

(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
2016年7月21日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/114279 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *C09D 109/02* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050765
- (22) 国際出願日: 2016年1月13日(13.01.2016)
- (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 2015-004916 2015年1月14日(14.01.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 近藤 孝司(KONDO, Takashi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 米倉 弘倫(YONEKURA, Hiromichi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 今橋 聡(IMAHASHI, Satoshi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 木南 万紀(KINAMI, Maki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:

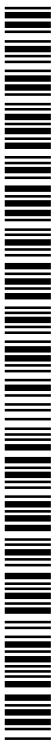
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE SILVER PASTE

(54) 発明の名称: 導電性銀ペースト

(57) Abstract: [Purpose] The present invention provides an electroconductive paste having exceptional long-term storage stability and migration resistance, and being capable of forming low-resistance, extensible electrodes, wires, and sheets that can be repetitively stretched. [Solution] An electroconductive paste containing silver powder (A) and rubber (B) containing a nitrile group, in which the weight ratio (A)/(B) is in a range of 77/23 to 90/10, where the silver powder (A) is an amorphous agglomerated powder and/or flaked powder, and the nitrile-group-containing rubber (B) has an alkali metal content of 4000 ppm or less.

(57) 要約: 【課題】長期保存安定性、耐マイグレーション性に優れ、低抵抗で伸長性と繰返し伸縮性を有する電極、配線、シートを形成可能な導電性ペーストを提供する。【解決手段】銀粉(A)とニトリル基を含有するゴム(B)を含み、(A)/(B)の重量比が77/23~90/10の範囲であり、該銀粉(A)は不定形凝集粉および/またはフレーク状粉で、該ニトリル基を含有するゴム(B)はアルカリ金属含有量が4000ppm以下であることを特徴とする導電性銀ペースト。



WO 2016/114279 A1

明 細 書

発明の名称：導電性銀ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、長期保存安定性、耐マイグレーション性に優れ、低抵抗で伸長性と繰返し伸縮性を有する電極、配線、シートを形成可能な導電性ペーストに関する。

背景技術

[0002] 高性能エレクトロニクスのはほとんどは、基本的に剛直で平面の形態で、シリコンやガリウム砒素などの単結晶無機材料を使用している。一方、フレキシブルな基板を用いた場合、配線の耐屈曲性が要求される。さらに、アクチュエーターやトランスデューサーの電極や、皮膚センサーなどの用途では、エラストマーなどからなる基材や誘電膜などの変形に、電極や配線が追従可能であることが要求される。すなわち、例えば、アクチュエーターでは、印加電圧の大小により誘電膜が伸縮する。このため、誘電膜の表裏に配置される電極は、誘電膜の動きを妨げないように、誘電膜の伸縮に応じて伸縮可能であることが必要である。また、伸縮可能であることに加えて、伸縮された時に電気抵抗の変化が小さいことが求められる。

[0003] また、ロボットやウェアラブル電子機器には、動力供給用や信号伝送用の電線が多数使用されているが、一般に電線自体に伸縮性がほとんどないので、ロボットや人間の動きを妨げないように余裕を持たせて電線を配置する必要があり、実用上障害となっている。したがって、伸縮可能な電線に対する要求が高まっている。

ヘルスケアの分野においても、高い伸縮性を示す導電材料が望まれる。例えば、伸縮性の導電材料の膜を用いることによって、柔軟で曲線状である人体に密着して適合できるデバイスを開発することが可能となる。これらのデバイスの用途は、電気生理学的信号の測定から、先進治療のデリバリーや、人と機械のインターフェースにまで及ぶ。

[0004] 伸縮性の導電材料の開発における解決方法の一つは、有機導電材料の使用であるが、これまでの材料はフレキシブルであるが、伸縮可能とは言えず、曲線状の表面を覆うことができない。そのために、性能や、複雑な集積回路への集積化に対する信頼性に欠ける。他の材料、例えば金属ナノワイヤやカーボンナノチューブなどの膜はある程度有望であるが、信頼性に欠け、かつ高価であるために開発は難しい。

[0005] 伸縮可能な導電性膜に必要な伸長率は使われる用途によって異なる。想定されるFPC、ロボット、スマートウェア、ヘルスケアセンサー、ディスプレイ、太陽電池、RFID、ゲーム機などの分野で用いられる伸縮配線、伸縮アンテナ、伸縮電極などの用途では、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 未満であり、かつ35%を超える程度の伸長が可能であることが望まれている。一般に、樹脂中に銀粉を分散させた導電性銀ペーストから塗布または印刷により形成した導電塗膜は、伸長時に塗膜が破断する、もしくは比抵抗が大きく増加してしまう。伸長時での比抵抗は、 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 未満であることが望まれる。さらに比抵抗が高くなると微細配線や長い配線回路を必要とする用途では回路抵抗値が高くなり、使用できなくなる。

[0006] また、実際の用途を想定すると、伸長性のみならず、繰返し伸縮作用を受けた時においても、比抵抗の変化が小さいことが望まれる。例えば、人体に直接、または着用する衣服に密着した配線や、ロボットの屈曲部分の配線やセンサーを想定すると、あらゆる動きにたいして、部位によっては、繰返し変形し、それに伴い配線自体も繰返し伸縮作用を受ける。このような状況においても、比抵抗の変化が小さいことが望まれる。また、基材上の配線や電極は、繰返し伸縮作用を受けている間に、基材と導電性膜との密着性が小さくなり、断線などを起こす可能性がある。具体的には人型ロボットや人体センサーの関節部分は少なくとも20%の繰返し伸縮性を求められている。

[0007] 近年においては、電気電子機器の軽薄短小化や高機能化に伴い、接続端子の幅や間隔の狭いファインピッチ化と多配線化が進んでいるので、配線間の耐マイグレーション性も要求されるようになってきた。マイグレーションと

は、水分の存在化で電圧を印加した場合、銀粉がイオン化して析出後、デンドライト状に成長して電極間を短絡してしまう現象である。伸縮性配線においても信頼性の観点で同様に優れた耐マイグレーション性を要求されている。

[0008] 導電性銀ペーストは流通販売を考慮すると長期保存安定性が要求される。生産から消費までのプロセスにおいて、実用的には少なくとも3ヶ月は要求される。また、保管条件についても設備やユーティリティーなどのコスト負担から冷凍保管よりも冷蔵保管、さらには室温保管（25℃）できることが望まれる。

[0009] 伸縮可能なフレキシブル配線を開発するアプローチとして、主として2つの方法が報告されている。

[0010] 1つは、波状構造を構築して、脆い材料でも伸縮性を持たせる方法である（非特許文献1参照）。この方法では、蒸着やメッキ、フォトリソ処理などを行ってシリコンゴム上に金属薄膜を作製する。金属薄膜は数%の伸縮しか示さないが、形状をジグザグ状または連続馬蹄状、波状の金属薄膜、または予め伸長したシリコンゴム上に金属薄膜を形成することにより得られる皺状の金属薄膜などが伸縮性を示す。しかし、いずれも数10%伸長させると導電率が2桁以上低下する。また、シリコンゴムは表面エネルギーが低いために、配線と基板との密着性が弱いので、伸長時に剥離し易いという欠点がある。従って、この方法では、安定した高い導電率と高い伸長性を両立するのが困難である。しかも、製造コストが高いという問題もある。

[0011] もう一つは、導電材料とエラストマーの複合材料である。この材料の有利な点は、優れた印刷性と伸縮性である。電極や配線に使われている市販の銀ペーストは、高弾性率のバインダー樹脂に銀粉末が高充填配合されており、柔軟性に乏しく高弾性率である。伸長すると、クラックが発生し、著しく導電率が低下してしまう。そこで柔軟性を付与するために、バインダーとしてのゴムやエラストマーの検討、導電材料の充填度を下げるために、導電材料としてのアスペクト比が大きくて導電率の高い銀フレーク、カーボンナノチ

ューブ、金属ナノワイヤなどが検討されている。銀粒子とシリコンゴムの組合せ（特許文献1参照）では、シリコンゴム基板上の導電性膜をさらにシリコンゴムで被覆することにより、伸長時の導電率低下を抑制している。銀粒子とポリウレタンエマルジョンの組合せ（特許文献2参照）では、高導電率でかつ高伸長率が報告されているが、水系であるために、銀粒子の分散方法が限定され、十分に銀粒子の分散した導電性膜が得られにくい。しかも、繰返し伸縮性についての報告はない。また、カーボンナノチューブとイオン液体とフッ化ビニリデンの組合せ（特許文献3、4参照）が報告されているが、導電率が低すぎて、用途が限定される。このように、高導電率と高伸縮性の両立は難しいのが現状である。一方、ミクロンサイズの銀粉と、自己組織化した銀ナノ粒子で表面修飾したカーボンナノチューブおよびポリフッ化ビニリデンの組合せにより、印刷可能で高導電性でかつ伸縮可能な複合材料が報告されている（非特許文献2参照）。高い繰返し伸縮性は報告されているが、伸長率35%で破断し、しかもアスペクト比の大きいカーボンナノチューブを配合するために、塗布などにより成膜する時に、塗布方向と、それと直角方向で、導電性および機械的性質の異方性を生じる可能性があり実用上好ましくない。さらに、カーボンナノチューブの銀ナノ粒子による表面修飾は、製造が煩雑で、コストアップの要因となり好ましくない。このように、高い伸長率で、しかも高い繰返し伸縮性を有する配線、電極、アンテナ、シートなどの導電塗膜を形成できる導電性銀ペーストはほとんどないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2007-173226号公報

特許文献2：特開2012-54192号公報

特許文献3：国際公開WO2009/102077号

特許文献4：特開2011-216562号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1: Jong-Hyun Ahn and Jung Ho Je, "Stretchable electronics: materials, architectures and integrations" J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 103001

非特許文献2: Kyoung-Yong Chun, Youngseok Oh, Jonghyun Rho, Jong-Hyun Ahn, Young-Jin Kim, Hyoung Ryeol Choi and Seunghyun Baik, "Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver" Nature Nanotechnology, 5, 853 (2010)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものであり、その目的は、長期保存安定性、耐マイグレーション性に優れ、低抵抗で伸長性と繰返し伸縮性を有する電極、配線、シートを形成可能な導電性銀ペーストを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、以下の手段により上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下の(1)～(6)の構成からなる。

(1) 銀粉(A)とニトリル基を含有するゴム(B)を含み、(A)/(B)の重量比が77/23～90/10の範囲であり、該銀粉(A)は不定形凝集粉および/またはフレーク状粉で、該ニトリル基を含有するゴム(B)はアルカリ金属含有量が4000ppm以下であることを特徴とする導電性銀ペースト。

(2) ニトリル基を含有するゴム(B)はアクリロニトリルルーブタジエンゴ

ムおよび／または水素化アクリロニトリルブタジエンゴムで、かつニトリル基含有量が25重量%以上あることを特徴とする請求項1に記載の導電性銀ペースト。

(3) ニトリル基を含有するゴム(B)はアルカリ金属含有量が1500ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の導電性銀ペースト。

(4) 銀粉(A)は不定形凝集粉であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電性銀ペースト。

(5) 比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ 未満である塗膜を形成できることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の導電性銀ペースト。

(6) 破断伸度が35%よりも大きく、かつ伸長率20%で繰返し伸縮性評価を行った際に50回以上の繰返し伸縮で破断を発生しない塗膜を形成できることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の導電性銀ペースト。

発明の効果

[0016] 本発明の導電性銀ペーストによれば、不定形凝集粉および／またはフレーク状粉である銀粉(A)をアルカリ金属含有量が4000ppm以下のニトリル基を含有するゴム(B)に(A)／(B)の重量比が77／23～90／10で分散させることを特徴としている。アルカリ金属含有量を低減させることで経時的な粘度上昇が抑制され、長期保存安定性が向上する。また、金属イオン源の低減から導電塗膜の耐マイグレーション性も改善される。さらに、銀粉が低充填量であるにもかかわらず、導電性ネットワークを形成しやすくなるので、ゴム成分を増加されることが可能となり、良好な伸長性、繰返し伸縮性を発現できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]耐マイグレーション性の評価用テストパターン

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態である導電性銀ペーストについて説明する。

本発明の導電性銀ペーストは銀粉(A)とニトリル基を含有するゴム(B)

を含み、(A) / (B) の重量比が 77 / 23 ~ 90 / 10 の範囲であり、銀粉 (A) は不定形凝集粉および / またはフレーク状粉でニトリル基を含有するゴム (B) はアルカリ金属含有量が 4000 ppm 以下であることを特徴とする。ニトリル基を含有するゴム (B) のアルカリ金属含有量を低減させることで導電性銀ペーストの擬似的架橋による経時的な粘度上昇が抑制され、長期保存安定性が向上する。また、金属イオン源の低減から導電性塗膜とした場合の耐マイグレーション性も改善される。銀粉と親和性に優れるニトリル基が優先的に銀粉表面に吸着することで塗膜内の銀粉とニトリル基を含有するゴムが完全な均一分散状態にならず、海島構造のような偏在化、不均一化が生じる。このため、銀粉が低充填量であるにもかかわらず、導電性ネットワークを形成しやすくなる。銀粉の低充填量化によるゴム成分の増加で良好な伸長性、繰返し伸縮性を発現できる。

以下に好ましい形態について述べる。

[0019] 銀粉 (A) は不定形凝集粉および / またはフレーク状粉であり、形成される導電性膜や導電性パターンにおいて導電性を付与するために用いられる。銀粉は導電性、加工性、信頼性などから好ましい。不定形凝集粉とは球状もしくは不定形状の 1 次粒子が 3 次元的に凝集したものである。不定形凝集粉およびフレーク状粉は球状粉などよりも比表面積が大きいことから低充填量でも導電性ネットワークを形成できるので好ましい。不定形凝集粉は単分散の形態ではないので、粒子同士が物理的に接触していることから導電性ネットワークを形成しやすいので、さらに好ましい。

[0020] フレーク状粉の粒子径は特に限定されないが、光散乱法により測定した平均粒子径 (50%D) が 0.5 ~ 15 μm であるものが好ましい。より好ましくは 3 ~ 12 μm である。平均粒子径が 15 μm を超えると微細配線の形成が困難になり、スクリーン印刷などの場合は目詰まりが生じる。平均粒子径が 0.5 μm 未満の場合、低充填では粒子間で接触できなくなり、導電性が悪化する場合がある。

[0021] 不定形凝集粉の粒子径は特に限定されないが、光散乱法により測定した平

均粒子径（50%D）が1～20 μm であるものが好ましい。より好ましくは3～12 μm である。平均粒子径が20 μm を超えると分散性が低下してペースト化が困難になる。平均粒子径が1 μm 未満の場合、凝集粉としての効果が失われ、低充填では良導電性を維持できなくなる場合がある。

[0022] 銀粉（A）／ニトリル基を含有するゴム（B）の重量比が77／23～90／10の範囲であることが好ましい。より好ましくは比抵抗と伸長率、繰返し伸縮性の両立から80／20～88／12である。重量比は導電率と伸縮性を考慮して決定される。銀粉（A）の重量比が大きいと、導電性は良好になるが、ゴム量が少なくなって伸長性、繰返し伸縮性が悪くなる。重量比が小さいと、伸長性、伸縮性は良くなるが、導電性ネットワークが形成し難くなって比抵抗が悪くなる。

[0023] 本発明の導電性ペーストは、前述した銀粉以外に発明の内容を損なわない範囲で、その他の導電粉を配合してもよい。導電粉としては不定形凝集粉およびフレーク状粉以外の形状の銀粉、さらには金粉、白金粉、パラジウム粉等の貴金属粉、銅粉、ニッケル粉、アルミ粉、真鍮粉等の卑金属粉、卑金属やシリカ等の無機物からなる異種粒子を銀等の貴金属でめっきしためっき粉、銀等の貴金属で合金化した卑金属粉、グラファイト、カーボンブラック等のカーボン粉が挙げられる。これらの導電粉は、単独で用いてもよく、また、併用してもよい。一方でカーボンナノチューブ、カーボンナノフーン等の非常にアスペクト比の高い導電性フィラーは塗布などで成膜する時に、塗布方向と、それと直角方向で、導電性および機械的性質の異方性を生じる可能性があり実用上好ましくない場合がある。さらに分散性が悪いことから表面を官能基で化学修飾する必要があり、表面修飾は、製造が煩雑で、コストアップの要因となることから好ましくない場合が生じる。

[0024] アルカリ金属含有量が4000 ppm以下のニトリル基を含有するゴム（B）は、ニトリル基を含有するゴムやエラストマーであれば特に限定されないが、アクリロニトリルブタジエンゴム（以下、NBRと表記する）および／または水素化アクリロニトリルブタジエンゴム（以下、HNBRと表記

する)が好ましい。NBRはブタジエンとアクリロニトリルの共重合体であり、それを水素添加したものがHNBRである。これらのゴムは乳化重合によって得られた重合体を塩析により凝固、濾過、洗浄、脱水して得られるゴム重合体、ないし溶液重合体を用いることが好ましい。乳化重合における重合触媒としては過硫酸アルカリ金属塩等の水溶性開始剤を用いることが好ましい。懸濁重合法で得られたゴム材料は分岐が多く、銀粉の分散性が低下しやすい。

[0025] 本発明におけるアルカリ金属含有量とはナトリウム含有量とカリウム含有量の合計であり、質量基準の量である。アルカリ金属含有量は4000ppm以下である事が好ましく、1500ppm以下である事がより好ましく、450ppm以下である事がさらに好ましい。かかるアルカリ金属は重合開始剤の残渣および塩析に用いられる無機塩に由来するが、これらは極力洗浄などにより除去することが好ましい。アルカリ金属含有量が4000ppmを超えると塗膜の耐マイグレーション性が低下する。また、導電性銀ペーストを長期保管するとアルカリ金属による擬似的架橋で経時的に粘度が上昇し、攪拌しても粘度低下せず、印刷性、塗工性などが悪化する。アルカリ金属含有量の下限は特に限定されないが、濾過、洗浄を繰返しても完全に除去することは困難であり、生産性を考慮すると実際は5ppm程度である。

[0026] ニトリル基を含有するゴム(B)のニトリル基含有量は特に限定されないが25重量%以上であることが好ましい。より好ましくは35重量%以上、さらに好ましくは45重量%以上である。ニトリル基を含有しないゴムは銀粉との親和性に劣るので破断応力、破断伸度が低くなり、十分な伸長性、繰返し伸縮性を得られない。ニトリル量が25重量%以上では銀粉との親和性が増加し、表面吸着することで塗膜強度が向上し、伸長時、繰返し伸縮時のマイクロクラックを抑制できる。ニトリル基含有量が35重量%以上になるとニトリル基が銀粉表面に吸着することで塗膜内の銀粉とゴムが海島構造のように偏在化するので銀粉が低充填量であるにもかかわらず、導電性ネットワークを形成しやすくなる。ニトリル基含有量が45重量%以上になると銀粉

表面の吸着性がさらに高まり、強靱な塗膜を形成できる。よって伸長時、繰返し伸縮時のマイクロクラック発生を大きく抑制できるので最も好ましい。ニトリル基含有量の上限は特に限定されないが、80重量%を超えるとゴム弾性が減少するので、繰返し伸縮性が悪化する場合がある。

[0027] 本発明の導電性銀ペーストは、発明の内容を損なわない範囲で、その他の樹脂を配合してもよい。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、NBR、HNBR以外のゴムなどが挙げられる。伸長性、繰返し伸縮性を発現させるためには、ゴムが好ましい。ゴムとしては、ウレタンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、硫化ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ化ビニリデンコポリマーなどが挙げられる。

[0028] 本発明の導電性銀ペーストは、発明の内容を損なわない範囲で、無機物を添加することができる。無機物としては、シリカ粉、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物；窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物；酸化チタン（チタニア）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物；二硫化モリブデン等の硫化物；フッ化マグネシウム、フッ化炭素等の各種フッ化物；ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸；その他、滑石、ベントナイト、タルク、炭酸カルシウム、ベントナイト、カオリン、ガラス繊維、雲母等を用いることができる。これらの無機物を添加することによって、印刷性や耐熱性、さらには機械的特性や長期耐久性を向上させることが可能となる場合がある。

[0029] また、チキソ性付与剤、消泡剤、難燃剤、粘着付与剤、加水分解防止剤、

レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料を配合することができる。

[0030] 本発明の導電性銀ペーストは、さらに有機溶剤を含有することが好ましい。使用する有機溶剤は、沸点が100℃以上、300℃未満であることが好ましく、より好ましくは沸点が150℃以上、290℃未満である。有機溶剤の沸点が低すぎると、ペースト製造工程やペースト使用に際に溶剤が揮発し、導電性ペーストを構成する成分比が変化しやすい懸念がある。一方で、有機溶剤の沸点が高すぎると、低温乾燥工程が求められる場合（例えば150℃以下）において、溶剤が塗膜中に多量に残存する可能性があり、塗膜の信頼性低下を引き起こす懸念がある。

[0031] このような高沸点溶剤としては、シクロヘキサノン、トルエン、イソホロン、 γ -ブチロラクトン、ベンジルアルコール、エクソン化学製のソルベッソ100、150、200、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ターピオネール、ブチルグリコールアセテート、ジアミルベンゼン（沸点：260～280℃）、トリアミルベンゼン（沸点：300～320℃）、*n*-ドデカノール（沸点：255～29℃）、ジエチレングリコール（沸点：245℃）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点：145℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点217℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点：247℃）、ジエチレングリコールジブチルエーテル（沸点：255℃）、ジエチレングリコールモノアセテート（沸点：250℃）、トリエチレングリコールジアセテート（沸点：300℃）トリエチレングリコール（沸点：276℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：249℃）、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点：256℃）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点：271℃）、テトラエチレングリコール（沸点：327℃）、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点：304℃）、トリプロピレングリコール（沸点：267℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：243℃）、

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールモノイソブチレート（沸点：253℃）などが挙げられる。また、石油系炭化水素類としては、新日本石油社製のAFソルベント4号（沸点：240～265℃）、5号（沸点：275～306℃）、6号（沸点：296～317℃）、7号（沸点：259～282℃）、および0号ソルベントH（沸点：245～265℃）なども挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上が含まれてもよい。このような有機溶剤は、導電性銀ペーストが印刷などに適した粘度となるように適宜含有される。

[0032] 本発明の導電性銀ペーストは基材上に塗布または印刷し、次いで有機溶剤を揮発乾燥させることで導電性塗膜を形成することができる。膜厚の範囲は特に限定されないが、1 μ m～1 mmが好ましい。1 μ m未満の場合はピンホール等の塗膜欠陥が生じやすくなり、問題になる場合がある。1 mmを超える場合は塗膜内部に溶剤が残留しやすくなり、塗膜物性の再現性に劣る場合がある。

[0033] 導電性銀ペーストが塗布される基材は特に限定されないが、可とう性または伸縮性のある基材が好ましい。可とう性基材の例として、紙、布、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリイミドなどが挙げられる。伸縮性の基材としては、ポリウレタン、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、SBSエラストマー、SEBSエラストマーなどが挙げられる。これらの基材は、折り目を付けることが可能で、面方向に伸縮可能であることが好ましい。その点でゴムやエラストマーからなる基材が好ましい。

[0034] 導電性銀ペーストの塗膜を基材から剥離し、塗膜のみの配線、電極、シートを形成後、転写などを実施する場合は剥離性に優れる基材を選定することが好ましい。具体的にはシリコンシート、テフロン（登録商標）シートなどが挙げられ、容易に導電塗膜を剥離することができる。

[0035] 導電性銀ペーストを基材上に塗布する工程は、特に限定されないが、例えば、コーティング法、印刷法などによって行うことができる。印刷法として

は、スクリーン印刷法、平版オフセット印刷法、インクジェット法、フレキシソ印刷法、グラビア印刷法、グラビアオフセット印刷法、スタンピング法、ディスペンス法、スキージ印刷などが挙げられる。

[0036] 導電性銀ペーストを塗布された基材を加熱する工程は、大気下、真空雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、還元性ガス雰囲気下などで行うことができる。加熱温度は20～200℃の範囲で行い、要求される導電率や基材の耐熱性などを考慮して選択される。有機溶剤が揮散され、場合により加熱下で硬化反応が進行し、乾燥後の導電性膜の導電性や密着性、表面硬度が良好となる。20℃未満では溶剤が塗膜中に残留し、導電性が得られない場合がある。長時間処理すれば導電性を発現するが、比抵抗が大幅に劣る場合がある。好ましい加熱温度は70～180℃である。70℃未満では塗膜の熱収縮が小さくなり、塗膜中の銀粉の導電ネットワークが十分に形成できず、比抵抗が高くなる場合がある。塗膜の緻密性から伸長率、繰返し伸縮性も悪化する場合がある。180℃を超える場合は耐熱性から基材が限定され、長時間処理するとニトリル基を含有するゴム（B）が熱劣化し、伸長率、繰返し伸縮性が悪化する場合がある。

[0037] 本発明の導電性ペーストは、比抵抗が 1.0×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 未満である塗膜を形成できることが好ましい。比抵抗が 1.0×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以上になるとFPC、ロボット、スマートウェア、ヘルスケアセンサー、ディスプレイ、太陽電池、RFID、ゲーム機などの分野で用いられる伸縮配線、伸縮アンテナ、伸縮電極を設計する上で塗膜厚、配線長、配線幅などの制約が生じ、適応できない場合がある。さらに、伸長時及び繰返し伸縮後の比抵抗の上昇を考えた場合、塗膜の比抵抗は、より好ましくは 5.0×10^{-4} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 未満である。

[0038] さらに本発明の導電性ペーストは、破断伸度が35%よりも大きく、かつ伸長率20%で繰返し伸縮性評価を行った際に50回以上の繰返し伸縮で破断を発生しない塗膜を形成できることが好ましい。塗膜の破断伸度は人体やロボットの関節などに適応する場合を考えると60%以上であることがより

好ましく、さらに信頼性の観点から100%以上であることがさらに好ましい。また、塗膜の伸長率20%で塗膜の繰返し伸縮性評価を行った際に、100回以上の繰返し伸縮で破断を発生しないことがより好ましく、使い捨て用途でなく、長期の信頼性を求められる場合は1000回以上の繰返し伸縮で破断を発生しないことがさらに好ましい。

実施例

[0039] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中の評価結果などは以下の方法にて測定した。

[0040] 1. ニトリル基含有量の評価

得られた樹脂材料をNMR分析して得られた組成比から、モノマーの重量比による重量%に換算した。

[0041] 2. アルカリ金属含有量の評価

樹脂を灰化处理し、得られた灰分を塩酸抽出し、原子吸光法にてナトリウム、カリウムの含有量を求め、両者を合計した。

[0042] 3. 比抵抗の評価

自然状態（伸長率0%）の導電塗膜のシート抵抗と膜厚を測定し、比抵抗を算出した。膜厚はシックネスゲージ SMD-565L（TECLOCK社製）を用い、シート抵抗はLoresta-GP MCP-T610（三菱化学アナリテック社製）を用いて試験片4枚について測定し、その平均値を用いた。

そして自然状態（伸長率0%）と同様にして、下記4.の方法にて伸長し、伸長率40%、60%、100%時の比抵抗を測定した。なお、伸長時の比抵抗は、所定の伸長度に達してから30秒後の値を読み取った。比抵抗は以下の式により算出した。

$$\text{比抵抗} (\Omega \cdot \text{cm}) = R_s (\Omega / \square) \times t (\text{cm})$$

ここで、 R_s は各条件で測定されたシート抵抗、 t は各条件で測定された膜厚を示す。

[0043] 4. 伸長率の評価

試料膜を幅 20 mm、長さ 50 mm にカットして試験片を作成した。万能試験機（島津製作所製、オートグラフ AG-1S）を用いて伸長速度 60 mm / 分にて長さ方向に伸長し、伸長率は以下の式により算出した。

$$\text{伸長率 (\%)} = (\Delta L_0 / L_0) \times 100$$

ここで、 L_0 は試験片の標線間距離、 ΔL_0 は試験片の標線間距離の増加分を示す。

[0044] 5. 繰返し伸縮性の評価

繰返し耐久試験機（レスカ社製、TIQ-100）を用い、試料膜を元の長さの 20% 伸長した状態及び元の長さに戻した状態とすることを繰り返す伸長率 20% での繰返し伸縮を 50 回、100 回、1000 回繰り返した後の元の長さに戻した状態（伸長率 0%）での比抵抗を測定し、比抵抗変化率を以下の式により算出した。なお、伸長速度及び元の長さに戻す速度は、ともに 60 mm / 分とした。

[0045] 6. 耐マイグレーション性の評価

厚み 100 μ m のアニール処理ポリエステルフィルム上に導電性銀ペーストを図 1 に示す中央に 1.5 mm のギャップのある線幅 2.0 mm、長さ 85.5 mm のパターンを乾燥膜厚が 10 μ m になるようにスクリーン印刷し、150℃ / 30 分で熱処理したものを試料とした。ついで上記ギャップ間に注射器（ニプロシリンジ 1 ml（ニプロ（株）製）で蒸留水 0.4 ml をゆるやかに滴下し、定電圧電源（高砂製作所（株）製）10 V 印加し、デジタルマルチメーター（武田理研（株）製）で電流値を測定し、電流値が 0.1 mA になるまでの時間を測定し、5 回の測定値の平均値で評価した。数値が大きいほど耐マイグレーション性は良好である。

[0046] 7. 長期貯蔵安定性の評価

導電性銀ペーストを E 型粘度計で 25℃、5 rpm で測定開始から 3 分後の粘度を初期粘度とした。その後、導電性銀ペーストを 25℃ 保管し、3 ヶ月後の粘度を測定した。粘度測定の直前にガラス棒で 30 回手練した。粘度変

化率は以下の式により算出した。

$$\text{粘度変化率} = (V - V_0) / V_0 \times 100 (\%)$$

ここで、 V は25℃保管で3ヶ月後の粘度、 V_0 は初期粘度を示す。長期保存安定性は以下の基準で判定した。

粘度変化率が20%未満の場合：○

粘度変化率が20%以上、40%未満の場合：△

粘度変化率が40%以上の場合：×

[0047] 8. ヨウ素価の評価

H N B Rのヨウ素価は、J I S K 6 2 3 5に準じて、測定した。

[0048] 製造例1 <N B R (1)の重合>

攪拌機、水冷ジャケットを備えたステンレス鋼製の反応容器に

ブタジエン 49重量部

アクリロニトリル 51重量部

脱イオン水 270重量部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5重量部

ナフタレンスルホン酸ナトリウム縮合物 2.5重量部

t-ドデシルメルカプタン 0.3重量部

トリエタノールアミン 0.2重量部

炭酸ナトリウム 0.1重量部

を仕込み、窒素を流しながら浴温度を15℃に保ち、静かに攪拌した。次いで 過硫酸カリウム0.3重量部を脱イオン水19.7重量部に溶解した水溶液を30分間かけて滴下し、さらに20時間反応を継続した後、ハイドロキノン0.5重量部を脱イオン水19.5重量部に溶解した水溶液を加えて重合停止操作を行った。

次いで、未反応モノマーを留去させるために、まず反応容器内を減圧し、さらにスチームを導入して未反応モノマーを回収し、得られたラテックスに食塩と希硫酸を加えて凝集・濾過し、樹脂に対する体積比20倍量の脱イオン水を5回に分けて樹脂を脱イオン水に再分散、濾過を繰り返すことで洗浄

し、空気中にて乾燥してNBR(1)を得た。

得られたNBR(1)の評価結果を表1. に示す。

[0049] 製造例2<NBR(2)の重合>

製造例1に対して、洗浄工程を変更したものである。樹脂に対する体積比4倍量の脱イオン水に1回のみ、再分散、濾過を実施し、空気中にて乾燥してNBR(2)を得た。得られた評価結果を表1. に示す。

[0050] 製造例3<NBR(3)の重合>

製造例1に対し、洗浄工程を実施しないことでNBR(3)を得た。得られた評価結果を表1. に示す。

[0051] 以下、仕込み原料、重合条件、洗浄条件などを変えて同様に操作を行い、NBR(4)、(5)を得た。評価結果を表1. に示す。

[0052] 製造例4<HNBR(1)の重合>

製造例1に対して、水素化処理を実施し、HNBR(1)を得た。評価結果を表1に示す。

[0053] 実施例1～9、比較例1～5

<導電性銀ペーストの作製>

ニトリル基を含有するゴムをイソホロンに溶解させて、この溶液に銀粉を混練した混合物を、各成分が表2、3に記載の重量比となるように配合し、3本ロールミルにて混練して、導電性銀ペーストを得た。

[0054] <導電塗膜の作製>

厚さ1mmの伸縮性のウレタンシートまたはテフロン（登録商標）シート上にアプリケーションにて導電性銀ペーストを塗布し、150℃で30分間乾燥し、膜厚100μmの導電塗膜を有するシートを作製した。伸長率はテフロン（登録商標）シートから導電塗膜を剥離したもので評価を実施した。繰返し伸縮性はウレタンシート上に形成された導電塗膜をウレタンシートとともに評価した。

[0055] [表1]

製造例	NBR(1)	NBR(2)	NBR(3)	NBR(4)	NBR(5)	HNR(1)
ニトリル基含有量(重量%)	51	51	51	36	26	50
アルカリ金属含有量(ppm)	50	1400	5500	48	52	55
ヨウ素価(mg/100mg)	—	—	—	—	—	25

ニトリル基を含有するゴム（B）として製造したNBR(1)～(5)とHNR(1)の評価結果を示した。

[0056]

[表2]

試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7	試験例 8	試験例 9
試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7	試験例 8	試験例 9
81.5	77.4	88.4	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5
69.3								12.2
12.2								
不定形炭素粉	1)							
フレーク粉	2)							
球状粉	3)							
NBR (1)	ニトリル基含有量 51重量%							
NBR (2)	アルカリ金属含有量 50ppm	10.6					18.5	18.5
NBR (3)	アルカリ金属含有量 51重量%		18.5					
NBR (4)	アルカリ金属含有量 1400ppm							
NBR (5)	ニトリル基含有量 51重量%							
NBR (6)	アルカリ金属含有量 5500ppm			18.5				
NBR (7)	アルカリ金属含有量 48ppm							
NBR (8)	ニトリル基含有量 26重量%				18.5			
NBR (9)	アルカリ金属含有量 52ppm							
NBR (10)	ニトリル基含有量 50重量%					18.5		
NBR (11)	アルカリ金属含有量 55ppm							
NBR (12)	ニトリル基含有量 25mg/100mg							
その他の樹脂	共重合 P E S							
(A) / (B) 重量比								
伸長率の評価	0%	8	8	8	8	8	8	8
	40%	13	13	13	13	13	13	13
	60%	15	15	15	15	15	15	15
	100%	90	90	90	90	90	90	90
	50回	2	2	2	2	2	2	2
2.0% 繰返し伸縮性の評価	100回	4	4	4	4	4	4	4
	1000回	15	15	15	15	15	15	15
	秒							
耐マイグレーション性の評価	2.5℃、3ヶ月							
長期保存安定性の評価								

実施例 1 ～ 9 を示した。

[0057]

[表3]

銀粉 A	不定形凝集粉 フレーク粉 球状粉	比較例 1				比較例 2				比較例 3				比較例 4			
		1)				2)				3)				4)			
ニトリル基 を含有した ゴムB	NBR	NBR (1)	ニトリル基含有量 アルカリ金属含有量	51重量% 50ppm	28	7				81.5				83			
		NBR (2)	ニトリル基含有量 アルカリ金属含有量	51重量% 1400ppm										17			
		NBR (3)	ニトリル基含有量 アルカリ金属含有量	51重量% 5500ppm						18.5							
		NBR (4)	ニトリル基含有量 アルカリ金属含有量	36重量% 48ppm													
		NBR (5)	ニトリル基含有量 アルカリ金属含有量	26重量% 52ppm													
	HNBR	HNBR (1)	ニトリル基含有量 アルカリ金属含有量 ヨウ素価	50重量% 55ppm 25mg/100mg									17				
その他の樹脂		(A) / (B) 重量比															
伸長率の評価 (破断伸度の評価)		0%	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	80	72/28	93/7	81.5/18.5	83/17	83/17	1.5	1000	800	>100000				
		40%	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	500		破断	破断	破断	破断	4	破断	>100000					
		60%	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	800		破断	破断	破断	破断	6	破断	>100000					
		100%	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	1500		破断	破断	破断	破断	19	破断	>100000					
		50回	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	150		破断	破断	破断	破断	2	破断	1500					
20%繰返し 伸縮性の評価		100回	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	500		破断	破断	破断	破断	6	破断	9500					
		1000回	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	35000		破断	破断	破断	破断	20	破断	>100000					
耐マイグレーション性の評価			秒	240		170	98	205	200								

比較例 1 ～ 5 を示した。

[0058] 表 2、3 の 1) ～ 4) の詳細は以下の通りである。

1) 銀粉：不定形凝集粉 G-35 (平均粒径 $5.9 \mu\text{m}$ 、DOWAエレクトロニクス社製)

2) 銀粉：フレーク状粉 FA-D-3 (平均粒径 $6.9 \mu\text{m}$ 、DOWAエ

クトロニクス社製)

3) 銀粉: 球状粉AG3-8F (平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ 、DOWAエレクトロニクス社製) 4) その他の樹脂: 共重合ポリエステル樹脂RV300 (東洋紡(株)製)

[0059] 表1の実施例1は不定形凝集粉とニトリル基含有量51重量%、アルカリ金属含有量50ppmのNBRを(A)/(B)の重量比81.5/18.5で実施した例である。伸長率0%(初期)の比抵抗は $1.5 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ 、伸長率100%は $1.5 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ 、20%繰返し伸縮性1000回は $1.5 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ で極めて良好である。同様に耐マイグレーション性は200秒、長期保存安定性(25℃、3ヶ月)も非常に良好であった。

[0060] 実施例2は実施例1に対して(A)/(B)の重量比を77.4/22.6にした例である。銀粉の充填量が少なくなること初期の比抵抗は実施例1よりも少し高くなっているが、その他特性も含めて良好な特性であった。耐マイグレーション性は銀充填量の低下で実施例1よりも良好であった。

[0061] 実施例3は実施例1に対して(A)/(B)の重量比を89.4/10.6にした例である。銀粉の充填量が多くなること初期の比抵抗、20%繰返し伸縮性は実施例1よりも良好になっている。その他特性も含めて良好であるが、伸長率100%はゴム成分の不足で伸長性が少し低下している。耐マイグレーション性は銀充填量の低下で実施例1よりも良好であった。

[0062] 実施例4は実施例1に対してアルカリ金属含有量を1400ppmにした例である。アルカリ金属含有量が多くなること実施例1よりも耐マイグレーション性と長期保存安定性が実用レベルであるが、やや劣っている。初期の比抵抗、伸長率、20%繰返し伸縮性は実施例1と同様に極めて良好であった。

[0063] 実施例5、6は実施例1に対してニトリル基含有量を少なくした例である。ニトリル基含有量を36重量%にした実施例5はニトリル基と銀粉の相互作用が相対的に弱くなるので20%繰返し伸縮性がやや劣っているが、いずれ

の特性も良好であった。実施例6はさらにニトリル量が低下しているので、塗膜の海島構造が形成され難くなり、初期の比抵抗が相対的に少し高くなっている。伸長率、20%繰返し伸縮性も実施例5と同様の理由でやや劣っているが、いずれの特性も良好であった。

[0064] 実施例7は実施例1に対してHNBRを使用した例である。実施例1と同様にいずれの特性も極めて良好であった。

[0065] 実施例8は実施例1に対してフレーク状粉を使用した例である。不定形凝集粉よりも比表面積が小さいので、実施例1よりも初期の比抵抗及び20%繰返し伸縮性が相対的に少し劣っているが、耐マイグレーション性は実施例1よりも良好になっている。いずれの特性も十分に良好であった。

[0066] 実施例9は実施例1に対して不定形凝集粉とフレーク状粉を併用した例である。実施例1と同様にいずれの特性も極めて良好であった。

[0067] 比較例1は(A)/(B)の重量比を72/28にした例であり、伸長率0%(初期)の比抵抗は $80 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ で不適であった。伸長率、20%繰返し伸縮性の評価も劣っていた。

[0068] 比較例2は(A)/(B)の重量比を93/7にした例であり、伸長率0%(初期)の比抵抗は $0.4 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ で極めて良好であったが、伸長率、20%繰返し伸縮性の評価で塗膜破断が生じ、不適であった。

[0069] 比較例3はアルカリ金属含有量を5500ppmにした例であり、耐マイグレーション性、長期保存安定性の評価は不適であった。

[0070] 比較例4はニトリル基を含有するゴムを共重合ポリエステル樹脂にした例である。伸長率0%(初期)の比抵抗、伸長率、20%繰返し伸縮性の評価について不適であった。

[0071] 比較例5は銀粉(A)に球状粉にした例である。伸長率0%(初期)の比抵抗は高く、伸長率も不適であった。

産業上の利用可能性

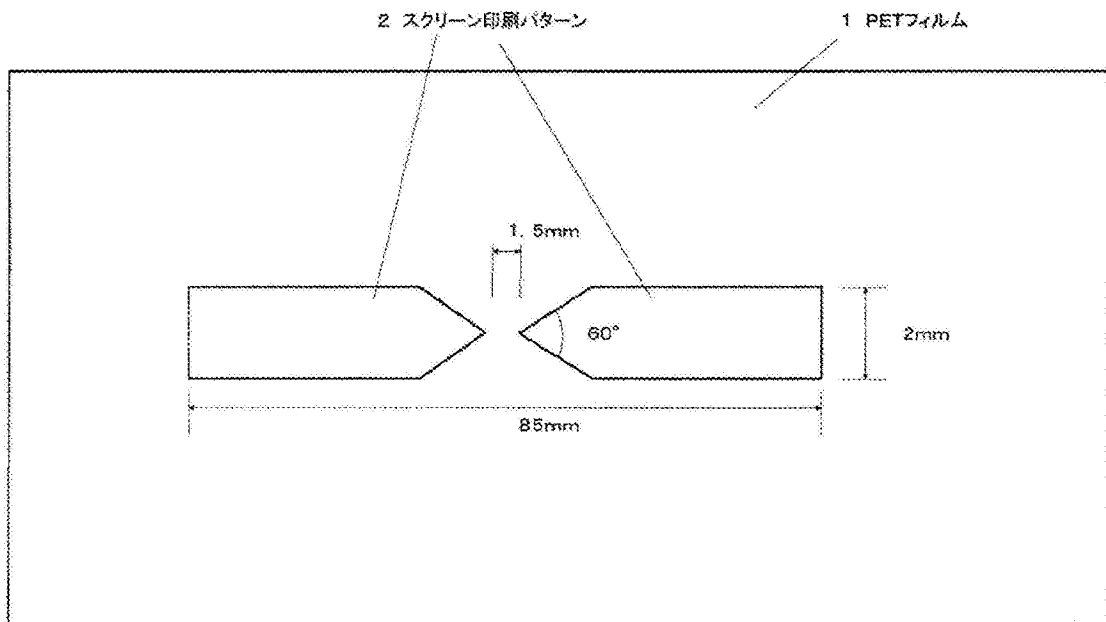
[0072] 本発明の導電性銀ペーストは長期保存安定性、耐マイグレーション性に優れ、低抵抗で伸長性と繰返し伸縮性を有する電極、配線、シートを形成可能で

あることからゴムやエラストマー材料を利用した折り曲げ可能なディスプレイ、伸縮性LEDアレイ、伸縮性太陽電池、伸縮性アンテナ、伸縮性バッテリー、アクチュエーター、ヘルスケアデバイスや医療用センサー、ウェアラブルコンピュータなどの電極や配線などに好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 銀粉（A）とニトリル基を含有するゴム（B）を含み、（A）／（B）の重量比が77／23～90／10の範囲であり、該銀粉（A）は不定形凝集粉および／またはフレーク状粉で、該ニトリル基を含有するゴム（B）はアルカリ金属含有量が4000ppm以下であることを特徴とする導電性銀ペースト。
- [請求項2] ニトリル基を含有するゴム（B）はアクリロニトリルブタジエンゴムおよび／または水素化アクリロニトリルブタジエンゴムで、かつニトリル基含有量が25重量％以上あることを特徴とする請求項1に記載の導電性銀ペースト。
- [請求項3] ニトリル基を含有するゴム（B）はアルカリ金属含有量が1500ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の導電性銀ペースト。
- [請求項4] 銀粉（A）は不定形凝集粉であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電性銀ペースト。
- [請求項5] 比抵抗が 1.0×10^{-3} （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）未満である塗膜を形成できることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の導電性銀ペースト。
- [請求項6] 破断伸度が35％よりも大きく、かつ伸長率20％で繰返し伸縮性評価を行った際に50回以上の繰返し伸縮で破断を発生しない塗膜を形成できることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の導電性銀ペースト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C09D109/02(2006.01)i, H01B1/00(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, C08L9/02, C09D109/02, H01B1/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2012-140589 A (Cheil Industries Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; examples & US 2012/0168683 A1 claims; examples & US 2014/0034882 A1 & US 2014/0042374 A1 & KR 10-2012-0076185 A & CN 102559075 A & TW 201226497 A	1-6
A	JP 2005-276773 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; examples (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
16 March 2016 (16.03.16)

Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050765

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 2012-236873 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2014-526117 A (Hutchinson), 02 October 2014 (02.10.2014), claims; examples & US 2014/0238727 A1 claims; examples & WO 2013/004667 A1 & KR 10-2014-0044895 A & CN 103959500 A	1-6
A	JP 2006-83249 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 March 2006 (30.03.2006), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C09D109/02(2006.01)i,
H01B1/00(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（IPC））

Int.Cl. H01B1/22, C08K3/08, C08L9/02, C09D109/02, H01B1/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2012-140589 A（チェイル インダストリーズ インコーポレイ テッド）2012.07.26, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2012/0168683 A1, claims, examples & US 2014/0034882 A1 & US 2014/0042374 A1 & KR 10-2012-0076185 A & CN 102559075 A & TW 201226497 A	1-6
A	JP 2005-276773 A（東洋紡績株式会社）2005.10.06, 特許請求の範囲、実施例等（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

16.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

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）

神野 将志

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 3 4 5

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 2012-236873 A (日立化成工業株式会社) 2012. 12. 06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-526117 A (ユッチンソン) 2014. 10. 02, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2014/0238727 A1, claims, examples & WO 2013/004667 A1 & KR 10-2014-0044895 A & CN 103959500 A	1-6
A	JP 2006-83249 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 03. 30, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-6