

(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3月1日(01.03.2012)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2012/026033 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/00 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064556
- (22) 国際出願日: 2010年8月27日(27.08.2010)
- (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14番1号 Tokyo (JP). ピーケム、アソシエイツ、インク(PCHEM ASSOCIATES, INC.) [US/US]; 19020 ペンシルバニア州ペンサーレム スイートディー マーシャルレーン 3599 Pennsylvania (US).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): ジャブロンスキ、グレゴリー、エー(JABLONSKI GREGORY A) [US/US]; 19067 ペンシルバニア州ヤードレー ヘラードドライブ 1395 Pennsylvania (US). マストロピエトロ、マイケル、エー(MASTROPIETRO MICHAEL A) [US/US]; 08807 ニュージャージー州ブリッジウオーター フェアーマウントアベニュー 30 New Jersey (US). 佐藤 王高(SATO Kimitaka) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 三好 宏昌(MIYOSHI Hiromasa) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 D

OWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 英史(FUJITA Hidefumi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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))

(54) Title: LOW-TEMPERATURE SINTERABLE SILVER NANOPARTICLE COMPOSITION AND ELECTRONIC COMPONENT FORMED USING THAT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 低温焼結性銀ナノ粒子組成物および該組成物を用いて形成された電子物品

(57) Abstract: Provided is a silver nanoparticle composition, which is sintered in a short time at low temperatures, has excellent adherence with a substrate, and can construct silver conductive films and wiring that have low resistance. Also provided is a component using the same. The silver nanoparticle composition provided is characterized by the principal component of the solvent being water, the pH of the composition being in a range of 5.3 - 8.0, the silver nanoparticles contained in that composition being protected by organic acids or derivatives thereof, and the content for these organic acids or derivatives thereof being in a range of 2 - 20% by mass of the silver.

(57) 要約: 低温短時間焼結で焼結し、基板との密着性が良好であり、かつ低抵抗である銀導電性膜・配線の作成が可能である銀ナノ粒子組成物およびそれを用いた物品を提供する。溶媒の主成分が水であり、組成物のpHが5.3から8.0の範囲にあり、その組成物に含まれる銀ナノ粒子は有機酸もしくはその誘導体により保護され、これら有機酸もしくはその誘導体の含有量が銀に対して2から20質量%の範囲にあることを特徴とする銀ナノ粒子組成物を提供する。



WO 2012/026033 A1

明 細 書

発明の名称：

低温焼結性銀ナノ粒子組成物および該組成物を用いて形成された電子物品

技術分野

[0001] 本発明は、基材への密着性に優れ、かつ低温、短時間で金属膜、あるいは導電回路を形成しうる銀ナノ粒子の組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 電気製品に多用されているプリント基板の主要な配線法として、アルミニウムや銅などの金属箔をエッチングする方法がある。この従来の方法によればエッチングにより除かれた部分の素材のロスは少なからず発生するため、素材の有効活用の観点で見れば好ましいことではない。

[0003] さらに、この方法はエッチングすることにより廃液等が発生するため環境に対する負荷も決して小さくない。近年になり、省資源化、環境対策の観点から別の手法による配線形成が盛んに検討されるようになってきた。

[0004] これら検討されている新しい配線形成技術のなかでも、現存する印刷技術を応用して、配線や導電膜を形成する「プリントドエレクトロニクス」は大量かつ容易に所望のものが得られることが期待されるため、特に注目されている。

[0005] プリントドエレクトロニクスの用途として注目されているのが、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、印刷メモリやＲＦ－ＩＤと言ったものが検討されており、その適用範囲は大変広いものがある。

[0006] こうしたプリントドエレクトロニクスの成否は、導電性を発現する金属成分によるところが大きい。したがって、プリントドエレクトロニクス技術をさらに進めるために、導電性粒子である金属粒子、特に印刷法に対する期待の大きい微細配線分野や低温焼結性という観点から、ナノオーダーの粒

子径を有する金属ナノ粒子に関する検討が広くなされている（例えば、特許文献 1、2 など参照）。

[0007] 金属がナノオーダーの大きさを呈する場合には、バルクの状態における物性とは大きく異なる性質を有することは周知のことである。このナノオーダーの粒子は活性が非常に高いため、そのままでは粒子として不安定なものとなる。そこで、通常ナノ粒子は、表面に主として界面活性剤といった有機物からなる被覆層が形成されたものが提供され、組成物としては主には有機溶媒中に界面活性剤で被覆された金属ナノ粒子を分散させたものが提供されている。

[0008] 上述の通り金属ナノ粒子は、粒子表面を界面活性剤といった有機物により被覆して、粒子同士の焼結や凝集を避けることが行われている。長鎖の界面活性剤を使用することにより、粒子同士の焼結や凝集をさけ、液中の粒子の独立性や保存安定性を確保することは可能になる。しかし、たとえ金属をナノオーダーのものにしても、周囲を構成する界面活性剤が高分子量のもので構成されていれば、金属膜にする際に、粒子表面の界面活性剤を除去若しくは分解するために高温かつ 30 分ないし、1 時間程度といった長時間での処理が必要となる。このことは、安価な熱に弱い配線基板に対する利用が困難になるので、金属ナノ粒子を利用する用途の可能性を狭くしてしまうことになりかねない。また、省エネの観点からもふさわしくない。

[0009] さらに、金属ナノ粒子はデカンやターピネオールといった有機溶媒に分散されていることが多い。この有機溶媒は廃棄の際に注意を払わなければ環境汚染の原因にもなりえる。また、その蒸発した有機成分は、拡散が容易なため、大量に処理を行う場合には局所排気装置の設置等も必要になる。もちろん、身体に害となる場合もある。そのため、環境面からも作業面からも有機溶媒を主成分としない分散媒を使用することが望まれている。

[0010] また、金属ナノ粒子の金属種は、その用途が導電材料である場合は、金属固有の抵抗が低いこと、耐酸化性が高いこと、また、融点が低く焼結が容易であると、さらには地金の価格の面から考えると銀がもっと好適である。

- [0011] 以上のことを踏まえ、本願発明者らは、低温焼結性を有し、かつ短時間で金属膜を形成できる金属ナノ粒子の技術の開発を行い、先の出願でその内容を開示した（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2005-200604号公報
特許文献2：特開2005-310703号公報
特許文献3：国際特許公報 WO2008/048316号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明者らが特許文献3として開示した銀ナノ粒子組成物により、低温で短時間の処理であっても低抵抗や膜密着性が良好な導電膜が得られることを示した。具体的には、組成物を実験室内で簡易印刷機を使い、基材に塗布し、乾燥機などを使用した140℃以上30秒以上の熱処理では良好な導電性を示していた。
- [0014] しかし、実際に工業的に通常用いられているRoll to Roll連続印刷を用いて、PETフィルムや紙などの安価でかつ低耐熱性基板を用いて、印刷および熱処理を行う場合、印刷速度が30m/分以上であることを望まれている。このような高速処理では、印刷機に付属した熱処理炉内を仮に140℃に設定しても基材自体は、その温度まで加熱される前に熱処理炉から送出されてしまう。また、設定温度を高い温度にすると、銀ナノ粒子組成物の焼成よりも、基材が熱により変形および焦げてしまうなどの問題がある。その結果、熱処理工程で十分に焼結させることができずに、良好な導電性を得ることが困難であった。
- [0015] そのため、低温かつ短時間での処理であっても、良好な抵抗が得られる組成物を開発する必要性があった。本発明は、上記課題に鑑み、より低温、短時間で良好な抵抗および良好な密着性が得られる銀ナノ粒子組成物を提供す

ることを目的とする。

また、本発明の他の目的は、上述する銀ナノ粒子組成物を用いて形成される銀薄膜、配線およびそれらを用いたRF-IDアンテナ、RF-IDアンテナインレット、EMIシールド、電子回路を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0016] 上記の課題は、次に示すような構成を用いて解決することができる。第1の本発明は、溶媒の主成分が水であり、組成物のpHが5.3から8.0の範囲にあり、その組成物に含まれる銀ナノ粒子は有機酸もしくはその誘導体により保護され、これら有機酸もしくはその誘導体の含有量が銀に対して2から20質量%の範囲にあることを特徴とする銀ナノ粒子組成物を使用することである。
- [0017] 以下に、その他の本発明の特徴について説明する。第2の本発明は、組成物全量に対して銀ナノ粒子の含有量が15から75質量%の範囲であることを特徴とする第1の本発明に記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。
- [0018] 第3の本発明は、組成物中のアンモニア成分が組成物に対して0.1質量%より多く存在していることを特徴とする第1の本発明または第2の本発明に記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。
- [0019] 第4の本発明は、組成物中の硝酸成分が組成物に対して0.1質量%より多く存在していることを特徴とする第1の本発明から第3の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。
- [0020] 第5の本発明は、透過型電子顕微鏡により測定される銀ナノ粒子の一次粒径が100nm以下であることを特徴とする第1の本発明から第4の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。
- [0021] 第6の本発明は、ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーを含有することを特徴とする第1の本発明から第5の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。
- [0022] 第7の本発明は、有機酸もしくはその誘導体が炭素数5～8のカルボン酸もしくは、その誘導体であることを特徴とする第1の本発明から第6の本発

明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0023] 第8の本発明は、有機酸もしくはその誘導体が、ヘプタン酸およびその誘導体であることを特徴とする第1の本発明から第7の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0024] 第9の本発明は、ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーがVinyl chloride homopolymer、Vinyl chloride copolymer、Vinyl acetate homopolymer、Vinyl acetate copolymerの中の少なくともいずれか、1つ以上を含むことを特徴とする第6の本発明から第8の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0025] 第10の本発明は、ガラス転移温度 (T_g) が0℃以上100℃以下であることを特徴とするポリマーを含有することを特徴とする第1の本発明から第9の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0026] 第11の本発明は、OH基、ポリオキシエチレングリコール基、ポリエチレングリコール基の少なくともいずれか1つ以上の基を持つ水分散性ポリマーを含有することを特徴とする第1の本発明から第10の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0027] 第12の本発明は、ウレタン結合を持つポリマーを含有することを特徴とする第11の本発明に記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0028] 第13の本発明は、第1の本発明から第11の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物が、基材に塗布された後に大気中60℃かつ15秒で熱処理した銀薄膜の表面抵抗率が100Ω/□以下となることを特徴とする第1の本発明から第12の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物を使用することである。

[0029] 第14の本発明は、第1の本発明から第13の本発明のいずれかに記載される銀ナノ粒子組成物を用いて形成される銀薄膜および銀配線を使用することにある。

[0030] 第15の本発明は、第1の本発明から第13の本発明のいずれかに記載さ

れる銀ナノ粒子組成物が、基材に塗布されることにより形成された配線を、焼成により銀化して銀配線を形成し、その配線がRF-IDのアンテナ部分を形成する、RF-IDアンテナを使用することにある。

[0031] 第16の本発明は、第15の本発明に記載のアンテナを用いる、RF-IDインレットを使用することにある。

[0032] 第17の本発明は、第1の本発明から第13の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物により形成された配線を、焼成により銀化して銀配線を形成し、その配線がEMIシールドのGrid部分を形成する、EMIシールドを使用することにある。

[0033] 第18の本発明は、第1の本発明から第13の本発明のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物により印刷法により形成された配線を、焼成により銀化して銀配線を形成した電子回路を使用することにある。

発明の効果

[0034] 本発明は、工業的に求められるレベルの低温短時間焼結性に優れ、基板との密着性に優れ、かつ低抵抗である銀導電膜・配線の作成が可能である銀ナノ粒子組成物およびそれを用いた物品を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]密着性評価の判断基準を説明する図である。

[図2]RF-IDのアンテナの概要を例示する図である。

[図3]RF-IDインレットの断面を示す図である。

[図4]EMIシールドを例示する図である。

[図5]簡易塗布装置の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0036] <銀ナノ粒子組成物>

<溶媒について>

本発明における銀ナノ粒子組成物（以後単に「組成物」とも呼ぶ。）の溶媒は、水を主体とするものである。ここでいう「主体とする」とは、組成物の媒体中の水の割合が50質量%以上であることをいう。こうした組成物に

は、合計で50質量%以下の副溶媒を添加することも可能である。

[0037] <副溶媒について>

副溶媒としては、アルコール、ポリオール、エーテルなどこれらの誘導体を代表とする極性溶媒を一種、あるいはそれらの複数の組み合わせを使用することができる。これらは、添加剤の溶解度の調整や、基板との濡れ性を改善することができるようになる。

[0038] <pHについて>

組成物のpHは、pH5.3から8.0であることが好ましい。本発明の組成物は、主溶媒である水と、有機酸、銀ナノ粒子がエマルジョン構造をとっている。これら、有機酸およびその誘導体は、本来、水自体への溶解度は低い。しかし、これら有機酸は、溶媒のpHが高まるとともに、その溶解度も上がるという特徴をもっている。pHが5.2以下の場合には、有機酸およびその誘導体は、溶媒へほとんど溶解しないため過剰な有機酸およびその誘導体が粒子同士を凝集させる。そのため、粒子が凝集もしくは、組成物の粘度が著しく上昇してしまい、塗料として好適ではない。また、pH8.1以上の場合には、有機酸およびその誘導体の溶媒である水への溶解度が、高すぎるため、粒子同士を分散させるために十分な量が粒子の周囲に不足する。そのため、粒子同士が凝集や結合を起こすために、塗料として好適ではない。

[0039] <銀ナノ粒子について>

本発明にかかる銀ナノ粒子は、湿式法で作成されるものであり、この方法で作製できるのであれば、製造方法の種類には特段制限はない。

[0040] 透過型電子顕微鏡（TEM）により計測される銀ナノ粒子の直径は、100nm以下、好ましくは50nm以下である。この範囲よりも大きい粒子の場合、銀ナノ粒子として期待される低温焼結性が得られにくくなるので好ましくない。なお、本明細書で「銀ナノ粒子の直径」という場合は、「銀ナノ粒子の一次粒子平均径」をいい、詳細な測定方法は後述する。

[0041] 組成物中の銀濃度は、15から75質量%の範囲で使用可能であり、さら

に好ましくは、30から75質量%であり、さらにより好ましくは40から75質量%である。低温焼結および短時間焼成の観点からは、溶媒の少ない高銀濃度が好ましいが、高銀濃度は粘度が高くなるため、銀濃度は印刷方法により適切な範囲のものを使用すればよい。スプレー印刷法などでは、低粘度でなければ印刷できないため、その場合は低濃度の方が有利であるため、銀濃度を下げることとも可能である。

[0042] <有機酸について>

本発明における組成物中の銀ナノ粒子の表面は、炭素数5～8の有機酸若しくはその誘導体により被覆される。この有機酸若しくはその誘導体は粒子間の焼結および凝集を防ぎ、粒子間距離を適度に保つ、いわゆる保護剤としての効果を発揮する。炭素数が8よりも大きくなると、有機酸若しくはその誘導体の沸点が低耐熱性基板の耐熱温度に近く若しくはそれを大きく越えるため、銀ナノ粒子から解離させるための熱エネルギーおよび時間も十分かかってしまい低温および短時間焼結性が必要となる用途には好ましくない。ただし、粒子の液中での分散安定性や保存中の室温領域での粒子同士の凝集を抑制するために、適度な分子間距離および有機酸およびその誘導体の熱安定性が必要であるため、有機酸およびその誘導体の炭素数は5以上であって8以下のもの、さらにカルボン酸であることが好ましい。ヘプタン酸は、もっとも好適である。

[0043] この有機酸もしくはその誘導体の含有量は、銀に対して2から20質量%の範囲であることが好ましい。この有機酸もしくはその誘導体の含有量が2質量%未満の場合は、保護剤としての効果が著しく低下し、凝集体が生じ、その結果、低温焼結性の悪化および導電性膜の緻密性の悪化が起きるため好ましくない。また、これらが20質量%より多い場合は、低温およびその短時間焼結を阻害することになるため好ましくない。これらの有機酸およびその誘導体は、主たる溶媒である水よりも沸点が高いからである。

[0044] <硝酸成分について>

組成物中の硝酸成分は、組成物を基板の塗布後、乾燥および焼成工程など

の加熱時に界面活性剤、分散剤、その他添加剤樹脂の分解を促進させる働きがある。そのため、この硝酸成分濃度が低すぎると低温焼結性が悪化してしまい、PET基板などの低耐熱性基板上での良好な導電性をもつ膜の作製が困難となる。

[0045] 硝酸成分は、原料となる銀塩に、硝酸塩を用いる場合は、この硝酸塩により供給される。その他の銀塩を用いる場合は、粒子合成後に硝酸もしくは他の硝酸塩として供給することもできる。

[0046] 以上より得られる組成物中の硝酸イオン濃度は、0.1質量%より多く、好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上である。

[0047] <アンモニア成分について>

組成物中のアンモニア成分は、0.1質量%より多く、好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上である。この範囲を外れると、ナノ銀粒子インクの二次凝集径が大きくなってしまいインクの沈降が激しくなり、塗膜そのものに凹凸が存在し、焼成後の膜の導電性も悪化するため、好ましくない。このアンモニア成分は、銀ナノ粒子合成時のアルカリおよび還元剤に起因するものおよび、反応後のpH調整で添加するアンモニアに起因する。

[0048] 組成物の硝酸およびアンモニア成分に関しては、上述のpHの範囲内になるように、アンモニアおよび硝酸を添加することにより制御できる。ただし、硝酸およびアンモニア成分がある一定以上になると、イオン強度が高くなりすぎることから、銀粒子が激しく凝集を起こすことが確認された。以上の理由により、硝酸成分に関しては、5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下であり、また、アンモニア成分は2質量%以下であり、好ましくは1.5質量%以下である。

[0049] <密着性改善材について>

また、本発明にかかる組成物中には、導電性膜が基材との密着性をより強固なものとするため、ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーを含有することが好ましい。添加するポリマーは、溶媒に直接溶解が可能な水溶

性ポリマーでもよいし、水性溶媒中に樹脂の微粒子が安定に分散した系（エマルション）であるラテックスなどでもよく、形態には制限されない。溶媒に対して分散するものであればいずれも好適に使用できる。これらのポリマーは水分散性ポリマーとも呼ぶ。

[0050] 水分散性ポリマーが、ビニル基を有するモノマーを重合させたものかどうかは、FT-IR分析法やFT-Raman分析法もしくは、熱分解型GCMSにより判別可能である。

[0051] ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーは、さらには、Vinyl chloride homopolymer、Vinyl chloride copolymer、Vinyl acetate homopolymer、Vinyl acetate copolymerのどれかであることが好ましく、組成物にはこれらのうちの1種または2種以上を使うことが好ましい。これらのポリマーは銀への付着性が高く、基材との密着性を高めるのに好適である。また、これらのポリマーは、化学的に安定であるため、使用中および保管中に組成物中の特性も安定である。

[0052] ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーの添加量としては、組成物全体に対して0.5～10質量%、好ましくは1～8質量%、一層好ましくは1～7質量%である。添加量が0.5質量%未満であれば密着性が十分ではなく、一方、10質量%よりも多い場合には、塗膜化した際の導電性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

[0053] <シックナー（増粘材）について>

また適切な粘度調整の目的のために、樹脂（以下、「増粘材」と「シックナー」は同義として用いる。）を添加することができる。添加する樹脂は、主たる溶媒である水に安定に分散することが可能な水分散性ポリマーであることが好ましく、さらには、そのポリマーがOH基、ポリオキシエチレングリコール基または、ポリエチレングリコール基の少なくともいずれか1つ以上を持つことができる。

[0054] これら水分散性ポリマーは、先のビニル基を持つポリマーと同一であるこ

とも可能である。この場合は、ビニル基のほかに、OH基またはポリオキシエチレングリコール基または、ポリエチレングリコール基の少なくともいずれか1つ以上をもつポリマーであればよい。また、ビニル基のポリマーとは、別のポリマーとして添加することも可能である。さらには、OH基、ポリオキシエチレングリコール基または、ポリエチレングリコール基をそれぞれ持つポリマーを別々に添加することも可能である。これらの基を持つことにより、本発明の組成物の溶媒へも分散性がよく、増粘剤としての機能が発現される。

[0055] 水分散性ポリマーがOH基、ポリオキシエチレングリコール基または、ポリエチレングリコール基を含有するかどうかは、FT-IR分析法やFT-Raman分析法、熱分解型GCMSにより可能である。

[0056] OH基、ポリオキシエチレングリコール基または、ポリエチレングリコール基の少なくともいずれか1つ以上を持つポリマーは、さらには、ウレタン結合をもつポリマーであることが好適である。ウレタン結合をもつポリマーは化学的にも安定なため、本発明の組成物の溶媒中で、増粘効果が長期間安定して得られる。

[0057] 水分散性ポリマーがウレタン結合を含有するかどうかは、FT-IR分析法やFT-Raman分析法、熱分解型GCMSにより判別可能である。

[0058] このときの上記水分散性ポリマー添加量は組成物全体に対して0質量%より大で10質量%未満、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。添加量は、印刷に適したレオロジーにするための最低限の量であることが好ましい。印刷に適したレオロジーは、その印刷方式（フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷）や印刷条件（印刷速度、基板）などにより大きく異なるため、それに合わせて適宜適正化することが必要である。過剰に添加することは銀ナノ粒子の粒子間焼結を阻害し、さらには粒子と粒子の隙間に入り込み、その存在部分における抵抗が増大するため、導電性が低下し好ましくない。

[0059] <含有ポリマーの T_g について>

上述のように、組成物はその用途によりポリマーを含有することができるが、これらのポリマーは高 T_g （ガラス転移温度）であることが好ましい。一般的には接着剤の分野では T_g が低いポリマーを用いた方が、より低温で密着性を発現することから、密着性を確保する目的からは T_g が低いポリマーの使用が好適であることが知られている。

[0060] しかし、本願発明者らは、銀ナノ粒子を用いた組成物において T_g が低いポリマーを添加した場合は、銀ナノ粒子同士が焼結する前に、ポリマーが付着性を持つため、銀ナノ粒子の表面にポリマーが付着してしまい、これらの作用により結果的に焼結を阻害し、密着性はとれるが、低抵抗特性が得られないことを見出した。

[0061] 以上のことより、添加するポリマーの T_g は、 0°C 以上 100°C 以下の範囲が好ましい。 0°C より低い場合は、銀ナノ粒子の焼結を阻害するため、低抵抗が得られず、好ましくない。また、 100°C を超える場合は、粒子同士の焼結は進行するが、低温、短時間焼結では樹脂同士の付着が不十分なため、基材との良好な密着性を確保できない。

[0062] 基材との密着性改善のために添加するポリマーについては、 T_g 以上では、ポリマーが銀粒子に対して強い付着性を持つため、 T_g を上述の範囲内のものを用いることが、特に、重要である。シックナーのように、組成物の溶媒中に分散することにより、組成物の粘度を制御するような機能を持ち、かつ、銀ナノ粒子表面への付着性の弱いポリマーであれば、特にこの高 T_g の範囲に制限されることなく組成物に添加してもよい。

[0063] ポリマーの T_g は、DSC（示差走査熱量測定装置）、DTA（示差熱分析装置）、TMA（熱機械測定装置）によって求めることができる。また、ホモポリマーの T_g は各種文献（例えばポリマーハンドブック等）に記載されているので、コポリマーの T_g は、各種ホモポリマーの $T_{g,n}$ （K）と、モノマーの質量分率（ W_n ）とから下記（1）式によって求めることもできる。

[0064] $(1/T_g) = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_n/T_{gn})$
 $\dots \dots \dots (1)$

ここで W_n は各単量体の質量分率であり、 T_{g_n} は各単量体のホモポリマーの T_g (K)である。

[0065] <抵抗値について>

本発明による銀ナノ粒子組成物は、基材に塗布された後に大気中60℃かつ15秒で熱処理した銀薄膜の表面抵抗率が100Ω/□以下となることを特徴とする。

[0066] 汎用性の高いPET基材およびより安価な紙を基材とする要望は高い。PET基材の場合、140℃で熱処理した場合、収縮が大きくなり、寸法安定性の問題がある。また、紙基材の場合は、さらに耐熱性が低く、熱処理を行った場合、基材中の水分が減ると極端に強度を失うことが知られており、より低温・短時間で導電性を得られることが求められていた。

[0067] この課題を達成するには、120℃以下かつ30秒以下、好ましくは100℃以下かつ30秒以下で良好な導電膜が得られることが望まれる。150から200℃程度の温度領域で導電性を発現するものとして樹脂硬化タイプの銀ペーストが従来から知られている。本発明による銀ナノ粒子組成物は、60℃でかつ15秒の熱処理で、表面抵抗率が100Ω/□以下という良好な抵抗値を示すことが確認できた。これは、感熱紙などの極めて耐熱性の低い基材への導電膜の作製も可能である優れた低温かつ短時間焼結性を示すものである。

[0068] 従って、本発明の銀ナノ粒子組成物は、基材上に塗布若しくはパターン印刷し、低温かつ短時間の焼成処理によって、導電性の高い銀膜や配線を形成することができる。

[0069] また、このような導電性の印刷物は、配線だけでなく、RF-ID (Radio Frequency Identification) 用アンテナやそれを用いたRF-IDインレットに利用することもできる。図2には、本発明の銀ナノ粒子組成物を用いた導電性のパターンによって形成されたRF-IDアンテナ1を例示する。これは、全長(2)32mm、全幅(3)18.5mmで、線幅4が0.7mmのRF-IDアンテナである。基板は

、厚さ $60\ \mu\text{m}$ の PET 上に作製され、本発明の銀ナノ組成物を用いて、 80°C 、 30 秒の焼成条件で作製される。このライン抵抗は $35\ \Omega$ である。

[0070] この RF-ID アンテナと IC を bumps で接合することによって、RF-ID インレットを作製することができる。図 3 には、基板 5 上に形成された RF-ID アンテナ 1 に IC 7 が取り付けられた斜視図（図 3（a））と、その側面図（図 3（b））を示す。IC 7 は RF-ID アンテナ 1 に bump 8 で接続されている。

[0071] また、本発明の銀ナノ組成物は、EMI シールド（Electromagnetic Interference Shield）にも利用することができる。図 4 には、本発明における EMI シールド 10 の概略図を示す。フレーム 11 はアルミシャーシで、フレーム 11 の中央に張り付けてある基材 12 は透明シール（ポリカーボネート）である。この基材には、幅 $35\ \mu\text{m}$ の導電性パターン 13 が格子状に形成されており、このパターンを本発明の銀ナノ粒子組成物で形成した。この EMI シールドの全光透過率は、 72% で、表面抵抗は $1.0\ \Omega/\square$ である。

[0072] <銀ナノ粒子の製造>

本発明にかかる銀ナノ粒子の製造方法について説明する。本発明の銀ナノ粒子の製造方法の特徴は、濾過、乾燥といった通常必要とされる工程を経ないで組成物の製造までを行う点にある。濾過、乾燥工程を経由せずに組成物を得ることにより、分散性および低温焼結性に優れた銀ナノ粒子組成物を得ることができた。また、これらの工程を除くことにより、製造設備の簡略化を図ることも可能となる。

[0073] <原料溶液の調製>

本発明にかかる銀ナノ粒子は、三種の溶液を予め準備し、それらを順次混合することで得る。はじめにそれぞれの溶液について順次説明する。

[0074] （溶液 A）

イオン交換水に対して、アンモニア水と有機酸を溶解する。

[0075] （溶液 B）

銀イオンを還元する還元剤をイオン交換水で希釈、あるいは常温において固体状を呈しているものは溶解する。還元剤は水溶液中の銀イオンを還元することができるだけの還元力を有していれば足りる。還元剤としては、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、アスコルビン酸、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、アルミニウムリチウムハイドライドのうちいずれか一種、もしくはそれらの複数を併用することを適宜選定することができる。

[0076] (溶液C)

イオン交換水に対して、上述のような銀種の水溶性銀塩を溶解する。

[0077] 銀塩としては、例えば銀の場合には、硝酸銀等を用いることができる。他には、酢酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、塩化物、水和物などから選択できる。このときその選択した塩が常温の水では溶解しにくい場合には、液を加温することや反応に支障のない範囲において溶解補助剤を添加してもよい。

[0078] <反応工程>

反応槽にあらかじめ、所定量のイオン交換水を入れて、所定の温度にしておき、そこへ溶液Aを投入し、続いて溶液B、溶液Cを順次添加することで反応を行わせる。

[0079] このときの反応槽内の銀濃度は $0.3 \sim 0.9 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.7 \text{ mol/L}$ となるように溶液Cを調製する。これらよりも銀濃度が希薄な場合には反応後に得られる銀ナノ粒子の量が少なく生産性が悪くなるので好ましくなく、これよりも銀濃度が高い場合は、反応が極めて激しく進み、制御し難く、反応が不均一になるため好ましくない。

[0080] なお、このときの反応温度（反応液の温度）は常温 $\sim 70^\circ\text{C}$ の温度で行う。

[0081] <分離工程>

得られた反応液は自然沈降により上澄みと反応生成物を分離する。このときには少なくとも半日以上放置することが好ましく、自然沈降により液の容積の上部半分程度が上澄みになる程度まで放置しておくことが好ましい。得

られた生成物はデカンテーションにより生成物と上澄みを分離することで銀ナノ粒子の濃縮物を得ることができる。また、時間を短縮するために、遠心分離機なども使用することも可能である。

[0082] 本発明の組成物は、得られた濃縮物を洗浄せずに、そのまま組成物化する点に特徴がある。洗浄を実施すると、粒子同士が著しく凝集を起こし好ましくない。従来報告されている銀粒子・粉末は粒子合成後に、これらを適切な溶媒により洗浄を行うが、本発明の濃縮物は、洗浄の必要がなく、そのまま組成物化するために、工程短縮ができるため、高い生産性を持つという効果を奏する。

[0083] < pH調整工程 >

また、本発明の組成物は、粒子合成後であって濃縮物を得る前に、一度 pH を pH 5.3 から 8.0 に制御することを特徴とする。銀ナノ粒子の合成時は、液温を上げ、かつ強攪拌化で反応を実施するので、粒子合成中での凝集、結合を抑制するために、界面活性剤である有機酸およびその誘導体を過剰に用いる必要がある。この過剰な有機酸およびその誘導体は、主溶媒である水に溶解度が低いため、過剰な分を含め、ほぼ全て粒子周囲に配置される構造をとる。そのため、これら過剰の有機酸は、銀粒子の分散性を下げ、またこれらの沸点が高いことから銀粒子同士の焼結を妨げる。

[0084] ところで、この有機酸およびその誘導体は、溶媒の pH が高まるとともに、その溶媒（水）への溶解度も上がる特徴をもっている。そして、発明者らは、室温下で濃縮物を得る際に、pH 5.3 から 8.0 の範囲にすることにより、粒子周囲に配置された過剰な有機酸およびその誘導体が、粒子周囲から解離することを見出し、これを利用することに想到した。つまり、これら過剰な有機酸およびその誘導体を、pH の操作により、わざと銀粒子周囲から解離させ、溶媒中へ溶解させたり、溶媒中へ溶解しきれないものの一部は、水—有機酸およびその誘導体のエマルションとして組成物上部に分離させるのである。

[0085] この pH 調整工程は、分離工程と同時若しくは分離工程に先んじて行って

もよい。すなわち、静置して上澄みと銀ナノ粒子を分離させ、上澄みを除去した後にpH調整工程を行い、過剰な有機酸を銀粒子表面から解離させてもよいし、静置して分離工程を行う際、若しくは分離工程を行う前にpH調整しておき、溶媒と銀粒子周囲から解離させた過剰な有機酸を上澄みとして除去してもよい。このように過剰な有機酸を銀粒子周囲から解離させたうえで、目的とする銀の濃度まで濃縮した濃縮物を得る。そしてこの濃縮物を用いて、組成物を作製すれば、分散性に優れ、低温短時間焼結性にすぐれた組成物になることを見出した。

[0086] また、pH調整工程は、分離工程と組み合わせて複数回行ってもよい。すなわち、最初に分離工程を所定時間行い、ある程度濃縮が進んだ段階でpH調整工程を行い、さらにその後静置して分離工程を行うという工程を複数回行うなどである。なお、この場合、pH調整後の分離工程は、銀ナノ粒子を沈降させるとともに、銀粒子周囲からの有機酸の解離を進める意味もあるが、分離工程はそのような意味を含んでもよい。

[0087] pHの範囲については、以下のような知見を得た。pH5.2以下の場合には、水への有機酸およびその誘導体の溶解度が低いため、過剰な有機酸およびその誘導体の除去効率が低い。また、pH8.1以上では、水への有機酸およびその誘導体の溶解度が高すぎ、粒子同士を分散させるために十分な量の有機酸およびその誘導体が粒子の周囲に不足しているため、粒子同士が凝集や結合を起こすし、塗料としては不適であることがわかった。

[0088] <分散工程>

分離工程により、適した濃度まで銀ナノ粒子が高められた濃縮物に対し、焼結促進剤の効果がある硝酸を好ましい範囲になるように添加する。また、その後適切なpHおよびアンモニア濃度、硝酸濃度になるようにアンモニアおよび硝酸を添加する。その後、最終的な目的の銀濃度に適した濃度にするために、上澄みの添加により微調整を行う。その後、目的となる先述の基材との密着性を改善する高T_g樹脂ポリマー、粘度調整用（シックナー）の水分散性ポリマーを添加することで銀ナノ粒子組成物が得られる。

[0089] 調整された組成物は、印刷法により基材上に塗布される。印刷法は、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、ディスペンサー、スプレーなどアプリケーションの目的に応じて選ぶことができる。

[0090] <一次粒子平均径の評価>

本明細書で銀ナノ粒子の直径をいう場合は、TEM像からの一次粒子径の平均値である一次粒子平均径をいい、以下のようにして測定した。銀ナノ粒子組成物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。作成した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-100CX Mark-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、倍率300,000倍で撮影した。

[0091] 一次粒子平均径の算出には、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング社製A像くん（登録商標））を用いた。この画像解析ソフトは色の濃淡で個々の粒子を識別するものであり、300,000倍のTEM像に対して「粒子の明度」を「暗」、「雑音除去フィルタ」を「有」、「円形しきい値」を「20」、「重なり度」を「50」の条件で円形粒子解析を行って200個以上の粒子について一次粒子を測定してその数平均径を求め、一次粒子平均径とした。なお、TEM像中に凝結粒子や異形粒子が多数ある場合は、測定不能であるとした。

[0092] <アンモニア濃度、硝酸濃度測定>

組成物のアンモニア濃度および硝酸濃度は、組成物をメンブレンフィルターおよび超遠心分離機にかけ、組成物の固液分離を行った後、液体をイオンクロマトグラフにより濃度測定をおこなった。

[0093] <有機酸の測定>

組成物中の有機酸の定量に関しては、組成物に硝酸を過剰に添加後、加熱し、完全に金属成分を溶解後、n-ヘキサン抽出を4回実施し、その後GCMSにより定量を行った。

[0094] 組成物のレオロジーに関しては、H A A K E 製レオメーター、品名 R h e o S t r e s s 600 を用いコーンは C 3 5 / 2 を使って評価を行った。具体的には、シェアレート 10 s^{-1} と 1000 s^{-1} の粘度を測定した。攪拌すると流動性を増し、静置すると元の状態に戻る性質の程度を示すチキソ性については、 10 s^{-1} の粘度 / 1000 s^{-1} の粘度と定義して評価を行った。

[0095] <導電膜の作成>

銀ナノ粒子組成物は、フレキシプルーフ（製造元：R K P r i n t C o a t I n s t r u m e n t s、型式：E S I 1 2、 アニロックス；200線）を用いて基材上に塗布した。

[0096] フレキシプルーフの設定として、アニロックスロールとゴム版の圧力調整を行う。圧力調整は、両端の調整用つまみを用いてアニロックスとゴム版がちょうど接触する位置からさらに、0.05～0.10mm押込む。次にアニロックス上に組成物を約1ml滴下し、約1秒で塗布を行った。

[0097] 塗布後直ちに、所定の温度に設定したホットプレートを使い、所定の時間焼成を行った。また、焼成中は、基材とホットプレートの接触を良好に保つために、最初は、印刷されていない基材部分をホットプレートに押さえつけ、焼成が進みベンコットに組成物が転写されなくなったら、基材全体をベンコットをつかって、ホットプレートに押さえつけるようにして、焼成を行った。

[0098] なお、フレキシプルーフの概念図を図5に示す。図5（a）は塗布時の様子を示す斜視図であり、図5（b）はその時の側面図である。フレキシプルーフ20は、円筒状のゴム版21の上方にアニロックスローラ22が配設され、アニロックスローラ22にはドクターブレード23が取り付けられる。ゴム版21とアニロックスローラ22の間の距離およびドクターブレード23とアニロックスローラ22の間隔はそれぞれ上述のように調整できるように構成されている。塗料24は、ドクターブレード23とアニロックスローラ22の間に滴下される。ゴム版21を基材28の上に押し当てて、そのま

ま矢印の方向に全体を引くと、ゴム版 2 1 が回転し、それに伴ってアニロックスローラ 2 2 は逆回転する。

[0099] 塗料 2 4 は回転するアニロックスローラ 2 2 とドクターブレード 2 3 の間から一定の膜厚でアニロックスローラ 2 2 表面に付着し、ゴム版 2 1 との接触面でゴム版 2 1 に転写される。ゴム版 2 1 に転写された塗料 2 3 はゴム版 2 1 の回転で基材 2 8 まで運ばれ、基材 2 8 上に転写され、塗膜 2 5 を得る。以上のようにしてフレキシブルフ 2 0 は塗料 2 4 を塗布する。したがって、上記型式の塗布装置がなくても、図 5 の構成を有する塗布装置であれば、抵抗を測定するための導電膜の作製に使用してもよい。

[0100] <表面抵抗率>

塗布後に所定の温度および時間で熱処理を行う。この熱処理により銀ナノ粒子同士が焼結・一体化することにより導電性を発現する。導電性については、四端子法により表面抵抗率 (Surface Resistivity, 単位: $\Omega/\square$, $\Omega/\text{sq.}$, オームパースクエアと読む。単位面積当たりの抵抗で、シート抵抗あるいは単に表面抵抗とも呼ばれ、塗装膜・薄膜等の分野で用いる) により、評価を行った。

[0101] <体積抵抗率>

体積抵抗率と表面抵抗率の関係は、体積抵抗率 = 表面抵抗率 $\times$ 試料厚みとなる。体積抵抗率の算出は、上述の表面抵抗率とレーザー顕微鏡より得られた試料厚みから求めた。また、本実施例では基本として、ミラコート紙 (王子製紙製) を基材として使ったが、紙が基材の場合は、組成物の基材へのしみ込みや、表面粗度が悪いためレーザー顕微鏡による試料厚みの測定が困難であった。そのため、体積抵抗率を求める場合は、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム (デュポンティジンフィルム社製のメリネックス (Melinex: 登録商標) 545) を基材として使用した。本明細書の実施例では膜厚の測定の観点より、体積抵抗率の測定には PET 基板を用いているが、蛍光 X 線を用いた膜厚測定法など、適切に膜厚を測定できるなら、基材は特に PET に限定せず、任意の基材を使うことができる。

[0102] <密着性の評価>

基材へ塗布後焼成された銀膜と基材との密着性は、クロスカット法によって行った。テープはメンディングテープ（3M製）を用いた。クロスカット法については、JIS 56000-5-6を参照にして行ったが、基材が紙の場合は、テープの引き離しを数秒かけて行い、基材自体が破壊されないように実施した。判断は目視により行う。判断基準を図1に示す。0～5の6段階評価であり、0は基材から全く剥がれない。5はほとんど剥がれてしまった状態を示す。

[0103] <pHの測定>

pHの測定には、JIS Z 8802（1984年度版）pH測定法に準拠した（株）堀場製作所製のハンディーpH/DOMETER：D-55若しくはこの測定器の同等品を用いた。pH電極は、同社製の9611-10Dを用いた。測定前には、pH6.86とpH4.01の標準液で2点校正を行った。pHを測定する場合は、よく攪拌した後30秒から1分程度静置しておき、その後検査端（pH電極）を溶液に浸けてメータ値を読み取った。

実施例

[0104] <実施例1から8、比較例1から4> pHの影響について

<実施例1>

<原料液の作製>

原料液Aとして、28質量%アンモニア水0.31kgとヘプタン酸0.36kgをイオン交換水1.2kgに混合した。

[0105] 原料液Bとして、85質量%含水ヒドラジン0.39kgをイオン交換水1.0kgで希釈した。

[0106] 原料液Cとして、硝酸銀結晶1.4kgを加温したイオン交換水1.2kgに溶解させた液を作製した。

[0107] <銀ナノ粒子合成反応>

反応中の内容物の揮発を抑制するために還流冷却器付の反応槽にイオン交

換水を 11 kg 添加し、攪拌しながら加熱を行う。液温が 30～50℃の範囲になったら、攪拌しながら原料液 A、B、C を順次添加し、反応を開始させた。

[0108] <濃縮物>

反応中は温度が 60℃以上にならないように反応槽を冷却し制御を行った。冷却は、反応槽自身に反応槽内を冷却するための冷却管を設置することにより行った。反応槽の冷却をとめても、反応熱による昇温がなくなった時点で反応終了した。その後反応液を、別途容器に移し、24 時間静置することで反応物の濃縮を行った。

[0109] 24 時間の静置後に、上澄みを取り除き、得られた濃縮物を、保存中に成分が揮発しないように気密性の高い蓋付き瓶に注ぎ、さらに濃縮するために冷暗所にて 3 ヶ月静置した。その後、上澄みを適度に取り除き、さらに濃縮された反応物を得た。上記の 24 時間の静置および 3 ヶ月の静置は、いずれも分離工程である。

[0110] <pH 調整>

粒子周囲に配置された過剰なヘプタン酸の解離を進めるために、上述の濃縮物にアンモニア水を添加することにより pH 7.3 に濃縮物を調整した。調整直後は、過剰なヘプタン酸の解離を進める目的で 3、4 日さらに静置を行った。3、4 日静置させることにより得られる上澄み、さらにその上部に水—有機酸およびその誘導体のエマルションの分離が見られる場合は、それらを取り除き、組成物作成に必要な銀濃度を持つ最終的な濃縮物を得た。また、このとき分離で得た上澄みは、組成物の銀濃度調整に使用した。銀濃度調整に用いても組成物の pH を変化させないので、銀ナノ粒子が凝集するなどの変化を生じさせないからである。

[0111] <組成物化>

pH を調整された濃縮物に、基材との密着性を高めるために、高 T_g ポリマーとして T_g が 73℃の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した。また、他に粘度調整のためにポリウレタンシックナー、湿潤剤としてプロピレング

リコールおよび銀濃度調整のために、pH調整後に得られた上澄みを添加し、攪拌を行うことにより、銀濃度60質量%、塩化ビニルコポリマーラテックス3質量%（ $T_g = 73^\circ\text{C}$ ）、ポリウレタンシクナー2質量%、プロピレングリコール2.5質量%で実施例1の組成物を得た。組成物のpHは、pH調整した濃縮物のpHであるpH7.3と同じであった。なお、組成物中のヘプタン酸の量は、濃縮物中のヘプタン酸量と上澄み中のヘプタン酸量を別途調べておき、これらの量から調整した。これらの特性を表1に示す。

[0112] <実施例2から7、および比較例1、2について>

pH調整工程でアンモニア水もしくは硝酸のいずれかを添加し表1に記載の実施例2から7および比較例1、2のpHに調整する以外は、実施例1と同じである実施例2から7および比較例1、2の組成物を得た。これらの特性を表1に示す。なお、実施例1の場合と同様に組成物の銀濃度を調整するために、pH調整後に分離工程を行って得た上澄みを用いているので、組成物のpHとpH調整後のpHは同じ値である。

[0113] <比較例3、4について>

銀濃度を組成物全体に対して40質量%に調整すること以外は、比較例3は比較例1と、また比較例4は比較例2と作製方法が同じである比較例3、4の組成物を得た。比較例3の組成物のpHは5.2、比較例4の組成物のpHは8.1であった。これらの特性を表1に示す。

[0114] <実施例8および比較例5について>

実施例2に記載の組成物を攪拌機により300rpmで攪拌を行った。攪拌し続けると、液中のアンモニア成分の揮発により、攪拌時間とともに、pHが低下していくことを確認した。この攪拌の操作により、pH5.3の実施例8とpH5.2の比較例5のサンプルを得た。すなわち、実施例8、比較例5ともに、濃縮の際のpHは、実施例2の場合と同じ6.8であるが、組成物としての最終pHがそれぞれ異なるサンプルである。これらの特性を表1に示す。

[0115]

[表1]

	ラテックス T _g (°C)	組成物のAg 濃度 (質量%)	組成物 における pH	銀に対する ヘプタノ酸 (質量%)	組成物中 アミノ酸成分 (質量%)	組成物中 硝酸成分 (質量%)	1次粒子径 (nm)	粘度① ② η_{sp}/c (1/%) (cp)	粘度② ③ η_{sp}/c (1/%) (cp)	チリ比 (質量%)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	密着性 クロスカット法
実施例1	73	60	7.3	6	0.5	1.0	10	1100	180	6	0.5	0
実施例2	73	60	6.8	6	0.5	1.0	14	685	66	10	0.7	0
実施例3	73	60	6.4	5	0.4	1.0	8	400	91	4	0.7	0
実施例4	73	60	6.1	4	0.4	1.0	20	476	114	4	0.6	0
実施例5	73	60	5.8	5	0.4	1.0	18	676	110	6	0.8	0
実施例6	73	60	5.7	6	0.4	1.0	9	837	67	13	1.1	0
実施例7	73	60	5.4	8	0.3	1.1	31	1800	62	29	1.1	0
実施例8	73	60	5.3	6	0.3	1.0	14	2400	140	17	0.6	0
比較例1	73	60	5.2	10	0.3	0.9	15	—	—	—	測定不可未評価	測定不可未評価
比較例2	73	60	8.1	5	0.6	1.0	22	16000	72	222	測定不良未評価	3
比較例3	73	40	5.2	11	0.3	0.9	29	6400	80	80	オーバ・レンジ	2
比較例4	73	40	8.1	6	0.6	1.0	8	460	23	20	オーバ・レンジ	2
比較例5	73	60	5.2	6	0.3	0.9	14	10300	320	32	測定不良未評価	3

- [0116] こうして得られた実施例 1 から 8、および比較例 1 から 5 に示す得られた組成物をミラコート紙（王子製紙製）上にフレキシソプルフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI 12、アニロックス；200 線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を 60℃で 15 秒間、熱処理し、焼成膜を形成させた。得られた表面抵抗率および密着性を表 1 に示す。
- [0117] 実施例 1 から 8 と比較例 1 から 5 の対比により、インク（組成物）の pH がインクのレオロジーに大きく影響を及ぼし、pH 5.2 以下、pH 8.1 以上では特に低シェアレート（10 s⁻¹）の粘度が大きく上昇が観察された。
- [0118] 実施例 1 から 8 については、基材へ良好な塗布ができることを確認し、また熱処理後も良好な導電性および基材への密着性が安定して得られることを確認した。
- [0119] 比較例 1 については、流動性がないため粘度測定はできなかった。また、基材に塗布することもできなかった。比較例 2 および比較例 5 については、基材へ塗布できるものも、極めてムラが多く導電性は得られなかった。また、密着性についても十分でないことが確認された。
- [0120] 比較例 1、2 は粘度が高すぎるため、銀濃度を 40 質量%に下げた比較例 3、4 を作製した。これらは基材に塗布することができたものの、60℃15 秒の熱処理では導電性を得ることができなかった。
- [0121] 比較例 3、4 の例については、熱処理条件が 60℃15 秒では、導電性を示さなかったが、熱処理条件が 140℃30 秒の場合は、導電性膜を得る事ができた。具体的には、表面抵抗率が、比較例 3 で 5.8 Ω/□、比較例 4 で 4.4 Ω/□であった。またこれらの膜は、密着性についても十分でないことが確認された。
- [0122] 以上の結果より pH を 5.3 から 8.0 の組成物を調製することにより、低温焼結性に優れた組成物が得られることが確認された。なお、pH が本発明の範囲（5.3～8.0）外のものは、組成物作製後 24 時間静置したも

のを観察すると、凝集により粒子の沈殿および上澄みの存在が観察されたが、pHが範囲内のものはそのようなことが観察されなかった。

[0123] <体積抵抗率>

<実施例 1 について>

実施例 1 示す得られた組成物をPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（デュポンティジンフィルム社製のメリネックス（Melinex：登録商標）545）上にフレキシプルーフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI12、アニロックス；200線）を用いて塗布した。

[0124] 得られた塗布膜を、120℃で30秒焼成したときの焼成膜の厚さは、1.3ミクロンで体積抵抗率は $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、別の塗布膜を100℃で30秒で焼成したときの焼成膜の厚さは、1.1ミクロンで体積抵抗率は $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。従来の樹脂硬化型銀ペーストと比較し、低温でかつ極短時間の熱処理で体積抵抗率が同等以下のものが得られることを確認した。

[0125] <実施例 9 から 12、比較例 5、6>ヘプタン酸量の影響について

<実施例 9>

<pH調整>

濃縮物までは、実施例 1 を繰り返した。粒子周囲に配置された過剰なヘプタン酸の解離を進めるために、上述の濃縮物にアンモニア水を添加することによりpH6.0前後に濃縮物を調整した。調整直後は、過剰なヘプタン酸の解離を進める目的で3、4日さらに静置を行った。3、4日静置させることにより得られる上澄み、さらにその上部に水—有機酸およびその誘導体のエマルションの分離が見られる場合は、それらを取り除き、組成物作製に必要な銀濃度を持つ最終的な濃縮物を得た。また、このとき分離で得た上澄みは、組成物の銀濃度調整に使用した。

[0126] <組成物化>

pH6.0前後に調整された濃縮物に、基材との密着性を高めるために、

高 T_g ポリマーとして T_g が 40°C の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した。また、他に粘度調整のためにポリウレタンシクナー、湿潤剤としてプロピレングリコールおよび銀濃度調整のために、 pH 調整後に得られた上澄みを添加し、攪拌を行うことにより、組成物全量に対して、銀濃度 60 質量%、塩化ビニルコポリマーラテックス 3 質量% ($T_g = 40^{\circ}\text{C}$)、ポリウレタンシクナー 2 質量%、プロピレングリコール 2.5 質量%で、ヘプタン酸濃度が 4 質量% (表2では銀に対する割合として「 6 質量%」と表示した。)である実施例9の組成物を得た。組成物の pH は 5.9 であった。この特性を表2に示す。

[0127] <実施例10>

原料調製の工程でヘプタン酸量を 2 倍量の 0.72kg 使った以外は、実施例9と同じ方法で実施例10の組成物を得た。組成物の pH は 6.0 であった。この特性を表2に示す。

[0128] <実施例11>

<組成化>

組成化までは、実施例9と同じように行った。 $\text{pH}6.0$ 前後に調整された濃縮物に、基材との密着性を高めるために、高 T_g ポリマーとして T_g が 40°C の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した。また、他に粘度調整のためにポリウレタンシクナー、湿潤剤としてプロピレングリコールおよびヘプタン酸を組成物中のヘプタン酸濃度が 10 質量% (表2では銀に対する割合として「 14 質量%」と表示した。)になるように、さらに追加した。

[0129] 銀濃度調整のために、 pH 調整後に得られた上澄みを添加し、攪拌後、ヘプタン酸添加により pH が低くなるため、アンモニアで、再度 $\text{pH}6.0$ 前後に調整することにより、銀濃度 60 質量%、塩化ビニルコポリマーラテックス 3 質量% ($T_g = 40^{\circ}\text{C}$)、ポリウレタンシクナー 2 質量%、プロピレングリコール 2.5 質量%でヘプタン酸濃度が銀に対して 14 質量%である実施例11の組成物を得た。組成物の pH は 6.1 であった。この特性を表2に示す。

[0130] <実施例 1 2>

<組成物化>

ヘプタン濃度が銀に対して 20 質量%になるように、組成化の工程で、ヘプタン酸量を追加した以外は、実施例 1 1 と同じ製法で実施例 1 2 の組成物を得た。この特性を表 2 に示す。

[0131] <比較例 6>

原料調製の工程でヘプタン酸量を 1 / 2 倍量の 0. 18 k g 使った以外は、実施例 1 に記載の条件で粒子合成および濃縮を行った。

[0132] <p H 調整>

実施例 9 と同じように、粒子周囲に配置された過剰なヘプタン酸の解離を進めるために、上述の濃縮物にアンモニア水を添加することにより p H 6. 0 前後に濃縮物を調整した。調整直後は、過剰なヘプタン酸の解離を進める目的で 3、4 日さらに静置を行った。3、4 日静置させることにより得られる上澄み、さらにその上部に水—有機酸およびその誘導体のエマルションの分離が見られる場合は、それらを取り除き、組成物作製に必要な銀濃度を持つ最終的な濃縮物を得た。また、このとき分離で得た上澄みは、組成物の銀濃度調整に使用した。

[0133] <組成物化>

実施例 9 と同じように添加剤を入れ、攪拌することにより、ヘプタン酸濃度が銀に対して 1 質量%である比較例 6 の組成物を得た。この特性を表 2 に示す。

[0134] <比較例 7>

ヘプタン濃度が銀に対して 25 質量%になるように、組成化の工程で、ヘプタン酸量を追加した以外は、実施例 1 1 と同じ製法で比較例 7 の組成物を得た。この特性を表 2 に示す。

[0135]

[表2]

	ラテックス T _g (℃)	組成物のAg 濃度 (質量%)	組成物 における pH	銀に対する ヘプタン酸 (質量%)	組成物中 アモニア成分 (質量%)	組成物中 硝酸成分 (質量%)	表面抵抗率 (Ω/□)	密着性 クロスカット 法
実施例9	40	60	5.9	6	0.4	1.0	1.7	0
実施例10	40	60	6.0	7	0.4	1.0	1.2	0
実施例11	40	60	6.1	14	0.4	1.0	2.5	0
実施例12	40	60	5.8	20	0.5	1.0	7.5	0
比較例6	40	60	5.9	1	0.4	1.0	塗布不可未評価	塗布不可未評価
比較例7	40	60	6.0	25	0.6	1.1	オーバーレンジ	5

[0136] こうして得られた実施例9から12および比較例6、7に示す得られた組成物をミラコート紙（王子製紙製）上にフレキシソプルフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI12、アニロックス；200線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を60℃で15秒間、熱処理し、焼成膜を形成させた。得られた表面抵抗率および密着性を表2に示す。

[0137] 実施例9から12と比較例6および7の対比により、組成物中のヘプタン酸濃度が導電膜の抵抗値に大きく影響を及ぼすことがわかる。組成物中のヘプタン酸濃度が、銀に対して2から20質量%の範囲にある実施例9から12に関しては良好な導電性および密着性の導電膜が得られた。

[0138] 一方、組成物中のヘプタン酸濃度が銀に対して1質量%となる比較例6の場合になると、粒子の凝集が極めて激しく、組成物にしたが、基材上に塗布することができなかった。これは、銀ナノ粒子を保護するヘプタン酸の量が少ないために、分散状態を保つことができなく、極めて激しい凝集が起きたと推察される。

[0139] また、組成物中のヘプタン酸濃度が銀に対して20質量%を超える比較例7の場合では、組成物は作製でき、塗布もできるものの、熱処理後の膜は抵抗値が得られず、また、密着性も極めて悪かった。

[0140] これは、ヘプタン酸の沸点が223℃と高い温度のために、過剰に存在すると熱処理時の銀ナノ粒子合成の焼結を著しく阻害するためと考えられる。

[0141] 粒子周囲に配置された過剰なヘプタン酸の解離を進めるために、上述の濃

縮物にアンモニア水を添加することにより pH 6.0 前後に濃縮物を調整した後、実施例 11、12 および比較例 7 では、組成物にヘプタン酸を添加することにより、低温焼結性の変化を調査した。実施例 11 および 12 では、ヘプタン酸の添加を行っても比較例 1 のように大幅な粘度上昇なども確認されず、また、顕著な低温焼結性の悪化も確認されなかった。これは、粘度の上昇や低温焼結性の悪化は、溶媒へのヘプタン酸の溶解度が低く、過剰なヘプタン酸が、粒子周囲に配置されていることがもっとも悪影響を及ぼすことを示唆している。

[0142] ヘプタン酸が溶媒へ溶解でき、粒子周囲のヘプタン酸の量が適正である場合は、ある程度ヘプタン酸が溶媒中に可溶していても、特性には悪影響を及ぼさないことが想定される。また、粒子周囲に配置されたヘプタン酸分子は、可逆的に、粒子から脱離—吸着を繰り返しているため、保存安定性などの観点からは、溶媒中にある程度ヘプタン酸が存在することは望ましいことが想定される。

[0143] 以上よりヘプタン酸の濃度は、銀に対して 2 質量%以上 20 質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、4 質量%以上 15 質量%以下である。

[0144] <実施例 13 から 15、および比較例 8> 組成物中のアンモニア濃度、硝酸濃度の影響について

<実施例 13>

<pH 調整>

濃縮物までは、実施例 1 を繰り返した。3 ヶ月の静置により得られた濃縮物にアンモニア水および硝酸を添加することにより pH 7.0 前後に濃縮物の pH を調整した。調整直後は過剰なヘプタン酸の解離を進める目的で、3、4 日さらに静置させた。3、4 日静置させることにより得られる上澄み、さらにその上部に水—有機酸およびその誘導体のエマルションの分離が見られる場合は、それらをさらに取り除き、最終的な濃縮物を得た。また、このとき分離で得た上澄みは、組成物の銀濃度調整に使用した。

[0145] <組成物化>

pH 7.0 前後に調整された濃縮物に、基材との密着性を高めるために、高 T_g ポリマーとして T_g が7℃の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した。また、他に粘度調整のためにポリウレタンシックナー、湿潤剤としてプロピレングリコールおよび銀濃度調整のために、pH調整後に得られた上澄みを添加し、攪拌を行うことにより、銀濃度60質量%、塩化ビニルコポリマーラテックス3質量% (T_g = 7℃)、ポリウレタンシックナー2質量%、プロピレングリコール2.5質量%で、組成物中のアンモニア濃度が0.4質量%で、硝酸成分が1.0質量%の実施例13の組成物を得た。組成物のpHは7.0であった。この特性を表3に示す。

[0146] <実施例14>

pH調整時に、通常より多めの硝酸を添加後、pHは実施例13と同じでpH 7.0 前後になるようにアンモニアを添加することにより調整した以外は、すべて、実施例13と同じ製法である、組成物中のアンモニア濃度が0.9質量%で、硝酸成分が2.7質量%の実施例14の組成物を得た。組成物のpHは7.3であった。この特性を表3に示す。

[0147] <実施例15>

組成物化のときに、濃縮中に得られた上澄みで銀濃度を調整せずに、純水で銀濃度を調整する以外は、すべて、実施例13と同じ製法である、組成物中のアンモニア濃度が0.2質量%で、硝酸成分が0.6質量%の実施例15の組成物を得た。組成物のpHは7.2であった。この特性を表3に示す。

[0148] <比較例8>

濃縮物までは、実施例1を繰り返した。3ヶ月の静置により得られた濃縮物を、ろ過、洗浄し濃縮したものを得た。その濃縮物を使い、基材との密着性を高めるために、高 T_g ポリマーとして T_g が7℃の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した。また、他に粘度調整のためにポリウレタンシックナー、湿潤剤としてプロピレングリコール添加した。さらに銀濃度調整のために純水を添加し、攪拌をすることにより比較例8の組成物を得た。組成物中

のアンモニア濃度が0.1質量%以下で、硝酸成分が0.1質量%であった。組成物のpHは7.0であった。この特性を表3に示す。

[0149] [表3]

	ラテックス T _g (℃)	組成物のAg 濃度 (質量%)	組成物 における pH	銀に対する ヘプタン酸 (質量%)	組成物中 アンモニア成分 (質量%)	組成物中 硝酸成分 (質量%)	表面抵抗率 (Ω/□)	密着性 クロスカット法
実施例13	7	60	7.0	10	0.4	1.0	1.7	0
実施例14	7	60	7.3	9	0.9	2.7	2.1	0
実施例15	7	60	7.2	12	0.2	0.6	9.8	0
比較例8	7	60	7.0	6	<0.1	0.1	オーバーレンジ	3

[0150] こうして得られた実施例13から15および比較例8に示す得られた組成物をミラコート紙（王子製紙製）上にフレキシコップ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI12、アニロックス；200線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を60℃で15秒間、熱処理し、焼成膜を形成させた。得られた表面抵抗率および密着性を表3に示す。

[0151] 実施例13から15と比較例8の対比により、組成物中のアンモニア濃度およびヘプタン酸が導電膜の抵抗値および二次凝集体径に大きく影響を及ぼすことがわかる。組成物中のアンモニア濃度が0.1質量%および硝酸濃度が0.1質量%以下になると、粒子の凝集が激しく、組成物を塗布しても、品質が悪く、穴がたくさんあき、均一な塗布膜が得られなかった。そのため、焼成しても抵抗値および良好な密着性が得られなかった。

[0152] <実施例16から19、比較例9> ガラス転移温度（T_g）の違い
<pH調整>

濃縮物までは、実施例1を繰り返した。静置により得られた濃縮物にアンモニア水を添加することによりpH7.0前後に調整を行い、調整直後は過剰なヘプタン酸の解離を進める目的もあり、3、4日さらに静置させた。3、4日静置させることにより得られる上澄み、さらにその上部に水—有機酸およびその誘導体のエマルションの分離が見られる場合は、それらをさらに

取り除き、最終的な濃縮物を得た。また、このとき分離で得た上澄みは、組成物の銀濃度調整に使用した。

[0153] <組成物化>

pH 7.0 前後に調整された濃縮物に、基材との密着性を高めるために、高 T_g ポリマーとしてガラス転移温度 (T_g) の異なる塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した。また、他に粘度調整のためにポリウレタンシクナー、湿潤剤としてプロピレングリコールおよび銀濃度調整のために、pH 調整後に得られた上澄みを添加し、攪拌を行うことにより、銀濃度 60 質量%、塩化ビニルコポリマーラテックス 3 質量%、ポリウレタンシクナー 2 質量%、プロピレングリコール 2.5 質量% で T_g の異なる塩化ビニルコポリマーからなる実施例 16 から 19、および比較例 9 の組成物を得た。これらの特性を表 4 に示す。

[0154] [表4]

	ラテックス T_g ($^{\circ}\text{C}$)	組成物の Ag 濃度 (質量%)	組成物 における pH	銀に対する ヘプタン酸 (質量%)	組成物中 アンモニア成分 (質量%)	組成物中 硝酸成分 (質量%)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	密着性 クロスカット 法
実施例 16	7	60	7.1	6	0.5	1.0	1.2	0
実施例 17	40	60	7.0	6	0.5	1.0	0.7	0
実施例 18	73	60	6.9	6	0.5	1.0	0.9	0
実施例 19	75	60	7.2	6	0.5	1.0	1.1	0
比較例 9	-3	60	6.8	6	0.5	1.0	オーバーレンジ	0

[0155] こうして得られた実施例 16 から 19、比較例 9 に示す得られた組成物をミラコート紙（王子製紙製）上にフレキシブルーフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI 12、アニロックス；200 線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を 60 $^{\circ}\text{C}$ で 15 秒間、熱処理し、焼成膜を形成させた。得られた表面抵抗率および密着性を表 4 に示す。

[0156] 実施例 16 から 19 と比較例 9 との対比により、基材との密着性改善のために添加した塩化ビニルコポリマーラテックスの T_g が、導電膜の抵抗値と密接に大きく影響を及ぼすことがわかる。 T_g が 0 $^{\circ}\text{C}$ 未満になると、抵抗が急激に増加することが確認された。これは、 T_g が低く過ぎると、組成物を保存中

や印刷時に、ポリマーが銀ナノ粒子の表面に付着しやすく、そのため、熱処理時に焼結阻害を起こすためと思われる。

[0157] <実施例 20 から 26、および比較例 10、11> その他（ポリマー違い、銀濃度）

<実施例 20>

T_g が 75℃ の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した以外は、実施例 16 と同じ製法である実施例 20 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0158] <実施例 21>

T_g が 70℃ の塩化ビニルホモポリマーラテックスを添加した以外は、実施例 16 と同じ製法である実施例 21 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0159] <実施例 22>

T_g が 53℃ の酢酸ビニルコポリマーラテックスを添加した以外は、実施例 16 と同じ製法である実施例 22 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0160] <実施例 23>

T_g が 65℃ の酢酸ビニルホモポリマーラテックスを添加した以外は、実施例 16 と同じ製法である実施例 23 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0161] <実施例 24>

銀濃度が 70 質量% 以外は、実施例 22 と同じ製法である実施例 24 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0162] <実施例 25>

銀濃度が 40 質量% 以外は、実施例 22 と同じ製法である実施例 25 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0163] <実施例 26>

銀濃度が 30 質量% 以外は、実施例 22 と同じ製法である実施例 26 の組成物を得た。この特性を表 5 に示す。

[0164] <比較例 10>

銀濃度が80質量%以外は、実施例22と同じ製法である比較例10の組成物を得た。この特性を表5に示す。

[0165] <比較例11>

銀濃度が10質量%以外は、実施例22と同じ製法である比較例11の組成物を得た。この特性を表5に示す。

[0166] [表5]

	ラテックス T _g (°C)	Type	組成物のAg 濃度 (質量%)	組成物 における pH	銀に対する ヘプタン酸 (質量%)	組成物中 アモニア成分 (質量%)	組成物中 硝酸成分 (質量%)	表面抵抗率 (Ω/□)	密着性 クロスカット法
実施例20	75	Vinyl chloride copolymer	60	7.1	6	0.5	1.0	1.2	0
実施例21	70	Vinyl chloride homopolymer	60	7.2	6	0.5	1.0	0.9	0
実施例22	53	Vinyl acetate copolymer	60	6.8	6	0.5	1.0	1.2	0
実施例23	65	Vinyl acetate homopolymer	60	7.3	6	0.5	1.0	0.7	0
実施例24	53	Vinyl acetate copolymer	70	7.0	6	0.4	1.0	0.6	0
実施例25	53	Vinyl acetate copolymer	40	6.8	7	0.6	1.1	4.5	0
実施例26	53	Vinyl acetate copolymer	30	6.8	7	0.5	1.2	17.5	0
比較例10	53	Vinyl acetate copolymer	80	6.9	6	0.4	1.0	塗布不可未評価	塗布不可未評価
比較例11	53	Vinyl acetate copolymer	10	6.8	9	0.7	1.2	オーハ [®] レンジ [®]	5

[0167] こうして得られた実施例20から26および比較例10、11に示す得られた組成物をミラコート紙（王子製紙製）上にフレキシソプルーフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI12、アニロックス；200線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を60℃で15秒間、熱処理し、焼成膜を形成させた。得られた表面抵抗率および密着性を表5に示す。

[0168] 実施例20から23の結果より、ポリマーのタイプが異なっても同様の特性が得られることを確認した。実施例23から26および比較例10、11の対比により銀濃度が導電膜の抵抗値に大きく影響を及ぼすことがわかる。

[0169] 銀濃度が80質量%の組成物は、流動性を持たず、塗布することができなかった。また、銀濃度10質量%のものは、溶媒成分が多すぎたためか、60℃15秒の熱処理条件では焼結の進行が不十分であったと思われ、抵抗値

が得られなかった。また、密着性も不十分であった。実施例 25、26 に関しては、導電性を得ることができた。pH が適正な範囲でない比較例 3、4 では銀濃度 40 質量%でも導電性を得ることはできなかったが、実施例 25 および 26 で導電性が得られた理由に関しては詳細にはわかっていないが、組成物のエマルジョン構造の違いから起因するレベリングの違いなどが関係していると考えている。

[0170] <実施例 27 から 34> その他

<実施例 27>

T_g が 7℃の塩化ビニルコポリマーラテックスを添加した以外は、実施例 1 と同じである実施例 27 の組成物を得た。この特性を表 6 に示す。

[0171] <実施例 28 から 34>

ラテックス、シックナー、プロピレングリコールの添加剤量が表 6 に示す組成である以外は、実施例 27 と同じである実施例 28 から 34 の組成物を得た。この特性を表 6 に示す。

[0172]

[表6]

	ラテックス T _g (℃)	組成物の Ag 濃度 (質量%)	組成物 における pH	ラテックス (質量%)	シクナー (質量%)	フビレン グリコール (質量%)	銀に対する ヘプタン酸 (質量%)
実施例27	7	60	7.0	3.0	2.0	2.5	6
実施例28	7	60	7.1	1.0	2.0	2.5	6
実施例29	7	60	6.9	6.0	2.0	2.5	6
実施例30	7	60	7.1	3.0	2.0	1.0	6
実施例31	7	60	7.0	3.0	2.0	0.0	6
実施例32	7	60	6.9	3.0	2.0	10.0	6
実施例33	7	60	7.0	3.0	1.0	2.5	6
実施例34	7	60	7.1	3.0	10.0	2.5	6

	組成物中 アモニア成分 (質量%)	組成物中 硝酸成分 (質量%)	粘度① ②シズアレート10(1/s) (cp)	粘度② ③シズアレート1000(1/s) (cp)	チキソ比 (粘度①/粘度②)	表面抵抗率 (Ω/□)	密着性 クロスカット法
実施例27	0.4	1.0	300	90	3	1.0	0
実施例28	0.4	1.0	400	110	4	0.8	0
実施例29	0.4	1.0	500	100	5	1.3	0
実施例30	0.5	1.0	550	120	5	0.8	0
実施例31	0.5	1.0	570	140	4	0.8	0
実施例32	0.5	1.0	250	80	3	0.9	0
実施例33	0.5	1.0	420	60	7	0.8	0
実施例34	0.5	1.0	2200	280	8	1.7	0

[0173] こうして得られた実施例27から34に示す得られた組成物をミラコート紙（王子製紙製）上にフレキシブルーフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI12、アニロックス；200線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を60℃で15秒間、熱処理し、焼成膜を形成させた。得られた表面抵抗率および密着性を表6に示す。

[0174] 実施例27から34の結果より、添加剤の量比を変化させても、良好な導電性および密着性をもつ印刷物をもつことが確認された。

産業上の利用可能性

[0175] 本発明にかかる銀ナノ粒子組成物は、プリント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、印刷メモリやR

F－I Dと言ったものに使用することができると考えられる。

符号の説明

[0176]	1	R F－I Dアンテナ
	2	全長
	3	全幅
	4	線幅
	5	基板
	7	I C
	8	バンプ
	1 0	E M I シールド
	1 1	フレーム
	1 2	基材
	1 3	導電性パターン
	2 0	フレキシブルーフ
	2 1	ゴム版
	2 2	アニックスローラ
	2 3	ドクターブレード
	2 4	塗料
	2 5	塗膜
	2 8	基材

請求の範囲

- [請求項1] 溶媒の主成分が水であり、組成物のpHが5.3から8.0の範囲にあり、その組成物に含まれる銀ナノ粒子は有機酸もしくはその誘導体により保護され、これら有機酸もしくはその誘導体の含有量が銀に対して2から20質量%の範囲にあることを特徴とする銀ナノ粒子組成物。
- [請求項2] 銀ナノ粒子の含有量が組成物全量に対して15から75質量%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項3] 組成物中のアンモニア成分が組成物全量に対して0.1質量%より多く存在していることを特徴とする請求項1または2に記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項4] 組成物中の硝酸成分が組成物全量に対して0.1質量%より多く存在していることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項5] 透過型電子顕微鏡により測定される銀ナノ粒子の一次粒子平均径が100nm以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項6] ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーを含有することを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項7] 有機酸もしくはその誘導体が炭素数5～8のカルボン酸もしくは、その誘導体であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項8] 有機酸もしくはその誘導体が、ヘプタン酸およびその誘導体であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。
- [請求項9] ビニル基を有するモノマーを重合させたポリマーがVinyl chloride homopolymer、Vinyl chloride copolymer、Vinyl acetate hom

opolymer、Vinyl acetate copolymerの中の少なくともいずれか、1つ以上を含むことを特徴とする請求項6から8のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。

[請求項10] ガラス転移温度 (T_g) が 0°C 以上 100°C 以下であることを特徴とするポリマーを含有することを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。

[請求項11] OH基、ポリオキシエチレングリコール基、ポリエチレングリコール基の少なくともいずれか1つ以上の基を持つ水分散性ポリマーを含有することを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。

[請求項12] ウレタン結合を持つポリマーを含有することを特徴とする請求項11に記載の銀ナノ粒子組成物。

[請求項13] 請求項1から11のいずれかに記載される銀ナノ粒子組成物が、基材に塗布された後に大気中 60°C かつ15秒で熱処理した銀薄膜の表面抵抗率が $100\ \Omega/\square$ 以下となることを特徴とする請求項1から12のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物。

[請求項14] 請求項1から13のいずれかに記載される銀ナノ粒子組成物を用いて形成される銀薄膜及び配線

[請求項15] 請求項1から13のいずれかに記載される銀ナノ粒子組成物が、基材に塗布されることにより形成された配線を、焼成により銀化して銀配線を形成し、その配線がRF-IDのアンテナ部分を形成する、RF-IDアンテナ。

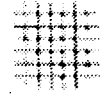
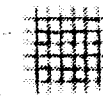
[請求項16] 請求項15に記載のアンテナを用いる、RF-IDインレット。

[請求項17] 請求項1から13のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物により形成された配線を、焼成により銀化して銀配線を形成し、その配線がEMIシールドのGrid部分を形成する、EMIシールド。

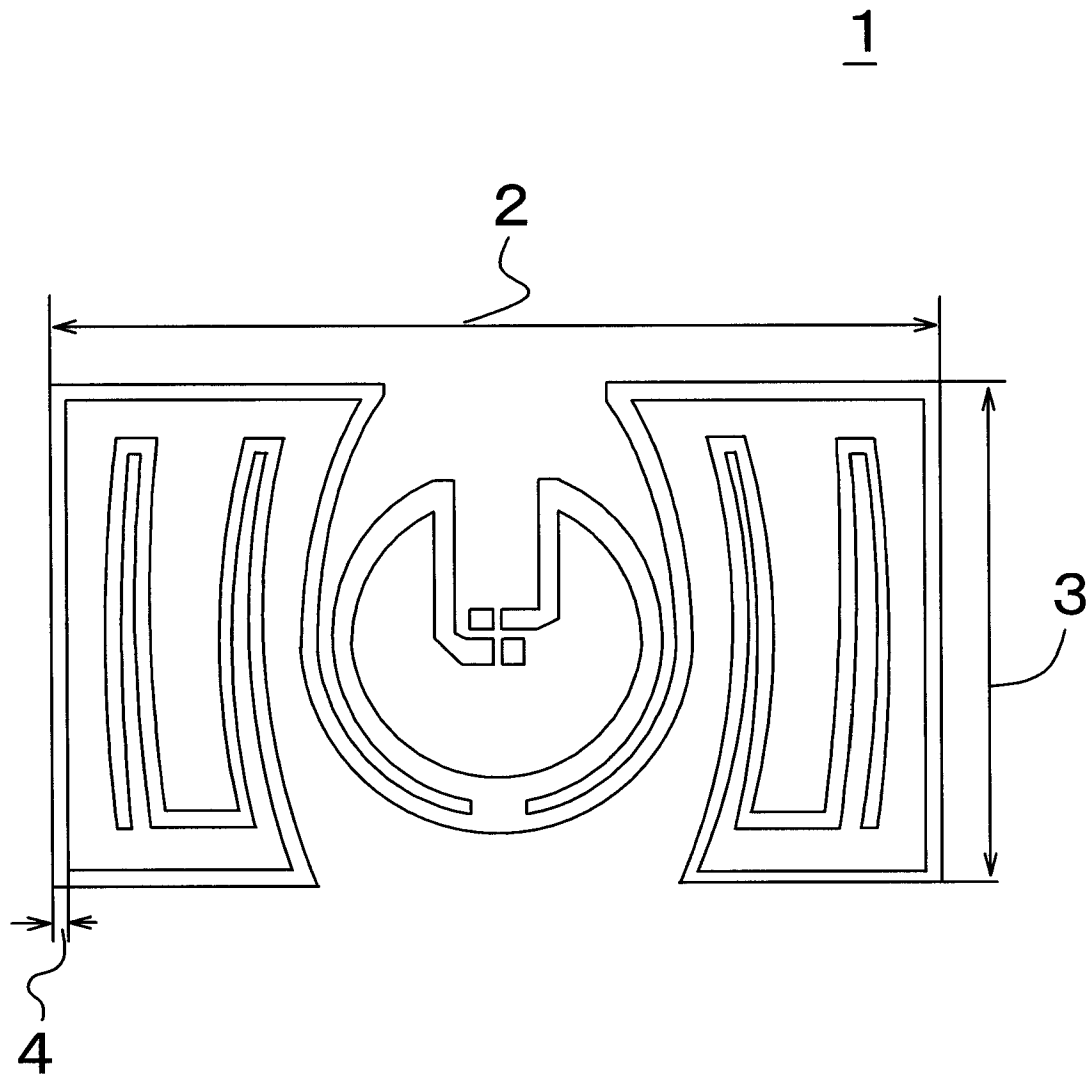
[請求項18] 請求項1から13のいずれかに記載の銀ナノ粒子組成物により印刷法により形成された配線を、焼成により銀化して銀配線を形成した電

子回路。

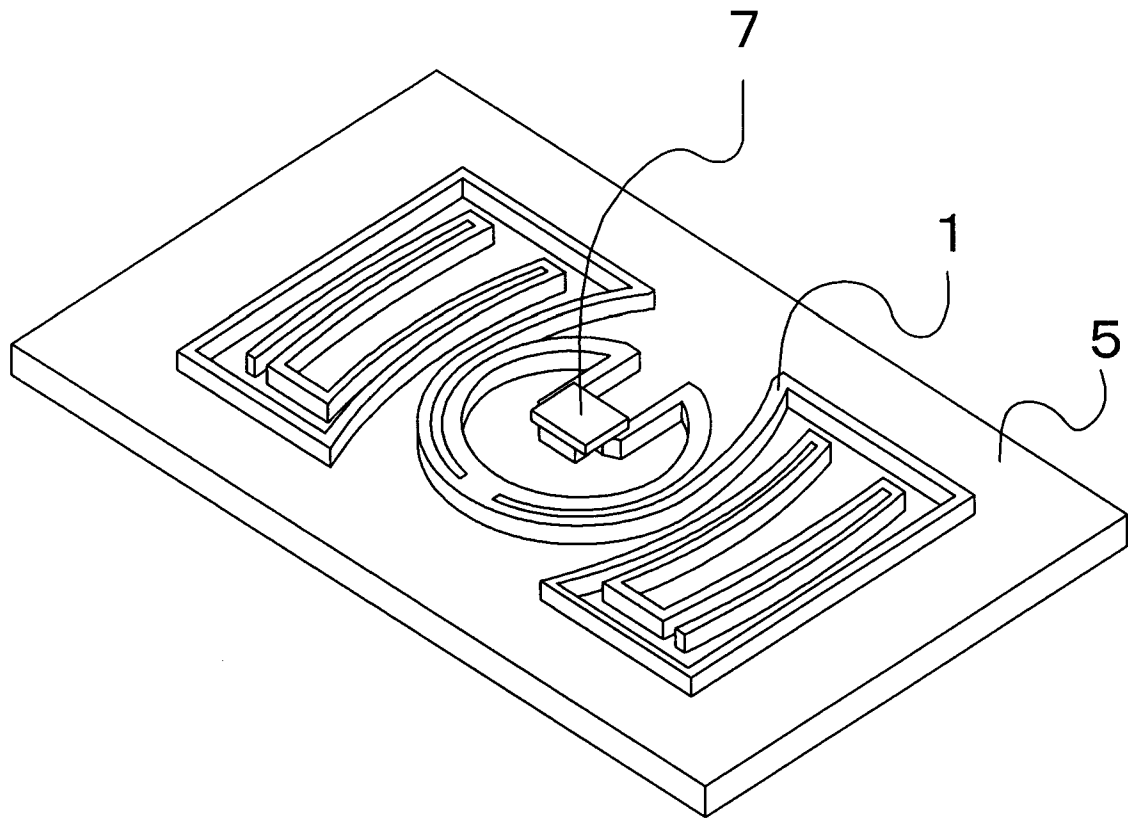
[図1]

分類	0	1	2	3	4	5
状態						4より さらに 悪い

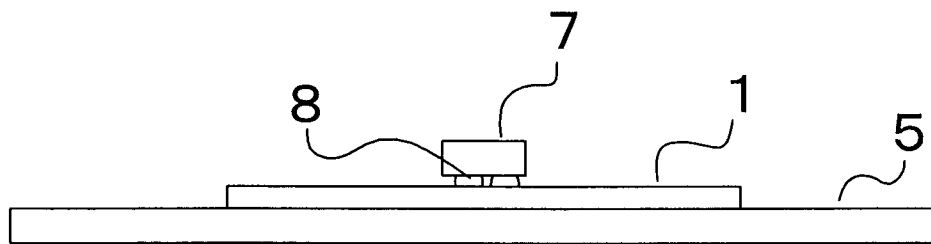
[図2]



[図3]

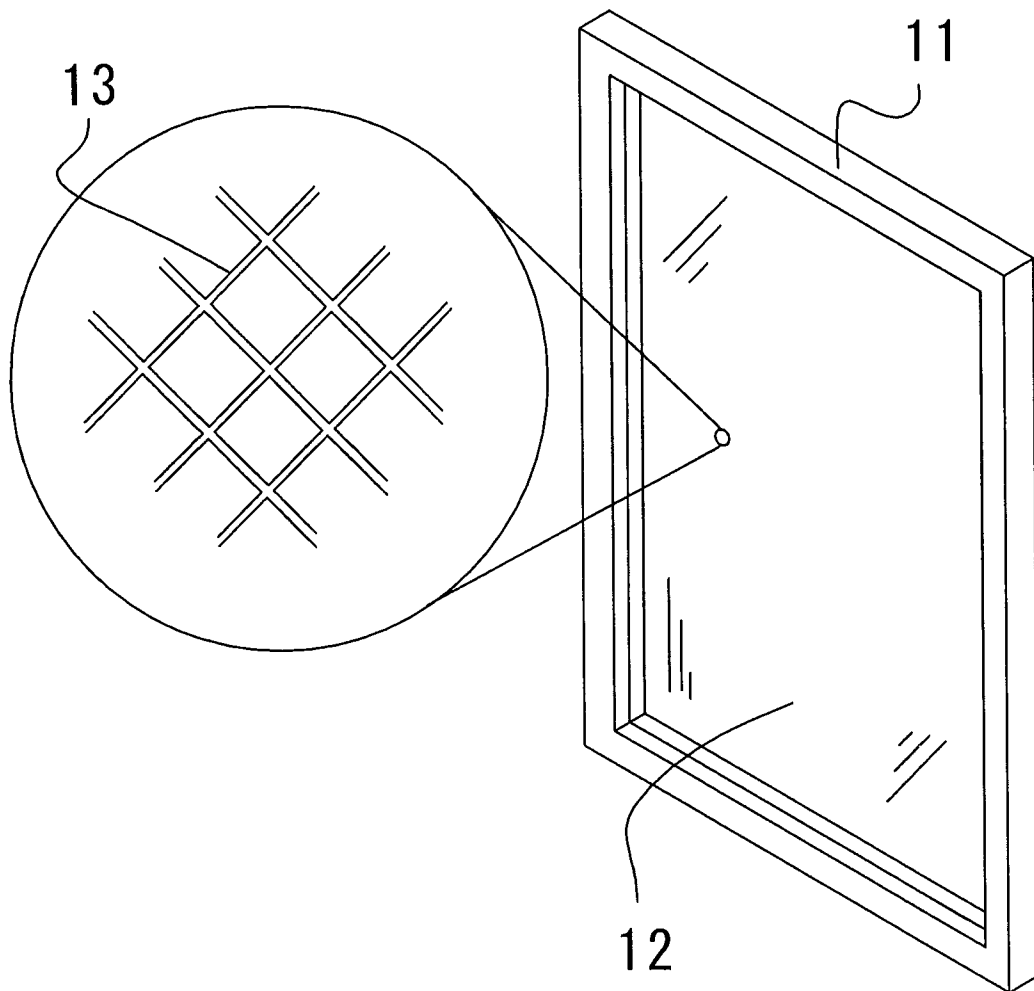


(a)

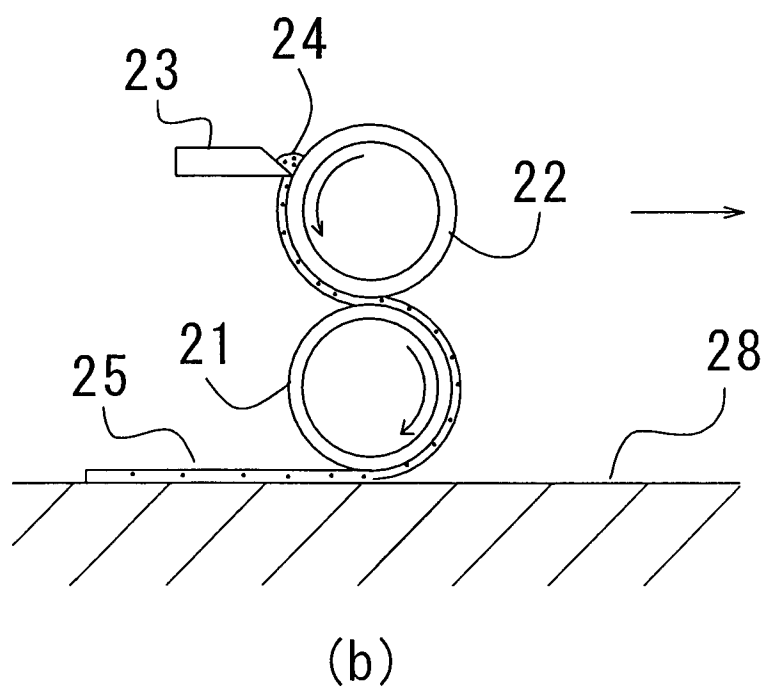
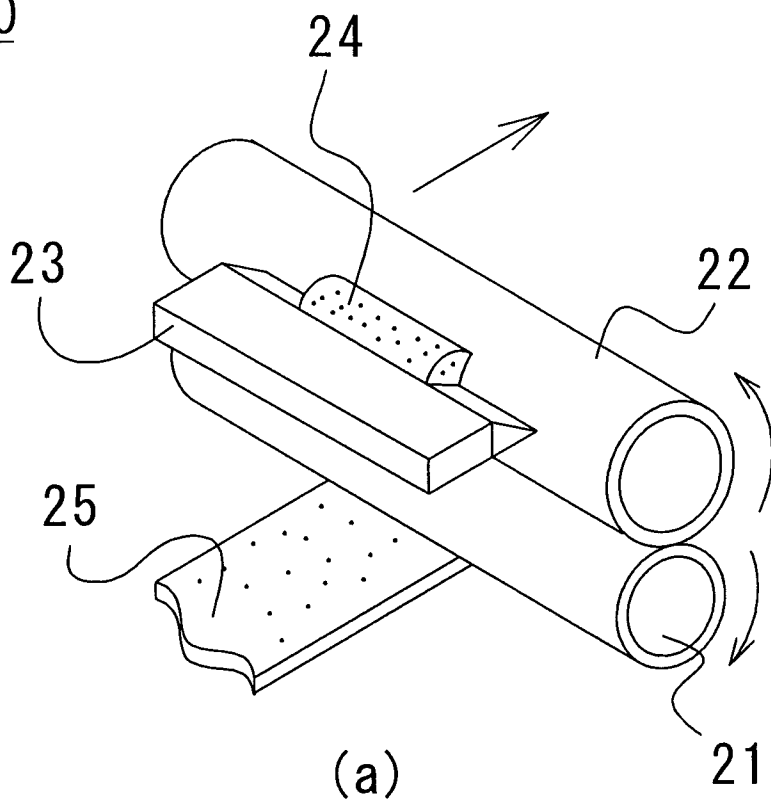


(b)

[図4]

10

[図5]

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/00(2006.01) i, B22F1/00(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)

B22F1/00-B22F9/30, C22C1/04, C22C1/05, C22C33/02

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.
X Y	JP 2009-521598 A (PChem Associates, Inc.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraphs [0005], [0045] to [0059], [0073], [0085] to [0101] & US 2007/144305 A1 & EP 1973682 A1 & WO 2008/048316 A2 & CA 2634457 A1	1-14, 18 15-17
Y	JP 2009-161808 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), paragraph [0009] & WO 2009/087918 A1	15-17

☒ 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
18 October, 2010 (18.10.10)Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064556

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 2010-116625 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims; paragraphs [0018] to [0025], [0037] to [0042] (Family: none)	1-18
A	JP 2010-80442 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0100] to [0102] (Family: none)	1-18
A	JP 2010-512653 A (Chaina Lucky Film Group Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims & WO 2008/071061 A1 & CN 101005755 A & KR 10-2009-0086630 A	17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F9/00(2006.01)i, B22F1/00(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. B22F1/00-B22F9/30, C22C1/04, C22C1/05, C22C33/02

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
X Y	JP 2009-521598 A (ピーケム アソシエイツ、インク.) 2009.06.04, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 5, 0 0 4 5 - 0 0 5 9, 0 0 7 3, 0 0 8 5 - 0 1 0 1 & US 2007/144305 A1 & EP 1973682 A1 & WO 2008/048316 A2 & CA 2634457 A1	1-14, 18 15-17
Y	JP 2009-161808 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2009.07.23, 段落 0 0 0 9 & WO 2009/087918 A1	15-17

☒ 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

1 8 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

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)

浅井 雅弘

4 K

3 9 5 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 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 2010-116625 A (三菱マテリアル株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲, 段落0018-0025, 0037-0042 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-80442 A (三ツ星ベルト株式会社) 2010.04.08, 特許請求の範囲, 段落0100-0102 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-512653 A (ジョングオレカイジャオピアンジチュアンゴン シ) 2010.04.22, 特許請求の範囲 & WO 2008/071061 A1 & CN 101005755 A & KR 10-2009-0086630 A	17