため、第1焼成を行った際に完全に消失しにくく、適度に残存させやすい。

[0026] 上記水酸基を含むアミンの沸点は、170℃以上が好ましい。上記沸点が170℃以上であれば、例えば、100℃で第1焼成を行った後も、水酸基を含むアミンは適度に塗膜中に残存する。そのため、バインダーや基材との間で分子間力や化学結合を形成することができ、第1焼成後の導電性インクの塗膜と基材との密着性の向上に寄与することができる。

上記水酸基を含むアミンの沸点は、より好ましくは220℃以上である。また、上記水酸基を含むアミンの沸点は、250℃以下が好ましい。

本発明において、沸点とは1気圧での沸点をいう。

[0027] 上記水酸基を有するアミンとしては、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール、2-〔2-（2-アミノエトキシ）エトキシ〕エタノール、及びモノエタノールアミンが好ましい。

上記水酸基を有するアミンは、1種類のみが用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

[0028] 上記水酸基を有するアミンの含有量（濃度）は、0.01質量%以上2質量%以下が好ましい。銀微粒子を分散させる分散剤としての役割と、バインダーや基材との間で分子間力等を生じさせる役割とを両立させるのに適して

いる。

一方、水酸基を有するアミンの含有量が0.01質量%未満では、銀微粒子が安定して分散できなくなり、銀微粒子が凝集することがある。また、2質量%を超えると、導電性インクを焼成した後に残る水酸基を有するアミンの量が多くなり、形成された導電膜の導電性が不十分になることがある。

[0029] 上記導電性インクは、水酸基を含むアミンのほかに、アルコキシアミンを含むことが好ましい。

アルコキシアミンを含有する場合、銀微粒子を含む導電性インクは、低温焼結性が良好になる。また、導電性インクの製造時に、銀微粒子のサイズ（一次粒子径）を調整しやすい。例えば、アルコキシアミンの存在下で銀微粒子を作製すると、銀微粒子の粒径分布を狭くしたり、銀微粒子のサイズを小さくしたりし易い。

上記アルコキシアミンとしては、炭素数6以下のアルコキシアミンが好ましい。ここで、上記アルコキシアミンの炭素数とは、官能基であるアルコキシ基を含まない炭素数である。

[0030] 上記アルコキシアミンとしては、例えば、2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、2-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、2-メトキシ-2-メチルプロピルアミン、N-(3-メトキシプロピル)プロパン-1,3-ジアミン等が挙げられる。

[0031] 上記導電性インクは、水酸基を有するアミン、及びアルコキシアミン以外のアミンを含有していてもよい。

[0032] <酸性基を有するポリマー>

上記導電性インクは、酸性基を有するポリマーを含有する。

上記酸性基を有するポリマーは、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。

上記酸性基を有するポリマーは、銀微粒子を分散させる分散剤としての役

割と、バインダーや基材との間で分子間力等を生じさせる役割を果たすことができる。

[0033] 上記酸性基を有するポリマーの含有量（濃度）は、0.01質量%以上2質量%以下が好ましい。銀微粒子を分散させる分散剤としての役割と、バインダーや基材との間で分子間力等を生じさせる役割とを両立させるのに適している。

一方、酸性基を有するポリマーの含有量が0.01質量%未満では、銀微粒子が安定して分散できなくなり、銀微粒子が凝集することがある。一方、2質量%を超えると、銀微粒子を焼結させた後に残る酸性基を有するポリマーの残渣が多く、形成された導電膜の導電性を損なう原因になることがある。

[0034] 上記酸性基を有するポリマーとしては、酸価が5以上200以下のものが好ましい。

上記酸性基を有するポリマーの酸価が5以上であると、アミンと配位し粒子表面が塩基性となっている銀微粒子への酸塩基相互作用での吸着が起こり始めるからである。また、上記酸価が、200以下であると過度に吸着サイトを有さないため好適な形態で銀微粒子に吸着するからである。

[0035] 上記酸性基を有するポリマーは、酸性基として、リン酸由来の官能基を有するものがより好ましい。この場合、リン（P）が酸素（O）を介して銀と相互作用し引き合うため、リン酸由来の官能基を有するポリマーは、銀や銀化合物との吸着に適しており、必要最小限の吸着量で銀微粒子の好適な分散性を確保することができる。

[0036] 上記酸性基を有するポリマーとしては、市販品を使用することができる。

上記酸性基を有するポリマーの市販品としては、例えば、DISPERBYK-102、DISPERBYK-106、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-118、DISPERBYK-140、DISPERBYK-142、DISPERBYK-145、DISPERBYK-180（いずれもビックケミー・ジャパン製）

、SOLSPERSE 36000、SOLSPERSE 36600、SOLSPERSE 41000、SOLSPERSE 41090、SOLSPERSE 43000、SOLSPERSE 44000、SOLSPERSE 46000、SOLSPERSE 55000（いずれも日本ルーブリゾール製）、ディスパロン1831、ディスパロン1850、ディスパロン1860、ディスパロン2150、ディスパロンPW-36、ディスパロンDA-1200（いずれも楠本化成製）、フローレン AF-1000、フローレン AF-1005、フローレン G-700、フローレン GW-1500（いずれも共栄社化学製）等が挙げられる。

これらは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0037] <バインダー>

上記バインダーは、ブロックダイソシアネート、及び／又はポリウレタンである。

分散剤としての上記水酸基を有するアミンは、分子中にアミノ基と、水酸基とを有する。そのため、上記バインダーは、これらのアミノ基及び／又は水酸基と結合を形成しうる極性基を有することが好ましい。

なお、ブロックダイソシアネートにおいて、アミノ基、又は水酸基と結合を形成しうる極性基は、保護基が外れた状態で出現する基であればよい。

保護基の外れたブロックダイソシアネートや、ポリウレタンは、水酸基を有するアミンを含む分散剤や基材と良好に分子間力や化学結合を形成し、導電膜と基材との密着力を発現しやすい。

[0038] <<ブロックダイソシアネート>>

上記バインダーとしては、ブロックダイソシアネートが好ましい。

ブロックダイソシアネートとは、イソシアネート化合物（イソシアネート成分）のイソシアネート基がブロック剤で保護されたものである。上記ブロックダイソシアネートは、通常の状態（導電性インクに配合され、当該導電性インクが未加熱の状態）では安定を保ち、熱処理されることでブロック剤が解離して活性なイソシアネート基が再生される。

[0039] 上記ブロックダイソシアネートは、イソシアネート化合物とブロック剤との反応物である。

上記イソシアネート化合物は、イソシアネート基を有する化合物であればよく、2個又は3個以上のイソシアネート基を有するものが好ましい。

上記イソシアネート化合物は、2個のイソシアネート基を有するものがより好ましい。

上記ブロックダイソシアネートとしては、公知のブロックダイソシアネートを使用することができる。

[0040] 上記ブロックダイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート等の、炭化水素基と複数のイソシアネート基とを有するイソシアネート化合物（以下、炭化水素系ポリイソシアネートともいう）とブロック剤との反応物が好ましい。

[0041] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及びこれらのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。

[0042] 上記脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）、及びこれらのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。

[0043] 上記芳香族イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'

ージメチルビフェニル、1, 3-ビス(2-イソシアネート-2-プロピル)ベンゼン、及びこれらのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。

[0044] 上記ブロック剤としては、アルキルケトンオキシム類、フェノール類、アルコール類、 β -ジケトン類、ラクタム類等の公知のブロック剤を用いることができる。

上記ブロック剤の具体例としては、例えば、メチルエチルケトンオキシム、 ϵ -カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、第3ブチルアルコール、マレイン酸イミド等が挙げられる。

上記ブロック剤としては、メチルエチルケトンオキシム等のジアルキルケトンオキシム類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類等が好ましい。解離温度が80℃以上150℃以下のブロックドイソシアネートを生成するのに適しているからである。

[0045] 上記ブロックドイソシアネートが、炭化水素系ポリイソシアネートとブロック剤との反応物である場合、当該炭化水素系ポリイソシアネートは、芳香族ポリイソシアネートよりも、脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートの方が好ましい。

脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートは、芳香族イソシアネートほど反応性が高くなりすぎず、銀微粒子を焼結させる第2焼成の条件において適度な三次元構造が形成されるため、導電膜の導電性が損なわれにくいためである。

[0046] 更に、炭化水素系ポリイソシアネートは、脂環式ポリイソシアネートよりも脂肪族ポリイソシアネートの方が好ましい。脂肪族ポリイソシアネートの方が、導電性と曲げ耐性とをより両立しやすいからである。

上記脂肪族ポリイソシアネートにおいて、炭化水素基は、直鎖状でもよいし、分岐鎖を有していてもよいが、直鎖状が好ましい。脂肪族ポリイソシアネートとして、炭化水素基が直鎖状の脂肪族ポリイソシアネートを採用した

場合、上記導電性インクを用いて形成される導電膜の柔軟性を確保しやすい。

上記脂肪族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が特に好ましい。成形した導電膜において、良好な導電性と良好な曲げ耐性とを確保するのに特に適している。

[0047] 上記ブロックダイソシアネートの解離温度は、 110°C 以上 150°C 以下が好ましい。銀微粒子の焼結と並行して反応が進みやすく、かつ耐熱性の低い基材に塗布して使用することもできるからである。

上記ブロックダイソシアネートの解離温度は、示差走査熱量分析（DSC）によって測定される。具体的には、示差走査熱量分析で測定されたブロックダイソシアネートの脱保護反応に伴う吸熱ピークの温度が上記ブロックダイソシアネートの解離温度に相当する。このとき、示差走査熱量計としては、例えば、NETZSCH社製の示差走査熱量計（DSC 3500 Sirius）を使用することができる。

[0048] 上記ブロックダイソシアネートとしては、市販品を使用することもできる。

上記ブロックダイソシアネートの市販品としては、例えば、タケネートB-882N、タケネートB-890、タケネートB-7005（いずれも三井化学社製）、デュラネートMF-K60B、デュラネートSBB-70P、デュラネートSBN-70D、デュラネート17B-60P、デュラネートE402-B80B、デュラネートTPA-B80E、デュラネートWM44-L70G（いずれも旭化成社製）、コロネートBI-301（東ソー社製）等が挙げられる。

[0049] 上記ブロックダイソシアネートの含有量（濃度）は、 0.5 質量%以上 4 質量%以下が好ましい。基材等との間で分子間力等を生じさせて、形成された導電膜の基材との密着性の確保に適している。

上記ブロックダイソシアネートの含有量が 0.5 質量%未満では、形成された導電膜と、基材との密着性があまり向上しない。一方、上記ブロックド

イソシアネートの含有量が4質量%を超えると、形成された導電膜に含まれるイソシアネート化合物の量が多くなりすぎて、導電性が低くなることがある。

[0050] <<ポリウレタン>>

上記ポリウレタンとしては、例えば、公知のポリイソシアネートと公知のポリオールとを反応させて得られるもの等を用いることができる。

上記ポリイソシアネートとしては、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されず公知のものを使用することができる。

[0051] 上記ポリイソシアネートの具体例としては、例えば、TDI（トリレンジイソシアネート）系イソシアネート、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）系イソシアネート、XDI（キシリレンジイソシアネート）系イソシアネート、NDI（ナフチレン1,5-ジイソシアネート）系イソシアネート、TMXDI（テトラメチレンキシリレンジイソシアネート）系イソシアネート等の芳香族系イソシアネート、IPDI（イソホロンジイソシアネート）系イソシアネート、H12MDI（水添MDI、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）系イソシアネート、H6XDI（水添XDI）系イソシアネート等の脂環族系イソシアネート、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）系イソシアネート、DDI（ダイマー酸ジイソシアネート）系イソシアネート、NBDI（ノルボルネン・ジイソシアネート）系イソシアネート等の脂肪族系イソシアネート等が挙げられる。これらのイソシアネートは、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0052] 上記ポリオールの具体例としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール類、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール類、アクリル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリジメチルシロキサン-エチレンオキサイド付加物、ポリジメチルシロキサン-プロピレンオキサイド付加物、ひまし油等が挙げられる。これらのポリオールは、1

種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

- [0053] 上記ポリウレタンとしては、基材への密着性を向上させる観点から、極性基が導入されたものを用いることが望ましい。また、極性基が導入されたポリウレタンを用いた場合は、形成される導電膜の柔軟性を高めることや、導電膜に生じた応力が緩和されやすくなることも期待できる。

上記ポリウレタンが有する極性基としては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、チオール基などが挙げられる。

- [0054] 上記ポリウレタンとしては、市販品を使用することもできる。

市販品としては、例えば、ニッポラン2304（東ソー社製）、パンデックス T-5201、パンデックス T-5205、パンデックス T-5206、パンデックス T-5210、パンデックス T-5265L、パンデックス T-7170（いずれもDIC社製）、バイロン UR1400、バイロン UR3600、バイロン UR8300（いずれも東洋紡社製）、ダイフェラミン MAU-4308HV、ダイフェラミン MAU-5022、ダイフェラミン MAU-8288A、ダイフェラミン MAU-9022（いずれも大日精化社製）、MTオレスター NL2532、MTオレスター NL2249E（いずれも三井化学社製）等が挙げられる。

- [0055] 上記ポリウレタンの含有量（濃度）は、0.5質量%以上4質量%以下が好ましい。基材等との間で分子間力等を生じさせて、形成された導電膜の基材との密着性の確保に適している。

上記ポリウレタンの含有量が0.5質量%未満では、形成された導電膜と、基材との密着性があまり向上しない。一方、上記ポリウレタンの含有量が4質量%を超えると、形成された導電膜に含まれるポリウレタンの量が多くなりすぎて、導電性が低くなることがある。

- [0056] <分散媒>

上記導電性インクは、更に、分散媒を含有していてもよい。

上記溶媒としては、例えば、種々の高極性溶媒を用いることができる。

上記高極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパ

ノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、イソアミルアルコール、フルフリルアルコール、ニトロメタン、アセトニトリル、ピリジン、アセトンクレゾール、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、エチレングリコール、グリセリン、フェノール、p-クレゾール、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-ペンタノン、2-ヘプタノン、ジプロピレングリコール、酢酸2-(2-エトキシエトキシ)エチル、酢酸-2-ブトキシエチル、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、酢酸-2-メトキシエチル、2-ヘキシルオキシエタノール等が挙げられる。

これらのなかでは、導電性インクを基材に塗布した際に基材を侵すことを回避しやすいことから、炭素数1~6のアルコールが好ましい。

上記分散媒は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0057] 上記分散媒は、沸点が170℃以上であることが好ましい。分散媒の沸点が170℃以上であることで、導電性インクが塗布後、第1焼成前に過度に乾燥することを抑制できる。

[0058] 上記導電性インク全体に対する上記分散媒の含有量（濃度）は、27質量%以上79質量%以下が好ましい。

上記分散媒の濃度が27質量%以上あれば、上記導電性インクは、過剰に粘度が上がりすぎることがないために取り扱いが容易となる。上記分散媒の含有量が79質量%以下であれば、形成された導電膜が、十分な導電性を有しやすい。

[0059] 上記導電性インクは、本発明の効果を損なわない範囲で、銀微粒子、アミン、酸性基を有するポリマー、バインダー、及び分散媒以外の他成分を含んでいてもよい。

上記他成分としては、例えば、界面活性剤、消泡剤等が挙げられる。界面活性剤や消泡剤を添加することで、均一な導電膜を形成しやすくなる。

上記界面活性剤としては、特に限定されず、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を用いることができる。

[0060] 上記導電性インクは、当該導電性インク全体に対する、銀微粒子、アミン、酸性基を有するポリマー、バインダー、及び分散媒の合計量が、98質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、99質量%である。

上記導電性インクは、銀微粒子、アミン、酸性基を有するポリマー、バインダー、及び分散媒のみで構成されていてもよい。

[0061] 上記導電性インクにおいて、構成成分の含有量は、例えば、大気下、室温から550℃まで昇温する熱重量分析を行うことにより、測定することができる。

[0062] 次に、上記導電性インクの製造方法について説明する。

上記導電性インクの製造方法は特に限定されず、例えば、次の方法が挙げられる。

まず、水酸基を有するアミン及び酸性基を有するポリマーが表面に付着した銀微粒子を調製する。その後、得られた銀微粒子を、バインダーとともに、分散媒に分散させる。これらの工程を経ることで、上記導電性インクが得られる。銀微粒子を分散媒に分散させる工程では、必要に応じて分散剤を分散媒に追加してもよい。

[0063] 上記水酸基を有するアミン及び酸性基を有するポリマーが表面に付着した銀微粒子の製造方法としては、例えば、還元により分解して銀を生成しうる銀化合物と、アミン及び酸性基を有するポリマーを含む分散剤との混合液を調製する第1工程と、上記混合液中の上記銀化合物を還元することで表面の少なくとも一部にアミン及び酸性基を有するポリマーが付着した銀微粒子を生成する第2工程とを含む方法が挙げられる。

なお、第1工程でアミンとして、水酸基を有するアミンを配合しなかった場合は、第2工程後、水酸基を有するアミンを添加して、銀微粒子の表面に

付着させる。

[0064] 上記第1工程において、総アミンの添加量は、銀原子1m o lに対してアミン2m o l以上とすることが好ましい。上記アミンの添加量を銀原子1m o lに対して2m o l以上とすることで、還元によって生成される銀微粒子の表面に上記アミンを適量付着させることができ、上記銀微粒子に種々の分散媒に対する優れた分散性と低温焼結性とを付与することができる。

[0065] 上記第1工程における酸性基を有するポリマーの添加量は、銀化合物1質量部に対して、0.03質量部以上0.2質量部以下が好ましい。銀化合物1質量部に対する酸性基を有するポリマーの添加量が、0.2質量部より多いと形成された導電膜の導電性が悪化することがあり、0.03質量部未満では銀微粒子を分散させる効果が得られないことがある。

[0066] 上記第1工程における混合液の組成、及び、上記第2工程における還元条件（例えば、加熱温度及び加熱時間等）は、得られる銀微粒子の粒子径がナノメートルサイズとなるように調整する。これによって、銀微粒子の融点降下が生じ、低温焼成が可能になる。得られる銀微粒子の平均一次粒子径は、10nm以上30nm以下とする。

[0067] 上記第2工程の還元反応を行うことで、銀微粒子を含むコロイド液が得られる。また、還元反応後、アミンを追加して上記コロイド液の組成を調整してもよい。

上記コロイド液には、銀微粒子の他に、分散剤（アミン及び酸性基を有するポリマー）等が存在しており、溶液全体の電解質濃度が高い傾向にある。このような状態のコロイド液では、電導度が高い等の理由で、銀微粒子の凝析が起こり、沈殿しやすい。そのため、上記コロイド液を洗浄して余分な電解質を取り除く次工程を行うことが好ましい。

[0068] 上記コロイド液の洗浄方法としては、例えば、コロイド液を一定期間静置して上澄み液を取り除いた後、純水や低級アルコール（例えば、メタノール）を加えて攪拌し、更に一定期間静置して上澄み液を取り除く工程を幾度か繰り返す方法が挙げられる。

その他の洗浄方法としては、例えば、上述した静置の代わりに遠心分離を行う方法、限外濾過装置、イオン交換装置等により脱塩する方法等が挙げられる。なかでも、脱塩する方法が好ましい。脱塩した液は、適宜濃縮されてもよい。

[0069] 上記銀化合物としては、種々の公知の銀化合物を用いることができ、例えば、銀塩又は銀塩の水和物を用いることができる。具体的には、硝酸銀、硫酸銀、塩化銀、酸化銀、酢酸銀、シュウ酸銀、ギ酸銀、亜硝酸銀、塩素酸銀、硫化銀等の銀塩が挙げられる。これらは還元可能なものであれば特に限定されず、適当な溶媒中に溶解させても、溶媒中に分散させたまま使用してもよい。また、これらは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0070] 上記銀化合物としては、シュウ酸銀が好ましい。

シュウ酸銀は、最も単純なジカルボン酸銀であり、シュウ酸銀を用いて合成されるシュウ酸銀アミン錯体は、低温かつ短時間で還元が進むことから、ナノメートルサイズの銀微粒子の合成に好適である。更に、シュウ酸銀を用いると、合成時には副生成物が発生せず、系外にシュウ酸イオン由来の二酸化炭素が出るのみであるため、合成後に精製の手間が少ない。

[0071] 上記銀化合物を還元する方法としては、加熱する方法が好ましい。上記加熱方法は特に限定されない。上記加熱により上記銀化合物を還元する方法としては、例えば、シュウ酸銀等の銀化合物とアミンから生成される錯化合物を加熱して、上記錯化合物に含まれるシュウ酸イオン等の金属化合物を分解して生成する原子状の銀を凝集させる方法が挙げられる。上記方法により、表面にアミンが付着した銀微粒子を製造することができる。

[0072] 得られる銀微粒子の粒子径は、例えば、材料の配合比率の調整することで制御することができる。加えて、銀化合物を加熱により還元する場合は、加熱条件を調整することで制御することもできる。

具体的には、平均一次粒子径が10nm以上30nm以下の銀微粒子を合成する場合には、加熱時の昇温速度を5℃/分以上30℃/分以下にするこ

とが好ましい。

この場合、加熱方法としては、例えば、恒温槽、オイルバス、各種ヒーター、マイクロ波、ホットプレート等を用いる方法が挙げられる。上記加熱方法は、反応液の温度を実測しながら加熱条件を制御することができる方法が好ましい。また、所定の粒子径を有する銀微粒子を安定して生産するために、上記加熱方法は、温度プログラムを設定できる方法が好ましい。

[0073] このように、銀化合物の錯化合物をアミンの存在下で熱分解することで、アミンが表面に付着した銀微粒子を製造する金属アミン錯体分解法においては、単一種の分子である銀アミン錯体の分解反応により原子状銀が生成するため、反応系内に均一に原子状銀を生成することが可能であり、複数の成分間の反応により銀原子を生成する場合に比較して、反応を構成する成分の組成揺らぎに起因する反応の不均一が抑制され、特に工業的規模で多量の銀粉末を製造する際に有利である。

[0074] また、金属アミン錯体分解法においては、生成する銀原子にアミン分子が配位結合しており、上記銀原子に配位したアミン分子の働きにより凝集を生じる際の銀原子の運動がコントロールされるものと推察される。この結果として、金属アミン錯体分解法によれば非常に微細で、粒度分布が狭い金属粒子（銀微粒子）を製造することが可能となる。

[0075] 更に、製造される銀微粒子の表面にもアミン分子が配位結合しており、これらが銀微粒子の表面に保護被膜を形成するため、保存安定性に優れる銀微粒子を製造することが可能となる。

また、上記保護被膜を形成するアミン分子は加熱等により容易に脱離可能であるため、非常に低温で焼結可能な銀微粒子を製造することが可能となる。

[0076] 次に、得られた銀微粒子を、バインダーとともに、分散媒に分散させることで、上記導電性インクが得られる。このとき、必要に応じて分散剤を分散媒に追加してもよい。

具体的には、例えば、上記第2工程で得られた銀微粒子を含むコロイド液

を洗浄して得られた銀スラリーを、バインダーとともに、炭素数 1 ～ 6 のアルコール等の分散媒に分散させる。

[0077] 上記銀スラリーやバインダーを、上記分散媒に分散させる方法は特に限定されるものではなく、例えば、攪拌機やスターラー等を用いて従来公知の方法によって行うことができる。また、スパチュラのようなもので攪拌したりして、適当な出力の超音波ホモジナイザーを当ててもよい。

[0078] (導電性インクの使用方法)

上記導電性インクは、基材上に塗布した後、焼成することで、導電膜を形成することができる。そのため、フィルムデバイス分野、プリントエレクトロニクス分野等において好適に用いることができる。

特に、電気配線を形成するための導電性インクを塗布する工程を複数回行うフィルムデバイスの製造方法であって、導電性インクを塗布する工程毎に第 1 焼成を行い、導電性インクを塗布する工程を複数回行った後、銀微粒子を十分に焼結させる第 2 焼成を行うフィルムデバイスの製造方法で、好適に用いることができる。

上記導電膜は、電子回路基板（例えば、半導体集積回路）、プリント配線基板、薄膜トランジスタ基板の配線、電極等として用いることができる。

[0079] 上記基材の材料としては、例えば、ポリカーボネート（PC）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリアミド（PA）、ポリアセタール（POM）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリスチレン（PS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリサルフォン（PSF）、ポリエーテルサルフォン（PES）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリイミド（PI）、ポリ塩化ビニル（PVC）等の樹脂材料が挙げられる。

また、上記基材の材料は、例えば、紙、布帛、多孔性セラミックス等のインク吸収性材料でもよい。ここで、インク吸収性材料とは、インク受容機能を有する構造を備える材料を意味する。

なお、上記樹脂材料は、インク非吸収性材料に分類される。

[0080] 上記基材の表面には、導電膜との密着性を高める目的で、表面層（プライマー層）が設けられていてもよく、親水化処理等の表面処理が施されていてもよい。表面処理の方法としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、UV処理、電子線処理等のドライ処理が挙げられる。

[0081] 上記塗布とは、導電性インクを面状に塗布する場合も線状に塗布（描画）する場合も含む概念である。塗膜（導電膜を含む）の形状は、面状であってもよく、線状であってもよく、これらを組み合わせた形状であってもよい。また、塗膜（導電膜）は、連続するパターンであってもよく、不連続なパターンであってもよく、これらを組み合わせたパターンであってもよい。

[0082] 上記導電性インクの塗布方法としては特に限定されず、例えば、インクジェット印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、反転印刷法、マイクロコンタクト印刷法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、スピコート法、ディスペンサー法、流延法、フレキソ法、グラビア法、シリンジ法、刷毛による塗布法等が挙げられる。

[0083] 上記導電性インクの塗膜は、第1焼成温度（例えば、90℃以上120℃以下）で焼成されると、塗膜と基材との密着性が確保される。

上記導電性インクの塗膜は、第2焼成温度（例えば、140℃以上）で焼成されると、導電膜の導電性が大きく向上する。なお、第2焼成温度は、基材に熱によるダメージを与えにくくする観点から、例えば160℃以下が好ましい。

[0084] 上記第1焼成温度は、例えば、水酸基を有するアミンの一部が除去される温度である。

上記第2焼成温度は、例えば、ブロックドイソシアネートの保護基が解離する、又はポリウレタンが軟化する温度である。

そのため、水酸基を有するアミンの種類を考慮して、第1焼成温度を設定してもよい。また、バインダーの種類を考慮して、第2焼成温度を設定してもよい。

[0085] 第1焼成の焼成時間及び第2焼成の焼成時間は、いずれも特に限定されず、焼成温度に応じて適宜設定すればよい。

第1焼成及び第2焼成における加熱条件としては、例えば、予め所定温度（例えば、100℃や150℃）に設定されたオーブンに入れる条件や、室温から昇温速度10℃/分で昇温し、その後、所定温度で保持する条件が選択できる。

第1焼成及び第2焼成における加熱方法としては、特に限定されず、例えば、従来公知の定温乾燥器、リフロー炉等を用いる方法が挙げられる。

[0086] 上記導電膜の膜厚は、例えば、0.1 μm 以上5 μm 以下であり、好ましくは0.2 μm 以上3 μm 以下である。上記導電膜の体積抵抗値は、好ましくは40 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

実施例

[0087] 以下、実施例によって本発明の実施形態をさらに具体的に説明するが、本発明の実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0088] 実施例、比較例で使用したバインダーは以下の通りである。

(バインダー)

(1) デュラネートE402-B80B（旭化成社製）：ブロックダイソシアネートであるブロックヘキサメチレンジイソシアネートを約80質量%含有する。ブロック剤はメチルエチルケトンオキシムである。保護基の解離温度は130℃である。

(2) タケネートB-890（三井化学社製）：ブロックダイソシアネートであるブロックキシリレンジイソシアネートを約60質量%含有する。保護基の解離温度は、150℃である。

(3) ダイフェラミンMAU-8288A（大日精化工業社製）：重量平均分子量5万のポリカーボネート系ポリウレタン樹脂である。

(4) EPICLON 850 (DIC社製) : ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

[0089] (実施例1)

DISPERBYK-118 (ビッグケミージャパン製) 1 g と、2-(2-アミノエトキシ)エタノール (富士フイルム和光純薬製) 100 g とを10 L ガラス容器に計り取りよく攪拌した。ここに、シュウ酸銀 (東洋化学工業製) 30 g を入れ、さらに攪拌して粘性物質を得た。得られた粘性物質を5分間で100℃まで昇温し、還元反応を進行させた。

還元反応後、反応液に、メタノール (富士フイルム和光純薬製) 100 ml を加えて攪拌し、遠心分離にかける操作を2回行い、過剰な有機成分を除いた。これを20分間乾燥させた後、分散媒を30 g 添加した。分散媒としては、ジプロピレングリコール (富士フイルム和光純薬製) 15 g と4-メチル-2-ペンタノール (富士フイルム和光純薬製) 15 g を用いた。攪拌して銀微粒子を分散させた後、遠心分離にかけて粗大粒子を除き、上澄み液を回収した。上澄み液にデュラネートE402-B80Bを0.7 g 加え、攪拌して導電性インク1を得た。

[0090] (実施例2)

DISPERBYK-102 (ビッグケミージャパン製) 1 g と、3-メトキシプロピルアミン (東京化成工業製) 80 g と、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル (富士フイルム和光純薬製) 100 g を10 L ガラス容器に計り取りよく攪拌した。

ここにシュウ酸銀30 g を入れ、さらに攪拌し、粘性物質を得た。得られた粘性物質を5分間で100℃まで昇温して還元反応を進行させた。その後、2-(2-アミノエトキシ)エタノール (富士フイルム和光純薬製) 85 g を加えて10分攪拌した。2-(2-アミノエトキシ)エタノールが添加された反応液に、更にメタノール100 ml を加えて攪拌し、遠心分離にかける操作を2回行い、過剰な有機成分を除いた。20分乾燥させた後、分散媒を30 g 添加した。分散媒としては、2-メチル-2,4-ペンタンジオ

ール（富士フイルム和光純薬製）15 gと4-メチル-2-ペンタノール15 gを用いた。攪拌して分散させた銀微粒子を後、遠心分離にかけて粗大粒子を除き、上澄み液を回収した。上澄み液にデュラネートE402-B80Bを0.7 g加え、攪拌して導電性インク2を得た。

[0091]（実施例3）

DISPERBYK-102の量を2 gに変更し、3-メトキシプロピルアミン80 gを3-エトキシプロピルアミン（東京化成工業製）68 gに変更した、以外は実施例2と同様にして導電性インク3を得た。

[0092]（実施例4）

0.7 gのデュラネートE402-B80Bを1.0 gのタケネートB-890に変更し、4-メチル-2-ペンタノールを2-ブトキシエタノールに変更した以外は実施例2と同様にして導電性インク4を得た。

[0093]（実施例5）

0.7 gのデュラネートE402-B80Bを、1.5 gのダイフェラミンMAU-8288Aに変更した以外は実施例3と同様にして導電性インク5を得た。

[0094]（実施例6）

2-（2-アミノエトキシ）エタノールを、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール（東京化成工業製）に変更した以外は実施例2と同様にして導電性インク6を得た。

[0095]（実施例7）

各分散媒（ジプロピレングリコール、及び4-メチル-2-ペンタノール）の量をそれぞれ15 gから5 gに変更したこと以外は実施例1と同様にして導電性インク7を得た。

[0096]（比較例1）

2-（2-アミノエトキシ）エタノールの量を150 gに変更した以外は実施例1と同様にして導電性インク8を得た。

[0097]（比較例2）

0.7 gのデュラネートE402-B80Bを、0.5 gのEPICLON 850（DIC製）に変更した以外は実施例1と同様にして導電性インク9を得た。

[0098]（比較例3）

2-（2-アミノエトキシ）エタノールを添加しなかったこと以外は実施例2と同様にして導電性インク10を得た。

[0099]（比較例4）

バインダーを添加しなかったこと以外は実施例2と同様にして導電性インク11を得た。

[0100]（比較例5）

分散媒として65 gの2-ブトキシエタノールをさらに追加したこと以外は実施例6と同様にして導電性インク12を得た。

[0101]（比較例6）

DISPERBYK-102を加えなかったこと以外は実施例2と同様にして導電性インクを得ようとした。しかしながら、分散媒への銀微粒子の分散性が乏しく、インクとして回収できなかった。

[0102]（比較例7）

DISPERBYK-118を、酸性基を有さず、塩基性基を有するポリマーであるDISPERBYK2155（ビッグケミージャパン製）に変更したこと以外は実施例1と同様にして導電性インクを得ようとした。しかしながら、分散媒への銀微粒子の分散性が乏しく、インクとして回収できなかった。

[0103] <評価>

作製した導電性インクに含まれる銀微粒子の平均一次粒子径、及び銀微粒子濃度を測定した。更に、評価サンプルを作製した後、各種評価を行った。それぞれの結果は、表1、2に示した。

[0104]（粒子径の測定）

実施例、比較例で作製した導電性インクを走査型電子線顕微鏡（日立製

S-4800型)を用いて20万倍の倍率で銀微粒子を観察し、撮影した画像に含まれる微粒子の粒子径を、画像解析ソフト WinROOF (MITANI CORPORATION製)を用いて測定し、平均一次粒子径として、数平均粒子径を算出した。

[0105] (銀微粒子濃度の測定)

実施例、比較例で作製した導電性インクに含まれる銀微粒子の濃度を下記の方法で測定した。

差動型示差熱天秤装置TG-DTA8122 (リガク製)を用いて、大気下、10℃/分で室温から550℃まで昇温して熱重量分析を行った。550℃時点での残分を銀微粒子濃度とした。

[0106] (評価サンプルの作製)

実施例、比較例で作製した導電性インクをスピンコーターで、30mm×30mmの基材としてのPETフィルム(厚さ50μm)に500rpm×20secの条件で塗布した。その後、100℃に設定した定温乾燥器で30分間焼成した(第1焼成)。その後、150℃に設定した定温乾燥器で30分間焼成した(第2焼成)。得られた導電性被膜の第2焼成後の厚さはおよそ1.0μmであった。

後述する(1)導電性の評価、及び(2)密着性の評価は、第1焼成後の塗膜、及び第2焼成後の塗膜のそれぞれに対して行った。

[0107] (1) 導電性の評価

評価サンプルの表面抵抗値をロレスタ(日東精工アナリテック製、MCPT610)で測定した。また、レーザー顕微鏡(KEYENCE製 VK-X150)によって膜厚を計測した。計測結果から体積抵抗値を算出した。また、第2焼成を経て形成された塗膜(導電膜)の導電性を下記の基準で評価した。

A: 25 μΩ・cm未満

B: 25 μΩ・cm以上40 μΩ・cm以下

C: 40 μΩ・cm超

[0108] (2) 密着性の評価

A S T M D 3 3 5 9 - 0 9 に則り、クロスカットによる密着性評価を行った。

即ち、評価サンプル上に1mm幅、25個の基盤目をカッターで作成し、目の部分にセロハンテープ(ニチバン製 CT-24、幅24mmを指圧で圧着させ、テープの端から約60°の角度で一気に引き剥がした。結果を下記の基準で評価した。

A : 剥離の割合が5%未満

B : 剥離の割合が5%以上15%以下

C : 剥離の割合が15%超

[0109] (3) 総合評価

第1焼成後の密着性、第2焼成後の体積抵抗値、第2焼成後の密着性の3項目の結果に基づいて、下記の基準で総合判定をくだした。

A : 3項目とも評価

B : 3項目中B評価が1項目以上あり、かつC評価なし

C : 3項目のうちいずれかがC評価

[0110]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
水酸基含有アミン	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	2-(2-アミノエトキシ)エタノール
沸点 (°C)	220	220	220	220	220	240	220
酸性基含有 (共) 重合体	DISPERBYK118	DISPERBYK102	DISPERBYK102	DISPERBYK102	DISPERBYK102	DISPERBYK102	DISPERBYK118
アルコキシアミン	—	3-メトキシプロピルアミン	3-エトキシプロピルアミン	3-メトキシプロピルアミン	3-エトキシプロピルアミン	3-メトキシプロピルアミン	—
沸点 (°C)	—	118	137	118	137	118	—
バンダー	デュラネート E402-B80B	デュラネート E402-B80B	デュラネート E402-B80B	タケネートB-880	ダイフエラミン MAU-8286A	デュラネート E402-B80B	デュラネート E402-B80B
ブロックドイソシアネートの解凍温度/ポリウレタンの軟化温度 (°C)	130	130	130	150	90	130	130
平均粒子径 (nm)	26	19	14	19	14	19	26
銀微粒子濃度 (質量%)	29	33	30	33	34	31	57
焼成 1	体積抵抗値 (uΩ・cm)	180	81	333	294	203	209
	密着性	A	A	A	A	A	A
焼成 2	体積抵抗値 (uΩ・cm)	22	16	19	38	30	19
	密着性	A	A	A	B	B	A
	密着性	A	A	A	A	A	A
	総合評価	A	A	A	A	B	A

[0111]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
水酸基含有アミン	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	—	2-(2-アミノエトキシ)エタノール	2-(2-アミノエタノール)
沸点 (°C)	220	220	—	220	240
酸基含有 (共) 重合体	DISPERBYK118	DISPERBYK118	DISPERBYK102	DISPERBYK102	DISPERBYK102
アルコキシアミン	—	—	3-メトキシプロピルアミン	3-メトキシプロピルアミン	3-メトキシプロピルアミン
沸点 (°C)	—	—	118	118	118
バインダー	デュラネート E402-880B	EPICLON850	デュラネート E402-880B	—	デュラネート E402-880B
ブロックドイソシアネートの解凍温度/ポリウレタンの軟化温度 (°C)	130	—	130	—	130
平均粒子径 (nm)	33	26	14	19	19
銀微粒子濃度 (質量%)	27	33	30	33	15
焼成 1	体積抵抗値 (uΩ・cm)	7100	20	90	265
	密着性	A	B	B	B
焼成 2	体積抵抗値 (uΩ・cm)	350	8	15	202
	密着性	C	A	A	C
焼成 2	体積抵抗値 (uΩ・cm)	A	C	C	C
	密着性	A	C	C	C
総合評価		C	C	C	C

請求の範囲

- [請求項1] 銀微粒子と、アミンと、酸性基を有するポリマーと、バインダーとを含む導電性インクであって、
前記銀微粒子の平均一次粒子径は、10 nm以上30 nm以下であり、
前記銀微粒子の含有量は、20質量%以上65質量%以下であり、
前記アミンとして、水酸基を有するアミンを含み、
前記バインダーとして、ブロックダイソシアネート、及び／又はポリウレタンを含む、導電性インク。
- [請求項2] 前記水酸基を有するアミンとして、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール、2-〔2-（2-アミノエトキシ）エトキシ〕エタノール、及びモノエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の導電性インク。
- [請求項3] 前記アミンとして、更に、アルコキシアミンを含む、請求項1又は2に記載の導電性インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09D 11/52**(2014.01)i; **H01B 1/22**(2006.01)i

FI: C09D11/52; H01B1/22 A

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)

C09D11/52; H01B1/22

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2010-153118 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 08 July 2010 (2010-07-08) claims, paragraphs [0048]-[0054], [0081]-[0082], [0084]-[0085], [0112], [0114]	1-3
Y	JP 2005-294254 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD.) 20 October 2005 (2005-10-20) claims	1-3
Y	JP 2003-223812 A (TOYOBO CO., LTD.) 08 August 2003 (2003-08-08) claims	1-3
Y	JP 2006-183072 A (NAMICS CO.) 13 July 2006 (2006-07-13) claims, paragraph [0024]	3
A	JP 11-319538 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 24 November 1999 (1999-11-24) claims	1-3

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

02 May 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/008129

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-153118	A	08 July 2010	(Family: none)	
JP	2005-294254	A	20 October 2005	(Family: none)	
JP	2003-223812	A	08 August 2003	(Family: none)	
JP	2006-183072	A	13 July 2006	(Family: none)	
JP	11-319538	A	24 November 1999	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09D 11/52(2014.01)i; H01B 1/22(2006.01)i

FI: C09D11/52; H01B1/22 A

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））

C09D11/52; H01B1/22

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

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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	JP 2010-153118 A（三ツ星ベルト株式会社）08.07.2010（2010 - 07 - 08） 特許請求の範囲,段落0048-段落0054,段落0081-段落0082,段落0084-段落0085,段落0112,段落0114	1-3
Y	JP 2005-294254 A（住友電気工業株式会社）20.10.2005（2005 - 10 - 20） 特許請求の範囲	1-3
Y	JP 2003-223812 A（東洋紡績株式会社）08.08.2003（2003 - 08 - 08） 特許請求の範囲	1-3
Y	JP 2006-183072 A（ナミックス株式会社）13.07.2006（2006 - 07 - 13） 特許請求の範囲,段落0024	3
A	JP 11-319538 A（日本ペイント株式会社）24.11.1999（1999 - 11 - 24） 特許請求の範囲	1-3

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

02.05.2024

国際調査報告の発送日

14.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

齊藤 光子 4Z 3030

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/008129

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-153118	A	08.07.2010	(ファミリーなし)	
JP	2005-294254	A	20.10.2005	(ファミリーなし)	
JP	2003-223812	A	08.08.2003	(ファミリーなし)	
JP	2006-183072	A	13.07.2006	(ファミリーなし)	
JP	11-319538	A	24.11.1999	(ファミリーなし)	