

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年4月3日 (03.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/038535 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/02 (2006.01) *C09D 5/24* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01) *H01L 21/28* (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01) *H01L 21/288* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
- 1010021 東京都千代田区外神田4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: 和田 憲治 (WADA, Kenji); 〒1620065 東京都
新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ
谷601号 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/068027
- (22) 国際出願日: 2007年9月11日 (11.09.2007)
- (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2006-263362 2006年9月27日 (27.09.2006) JP
- (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4丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾木 孝造 (OGI,
Kozo) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田4丁
目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会
社内 Tokyo (JP). 久枝 穰 (HISAEDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: SILVER PARTICLE COMPOSITE POWDER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 銀粒子複合粉末およびその製造法

(57) Abstract: A silver particle composite powder obtained by mixing a silver particle powder (A) which bears on the surface of each silver particle an organic protecting layer composed of an amine having one or more unsaturated linkages in one molecule and a molecular weight of 100 to 1000 and has a mean particle diameter D_{TEM} of 50nm or below as determined by TEM with a silver particle powder (B) which bears on the surface of each silver particle an organic protecting layer composed of both a fatty acid having a molecular weight of 100 to 1000 and an amine having a molecular weight of 100 to 1000 with at least either having one or more unsaturated linkages in one molecule and has a mean particle diameter D_{TEM} of 50nm or below at an A:B mass ratio of 3:1 to 1:3 in terms of silver.

(57) 要約: 1分子中に1個以上の不飽和結合を有する分子量100~1000のアミン化合物からなる有機保護層を銀粒子表面に有し、TEM観察により測定される平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Aと、分子量100~1000の脂肪酸および分子量100~1000のアミン化合物からなり、前記脂肪酸およびアミン化合物の少なくとも一方は1分子中に1個以上の不飽和結合を有する化合物である有機保護層を銀粒子表面に有し、平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Bが、銀の質量比で例えばA:B=3:1~1:3の割合で混合された銀粒子複合粉末である。



WO 2008/038535 A1

明 細 書

銀粒子複合粉末およびその製造法

技術分野

本発明は、微細な（特に粒子径がナノメートルオーダーの）銀粒子粉末、詳しくは、微細な回路パターンを形成するための配線形成用材料例えばインクジェット法による配線形成用材料や、真空成膜プロセスであるスパッタリングによる成膜を代替する膜形成用材料、および湿式プロセスであるめっきによる成膜を代替する成膜材料等に好適に用いられる銀粒子粉末、銀粒子粉末分散液および銀焼成膜に関する。

従来技術

固体物質の大きさがnmオーダー（ナノメートルオーダー）になると比表面積が非常に大きくなるために、固体でありながら気体や液体の界面が極端に大きくなる。したがって、その表面の特性が固体物質の性質を大きく左右する。金属粒子粉末の場合は、融点がバルク状態のものに比べ劇的に低下することが知られており、そのために μm オーダーの粒子に比べて微細な配線の描画が可能になり、しかも低温焼結できるなどの利点を具備するようになる。金属粒子粉末の中でも銀粒子粉末は、低抵抗でかつ高い耐候性をもち、金属の価格も他の貴金属と比較して安価であることから、微細な配線幅をもつ次世代の配線材料として特に期待されている。

電子部品などの電極や回路を形成するための方法として厚膜ペースト法が広く用いられている。厚膜ペーストは、金属粉末に加えて、ガラスフリット、無機酸化物等を有機ビヒクル中に分散させたものであり、このペーストを印刷やディッピングによって所定のパターンに形成した後、 500°C 以上の温度で加熱して有機成分を焼き飛ばし、粒子同士を焼結させて導体とする。厚膜ペースト法により形成される配線と基板との密着は、焼成工程で軟化・流動したガラスフリットが基板を濡らすことにより、また、配線を形成する金属の焼結膜中

にも軟化・流動したガラスフリットが浸透すること（ガラスボンド）により、さらには、アルミナ基板上では、酸化銅や酸化カドミウム等の無機酸化物が基板と反応性酸化物を形成すること（ケミカルボンド）によっても、密着が確保される。

従来の厚膜ペーストで用いられるミクロンサイズの粒子と比較して、ナノサイズの粒子は低温で焼結でき、例えば銀のナノ粒子であれば300℃以下での焼結が可能である。ナノ粒子の焼結のみについて考えれば、300℃より高い温度で焼成を行うこともできるが、高温での焼成では、電極や回路の形成対象となる基板の耐熱性による制約により、使用可能な基板の種類が限定されることに加えて、低温焼結性というナノ粒子の特徴を生かせない点で不利である。対象となる基板の種類を増やすためには、焼成温度は300℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは200℃以下、更に好ましくは100℃以下と、低温であればある程有利になる。

焼成温度が300℃以下と低い場合には、従来の厚膜ペースト法の手法に則ってガラスフリットを添加しても、ガラスフリットが軟化・流動しないために基板を濡らすことがなく、その結果、基板に対する密着が劣るという問題が生じる。特にガラス基板やポリイミドフィルム基板を始めとする各種基板での密着性が劣るため、ガラス基板もしくはポリイミドフィルム基板等との密着性改善が望まれる。

基板への密着に関しては、有機溶剤に金属微粒子が分散された金属微粒子分散液およびシランカップリング剤を含むペーストをガラス基板上に塗布し、250～300℃の温度で焼成する方法（特許文献1）、平均粒子径0.5～20μmと平均粒子径1～100nmの粒子を併用し、これらを熱硬化性樹脂中に分散させて、熱硬化性樹脂で密着を取る方法（特許文献2）、300℃以下に最低の発熱ピークを有する金属コロイドを用いる方法（特許文献3）等が提案されている。

特許文献1：特開2004-179125号公報

特許文献2：国際公開第02/035554号パンフレット

特許文献3：特開2003-176455号公報

発明が解決しようとする課題

特許文献1では、有機溶剤に金属微粒子が分散された金属微粒子分散液およびシランカップリング剤を含むペーストをガラス基板上に塗布し、250～300℃の温度で焼成することでガラス基板上への優れた密着性を示し、かつ高密度で低抵抗の金属薄膜を得られるとしている。この方法では、高分子量のエチルセルロース等を溶解した有機ビヒクルをインクに添加していない。よって、焼成時に500℃以上の温度が特に必要はなく、300℃以下での焼成も可能である。しかし、シランカップリング剤をインク中に添加するため、インク粘度の経時変化の点で問題があり、基板と配線（金属薄膜）の間で導通を取りにくいという問題もある。

特許文献2では、平均粒子径0.5～20μmと平均粒子径1～100nmの粒子を併用し、これらを熱硬化性樹脂中に分散させて、熱硬化性樹脂で密着を取ることができるとしている。熱硬化性樹脂で密着性を確保しているため300℃以下での焼成が可能であるが、有機物が残存すると、形成した配線上に誘電体層を形成した場合や、配線が真空雰囲気中に置かれた場合には、有機成分の脱離による誘電体層の膨れや真空雰囲気の環境汚染などに起因する回路の信頼性低下が懸念される。また、樹脂を含むため、ペーストの低粘度化が困難であるという問題がある。

特許文献3では、300℃以下に最低の発熱ピークを有する金属コロイドを用いることで、低温で加熱して高導電性かつ強靱な皮膜を得ることができるとしている。しかし、200℃焼成での比抵抗は10μΩ・cm以上であり、配線に適用するには抵抗が高いという問題がある。

本発明はこのような問題を解決することを課題としたものであり、銀粒子粉末分散液による電極や回路の形成に際して、シランカップリング剤や熱硬化性樹脂を加えることなく、300℃以下の低温焼成で、ガラス基板やポリイミドフィルム基板等に対する密着性を顕著に改善すること、および配線用途にも適した抵抗の低い焼成膜を得ることを目的とする。すなわち密着性向上と低抵抗化の両立を図ろうというものである。なお、ここでいう銀粒子粉末分散液は、いわゆるペーストと呼ばれる高粘度の銀粒子粉末分散液を含む。

課題を解決するための手段

上記目的を達成するために、本発明では、1分子中に1個以上の不飽和結合を有する分子量100～1000のアミン化合物からなる有機保護層を銀粒子表面に有し、TEM（透過型電子顕微鏡）観察により測定される平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Aと、分子量100～1000の脂肪酸および分子量100～1000のアミン化合物からなり、前記脂肪酸およびアミン化合物の少なくとも一方は1分子中に1個以上の不飽和結合を有する化合物である有機保護層を銀粒子表面に有し、平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Bと、が混合された銀粒子複合粉末が提供される。銀粒子粉末Aと銀粒子粉末Bの配合割合は、銀の質量比で例えばA：B＝3：1～1：3の範囲である。この銀粒子複合粉末は、示差熱分析による発熱ピークを200～400℃未満の範囲と400～600℃の範囲とに有する。

ここで、TEM観察により測定される平均粒子径 D_{TEM} は、TEMにより観察される60万倍に拡大した画像から重なっていない独立した粒子300個の径を測定して平均値を算出することにより求められる。各粒子の粒子径は、画像上で測定される最も大きい径（長径）を採用する。

また本発明では、上記の銀粒子複合粉末を、沸点が60～300℃の非極性もしくは極性の小さい液状有機媒体に分散させてなる銀粒子複合粉末の分散液が提供される。この分散液を基板上に塗布して塗膜を形成し、その後、前記塗膜を焼成することにより、基板との密着性が良く、配線用途に適した低抵抗の銀焼成膜が実現される。その際の焼成は、酸化雰囲気中、300℃以下で、且つ銀の焼結が生じる温度域で実施できる。

このような銀粒子複合粉末の製造法として、上記の銀粒子粉末Aと銀粒子粉末Bを、それらの配合割合が、銀の質量比でA：B＝3：1～1：3の範囲となるように混合する製造法が提供される。銀粒子粉末Aは示差熱分析による発熱ピークを400～600℃の範囲に有するものであり、前記銀粒子粉末Bは示差熱分析による発熱ピークを200～400℃未満の範囲と400～600℃の範囲とに有するものである。

本発明の銀粒子粉末は、300℃以下の低温焼成によって、ガラス基板やポ

リイミドフィルム基板等に対する良好な密着性を有し、かつ配線用途に適した低抵抗の銀焼成膜が実現される。また、シランカップリング剤を含有しないため、経時変化の問題の少ないインクが提供可能であり、熱硬化性樹脂を含有しないため粘度の低いインクが提供可能である。

発明の好ましい態様

本発明者らはこれまでに、液相法で銀の粒子粉末を製造する試験を重ね、沸点が85～150℃のアルコール中で、硝酸銀を、85～150℃の温度で例えば分子量100～400のアミン化合物からなる有機保護剤の共存下で還元処理する銀粒子粉末の製造法を開発した。また、沸点が85℃以上のアルコールまたはポリオール中で、銀化合物（代表的には炭酸銀または酸化銀）を、85℃以上の温度で例えば分子量100～400の脂肪酸からなる有機保護剤の共存下で還元処理する銀粒子粉末の製造法を開発した。これらの手法によると、非常に分散性の良い銀ナノ粒子の粉末が得られる。

しかし、これらの方法で得られた銀粒子粉末の分散液を基板上に塗布して塗膜を形成し、その後、前記塗膜を焼成することにより銀焼成膜を得た場合、基板に対する密着性が必ずしも十分であるとは言えないことがわかってきた。そこで種々検討の結果、上記のような還元処理によって銀粒子を合成する際、有機保護剤として「脂肪酸」と「アミン化合物」を複合添加したとき、合成される銀粒子の粒度分布をブロードなものにすることができ、そのような銀粒子粉末をフィラーに使用した銀焼成膜では、基板との密着性が顕著に改善されることが確認された。ところが、この場合、得られた銀焼成膜の電気抵抗があまり低いとは言えず、配線用途ではさらに低抵抗化の技術開発が望まれた。

発明者らはさらに研究を進めた結果、この「脂肪酸」と「アミン化合物」の有機保護層を形成させたブロードな粒度分布を有する銀粒子粉末を、「脂肪酸」を用いないで形成させた「アミン化合物」の有機保護層をもつ銀粒子粉末と共に使用したとき、優れた密着性が維持されるとともに、抵抗に関しても大幅に改善されることが明らかになった。

以下、本発明を特定するための事項について説明する。

〔平均粒子径 D_{TEM} 〕

本発明の銀粒子複合粉末は、有機保護層が「アミン化合物」である銀粒子粉末A（以下単に「粉末A」ということがある）と、有機保護層が「脂肪酸」および「アミン化合物」である銀粒子粉末B（以下単に「粉末B」ということがある）が混合されてなるものであるが、粉末A、Bとも、TEM観察により測定される平均粒子径 D_{TEM} は50nm以下に微細化されたものを使用する。したがって、この銀粒子複合粉末の D_{TEM} も50nm以下である。30nm以下であることがより好ましく、特にインクジェット用に使用する場合は、20nm以下であることが一層好ましい。平均粒子径 D_{TEM} の下限については特に規定していないが、例えば3nm以上のものが採用できる。銀粒子粉末A、Bそれぞれの製造において、平均粒子径 D_{TEM} はアルコールまたはポリオール/Agのモル比、有機保護剤/Agのモル比、還元補助剤/Agのモル比、還元反応時の昇温速度、攪拌力、銀化合物の種類、アルコールまたはポリオールの種類、還元補助剤の種類、有機保護剤の種類等によりコントロールすることができる。

〔アルコールまたはポリオール〕

本発明で使用する銀粒子粉末A、Bは、いずれもアルコールまたはポリオールの1種または2種以上の液中で銀化合物を還元することによって得られる。アルコールまたはポリオールは、媒体および還元剤として機能する。このようなアルコールとしては、プロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、シクロペンタノール等が使用できる。またポリオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が使用できる。中でもイソブタノール、n-ブタノールが好適である。

〔有機保護層および有機保護剤〕

本発明の銀粒子複合粉末を構成する銀粒子は、表面が有機保護層で覆われたものである。その有機保護層は、アルコールまたはポリオール中での還元反応に際し、有機保護剤を共存させることによって形成される。ただし、有機保護層の構成は、素材として用いる銀粒子粉末AとBとで異なっている。銀粒子粉

末Aでは、有機保護剤として不飽和結合を1個以上有する「アミン化合物」を使用する。一方、銀粒子粉末Bでは、有機保護剤として「脂肪酸」と「アミン化合物」を使用し、これらのうち少なくとも一方は不飽和結合を1個以上有する物質で構成する。

粉末Bに使用する脂肪酸、および粉末A、Bに使用するアミン化合物は、いずれも分子量が100～1000である物質を採用する。分子量が100未満のものでは粒子の凝集抑制効果が十分に得られない。一方、分子量が大きすぎると、凝集抑制力は高くても銀粒子複合粉末の分散液を塗布して焼成するときに粒子間の焼結が阻害されて配線の抵抗が高くなってしまい、場合によっては、導電性をもたなくなることもある。このため、脂肪酸、アミン化合物とも分子量1000以下のものを使用する必要がある。分子量100～400のものを使用することがより好ましい。

粉末Bに使用できる代表的な脂肪酸として、例えばオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、パルミトレイン酸、ミリストレイン酸が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複合して使用しても構わない。また、粉末A、Bに使用するアミン化合物としては第1級アミンを使用することが好ましい。代表的なアミン化合物として、例えばヘキサノールアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オレイルアミン、オクタデシルアミンが挙げられる。これらについても、単独で使用してもよく、複合して使用しても構わない。また、粉末AとBとで、同じ種類のアミン化合物を使用してもよいし、異なる種類としてもよい。

〔銀化合物〕

粉末A、Bとも、銀の原料としては、各種銀塩や銀酸化物等の銀化合物が使用できる。例えば塩化銀、硝酸銀、酸化銀、炭酸銀等が挙げられるが、工業的には硝酸銀を使用することが望ましい。

〔還元補助剤〕

粉末A、Bとも、その合成において還元反応を進行させるに際しては、還元補助剤を使用することができる。還元補助剤としては分子量100～1000

のアミン化合物を使用することができる。アミン化合物の中でも還元力の強い第2級または第3級のアミン化合物を使用することが望ましい。還元補助剤についても有機保護剤と同様、分子量が100未満では粒子の凝集抑制効果が低く、また、分子量が1000を超えるものでは凝集抑制力は高くても銀粒子粉末の分散液を塗布して焼成するときに粒子間の焼結を阻害して配線の抵抗が高くなってしまい、場合によっては、導電性をもたなくなることもあるので、これらは適さない。本発明で使用できる代表的なアミン化合物として、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ジフェニルアミン、ジオクチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミンを例示できる。特に、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好適である。

〔液状有機媒体〕

還元により合成された銀粒子粉末AまたはBを分散させた分散液を作るために、本発明では、沸点が60～300℃の非極性もしくは極性の小さい液状有機媒体を用いる。ここで、「非極性もしくは極性の小さい」というのは25℃での比誘電率が1.5以下であることを指し、より好ましく5以下である。比誘電率が1.5を超える場合、銀粒子の分散性が悪化し沈降することがあり、好ましくない。分散液の用途に応じて各種の液状有機媒体が使用できるが、炭化水素系が好適に使用でき、とくに、イソオクタン、n-デカン、イソドデカン、イソヘキサン、n-ウンデカン、n-テトラデカン、n-ドデカン、トリデカン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、デカリン、テトラリン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらの液状有機媒体は1種類または2種類以上を使用することができ、ケロシンのような混合物であっても良い。更に、極性を調整するために、混合後の液状有機媒体の25℃での比誘電率が1.5以下となる範囲でアルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系等の極性有機媒体を添加しても良い。

次に本発明の銀粒子粉末の製造法を説明する。

〔銀粒子粉末A、Bの合成〕

本発明で使用する銀粒子粉末A、Bは、いずれも、アルコールまたはポリオ

ール中で、銀化合物を、有機保護剤の共存下で還元処理することによって合成される。粉末Aを合成する際には、有機保護剤に「アミン化合物」を使用し、「脂肪酸」は使用しない。粉末Bを合成する際には、有機保護剤に「脂肪酸」と「アミン化合物」を使用するが、その配合割合は、例えばモル比において、[脂肪酸] : [アミン化合物] = 0.02 : 1 ~ 1 : 1 の範囲とすればよく、0.1 : 1 ~ 1 : 1 の範囲がより好ましい。粉末A、Bいずれの合成に際しても、液中のAgイオン濃度は50 mmol/L以上とすることができ、例えば50 ~ 500 mmol/L程度とすればよい。

還元反応は、粉末A、Bいずれの合成に際しても80 ~ 200℃、好ましくは85 ~ 150℃の加熱下で行わせる。媒体兼還元剤であるアルコールまたはポリオールの蒸発と凝縮を繰り返す還流条件下で実施するとよい。還元を効率的に行うために上記の還元補助剤を使用することができる。種々検討の結果、還元補助剤は還元反応の終了近くで添加するのがよく、還元補助剤の添加量は銀に対するモル比で0.1 ~ 20の範囲とするのがよい。

反応後の銀ナノ粒子の懸濁液（反応直後のスラリー）は、例えば、後述の実施例に示すような手順で洗浄・分散・分級等の工程を経て、本発明に使用する銀粒子粉末AまたはBの分散液とすることができる。

〔混合〕

合成された銀粒子粉末AおよびB（合成方法は特に規定されないが、例えば上記のようにして合成されたもの）を用意し、これらを混合することにより本発明の銀粒子複合粉末が得られる。上記の方法で合成された粉末A、Bを使用する場合、それらが分散している液状有機媒体を混合・攪拌することで、本発明の銀粒子複合粉末の分散液が得られる。銀粒子粉末Aと銀粒子粉末Bの配合割合は、銀の質量比で例えばA : B = 3 : 1 ~ 1 : 3の範囲とすることができる。A : B = 2.5 : 1 ~ 1 : 2の範囲に規定してもよく、2.5 : 1 ~ 1 : 1.5に規定することもできる。

粉末Aの割合が少なすぎると抵抗の低い銀焼成膜が得られにくく、粉末Bの割合が少なすぎると密着性の良い銀焼成膜が得られにくい。このような実験結果から、粉末Aは銀焼成膜の低抵抗化をもたらす作用を有すると考えられる。

そのメカニズムは未解明であるが、再現性のある低抵抗化作用が確かめられている。一方、粉末Bは銀焼成膜の基板に対する密着性を改善する作用を有すると考えられる。

〔示差熱分析による発熱ピーク〕

銀粒子粉末A、Bとも、示差熱分析によって有機保護層の物質に対応した発熱ピークを観測することができる。銀粒子粉末Aの場合、アミン化合物に対応した発熱ピークが400～600℃の範囲に観測される。銀粒子粉末Bの場合、アミン化合物に対応した発熱ピークが400～600℃の範囲に観測されることに加え、脂肪酸に対応した発熱ピークが200～400℃未満の範囲に観測される。

〔本発明の銀粒子複合粉末の用途〕

本発明の銀粒子複合粉末は、微細な回路パターンを形成するための配線形成用材料例えばインクジェット法による配線形成用材料や、真空成膜プロセスであるスパッタリングによる成膜を代替する膜形成用材料、および湿式プロセスであるめっきによる成膜を代替する成膜材料等として好適である。また本発明の銀粒子複合粉末はLSI基板の配線やFPD（フラットパネルディスプレイ）の電極、配線用途、さらには微細なトレンチ、ビアホール、コンタクトホールの埋め込み等の配線形成材料としても好適である。低温焼成が可能であることからフレキシブルなフィルム上への電極形成材料として適用でき、エレクトロニクス実装においては接合材として用いることもできる。導電性皮膜として電磁波シールド膜や、透明導電膜等の分野での光学特性を利用した赤外線反射シールド等にも適用できる。低温焼結性と導電性を利用して、ガラス基板上へ印刷・焼成し、自動車ウインドウの防曇用熱線等にも好適である。一方、分散液としては、インクジェット法に限らず、スピンコート、ディッピング、ブレードコート等各種塗布方法に適用可能で、スクリーン印刷等にも適用可能である。

〔焼成〕

本発明の銀粒子複合粉末が分散した分散液を基板上に塗布し、その後、焼成することによって銀焼成膜が得られる。焼成は、酸化雰囲気中で行う。ここで

いう酸化雰囲気は、非還元性の雰囲気であり、常圧のいわゆる大気雰囲気や、減圧雰囲気、あるいは不活性ガス雰囲気にわずかに酸素を導入した雰囲気も含む。焼成温度は100～300℃といった低温とすることができる。ただし、平均粒子径 D_{TEM} や、塗膜の状態によって、銀の焼結が起きる下限温度は多少変動する。100℃で焼結が生じない塗膜の場合は、焼結が生じる下限温度～300℃の範囲で焼成する。

焼成装置は、上記雰囲気、および温度が実現できるものであれば特に限定されない。例えば、熱風循環式乾燥器、ベルト式焼成炉、IR焼成炉などが例示できる。フィルム基板（例えばポリイミドフィルム基板）上に配線や電極を形成する場合、生産性を考慮すると、バッチ式でなく、大量生産に向くロールツールロール方式に対応した連続焼成が可能な装置を用いることが好ましい。焼成時間は、塗膜を形成した基板を上記温度域に10分以上保持することが望ましく、60分以上保持することがより好ましい。

実施例

[実施例1]

[銀粒子粉末Aの合成]

媒体兼還元剤であるイソブタノール64gに、有機保護剤として第1級アミン化合物であるオレイルアミン176g、銀化合物として硝酸銀結晶22gとを添加し、マグネットスターラーにて攪拌して硝酸銀を溶解させた。この液を還流器のついた容器に移してオイルバスに載せ、容器内に不活性ガスとして窒素ガスを400mL/minの流量で吹込みながら、該液をマグネットスターラーにより100rpmの回転速度で攪拌しつつ加熱し、108℃の温度で5時間還流を行った。その際108℃に至るまでの昇温速度は2℃/minとした。

反応終了後のスラリーについて、以下の手順で洗浄、分散および分級の工程を実施した。

[洗浄工程]

[1] 反応後のスラリー40mLを、遠心分離器（日立工機株式会社製のCF

7 D 2) を用いて 3 0 0 0 r p m で 3 0 分固液分離し、上澄みを廃棄する。

[2] 沈殿物に極性の大きいメタノール 4 0 m L を加えて超音波分散機で分散させる。

[3] 前記の [1] → [2] を 3 回繰り返す。

[4] 前記の [1] を実施して上澄みを廃棄し、沈殿物を得る。

[分散工程]

[1] 前記の洗浄工程を経た沈殿物に極性の小さいテトラデカン 4 0 m L 添加する。

[2] 次いで超音波分散機にかける。

[分級工程]

[1] 分散工程を経た銀粒子とテトラデカン 4 0 m L の混合物を前記と同様の遠心分離器を用いて 3 0 0 0 r p m で 3 0 分間固液分離する。

[2] 上澄み液を回収する。

この上澄み液が銀粒子粉末 A の分散液である。これを「分散液 A」と呼ぶ。

[銀粒子粉末 B の合成]

媒体兼還元剤であるイソブタノール 6 4 g に、有機保護剤として脂肪酸であるオレイン酸 2 3 g と第 1 級アミン化合物であるオレイルアミン 1 1 0 g、銀化合物として硝酸銀結晶 1 4 g とを添加し、マグネットスターラーにて攪拌して硝酸銀を溶解させた。この液を還流器のついた容器に移してオイルバスに載せ、容器内に不活性ガスとして窒素ガスを 4 0 0 m L / m i n の流量で吹込みながら、該液をマグネットスターラーにより 1 0 0 r p m の回転速度で攪拌しつつ加熱し、1 0 8 °C の温度で 6 時間還流を行った。その際 1 0 8 °C に至るまでの昇温速度は 2 °C / m i n とした。

反応終了後のスラリーについて、上記と同様の手順で洗浄、分散および分級の工程を実施した。分級工程の [2] を終了して得られた上澄み液が銀粒子粉末 B の分散液である。これを「分散液 B」と呼ぶ。

以上のようにして得られた銀粒子粉末 A および B について、前述の方法で TEM 観察により平均粒子径 D_{TEM} を求め、また、下記の方法で示差熱分析により発熱ピークを測定した。

〔示差熱分析〕

銀粒子分散液を25 mg、アルミナパンに秤量し、昇温速度10℃/分で室温から900℃まで測定した。測定にはTG-DTA2000型測定器（マックサイエンス/ブルカーエイエックス社製）を用いた。

その結果、銀粒子粉末Aは、平均粒子径 $D_{TEM}=8.4$ nmであり、示差熱分析による発熱ピークは465℃に観測された。また、銀粒子粉末Bは、平均粒子径 $D_{TEM}=3.7$ nmであり、示差熱分析による発熱ピークは171℃、282℃、および441℃に観測された。

次に、上記の手順で得られた分散液Aと、分散液Bを、銀の質量比でA：B＝3：2の割合で混合し、攪拌することにより、本例の銀粒子複合粉末を含む分散液を得た。この分散液をガラス基板にスピコート法で塗布して塗膜を形成し、室温にて5分放置した後、この塗膜を有するガラス基板を200℃に調整したホットプレートの上に置き、そのまま60分保持することにより焼成を行い、銀焼成膜を得た。

得られた銀焼成膜について、以下の方法で基板との密着性、および体積抵抗を調べた。

〔密着性試験〕

銀焼成膜上に、カッターにより1 mm角の升目を100個作製し、その上に、粘着力が幅25 mmあたり約8 Nのセロハン粘着テープ（JIS Z1522）を圧着したあと剥離させ、残存する升目の数を数えた。100個の升目が全て残存している場合を最も密着性が良好であるとして100/100と表示し、100個の升目が全て剥離している場合を最も密着性が不良であるとして0/100と表示する密着性評価法において、本例の銀焼成膜の密着性は100/100であり、良好であった。

〔体積抵抗値〕

表面抵抗測定装置（三菱化学製Loresta HP）により測定された表面抵抗と、蛍光X線膜厚測定器（SII社製SFT9200）で得られた膜厚から、計算により体積抵抗値を求めた。その結果、本例の銀焼成膜の体積抵抗値は $4.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と求めた。この体積抵抗値は、銀導電膜として基板の配線に

適した低抵抗特性を有していると評価されるものである。

[実施例 2]

実施例 1 と同じ分散液 A と分散液 B を使用し、その混合比を銀の質量比で $A : B = 1 : 1$ としたこと以外、実施例 1 と同条件で実験を行った。

その結果、本例の銀焼成膜の密着性は $100 / 100$ であり、また、体積抵抗値は $4.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。実施例 1 と同様、良好な密着性と低抵抗特性が確認された。

[実施例 3]

実施例 1 と同じ分散液 A と分散液 B を使用し、その混合比を銀の質量比で $A : B = 2 : 1$ としたこと以外、実施例 1 と同条件で実験を行った。

その結果、本例の銀焼成膜の密着性は $100 / 100$ であり、また、体積抵抗値は $4.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。実施例 1 と同様、良好な密着性と低抵抗特性が確認された。

[実施例 4]

焼成装置をホットプレートから熱風式乾燥機に変更し、焼成温度を 250°C としたこと以外、実施例 2 と同条件で実験を行った。

その結果、本例の銀焼成膜の密着性は $100 / 100$ であり、また、体積抵抗値は $4.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。実施例 2 と同様、良好な密着性と低抵抗特性が確認された。

[比較例 1]

実施例 1 で得られた分散液 A のみを使用して銀焼成膜を形成したこと以外、実施例 1 と同条件で実験を行った。

その結果、本例の銀焼成膜の体積抵抗値は $2.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と良好であったものの、密着性が $0 / 100$ と悪かった。

【比較例 2】

実施例 1 で得られた分散液 B のみを使用して銀焼成膜を形成したこと以外、実施例 1 と同条件で実験を行った。

その結果、本例の銀焼成膜の密着性は 100 / 100 と良好であったが、体積抵抗値が $6.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と実施例のものより劣った。

請求の範囲

1. 1分子中に1個以上の不飽和結合を有する分子量100～1000のアミン化合物からなる有機保護層を銀粒子表面に有し、TEM観察により測定される平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Aと、分子量100～1000の脂肪酸および分子量100～1000のアミン化合物からなり、前記脂肪酸およびアミン化合物の少なくとも一方は1分子中に1個以上の不飽和結合を有する化合物である有機保護層を銀粒子表面に有し、平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Bが混合された銀粒子複合粉末。
2. 銀粒子粉末Aと銀粒子粉末Bの配合割合が、銀の質量比で $A : B = 3 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲である請求項1に記載の銀粒子複合粉末。
3. 示差熱分析による発熱ピークを200～400℃未満の範囲と400～600℃の範囲とに有する銀粒子複合粉末。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の銀粒子複合粉末を、沸点が60～300℃の非極性もしくは極性の小さい液状有機媒体に分散させてなる銀粒子複合粉末の分散液。
5. 1分子中に1個以上の不飽和結合を有する分子量100～1000のアミン化合物からなる有機保護層を銀粒子表面に有し、TEM観察により測定される平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Aと、分子量100～1000の脂肪酸および分子量100～1000のアミン化合物からなり、前記脂肪酸およびアミン化合物の少なくとも一方は1分子中に1個以上の不飽和結合を有する化合物である有機保護層を銀粒子表面に有し、平均粒子径 D_{TEM} が50nm以下である銀粒子粉末Bを、銀粒子粉末Aと銀粒子粉末Bの配合割合が、銀の質量比で $A : B = 3 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲となるように混合する、銀粒子複合粉末の製造法。

6. 前記銀粒子粉末Aは示差熱分析による発熱ピークを400～600℃の範囲に有するものであり、前記銀粒子粉末Bは示差熱分析による発熱ピークを200～400℃未満の範囲と400～600℃の範囲とに有するものである請求項5に記載の銀粒子複合粉末の製造法。
7. 請求項4に記載の銀粒子粉末の分散液を基板上に塗布して塗膜を形成し、その後、前記塗膜を焼成することにより得られる銀焼成膜。
8. 請求項4に記載の銀粒子粉末の分散液を基板上に塗布して塗膜を形成し、その後、前記塗膜を、酸化雰囲気中、300℃以下で焼成する銀焼成膜の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/28(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) B22F1/02, B22F1/00, B22F9/24, C09C1/62, C09C3/08, C09D1/00, C09D5/24, H01B5/00, H01B13/00, H01L21/28, H01L21/288, H01B1/22 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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 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 2006-219693 A (Harima Chemicals, Inc.), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2006-169613 A (Ulvac, Inc.), 29 June, 2006 (29.06.06), Claims & WO 2006/068019 A1	1-8
A	JP 2005-298921 A (Masami NAKAMOTO), 27 October, 2005 (27.10.05), Claims (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 11 December, 2007 (11.12.07)		Date of mailing of the international search report 18 December, 2007 (18.12.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068027

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01L21/288(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068027

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1, 5 relate to a silver particle composite powder having a specific organic protecting layer and a process for production thereof, while the invention of claim 3 relates to a silver particle composite powder exhibiting an exothermic peak within a specified range in differential thermal analysis. Thus, both have features different from each other, so that they do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068027

Although a silver particle composite powder exhibiting an exothermic peak within a specified range in differential thermal analysis is set forth in claim 3, only powders prepared by using particular substances set forth in claim 1 are disclosed within the meaning of PCT Article 5, so that the invention is not adequately supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, search has been made within the scope supported by the description and disclosed in the description, namely, on powders prepared by using specific substances set forth in the description particularly.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)n</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B22F1/02, B22F1/00, B22F9/24, C09C1/62, C09C3/08, C09D1/00, C09D5/24, H01B5/00, H01B13/00, H01L21/28, H01L21/288, H01B1/22</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2007年													
日本国実用新案登録公報	1996-2007年													
日本国登録実用新案公報	1994-2007年													
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-219693 A (ハリマ化成株式会社) 2006.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-169613 A (株式会社アルバック) 2006.06.29, 特許請求の範囲 & WO 2006/068019 A1</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-298921 A (中許昌美) 2005.10.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	A	JP 2006-219693 A (ハリマ化成株式会社) 2006.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8	A	JP 2006-169613 A (株式会社アルバック) 2006.06.29, 特許請求の範囲 & WO 2006/068019 A1	1-8	A	JP 2005-298921 A (中許昌美) 2005.10.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
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 請求の範囲の番号												
A	JP 2006-219693 A (ハリマ化成株式会社) 2006.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8												
A	JP 2006-169613 A (株式会社アルバック) 2006.06.29, 特許請求の範囲 & WO 2006/068019 A1	1-8												
A	JP 2005-298921 A (中許昌美) 2005.10.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.12.2007</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.12.2007</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>米田 健志</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4X</td> <td>8924</td> </tr> </table>	4X	8924										
4X	8924													

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1, 5に記載された発明は、特定の有機保護層を有する銀粒子複合粉末およびその製造方法であり、請求項3に記載された発明は、示差熱分析による発熱ピークを特定の範囲に有する銀粒子複合粉末であり、それぞれが互いに異なる特徴点を有するものであるから、単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項3には、示差熱分析による発熱ピークを特定の範囲に有する銀粒子複合粉末が記載されているが、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求項1に記載されている具体的な物質を用いたものだけであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定の物質を用いたものについて行った。