

明 細 書

発明の名称：銀含有組成物及び銀要素形成基材

技術分野

[0001] 本発明は、低温焼結にて密着性及び導電性に優れた金属銀膜や金属銀線等の銀要素を作製できる銀含有組成物及びその組成物を基材表面で加熱して得られた銀要素形成基材に関する。

背景技術

[0002] 金属薄膜や線を作製する方法として、金属をリキッドインク状又はペーストインク状とし、これらを基材に塗布又は印刷後、加温する方法が知られている。使用される金属としては、金、銀、銅、アルミニウムであり、配線材料の材料としては銀が汎用されている。銀を用いたインクの場合、一般に金属銀が分散溶媒中に分散したインクを用い、配線基板上にパターンを形成し、前記インク中の金属銀を焼結させ、配線を形成する。金属銀を導電性材料として使用する場合、分散した金属銀の微細化による融点降下を利用して、低温で焼結する方法が知られている。しかし、融点降下を示すほどの微小な金属銀の粒子は、互いに接触して凝集しやすいことから、凝集を防止するために前記インクには分散剤を添加する必要がある（例えば、特許文献1参照）。そのため、前記分散剤を含むペーストを用いて金属銀の粒子を焼結させると、分散剤由来の不純物が残存してしまい、120℃以下の低温焼結では良好な導電性を得ることができず、150℃以上の高温かつ長時間の処理によって不純物を除去することが望ましいとされている。

[0003] 近年では、透明樹脂基板に対し金属銀の作製が盛んに試みられている。しかし、一般的に透明樹脂基板はガラス等と比較し低い軟化点を有する為に、150℃未満の加熱によって金属銀を作製できる低温焼結性の銀形成材料が望まれている。このような背景から、120℃以下の低温焼結、又は150℃以上で極めて短時間な焼結で良好な導電性を発現する金属銀膜や線等の銀要素を形成することが可能な銀含有組成物が要求されている。

低温焼結可能な銀材料として、有機酸を用いた銀塩を利用する金属銀の形成方法が報告されている（特許文献２）。前記有機銀塩は、単官能カルボン酸と銀とから成る銀塩であるために、化合物中の銀含有率が低く焼結時に残存する有機成分が多くなる。該有機成分を分解・蒸発させるためには、焼結時間を長くする必要がある。また、低温焼結性を発現する前記有機銀塩は、熱に対して不安定であり、銀含有組成物の保存安定性が悪いことが問題となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００５－６０８２４号公報

特許文献２：特開２００８－１５９５３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

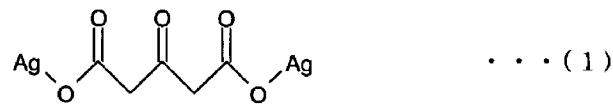
[0005] 本発明の課題は、１２０℃以下の低温かつ短時間焼結、又は１５０℃以上で極めて短時間な焼結により、導電性及び密着性に優れた金属銀膜や線等の銀要素が得られる保存安定性の高い銀含有組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、導電性及び密着性に優れた金属銀膜や線等の銀要素を備えた銀要素形成基材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、式（１）で表される銀化合物（Ａ）、式（２）で表されるアミン化合物（Ｂ）、及びシランカップリング剤（Ｃ）を含む組成物であって、銀化合物（Ａ）、アミン化合物（Ｂ）、及びシランカップリング剤（Ｃ）の合計１００質量％に対して銀化合物（Ａ）を１０～５０質量％、アミン化合物（Ｂ）を５０～９０質量％、及びシランカップリング剤（Ｃ）を０．１～５質量％含む銀含有組成物が提供される。

[化1]



(R^1 は、水素原子、 $-(\text{C Y}^1 \text{Y}^2)_a-\text{CH}_3$ 又は $-((\text{CH}_2)_b-\text{O}-\text{CH}_2)_c-\text{CH}_3$ を表し、 R^2 は、 $-(\text{C Y}^1 \text{Y}^2)_d-\text{CH}_3$ 又は $-((\text{CH}_2)_e-\text{O}-\text{CH}_2)_f-\text{CH}_3$ を表す。ここで、 Y^1 と Y^2 はそれぞれ独立して水素原子又は $-(\text{CH}_2)_g-\text{CH}_3$ を表し、 Z は水素原子又は $-(\text{CH}_2)_h-\text{CH}_3$ を表す。 a は0～8の整数、 b は1～4の整数、 c は1～3の整数、 d は0～8、好ましくは1～8の整数、 e は1～4の整数、 f は1～3の整数、 g は0～3、好ましくは1～3の整数、 h は0～2、好ましくは1～2の整数である。)

また本発明によれば、上記銀含有組成物を基材上に塗布し、該基材を加熱して銀要素を形成された銀要素形成基材が提供される。

さらに、本発明によれば、基材上への塗布及び加熱によって該基材上に銀要素を形成するための組成物として、上記銀含有組成物は使用される。

発明の効果

[0007] 本発明の銀含有組成物は、上記銀化合物(A)とアミン化合物(B)とシランカップリング剤(C)とを特定割合で含むので、120℃以下の低温かつ短時間焼結において優れた導電性と、ガラス、シリコン、ITO、ポリエステルなどの各種基材に対し優れた密着性とを有する銀要素を形成することができ、しかも、保存安定性に優れる。また、例えば、組成物中の銀濃度を高めることができ、触媒非存在下、120℃以下の低温で速やかに銀要素を得ることができる。低温での金属銀要素の形成が可能となることから、例えば、耐熱性の低い樹脂製基材上への銀要素形成が短時間で可能となる。更に、150℃以上の高温ではさらに短時間で金属銀要素の形成が可能となることから生産性の向上が期待できる。この様にして得られる銀要素は各種基板

に対する密着性が高いことから、この組成物を塗布・印刷後加熱することで得られる銀要素は、配線材料や反射材等の様々な分野への使用が期待できる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の銀含有組成物（以下、単に組成物ということがある）は、上記式（１）で表される銀化合物（Ａ）、上記式（２）で表されるアミン化合物（Ｂ）、及びシランカップリング剤（Ｃ）を特定割合で含有する。

銀化合物（Ａ）は、アセトンジカルボン酸銀であり、その形態は通常粉体である。該銀化合物（Ａ）は、溶剤に希釈した際に粘度が高くなり、印刷等のパターンニングが難しい物質であることが知られている。

しかし、上記アミン化合物（Ｂ）と組み合わせることで、銀含有量の高い組成物においても粘度を低く設定することができ、１２０℃以下の低温かつ短時間焼結にて金属銀を生成することが可能となる。

一方、銀化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを組み合わせた銀含有組成物から得られる金属銀膜や線等の銀要素は、ガラス、シリコン、ITO、ポリエステルなどの各種基材に対する密着性に乏しい。そこで、銀化合物（Ａ）及びアミン化合物（Ｂ）に、更にシランカップリング剤（Ｃ）を特定割合で配合することで、１２０℃以下の低温かつ短時間焼結においても、形成される銀要素は良好な導電性を維持したまま、各種基材に対する密着性を格段に向上させることができる。

[0009] 本発明の組成物において、銀化合物（Ａ）、アミン化合物（Ｂ）、及びシランカップリング剤（Ｃ）の合計１００質量％に対する、銀化合物（Ａ）の含有割合は１０～５０質量％、アミン化合物（Ｂ）の含有割合は５０～９０質量％、シランカップリング剤（Ｃ）の含有割合は０．１～５質量％である。アミン化合物（Ｂ）の含有割合が５０質量％未満では銀化合物（Ａ）の溶解性が著しく低下する。また、シランカップリング剤（Ｃ）の含有割合が０．１質量％未満の場合、得られる銀要素の基材への十分な密着性が得られず

、一方、5質量%より多い場合、密着性は得られるが導電性の悪化が見られる。密着性と導電性の観点から、シランカップリング剤（C）の含有割合は、0.3～5質量%が好ましい。

[0010] 本発明に用いる銀化合物（A）の製造方法は、何ら制限されない。

本発明に用いるアミン化合物（B）は、上記式（2）で表される化合物であり、式中の R^1 は、水素原子、 $-(CY^1Y^2)_a-CH_3$ 又は $-((CH_2)_b-O-CH_2)_c-CH_3$ を表し、 R^2 は、 $-(CY^1Y^2)_d-CH_3$ 又は $-((CH_2)_e-O-CH_2)_f-CH_3$ を表す。ここで、 Y^1 と Y^2 はそれぞれ独立して水素原子又は $-(CH_2)_g-CH_3$ を表し、 Z は水素原子又は $-(CH_2)_h-CH_3$ を表す。 a は0～8の整数、 b は1～4の整数、 c は1～3の整数、 d は0～8の整数、 e は1～4の整数、 f は1～3の整数、 g は0～3の整数、 h は0～2の整数である。

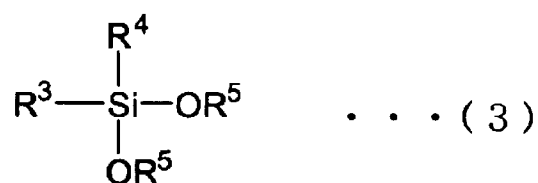
アミン化合物（B）としては、例えば、エチルアミン、1-プロピルアミン、1-ブチルアミン、1-ペンチルアミン、1-ヘキシルアミン、1-ヘプチルアミン、1-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、イソペンチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、tert-アミルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンの1種又は2種以上が挙げられる。

[0011] 本発明の組成物に150℃未満の低温焼結性を発揮させる場合、沸点が130℃未満のアミン化合物（B）を用いることがより好ましい。このようなアミン化合物（B）としては、例えば、1-プロピルアミン、1-ブチルアミン、1-ペンチルアミン、1-ヘキシルアミン、1-ヘプチルアミン、1-オクチルアミン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、イソペンチルアミン、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-イソプロポキシプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンの1種又は2種以上が好適に挙げられる。

[0012] シランカップリング剤（C）は、1つの分子中に有機官能基とアルコキシ基という異なる2つの官能基を有する化合物である。有機官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基、エポキシ基、（メタ）アクリル基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基が挙げられる。

シランカップリング剤（C）としては、例えば、式（3）で表される化合物が挙げられる。

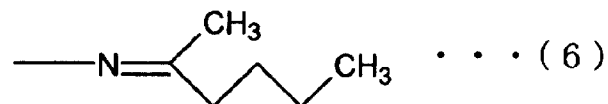
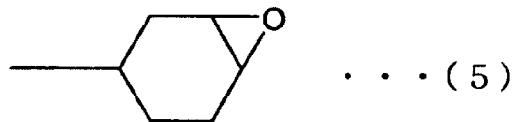
[0013] [化2]



式中、 R^3 は $-(\text{CH}_2)_i-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_j-\text{R}^6$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CR}^7=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NHR}^8$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{R}^9$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{SR}^{10}$ 又は $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ を表し、ここで、 R^6 は式（4）又は式（5）で表される有機官能基であり、 R^7 は水素原子又は CH_3 を表し、 R^8 は水素原子、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 又は $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}_2$ を表し、 R^9 は式（6）で表される有機官能基を示し、 R^{10} は水素原子又は $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を表す。 i は0又は1であり、 j は2又は3である。 R^4 はメチル基、メトキシ基、エトキシ基又はアセトキシ基を表し、 R^5 はメチル基、エチル基又はアセチル基を表す。）

[0014]

[化3]



[0015] 上記式(3)で表されるシランカップリング剤(C)として、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げら

れる。

[0016] 本発明の組成物に、得られる銀要素の基材への密着性を特に優れたものにする場合、アミノ基を有するシランカップリング剤（C）を用いることが好ましい。式（3）で表されるアミノ基を有するシランカップリング剤（C）は、式（3）中の R^3 が $-(CH_2)_3-NHR^8$ 又は $(CH_2)_3-R^9$ である化合物である。ここで、 R^8 は水素原子、 $-(CH_2)_2-NH_2$ 、 $-C_6H_5$ 又は $(C=O)-NH_2$ を表し、 R^9 は式（6）で表される有機官能基を表す。

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0017] 本発明の組成物を製造する場合、銀化合物（A）、アミン化合物（B）、及びシランカップリング剤（C）の混合順序は特に制限されない。例えば、銀化合物（A）とアミン化合物（B）との混合物にシランカップリング剤（C）添加する方法、アミン化合物（B）とシランカップリング剤（C）との混合物に銀化合物（A）を添加する方法、銀化合物（A）とシランカップリング剤（C）との混合物にアミン化合物（B）を添加する方法が挙げられる。

[0018] 本発明の組成物には、基材への塗工性の改善や粘度の調節を目的に、銀化合物（A）、アミン化合物（B）、及びシランカップリング剤（C）に加えて溶媒を適宜添加することができる。溶媒の使用量は、銀化合物（A）、アミン化合物（B）、シランカップリング剤（C）及び溶媒の合計100質量%に対して、20～80質量%が好ましい。溶媒量が80質量%を超えると銀含有量の低下により均一な銀膜が得られないおそれがある。

[0019] 前記溶媒の種類は特に制限されないが、銀要素の作製時に除去しやすいものが好ましく、溶媒は、用途に応じて単独もしくは混合して用いることがで

きる。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、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2, 2-ジメチル-1-ブタノール、2, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、エチレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトキシメトキシプロパン、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、DMSOなどのスルホキシド類、水、1-メチル-2-ピロリドンの1種又は2種以上が挙げられる。

[0020] 形成される銀要素の平坦性及び低温焼結性を更に向上させる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、

2, 2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2, 2-ジメチル-1-ブタノール、2, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、エチレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリルの1種又は2種以上が好ましく挙げられる。

[0021] 上記溶媒を用いる場合、銀化合物（A）、アミン化合物（B）、シランカップリング剤（C）及び溶媒の混合順序は特に制限されない。例えば、銀化合物（A）、アミン化合物（B）、及びシランカップリング剤（C）の混合物に溶媒を添加する方法、アミン化合物（B）と溶媒との混合物に、銀化合物（A）及びシランカップリング剤（C）を添加する方法、銀化合物（A）と溶媒との混合物に、アミン化合物（B）及びシランカップリング剤（C）を添加する方法、シランカップリング剤（C）と溶媒との混合物に、銀化合物（A）及びアミン化合物（B）を添加する方法が挙げられる。

[0022] 本発明の組成物には、必要により、基材に対するレベリング性を調整するために、例えば、炭化水素、アセチレンアルコール、シリコーンオイルを、また、組成物の粘度特性を調整せるために、例えば、樹脂や可塑剤を適宜配合することができる。更に、必要により、例えば、他の導電体粉末、ガラス粉末、界面活性剤、金属塩や、その他銀含有組成物に一般に使用される添加

剤を適宜配合しても良い。

[0023] 本発明の組成物は、焼結時間をさらに短縮するために、組成物をあらかじめ加温し、また、一般に知られる還元剤を作用させて銀クラスター及びナノ粒子を形成させた銀コロイド分散液とすることもできる。

還元剤としては、例えば、ホウ素化水素化合物、三級アミン、チオール化合物、リン化合物、アスコルビン酸、キノン類、フェノール類が挙げられる。還元剤の使用量は、得られる銀要素の導電性や平坦性を失われない範囲で適宜選択することができる。

[0024] 本発明の銀要素形成基材は、本発明の銀含有組成物を、基板等の基材上に塗布し、該基材を加熱して金属銀を膜状や線状に形成した銀要素を具備した基材である。

本発明の組成物を塗布する基材の材質は特に制限されず、例えば、ガラス、シリコン、窒化シリコン、ITO、銅、アルミ、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネートが挙げられる。生産性の点からは、各種印刷法に適するとされるフレキシブルなポリエステルなどの樹脂製基材が好ましい。

[0025] 本発明の組成物の基材への塗布は、印刷等により行うことができる。基材を加熱処理する際の加熱温度は、室温以上であれば特に限定されないが、生産性を考慮した場合、短時間で焼成するためには80℃以上の加熱が好ましい。特に、ポリエステルやポリカーボネート等の耐熱性の低い樹脂製基材上に、金属銀膜や銀配線等の銀要素を形成する場合、80℃以上150℃未満の温度で加熱処理することが好ましい。また、耐熱性の優れる基材を用いる場合、生産性の点から120℃以上170℃未満の加熱処理が好ましい。

実施例

[0026] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

合成例1 アセトンジカルボン酸銀の合成

アセトンジカルボン酸43.8gを1000mlビーカーに秤量後、イオン交換水600gに添加し溶解させ氷冷し、さらに硝酸銀102gを添加し

て溶解させた。そこへ、キシルアミン 48 g を投入後、30 分間攪拌した。得られた白色の固体をろ取し、アセトンで洗浄後、減圧乾燥することでアセトンジカルボン酸銀（以下、銀塩（A）と略す）88.2 g を得た。収率は 82 % であった。

[0027] 実施例 1-1

遮光瓶中で、銀化合物（A）としての合成例 1 で調製した銀塩（A）100 mg を、アミン化合物（B）としてのヘキシルアミン（HA）896 mg に溶解させ、シランカップリング剤（C）としての N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 4 mg を添加混合して銀含有組成物 1000 mg を得た。銀化合物（A）の量、アミン化合物（B）の量とその上記式（2）における置換基、並びにシランカップリング剤（C）の量とその上記式（3）における置換基を表 1 に示す。

実施例 1-2 ~ 1-5

銀塩（A）、HA 及び N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランの量を表 1 に示すとおり変更した以外は、実施例 1-1 と同様に銀含有組成物を得た。

[0028] 実施例 1-6

遮光瓶中で、銀化合物（A）としての合成例 1 で調製した銀塩（A）398 mg を、アミン化合物（B）としての HA 597 mg に溶解させ、シランカップリング剤（C）としてのビニルトリアセトキシシラン 5 mg を添加して銀含有組成物 1000 mg を得た。銀化合物（A）の量、アミン化合物（B）の量とその上記式（2）における置換基、並びにシランカップリング剤（C）の量とその上記式（3）における置換基を表 1 に示す。

実施例 1-7 ~ 1-21

シランカップリング剤（C）を、実施例 1-7 ではアリルトリメトキシシランに、実施例 1-8 では 2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランに、実施例 1-9 では 3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランに、実施例 1-10 では 3-グリシドキシプロピルメチル

ジエトキシシランに、実施例 1-11 では p-スチリルトリメトキシシランに、実施例 1-12 では 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに、実施例 1-13 では 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランに、実施例 1-14 では N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランに、実施例 1-15 では 3-アミノプロピルトリメトキシシランに、実施例 1-16 では 3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミンに、実施例 1-17 では N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランに、実施例 1-18 では 3-ウレイドプロピルトリエトキシシランに、実施例 1-19 では 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランに、実施例 1-20 ではビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドに、実施例 1-21 では 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランに変更した以外は実施例 1-6 と同様に銀含有組成物を得た。結果を表 1 に示す。

[0029] 実施例 1-22

遮光瓶中で、銀化合物 (A) としての合成例 1 で調製した銀塩 (A) 398 mg を、アミン化合物 (B) としてのブチルアミン (BA) 597 mg に溶解させ、シランカップリング剤 (C) としての N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 5 mg を添加して銀含有組成物を得た。銀化合物 (A) の量、アミン化合物 (B) の量とその上記式 (2) における置換基、並びにシランカップリング剤 (C) の量とその上記式 (3) における置換基を表 1 に示す。

実施例 1-23 ~ 1-28

アミン化合物 (B) を、実施例 1-23 ではプロピルアミン (PA) に、実施例 1-24 ではジブチルアミン (DBA) に、実施例 1-25 では 2-エトキシエチルアミン (2-EOEA) に、実施例 1-26 では 2-エチルヘキシルアミン (2-EHA) に、実施例 1-27 ではイソペンチルアミン (IAA) に、実施例 1-28 では 2-EHA 199 mg 及び 2-EOEA 398 mg に変更した以外は実施例 1-22 と同様に銀含有組成物を得た。

結果を表 1 に示す。

[0030] 比較例 1 - 1

遮光瓶中で、銀化合物 (A) としての合成例 1 で調製した銀塩 (A) 100 mg を、アミン化合物 (B) としての HA 900 mg に溶解させ、銀含有組成物を得た。銀化合物 (A) の量、アミン化合物 (B) の量とその上記式 (2) における置換基を表 1 に示す。

比較例 1 - 2

合成例 1 で調製した銀塩 (A) の量と HA の量とを表 1 に示すとおり変更した以外は比較例 1 と同様に銀含有組成物を得た。

[0031]

[表1]

	銀塩(A) (mg)	アミン化合物(B)			シランカップリング剤(C)		
		種類	式(2)R ¹	式(2)R ²	式(3)R ³	式(3)R ⁴	式(3)R ⁵
実施例1-1	100	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-2	498	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-3	400	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-4	399	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-5	380	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-6	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	-CH=CH ₂	アセトキシ基	メチル基
実施例1-7	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-8	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₂ -C ₆ H ₉ O	メトキシ基	メチル基
実施例1-9	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -O-CH ₂ -C ₆ H ₁₃ O	メチル基	メチル基
実施例1-10	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -O-CH ₂ -C ₆ H ₁₃ O	メチル基	メチル基
実施例1-11	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (C ₆ H ₁₄) ₂ -CH=CH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-12	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -O- (C=O) - (C-CH ₂) ₂ =CH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-13	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -O- (C=O) -CH=CH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-14	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-15	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-16	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -N= (C-CH ₂) ₂ - (CH ₂) ₃ -CH ₃	メトキシ基	メチル基
実施例1-17	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (C=O) -CH=CH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-18	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (C=O) -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-19	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-20	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -S-S-S- (CH ₂) ₃ -Si (OC ₂ H ₅) ₃	メトキシ基	メチル基
実施例1-21	398	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -N=C=O	メトキシ基	メチル基
実施例1-22	398	BA	水素原子	- (CH ₂) ₃ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-23	398	PA	水素原子	- (CH ₂) ₂ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-24	398	DBA	- (CH ₂) ₃ -CH ₃	- (CH ₂) ₂ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-25	398	2-EOEA	水素原子	- (CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-26	398	2-EHA	水素原子	-CH ₂ - (CH-CH ₂ -CH ₃) ₂ - (CH ₂) ₃ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-27	398	IAA	水素原子	- (CH ₂) ₂ - (CH-CH ₃) ₂ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
実施例1-28	398	2-EOEA /2-EHA	水素原子	- (CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ / -CH ₂ - (CH-CH ₂ -CH ₃) ₂ - (CH ₂) ₃ -CH ₃	- (CH ₂) ₃ -NH- (CH ₂) ₂ -NH ₂	メトキシ基	メチル基
比較例1-1	100	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	—	—	—
比較例1-2	500	HA	水素原子	- (CH ₂) ₅ -CH ₃	—	—	—

[0032] 実施例2-1～2-32、比較例2-1～2-4

遮光瓶中で、表2に示す量の実施例1-1～1-28、比較例1-1及び

1-2のいずれかで得られた銀含有組成物を、表2に示す量の溶媒に添加して、溶媒含有銀組成物を得た。

表2中、IPAはイソプロピルアルコール、MeOHはメタノール、PGMはプロピレングリコールモノメチルエーテル、n-HAは1-ヘキサノール、TAAはtert-アミルアルコールをそれぞれ示す。

[0033] [表2]

	銀含有組成物			溶媒		
	溶液種	mg	質量%	溶剤種	mg	質量%
実施例2-1	実施例1-1	800	80	IPA	200	20
実施例2-2	実施例1-2	400	40	IPA	600	60
実施例2-3	実施例1-3	400	40	IPA	600	60
実施例2-4	実施例1-4	400	40	IPA	600	60
実施例2-5	実施例1-5	400	40	IPA	600	60
実施例2-6	実施例1-6	400	40	IPA	600	60
実施例2-7	実施例1-7	400	40	IPA	600	60
実施例2-8	実施例1-8	400	40	IPA	600	60
実施例2-9	実施例1-9	400	40	IPA	600	60
実施例2-10	実施例1-10	400	40	IPA	600	60
実施例2-11	実施例1-11	400	40	IPA	600	60
実施例2-12	実施例1-12	400	40	IPA	600	60
実施例2-13	実施例1-13	400	40	IPA	600	60
実施例2-14	実施例1-14	400	40	IPA	600	60
実施例2-15	実施例1-15	400	40	IPA	600	60
実施例2-16	実施例1-16	400	40	IPA	600	60
実施例2-17	実施例1-17	400	40	IPA	600	60
実施例2-18	実施例1-18	400	40	IPA	600	60
実施例2-19	実施例1-19	400	40	IPA	600	60
実施例2-20	実施例1-20	400	40	IPA	600	60
実施例2-21	実施例1-21	400	40	IPA	600	60
実施例2-22	実施例1-22	400	40	IPA	600	60
実施例2-23	実施例1-23	400	40	IPA	600	60
実施例2-24	実施例1-24	400	40	IPA	600	60
実施例2-25	実施例1-25	400	40	IPA	600	60
実施例2-26	実施例1-26	400	40	IPA	600	60
実施例2-27	実施例1-27	400	40	IPA	600	60
実施例2-28	実施例1-28	400	40	IPA	600	60
実施例2-29	実施例1-14	400	40	MeOH	600	60
実施例2-30	実施例1-14	400	40	PGM	600	60
実施例2-31	実施例1-14	400	40	n-HA	600	60
実施例2-32	実施例1-14	400	40	TAA	600	60
比較例2-1	比較例1-1	200	20	IPA	800	80
比較例2-2	比較例1-1	800	80	IPA	200	20
比較例2-3	比較例1-2	200	20	IPA	800	80
比較例2-4	比較例1-2	800	80	IPA	200	20

[0034] 実施例3-1～3-32、比較例3-1及び3-2

実施例1-1～1-28、比較例1-1及び1-2で調製した溶液をスピ
ンコーター（ミカサ（株）製）にて表3に示す各種基材に塗工し、表3に示

す加熱条件で加熱処理を行って、銀膜を得た。得られた銀膜について、以下に示す導電性、密着性、及び銀含有組成物の保存安定性の評価を行った。結果を表3に示す。

[0035] <導電性評価>

四端針方式の低抵抗率計（ロレスターGP：三菱化学社製）を用いて行った。なお、体積抵抗率は基板にガラスを用いた場合の値となっており、体積抵抗率が $5.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものを○と表記し、○評価を本発明の効果を満たすものとした。

<密着性評価>

得られた銀膜にセロハンテープを密着、剥離することで基板に対する密着性を評価した。評価は、JIS K 5600-5-6に規定される塗膜の機械的性質—付着性（クロスカット法）試験法で行った。剥離がなかったものを◎、セロハンテープ密着、剥離で剥離しなかったものを○、セロハンテープ密着、剥離で一部銀膜の剥離が確認されたものを△、セロハンテープ密着、剥離で全て剥離したものを×とし、◎、○、あるいは△評価を本発明の効果を満たすものとした。なお、表中、銅基材をCu、ポリエステル基材をPET、ポリカーボネート基材をPC、シリコン基材をSi、窒化シリコン基材をSiNと略記する。

<保存安定性評価>

各溶液を室温で2週間静置し、沈澱の有無にて確認した。評価は、沈澱の状態によって、沈澱がないものを○、微量の沈澱が見られるものを△、多量の沈澱が見られるものを×とし、○あるいは△評価を本発明の効果を満たすものとした。

[0036] 実施例4-1～4-36、比較例4-1～4-4

実施例2-1～2-32及び比較例2-1～2-4で調製した溶液をスピンコーター（ミカサ（株）製）にて表4に示す各種基材に塗工し、表4に示す加熱条件で加熱処理を行って銀膜を得た。得られた銀膜の導電性、密着性、及び銀含有組成物の保存安定性の評価を、実施例3-1～3-30、比較

例 3 - 1 及び 3 - 2 と同様に行った。結果を表 4 に示す。

[0037] [表3]

	銀含有組成物	加熱条件		体積抵抗率	密着性							保存安定性
		温度(°C)	時間(分)		ガラス	Cu	PET	PC	Si	SiN	ITO	
実施例3-1	実施例1-1	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-2	実施例1-2	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-3	実施例1-3	120	10	○	△	△	△	△	△	△	△	○
実施例3-4	実施例1-4	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-5	実施例1-5	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-6	実施例1-6	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-7	実施例1-7	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-8	実施例1-8	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-9	実施例1-9	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-10	実施例1-10	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-11	実施例1-11	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-12	実施例1-12	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-13	実施例1-13	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-14	実施例1-14	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-15	実施例1-15	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-16	実施例1-16	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-17	実施例1-17	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-18	実施例1-18	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-19	実施例1-19	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例3-20	実施例1-20	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-21	実施例1-21	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3-22	実施例1-22	120	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-23	実施例1-23	120	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-24	実施例1-24	120	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
実施例3-25	実施例1-25	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-26	実施例1-26	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-27	実施例1-27	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-28	実施例1-28	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-29	実施例1-14	80	90	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-30	実施例1-14	100	30	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-31	実施例1-14	150	5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3-32	実施例1-14	200	1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較例3-1	比較例1-1	120	10	○	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例3-2	比較例1-2	120	10	○	×	×	×	×	×	×	×	○

[0038]

[表4]

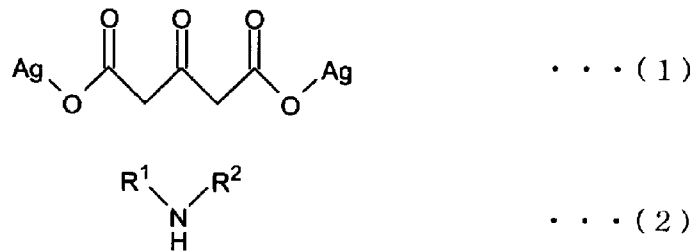
	銀含有組成物	加熱条件		体積抵抗率	密着性							保存安定性
		温度(°C)	時間(分)		ガラス	Cu	PET	PC	Si	SiN	ITO	
実施例4-1	実施例2-1	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-2	実施例2-2	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-3	実施例2-3	120	10	○	△	△	△	△	△	△	△	○
実施例4-4	実施例2-4	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-5	実施例2-5	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-6	実施例2-6	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-7	実施例2-7	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-8	実施例2-8	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-9	実施例2-9	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-10	実施例2-10	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-11	実施例2-11	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-12	実施例2-12	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-13	実施例2-13	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-14	実施例2-14	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-15	実施例2-15	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-16	実施例2-16	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-17	実施例2-17	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-18	実施例2-18	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-19	実施例2-19	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例4-20	実施例2-20	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-21	実施例2-21	120	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4-22	実施例2-22	120	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-23	実施例2-23	120	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-24	実施例2-24	120	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
実施例4-25	実施例2-25	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-26	実施例2-26	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-27	実施例2-27	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-28	実施例2-28	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-29	実施例2-29	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-30	実施例2-30	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-31	実施例2-31	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-32	実施例2-32	120	10	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-33	実施例2-14	80	90	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-34	実施例2-14	100	30	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-35	実施例2-14	150	5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4-36	実施例2-4	200	1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較例4-1	比較例2-1	120	10	○	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例4-2	比較例2-2	120	10	○	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例4-3	比較例2-3	120	10	○	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例4-4	比較例2-4	120	10	○	×	×	×	×	×	×	×	○

請求の範囲

[請求項1]

式(1)で表される銀化合物(A)、式(2)で表されるアミン化合物(B)、及びシランカップリング剤(C)を含む組成物であって、銀化合物(A)、アミン化合物(B)、及びシランカップリング剤(C)の合計100質量%に対して、銀化合物(A)を10～50質量%、アミン化合物(B)を50～90質量%、及びシランカップリング剤(C)を0.1～5質量%含む銀含有組成物。

[化1]

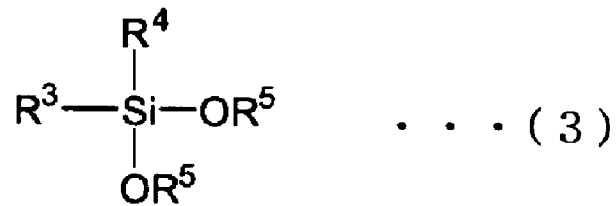


(式(2)中、 R^1 は水素原子、 $-(\text{C}\text{Y}^1\text{Y}^2)_a-\text{CH}_3$ 、又は $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ を表し、 R^2 は $-(\text{C}\text{Y}^1\text{Y}^2)_d-\text{CH}_3$ 又は $-(\text{CH}_2)_e-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ を表す。ここで、 Y^1 と Y^2 はそれぞれ独立して水素原子又は $-(\text{CH}_2)_g-\text{CH}_3$ を表し、 Z は水素原子又は $-(\text{CH}_2)_h-\text{CH}_3$ を表す。 a は0～8の整数、 b は1～4の整数、 c は1～3の整数、 d は0～8の整数、 e は1～4の整数、 f は1～3の整数、 g は0～3の整数、 h は0～2の整数である。)

[請求項2]

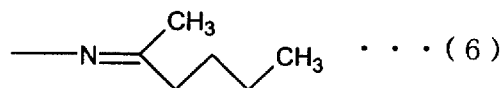
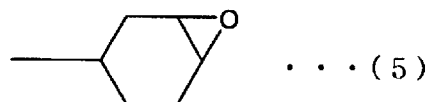
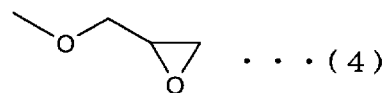
シランカップリング剤(C)が、式(3)で示される化合物である請求項1記載の銀含有化合物。

[化2]



(式(3)中、 R^3 は $-(\text{CH}_2)_i-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_j-\text{R}^6$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CR}^7=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NHR}^8$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{R}^9$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{SR}^{10}$ 、又は $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ を表し、 R^4 はメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又はアセトキシ基を表し、 R^5 はメチル基、エチル基、又はアセチル基を表す。ここで、 R^6 は式(4)又は式(5)で表される有機官能基であり、 R^7 は水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表し、 R^8 は水素原子、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 又は $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}_2$ を表し、 R^9 は式(6)で表される有機官能基を示し、 R^{10} は水素原子、又は $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を表す。 i は0又は1であり、 j は2又は3である。)

[化3]



[請求項3] 請求項1又は2に記載の銀含有組成物20～80質量%と、溶媒20～80質量%とを含む銀含有組成物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の銀含有組成物を、基材上に塗布又

は印刷し、該基材を加熱して銀要素を形成された銀要素形成基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, H01B5/14(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, C09D1/00, C09D5/24, C09D11/00, H01B5/14

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2012-153634 A (NOF Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims (Family: none)	1-4
A	JP 2009-114232 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 28 May 2009 (28.05.2009), claims (Family: none)	1-4

☐ 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
01 August, 2013 (01.08.13)

Date of mailing of the international search report
13 August, 2013 (13.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/22, C09D1/00, C09D5/24, C09D11/00, H01B5/14

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
P A	JP 2012-153634 A(日油株式会社) 2012. 08. 16, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-114232 A(財団法人大阪産業振興機構) 2009. 05. 28, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4

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

0 1 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 8 . 2 0 1 3

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)

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

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