

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/052033 A1

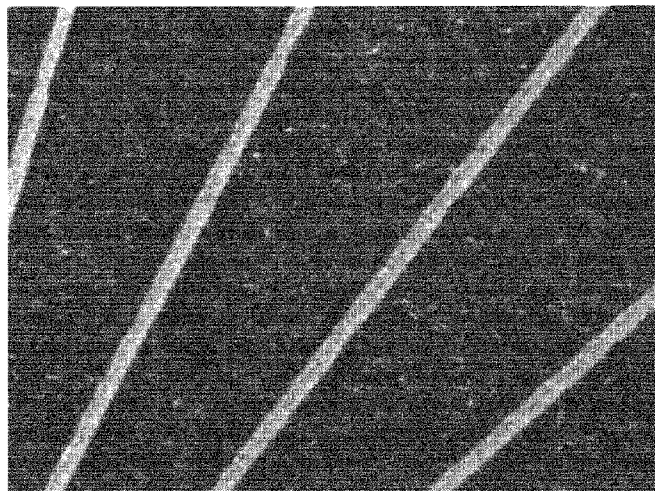
- (51) 国際特許分類:
C09D 127/06 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *C09D 11/106* (2014.01)
B22F 1/02 (2006.01) *C09D 11/52* (2014.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01B 1/00* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074488
- (22) 国際出願日: 2015 年 8 月 28 日(28.08.2015)
- (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 2014-202628 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小妻 宏禎(KODUMA, Hiroyoshi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 岡田 正広(OKADA, Masahiro); 〒5400010 大阪府大阪市中央区材木町 1 番 6 号 第 1 2 新 興ビル 10 階 岡田正広特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SILVER PARTICLE COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 銀粒子塗料組成物



(57) Abstract: The present invention provides a silver coating composition which exhibits excellent electrical conductivity as a result of being baked at a low temperature for a short time, excellent adhesive properties between a silver coating film (a baked silver film) and a substrate, and excellent fine line drawing properties. The silver particle coating composition includes: silver nanoparticles (N) which have had the surfaces thereof coated with a protective agent including an aliphatic hydrocarbon amine; a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resin; and a dispersion solvent. It is preferable that the coating composition further include silver microparticles (M). The silver particle coating composition is suitable for use in intaglio offset printing.

(57) 要約: 本発明は、低温、短時間での焼成によって優れた導電性が発現し、銀塗膜（銀焼成膜）と基板との密着性に優れ、且つ細線の描画性にも優れる銀塗料組成物を提供する。脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）と、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体樹脂と、分散溶剤とを含む銀粒子塗料組成物。塗料組成物は、さらに、銀マイクロ粒子（M）を含むことが好ましい。凹版オフセット印刷用に好適な銀粒子塗料組成物。

WO 2016/052033 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：銀粒子塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、銀粒子含有塗料組成物に関する。本発明の銀粒子塗料組成物は、グラビアオフセット印刷などの凹版オフセット印刷用途に好適である。また、本発明は、銀以外の金属を含む金属粒子含有塗料組成物にも適用される。

背景技術

[0002] 銀ナノ粒子は、低温でも焼結させることができる。この性質を利用して、種々の電子素子の製造において、基板上に電極や導電回路パターンを形成するために、銀ナノ粒子を含む銀塗料組成物が用いられている。銀ナノ粒子は、通常、有機溶剤中に分散されている。銀ナノ粒子は、数nm～数十nm程度の平均一次粒子径を有しており、通常、その表面は有機安定剤（保護剤）で被覆されている。基板がプラスチックフィルム又はシートの場合には、プラスチック基板の耐熱温度未満の低温（例えば、200℃以下）で銀ナノ粒子を焼結させることが必要である。

[0003] 特に最近では、フレキシブルプリント配線基板として、すでに使用されている耐熱性のポリイミドのみならず、ポリイミドよりも耐熱性は低い加工が容易で且つ安価なPET（ポリエチレンテレフタレート）やポリプロピレンなどの各種プラスチック製の基板に対しても、微細な金属配線（例えば、銀配線）を形成する試みがなされている。耐熱性の低いプラスチック製の基板を用いた場合には、金属ナノ粒子（例えば、銀ナノ粒子）をさらに低温で焼結させることが必要である。

[0004] 例えば、特開2008-214695号公報には、シュウ酸銀とオレイルアミンとを反応させて少なくとも銀とオレイルアミンとシュウ酸イオンとを含む錯化合物を生成し、生成した前記錯化合物を加熱分解させて銀超微粒子を生成することを含む銀超微粒子の製造方法が開示されている（請求項1）

。また、前記方法において、前記シュウ酸銀と前記オレイルアミンに加えて総炭素数1～18の飽和脂肪族アミンを反応させる（請求項2、3）と、錯化合物を容易に生成でき、銀超微粒子の製造に要する時間を短縮でき、しかも、これらのアミンで保護された銀超微粒子をより高収率で生成することができることが開示されている（段落[0011]）。

[0005] 特開2010-265543号公報には、加熱により分解して金属銀を生成する銀化合物と、沸点100℃～250℃の中鎖アルキルアミン及び沸点100℃～250℃の中鎖アルキルジアミンとを混合して、銀化合物と前記アルキルアミン及び前記アルキルジアミンを含む錯化合物を調製する第1工程と、前記錯化合物を加熱分解させる第2工程とを含む被覆銀超微粒子の製造方法が開示されている（請求項3、段落[0061]、[0062]）。

[0006] 特開2012-162767号公報には、炭素数6以上のアルキルアミンと、炭素数5以下のアルキルアミンとを含むアミン混合液と、金属原子を含む金属化合物を混合して、前記金属化合物とアミンを含む錯化合物を生成する第1工程と、前記錯化合物を加熱分解して金属微粒子を生成する第2工程とを含む被覆金属微粒子の製造方法が開示されている（請求項1）。また、被覆銀微粒子をブタノール等のアルコール溶剤、オクタン等の非極性溶剤、又はそれらの混合溶剤等の有機溶剤に分散可能であることが開示されている（段落[0079]）。

[0007] 特開2013-142172号公報及び国際公開WO2013/105530号公報には、銀ナノ粒子の製造方法であって、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が6以上である脂肪族炭化水素モノアミン（A）と、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が5以下である脂肪族炭化水素モノアミン（B）と、脂肪族炭化水素基と2つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が8以下である脂肪族炭化水素ジアミン（C）とを含むアミン混合液を調製し、銀化合物と、前記アミン混合液とを混合して、前記銀化合物及び前記アミンを含む錯化合物を生成させ、前記錯化合物を

加熱して熱分解させて、銀ナノ粒子を形成する、ことを含む銀ナノ粒子の製造方法が開示されている（請求項1）。また、得られた銀ナノ粒子を適切な有機溶剤（分散媒体）中に懸濁状態で分散させることにより、いわゆる銀インクと呼ばれる銀塗料組成物を作製することができことが開示され、有機溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素溶剤； トルエン、キシレン、メシチレン等のような芳香族炭化水素溶剤； メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール等のようなアルコール溶剤が開示されている（段落[0085]）。

[0008] 特開2013-142173号公報及び国際公開WO2013/105531号公報には、銀ナノ粒子の製造方法であって、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が6以上である脂肪族炭化水素モノアミン（A）と、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が5以下である脂肪族炭化水素モノアミン（B）とを特定の割合で含むアミン混合液を調製し、銀化合物と、前記アミン混合液とを混合して、前記銀化合物及び前記アミンを含む錯化合物を生成させ、前記錯化合物を加熱して熱分解させて、銀ナノ粒子を形成する、ことを含む銀ナノ粒子の製造方法が開示されている（請求項1）。また、上記の特開2013-142172号公報と同様に、得られた銀ナノ粒子を適切な有機溶剤（分散媒体）中に懸濁状態で分散させることにより、いわゆる銀インクと呼ばれる銀塗料組成物を作製することができことが開示され、同様の有機溶剤が開示されている（段落[0076]）。

[0009] 国際公開WO2014/021270号公報には、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が6以上である脂肪族炭化水素モノアミン（A）を含み、さらに、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が5以下である脂

肪族炭化水素モノアミン（Ｂ）、及び脂肪族炭化水素基と２つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が８以下である脂肪族炭化水素ジアミン（Ｃ）のうちの少なくとも一方を含むアミン類と、銀化合物とを混合して、前記銀化合物及び前記アミン類を含む錯化合物を生成させ、前記錯化合物を加熱して熱分解させて、銀ナノ粒子を形成し、前記銀ナノ粒子を脂環式炭化水素を含む分散溶剤に分散する、ことを含む銀ナノ粒子含有インクの製造方法が開示されている（請求項１）。

[0010] 国際公開WO2014/024721号公報には、分枝脂肪族炭化水素基と１つのアミノ基とからなり且つ該分枝脂肪族炭化水素基の炭素数が４以上である分枝脂肪族炭化水素モノアミン（Ｄ）を少なくとも含む脂肪族アミンと、銀化合物とを混合して、前記銀化合物及び前記アミンを含む錯化合物を生成させ、前記錯化合物を加熱して熱分解させて、銀ナノ粒子を形成する、ことを含む銀ナノ粒子の製造方法が開示されている（請求項１）。

[0011] 特開2010-55807号公報には、シリコーンゴムからなるシリコーンブランケットを用いた凹版オフセット印刷法に用いる導電性ペーストであって、バインダ樹脂、導電性粉末、及び高膨潤性溶剤と低高膨潤性溶剤との混合溶剤を含む導電性ペーストが開示されている（請求項１）。導電性粉末として、銀の粉末が挙げられている（段落[0033]）。導電性粉末は、粒度分布の50%累積径 D_{50} が0.05 μm 以上10 μm 以下、特に0.1 μm 以上2 μm 以下が好ましいことが開示され、また、鱗片状の導電性粉末と球状の導電性粉末とを併用することが好ましいことが開示されている（段落[0034]）。特開2010-55807号公報には、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子については開示がない。また、導電性能についての開示もない。

[0012] 特開2010-90211号公報には、導電性粒子と、樹脂組成物及び溶剤を含む有機系ビヒクルとを含有する導電性インク組成物が開示され（請求項１）、樹脂組成物としてエポキシ樹脂を用いることが開示され（請求項３）、導電性粒子がAg粒子であることが開示されている（請求項１０）。導

電性インク組成物は、凹版オフセット印刷法により電極を形成するために用いられる（段落[0001]）。導電性粒子は、平均粒径 $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の球状導電性粒子と、平均フレーク径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 未満のフレーク状導電性粒子とを含有することが開示されている（段落[0014]）。特開2010-90211号公報には、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子については開示がない。また、実施例における焼成条件は記載されておらず（段落[0027]等）、低温焼成による導電性能についての開示もない。

[0013] 特開2011-37999号公報には、導電性粉末と、 25°C において固体である樹脂と、オキセタン系モノマー、エポキシ系モノマー及びビニルエーテル系モノマーから選ばれるモノマー成分と、重合開始剤と、特定の有機溶剤とを含有し、 25°C における粘度が $3\sim 30\text{Pa}\cdot\text{s}$ である導電性インキが開示され（請求項1）、導電性粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の球状銀粉末と、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の球状銀粉末とを組み合わせることが開示されている（段落[0017]）。しかしながら、同号公報の導電性インキを用いて、低温焼成（ 120°C ）すると、十分な導電性能は得られない（段落[0054]、表2）。特開2011-37999号公報には、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子については開示がない。

[0014] 特開2012-38615号公報には、銀粒子と、 25°C において固体である樹脂と、有機環状エーテル化合物（二官能オキセタン化合物）とを含有し、 25°C における粘度が $3\sim 30\text{Pa}\cdot\text{s}$ である導電性銀ペーストが開示され（請求項1、2、3）、銀粒子として、メジアン径（D50） $1.0\sim 10.0\mu\text{m}$ の銀粒子100質量部当たり、メジアン径（D50） $0.2\sim 0.9\mu\text{m}$ の銀粒子50～200質量部を併用することが開示されている（請求項6、段落[0012]）。しかしながら、同号公報の導電性銀ペーストを用いて、低温焼成（ 140°C ）すると、十分な導電性能は得られない（段落[0046]、表1）。特開2012-38615号公報には、脂肪族炭化水素アミンを

含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子については開示がない。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2008-214695号公報
特許文献2：特開2010-265543号公報
特許文献3：特開2012-162767号公報
特許文献4：特開2013-142172号公報
特許文献5：WO2013/105530号公報
特許文献6：特開2013-142173号公報
特許文献7：WO2013/105531号公報
特許文献8：WO2014/021270号公報
特許文献9：WO2014/024721号公報
特許文献10：特開2010-55807号公報
特許文献11：特開2010-90211号公報
特許文献12：特開2011-37999号公報
特許文献13：特開2012-38615号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 銀ナノ粒子は、数nm～数十nm程度の平均一次粒子径を有しており、ミクロン(μm)サイズの粒子に比べ、凝集しやすい。そのため、得られる銀ナノ粒子の表面が有機安定剤（脂肪族アミンや脂肪族カルボン酸などの保護剤）で被覆されるように、銀化合物の還元反応（上記特許文献1～9における熱分解反応）は有機安定剤の存在下で行われる。
- [0017] 一方、銀ナノ粒子は、該粒子を有機溶剤中に含む銀塗料組成物（銀インク、銀ペースト）とされる。導電性発現のためには、基板上への塗布後の焼成時において、銀ナノ粒子を被覆している有機安定剤は除去されて銀粒子が焼結することが必要である。焼成の温度が低ければ、有機安定剤は除去されに

くくなる。銀粒子の焼結度合いが十分でなければ、低い抵抗値は得られない。すなわち、銀ナノ粒子の表面に存在する有機安定剤は、銀ナノ粒子の安定化に寄与するが、一方、銀ナノ粒子の焼結（特に、低温焼成での焼結）を妨げる。

[0018] 有機安定剤として比較的長鎖（例えば、炭素数8以上）の脂肪族アミン化合物及び／又は脂肪族カルボン酸化合物を用いると、個々の銀ナノ粒子同士の互いの間隔が確保されやすいため、銀ナノ粒子が安定化されやすい。一方、長鎖の脂肪族アミン化合物及び／又は脂肪族カルボン酸化合物は、焼成の温度が低ければ、除去されにくい。

[0019] このように、銀ナノ粒子の安定化と、低温焼成での低抵抗値の発現とは、トレードオフの関係にある。

[0020] 上記特許文献10～13には、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子については開示がなく、また、低温焼成により、十分な導電性能が得られたことについての開示もない。

[0021] そこで、本発明の目的は、低温、短時間での焼成によって優れた導電性（低い抵抗値）が発現する銀粒子塗料組成物を提供することにある。

[0022] また、銀粒子塗料組成物を印刷すべき基板上に塗布（あるいは印刷）、焼成して得られた銀塗膜（銀焼成膜）と基板との密着性に優れることも要求される。上記特許文献11～13には、硬化性成分を用いることが開示されている。硬化性成分を硬化させるためには開始剤が必要である。一般に、開始剤として有害な開始剤（例えば、アンチモン系開始剤）を用いることは弊害となる。

[0023] そこで、本発明の目的は、低温、短時間での焼成によって優れた導電性（低い抵抗値）が発現し、且つ銀塗膜（銀焼成膜）と基板との密着性に優れる銀粒子塗料組成物を提供することにある。

[0024] ところで、銀粒子塗料組成物を凹版オフセット印刷用に用いる場合には、ブランケットから印刷すべき基板への銀塗料組成物の転写性を向上させる必要がある。凹版オフセット印刷においては、まず、銀塗料組成物を凹版の凹

部に充填し、凹部に充填された銀塗料組成物をブランケット（通常、シリコーンゴム製）に転写受理させ、その後、ブランケットから印刷すべき基板へ銀塗料組成物を転写する。この際、ブランケットが銀塗料組成物の溶剤をある程度吸い込み膨潤し、それにより、銀塗料組成物とブランケット表面との密着性が低下すると、ブランケットから基板への転写性が向上する。転写性が向上すると、細線の描画性（直線の描画性）が向上する。

[0025] そこで、本発明の目的は、低温、短時間での焼成によって優れた導電性（低い抵抗値）が発現し、銀塗膜（銀焼成膜）と基板との密着性に優れ、且つ細線の描画性にも優れる、凹版オフセット印刷用に好適な銀塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0026] 本発明者らは、いわゆる熱分解法により調製され、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子と、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂とを用いて、本発明を完成するに至った。本発明には、以下の発明が含まれる。

[0027] (1) 脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）と、
塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂と、
分散溶剤とを含む銀粒子塗料組成物。

[0028] (2) 前記銀ナノ粒子（N）において、
前記脂肪族炭化水素アミンは、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が6以上である脂肪族炭化水素モノアミン（A）を含み、

さらに、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が5以下である脂肪族炭化水素モノアミン（B）、及び脂肪族炭化水素基と2つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が8以下である脂肪族炭化水素ジアミン（C）のうちの少なくとも一方を含む、上記(1)に記載の銀粒子塗料組成物。

- [0029] (3) 前記脂肪族炭化水素モノアミン (A) は、炭素数 6 以上 12 以下の直鎖状アルキル基を有する直鎖状アルキルモノアミン、及び炭素数 6 以上 16 以下の分枝状アルキル基を有する分枝状アルキルモノアミンからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、上記 (2) に記載の銀粒子塗料組成物。
- [0030] (4) 前記脂肪族炭化水素モノアミン (B) は、炭素数 2 以上 5 以下のアルキルモノアミンである、上記 (2) 又は (3) に記載の銀粒子塗料組成物。
- [0031] (5) 前記脂肪族炭化水素ジアミン (C) は、2 つのアミノ基のうちの 1 つが第一級アミノ基であり、他の 1 つが第三級アミノ基であるアルキレンジアミンである、上記 (2) ~ (4) のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0032] ・ 前記脂肪族炭化水素アミンは、前記脂肪族炭化水素モノアミン (A)、及び前記脂肪族炭化水素モノアミン (B) を含んでいる、上記各項のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0033] ・ 前記脂肪族炭化水素アミンは、前記脂肪族炭化水素モノアミン (A)、及び前記脂肪族炭化水素ジアミン (C) を含んでいる、上記各項のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0034] ・ 前記脂肪族炭化水素アミンは、前記脂肪族炭化水素モノアミン (A)、前記脂肪族炭化水素モノアミン (B)、及び前記脂肪族炭化水素ジアミン (C) を含んでいる、上記各項のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0035] ・ 前記保護剤は、前記脂肪族アミンの他に、さらに、脂肪族カルボン酸を含んでいる、上記各項のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0036] ・ 前記保護剤は、脂肪族カルボン酸を含んでいない、上記各項のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0037] (6) 前記銀ナノ粒子 (N) の銀原子 1 モルに対して、前記脂肪族炭化水素アミンはその合計として 1 ~ 50 モル用いられている、上記 (1) ~ (5) のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [0038] 前記銀ナノ粒子 (N) は、

保護剤としての前記脂肪族炭化水素アミンと、銀化合物とを混合して、前記銀化合物及び前記アミンを含む錯化合物を生成させ、

前記錯化合物を加熱して熱分解させることにより形成され得る。

[0039] 前記銀化合物は、シュウ酸銀であることが好ましい。シュウ酸銀分子は、銀原子2個を含んでいる。前記銀化合物がシュウ酸銀である場合には、シュウ酸銀1モルに対して、前記脂肪族炭化水素アミンをその合計として2～100モル用いるとよい。

[0040] (7) さらに、銀マイクロ粒子(M)を含む、上記(1)～(6)のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。

[0041] (8) 前記分散溶剤は、グリコールエステル系溶剤を含む、上記(1)～(7)のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。

[0042] (9) 凹版オフセット印刷用に用いられる、上記(1)～(8)のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。前記凹版オフセット印刷には、グラビアオフセット印刷などが含まれる。

[0043] (10) 基板と、

前記基板上に、上記(1)～(9)のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物が塗布され、焼成されてなる銀導電層と、

を有する電子デバイス。

電子デバイスとしては、各種の配線基板、モジュール等が含まれる。

[0044] ・ 基板上に、上記各項のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物を塗布し、銀粒子含有塗布層を形成し、その後、前記塗布層を焼成して銀導電層を形成することを含む電子デバイスの製造方法。

焼成は、200℃以下、例えば150℃以下、好ましくは120℃以下の温度で、2時間以下、例えば1時間以下、好ましくは30分間以下、より好ましくは15分間以下の時間で行われ得る。より具体的には、90℃～120℃程度、10分～15分間程度の条件、例えば、120℃、15分間の条件で行われ得る。

[0045] ・ 脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された金属ナノ粒子

と、

塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂と、

分散溶剤とを含む金属粒子塗料組成物。

[0046] 基板は、プラスチック製基板、セラミック製基板、ガラス製基板、及び金属製基板から選ばれ得る。

発明の効果

[0047] 本発明において、銀粒子塗料組成物は、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）と、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂と、分散溶剤とを含んでいる。

[0048] 脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）は、銀錯化合物のいわゆる熱分解法により調製される。本発明において、錯形成剤及び／又は保護剤として機能する脂肪族炭化水素アミン化合物として、炭素総数6以上の脂肪族炭化水素モノアミン（A）と、炭素総数5以下の脂肪族炭化水素モノアミン（B）及び炭素総数8以下の脂肪族炭化水素ジアミン（C）の少なくとも一方とを用いると、形成された銀ナノ粒子の表面は、これらの脂肪族アミン化合物によって被覆されている。

[0049] 前記脂肪族炭化水素モノアミン（B）、及び前記脂肪族炭化水素ジアミン（C）は、炭素鎖長が短いため、200℃以下、例えば150℃以下、好ましくは120℃以下の低温での焼成の場合にも、2時間以下、例えば1時間以下、好ましくは30分間以下の短い時間で、銀粒子表面から除去されやすい。また、前記モノアミン（B）及び／又は前記ジアミン（C）の存在により、前記脂肪族炭化水素モノアミン（A）の銀粒子表面上への付着量は少なく済む。従って、前記低温での焼成の場合にも前記短い時間で、これら脂肪族アミン化合物類は銀粒子表面から除去されやすく、銀粒子の焼結が十分に進行する。

[0050] 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂は、バインダ樹脂として機能する。塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂により、銀粒子塗料組成物は、印刷すべき基板上に塗布（あるいは印刷）、焼成して得られた銀塗膜（銀焼成膜）

と基板との密着性に優れる。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂により塗料組成物の粘度調整を行い得る。塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂により、銀粒子塗料組成物を、グラビアオフセット印刷などの凹版オフセット印刷用途に適した粘度のものとすることができる。そのため、凹版オフセット印刷において、ブランケットから基板への転写性が向上し、細線の描画性（直線の描画性）が向上する。

[0051] このようにして、本発明によれば、低温且つ短時間での焼成によって優れた導電性（低い抵抗値）が発現する銀粒子塗料組成物（銀粒子含有インク、又は銀粒子含有ペースト）が提供される。特に、本発明によれば、低温且つ短時間での焼成によって優れた導電性（低い抵抗値）が発現し、銀塗膜（銀焼成膜）と基板との密着性に優れ、且つ細線の描画性にも優れる、凹版オフセット印刷用に好適な銀塗料組成物が提供される。

[0052] 銀塗料組成物がさらに、銀マイクロ粒子（M）を含んでいると、基材上への該塗料組成物の塗布層において、銀ナノ粒子（N）が銀マイクロ粒子（M）同士の隙間に入り込んでいる。そうすると、銀ナノ粒子（N）及び銀マイクロ粒子（M）相互間の接触効率が良くなり、焼成によって導電性が向上する。

[0053] 本発明の銀粒子塗料組成物において、前記銀ナノ粒子（N）（及び、用いる場合には前記銀マイクロ粒子（M））が、グリコールエステル系溶剤を含む分散溶剤に分散されていると、このような分散溶剤によって、該塗料組成物を凹版オフセット印刷用に用いる場合に、ブランケットから基板への銀インクの転写性が向上する。凹版オフセット印刷においては、まず、銀塗料組成物を凹版の凹部に充填し、凹部に充填された銀塗料組成物をブランケット（通常、シリコーンゴム製）に転写受理させ、その後、ブランケットから基板へ銀塗料組成物を転写する。この際、ブランケットが銀塗料組成物の溶剤をある程度吸い込み膨潤し、それにより、銀塗料組成物とブランケット表面との密着性が低下し、ブランケットから基板への転写性が向上すると考えられる。

[0054] また、本発明は、銀以外の金属を含む金属粒子塗料組成物にも適用される。

[0055] 本発明によれば、PET及びポリプロピレンなどの耐熱性の低い各種プラスチック基板上にも、好ましくは凹版オフセット印刷により、導電膜、導電配線を形成することができる。本発明の銀粒子塗料組成物は、最近の種々の電子機器の素子用途に好適である。

図面の簡単な説明

[0056] [図1]実施例1において作製した銀インク細線をCCD観察した写真（×100）である。

[図2]比較例1において作製した銀インク細線をCCD観察した写真（×100）である。

発明を実施するための形態

[0057] 本発明の銀粒子塗料組成物は、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）と、用いる場合には銀マイクロ粒子（M）と、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂と、分散溶剤とを含む。なお、銀粒子塗料組成物には、いわゆる銀インク及び銀ペーストの双方が含まれる。

[0058] [脂肪族炭化水素アミン保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）]

銀ナノ粒子（N）は、脂肪族炭化水素アミンと、銀化合物とを混合して、前記銀化合物及び前記アミンを含む錯化合物を生成させ、

前記錯化合物を加熱して熱分解させることにより、製造され得る。このように、銀ナノ粒子（N）の製造方法は、錯化合物の生成工程と、錯化合物の熱分解工程とを主として含む。得られた銀ナノ粒子（N）が塗料組成物作製の分散工程に付される。

[0059] 本明細書において、「ナノ粒子」なる用語は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察結果により求められた一次粒子の大きさ（平均一次粒子径）が1000nm未満であることを意味している。また、粒子の大きさは、表面に存在（被覆）している保護剤（安定剤）を除外した大きさ（すなわち、銀自体の大きさ）を意図している。本発明において、銀ナノ粒子は、例えば0.5n

m～100nm、好ましくは0.5nm～80nm、より好ましくは1nm～70nm、さらに好ましくは1nm～60nmの平均一次粒子径を有している。

[0060] 本発明において、前記銀化合物としては、加熱により容易に分解して、金属銀を生成する銀化合物を用いる。このような銀化合物としては、ギ酸銀、酢酸銀、シュウ酸銀、マロン酸銀、安息香酸銀、フタル酸銀などのカルボン酸銀；フッ化銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀などのハロゲン化銀；硫酸銀、硝酸銀、炭酸銀等を用いることができるが、分解により容易に金属銀を生成し且つ銀以外の不純物を生じにくいという観点から、シュウ酸銀が好ましく用いられる。シュウ酸銀は、銀含有率が高く、且つ、還元剤を必要とせず熱分解により金属銀がそのまま得られ、還元剤に由来する不純物が残留しにくい点で有利である。

[0061] 銀以外の他の金属を含む金属ナノ粒子を製造する場合には、上記の銀化合物に代えて、加熱により容易に分解して、目的とする金属を生成する金属化合物を用いる。このような金属化合物としては、上記の銀化合物に対応するような金属の塩、例えば、金属のカルボン酸塩；金属ハロゲン化物；金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属炭酸塩等の金属塩化合物を用いることができる。これらのうち、分解により容易に金属を生成し且つ金属以外の不純物を生じにくいという観点から、金属のシュウ酸塩が好ましく用いられる。他の金属としては、Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、及びNi等が挙げられる。

[0062] また、銀との複合物を得るために、上記の銀化合物と、上記の銀以外の他の金属化合物を併用してもよい。他の金属としては、Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、及びNi等が挙げられる。銀複合物は、銀と1又は2以上の他の金属からなるものであり、Au-Ag、Ag-Cu、Au-Ag-Cu、Au-Ag-Pd等が例示される。金属全体を基準として、銀が少なくとも20重量%、通常は少なくとも50重量%、例えば少なくとも80重量%を占める。

[0063] 本発明において、錯化合物の生成工程において、脂肪族炭化水素アミンと銀化合物とを無溶剤で混合してもよいが、炭素数3以上のアルコール溶剤存在下で混合して、前記銀化合物及び前記アミンを含む錯化合物を生成させることが好ましい。

[0064] 前記アルコール溶剤としては、炭素数3～10のアルコール、好ましくは炭素数4～6のアルコールを用いることができる。例えば、*n*-プロパノール（沸点 *b p* : 97℃）、イソプロパノール（*b p* : 82℃）、*n*-ブタノール（*b p* : 117℃）、イソブタノール（*b p* : 107.89℃）、*sec*-ブタノール（*b p* : 99.5℃）、*tert*-ブタノール（*b p* : 82.45℃）、*n*-ペンタノール（*b p* : 136℃）、*n*-ヘキサノール（*b p* : 156℃）、*n*-オクタノール（*b p* : 194℃）、2-オクタノール（*b p* : 174℃）等が挙げられる。これらの内でも、後に行われる錯化合物の熱分解工程の温度を高くできること、銀ナノ粒子の形成後の後処理での利便性等を考慮して、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールから選ばれるブタノール類、ヘキサノール類が好ましい。特に、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノールが好ましい。

[0065] また、前記アルコール溶剤は、銀化合物－アルコールスラリーの十分な攪拌操作のために、前記銀化合物100重量部に対して、例えば120重量部以上、好ましくは130重量部以上、より好ましくは150重量部以上用いることがよい。前記アルコール系溶剤量の上限については、特に制限されることなく、前記銀化合物100重量部に対して、例えば1000重量部以下、好ましくは800重量部以下、より好ましくは500重量部以下とするとよい。

[0066] 本発明において、脂肪族炭化水素アミンと銀化合物とを炭素数3以上のアルコール溶剤存在下で混合するには、いくつかの形態をとり得る。

例えば、まず、固体の銀化合物とアルコール溶剤とを混合して、銀化合物－アルコールスラリーを得て〔スラリー形成工程〕、次に、得られた銀化合物－アルコールスラリーに、脂肪族炭化水素アミンを添加してもよい。スラ

リーとは、固体の銀化合物が、アルコール溶剤中に分散されている混合物を表している。反応容器に、固体の銀化合物を仕込み、それにアルコール溶剤を添加しスラリーを得るとよい。

あるいは、脂肪族炭化水素アミンとアルコール溶剤とを反応容器に仕込み、それに銀化合物－アルコールスラリーを添加してもよい。

[0067] 本発明において、錯形成剤及び／又は保護剤として機能する脂肪族炭化水素アミンとして、例えば、炭化水素基の炭素総数が6以上である脂肪族炭化水素モノアミン（A）を含み、さらに、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が5以下である脂肪族炭化水素モノアミン（B）、及び脂肪族炭化水素基と2つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が8以下である脂肪族炭化水素ジアミン（C）のうちの少なくとも一方を用いてもよい。これら各成分は、通常、アミン混合液として用いられるが、ただし、前記銀化合物（又はそのアルコールスラリー）に対する前記アミンの混合は、必ずしも混合された状態のアミン類を用いて行う必要はない。前記銀化合物（又はそのアルコールスラリー）に対して、前記アミン類を順次添加してもよい。

[0068] 本明細書において、確立された用語であるが、「脂肪族炭化水素モノアミン」とは、1～3個の1価の脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなる化合物である。「炭化水素基」とは、炭素と水素とのみからなる基である。ただし、前記脂肪族炭化水素モノアミン（A）、及び前記脂肪族炭化水素モノアミン（B）は、その炭化水素基に、必要に応じて酸素原子あるいは窒素原子の如きヘテロ原子（炭素及び水素以外の原子）を含む置換基を有していてもよい。この窒素原子がアミノ基を構成することはない。

[0069] また、「脂肪族炭化水素ジアミン」とは、2価の脂肪族炭化水素基（アルキレン基）と、該脂肪族炭化水素基を介在した2つのアミノ基と、場合によっては、該アミノ基の水素原子を置換した脂肪族炭化水素基（アルキル基）とからなる化合物である。ただし、前記脂肪族炭化水素ジアミン（C）は、その炭化水素基に、必要に応じて酸素原子あるいは窒素原子の如きヘテロ原

子（炭素及び水素以外の原子）を含む置換基を有していてもよい。この窒素原子がアミノ基を構成することはない。

[0070] 炭素総数6以上の脂肪族炭化水素モノアミン（A）は、その炭化水素鎖によって、生成する銀粒子表面への保護剤（安定化剤）としての高い機能を有する。

[0071] 前記脂肪族炭化水素モノアミン（A）としては、第一級アミン、第二級アミン、及び第三級アミンが含まれる。第一級アミンとしては、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン等の炭素数6～18の直鎖状脂肪族炭化水素基を有する飽和脂肪族炭化水素モノアミン（すなわち、アルキルモノアミン）が挙げられる。飽和脂肪族炭化水素モノアミンとして、上記の直鎖脂肪族モノアミンの他に、イソヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、tert-オクチルアミン等の炭素数6～16、好ましくは炭素数6～8の分枝状脂肪族炭化水素基を有する分枝脂肪族炭化水素モノアミンが挙げられる。また、シクロヘキシルアミンも挙げられる。さらに、オレイルアミン等の不飽和脂肪族炭化水素モノアミン（すなわち、アルケニルモノアミン）が挙げられる。

[0072] 第二級アミンとしては、直鎖状のものとして、N，N-ジプロピルアミン、N，N-ジブチルアミン、N，N-ジペンチルアミン、N，N-ジヘキシルアミン、N，N-ジヘプチルアミン、N，N-ジオクチルアミン、N，N-ジノニルアミン、N，N-ジデシルアミン、N，N-ジウンデシルアミン、N，N-ジドデシルアミン、N-メチル-N-プロピルアミン、N-エチル-N-プロピルアミン、N-プロピル-N-ブチルアミン等のジアルキルモノアミンが挙げられる。第三級アミンとしては、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン等が挙げられる。

[0073] また、分枝状のものとして、N，N-ジイソヘキシルアミン、N，N-ジ（2-エチルヘキシル）アミン等の第二級アミンが挙げられる。また、トリ

イソヘキシルアミン、トリ（２－エチルヘキシル）アミン等の第三級アミンが挙げられる。N，N－ジ（２－エチルヘキシル）アミンの場合、２－エチルヘキシル基の炭素数は８であるが、前記アミン化合物に含まれる炭素の総数は１６となる。トリ（２－エチルヘキシル）アミンの場合、前記アミン化合物に含まれる炭素の総数は２４となる。

[0074] 上記モノアミン（Ａ）の内でも、直鎖状の場合には、炭素数６以上の飽和脂肪族炭化水素モノアミンが好ましい。炭素数６以上とすることにより、アミノ基が銀粒子表面に吸着した際に他の銀粒子との間隔を確保できるため、銀粒子同士の凝集を防ぐ作用が向上する。炭素数の上限は特に定められないが、入手のし易さ、焼成時の除去のし易さ等を考慮して、通常、炭素数１８までの飽和脂肪族モノアミンが好ましい。特に、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン等の炭素数６～１２のアルキルモノアミンが好ましく用いられる。前記直鎖脂肪族炭化水素モノアミンのうち、１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] また、分枝脂肪族炭化水素モノアミン化合物を用いると、同じ炭素数の直鎖脂肪族炭化水素モノアミン化合物を用いた場合と比べ、分枝脂肪族炭化水素基の立体的因子により銀粒子表面上へのより少ない付着量で銀粒子表面のより大きな面積を被覆することができる。そのため、銀粒子表面上へのより少ない付着量で、銀ナノ粒子の適度な安定化が得られる。焼成時において除去すべき保護剤（有機安定剤）の量が少ないので、２００℃以下の低温での焼成の場合にも、有機安定剤を効率よく除去でき、銀粒子の焼結が十分に進行する。

[0076] 上記分枝脂肪族炭化水素モノアミンの内でも、イソヘキシルアミン、２－エチルヘキシルアミン等の主鎖の炭素数５～６の分枝アルキルモノアミン化合物が好ましい。主鎖の炭素数５～６であると、銀ナノ粒子の適度な安定化が得られやすい。また、分枝脂肪族基の立体的因子の観点からは、２－エチルヘキシルアミンのように、N原子側から２番目の炭素原子において枝分か

れていることが有効である。前記分枝脂肪族モノアミンとして、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] 本発明において、前記脂肪族炭化水素モノアミン（A）として、前記直鎖状脂肪族炭化水素モノアミンと、前記分枝状脂肪族炭化水素モノアミンとをそれぞれの利点を得るために併用してもよい。

[0078] 炭素総数5以下の脂肪族炭化水素モノアミン（B）は、炭素総数6以上の脂肪族モノアミン（A）に比べると炭素鎖長が短いのでそれ自体は保護剤（安定化剤）としての機能は低いと考えられるが、前記脂肪族モノアミン（A）に比べると極性が高く銀化合物の銀への配位能が高く、そのため錯体形成促進に効果があると考えられる。また、炭素鎖長が短いため、例えば120℃以下の、あるいは100℃程度以下の低温焼成においても、30分間以下、あるいは20分間以下の短時間で銀粒子表面から除去され得るので、得られた銀ナノ粒子の低温焼成に効果がある。

[0079] 前記脂肪族炭化水素モノアミン（B）としては、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、tert-ペンチルアミン等の炭素数2～5の飽和脂肪族炭化水素モノアミン（すなわち、アルキルモノアミン）が挙げられる。また、N，N-ジメチルアミン、N，N-ジエチルアミン等のジアルキルモノアミンが挙げられる。

[0080] これらの内でも、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、tert-ペンチルアミン等が好ましく、上記ブチルアミン類が特に好ましい。前記脂肪族炭化水素モノアミン（B）のうち、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] 炭素総数8以下の脂肪族炭化水素ジアミン（C）は、銀化合物の銀への配位能が高く、錯体形成促進に効果がある。脂肪族炭化水素ジアミンは、一般に、脂肪族炭化水素モノアミンと比べて極性が高く、銀化合物の銀への配位

能が高くなる。また、前記脂肪族炭化水素ジアミン（C）は、錯化合物の熱分解工程において、より低温且つ短時間での熱分解を促進する効果があり、銀ナノ粒子製造をより効率的に行うことができる。さらに、前記脂肪族ジアミン（C）を含む銀粒子の保護被膜は極性が高いので、極性の高い溶剤を含む分散媒体中での銀粒子の分散安定性が向上する。さらに、前記脂肪族ジアミン（C）は、炭素鎖長が短いため、例えば120℃以下の、あるいは100℃程度以下の低温焼成においても、30分間以下、あるいは20分間以下の短い時間で銀粒子表面から除去され得るので、得られた銀ナノ粒子の低温且つ短時間焼成に効果がある。

[0082] 前記脂肪族炭化水素ジアミン（C）としては、特に限定されないが、エチレンジアミン、N，N－ジメチルエチレンジアミン、N，N’－ジメチルエチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、N，N’－ジエチルエチレンジアミン、1，3－プロパンジアミン、2，2－ジメチル－1，3－プロパンジアミン、N，N－ジメチル－1，3－プロパンジアミン、N，N’－ジメチル－1，3－プロパンジアミン、N，N－ジエチル－1，3－プロパンジアミン、N，N’－ジエチル－1，3－プロパンジアミン、1，4－ブタンジアミン、N，N－ジメチル－1，4－ブタンジアミン、N，N’－ジメチル－1，4－ブタンジアミン、N，N－ジエチル－1，4－ブタンジアミン、N，N’－ジエチル－1，4－ブタンジアミン、1，5－ペンタンジアミン、1，5－ジアミノ－2－メチルペンタン、1，6－ヘキサンジアミン、N，N－ジメチル－1，6－ヘキサンジアミン、N，N’－ジメチル－1，6－ヘキサンジアミン、1，7－ヘプタンジアミン、1，8－オクタンジアミン等が挙げられる。これらはいずれも、2つのアミノ基のうちの少なくとも1つが第一級アミノ基又は第二級アミノ基である炭素総数8以下のアルキレンジアミンであり、銀化合物の銀への配位能が高く、錯体形成促進に効果がある。

[0083] これらの内でも、N，N－ジメチルエチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、N，N－ジメチル－1，3－プロパンジアミン、N，N

ージエチルー 1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジメチルー 1, 4-ブタンジアミン、N, N-ジエチルー 1, 4-ブタンジアミン、N, N-ジメチルー 1, 6-ヘキサングジアミン等の 2つのアミノ基のうちの 1つが第一級アミノ基 ($-NH_2$) であり、他の 1つが第三級アミノ基 ($-NR^1R^2$) である炭素総数 8 以下のアルキレンジアミンが好ましい。好ましいアルキレンジアミンは、下記構造式で表される。

[0084] $R^1R^2N-R-NH_2$

ここで、R は、2 価のアルキレン基を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっているいてもよく、アルキル基を表し、ただし、R、 R^1 及び R^2 の炭素数の総和は 8 以下である。該アルキレン基は、通常は酸素原子又は窒素原子等のヘテロ原子（炭素及び水素以外の原子）を含まないが、必要に応じて前記ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい。また、該アルキル基は、通常は酸素原子又は窒素原子等のヘテロ原子を含まないが、必要に応じて前記ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい。

[0085] 2つのアミノ基のうちの 1つが第一級アミノ基であると、銀化合物の銀への配位能が高くなり、錯体形成に有利であり、他の 1つが第三級アミノ基であると、第三級アミノ基は銀原子への配位能に乏しいため、形成される錯体が複雑なネットワーク構造となることが防止される。錯体が複雑なネットワーク構造となると、錯体の熱分解工程に高い温度が必要となることがある。さらに、これらの内でも、低温焼成においても短時間で銀粒子表面から除去され得るという観点から、炭素総数 6 以下のジアミンが好ましく、炭素総数 5 以下のジアミンがより好ましい。前記脂肪族炭化水素ジアミン (C) のうち、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] 本発明において、前記炭素総数 6 以上の脂肪族炭化水素モノアミン (A) と、前記炭素総数 5 以下の脂肪族炭化水素モノアミン (B) 及び前記炭素総数 8 以下の脂肪族炭化水素ジアミン (C) のいずれか一方又は両方との使用割合は、特に限定されないが、前記全アミン類 [(A) + (B) + (C)] を基準として、例えば、

前記脂肪族モノアミン（Ａ）：５モル％～６５モル％

前記脂肪族モノアミン（Ｂ）及び前記脂肪族ジアミン（Ｃ）の合計量：３５モル％～９５モル％

とするとよい。前記脂肪族モノアミン（Ａ）の含有量を５モル％～６５モル％とすることによって、該（Ａ）成分の炭素鎖によって、生成する銀粒子表面の保護安定化機能が得られやすい。前記（Ａ）成分の含有量が５モル％未満では、保護安定化機能の発現が弱いことがある。一方、前記（Ａ）成分の含有量が６５モル％を超えると、保護安定化機能は十分であるが、低温焼成によって該（Ａ）成分が除去されにくくなる。該（Ａ）成分として、前記分枝状脂肪族モノアミンを用いる場合には、前記脂肪族モノアミン（Ａ）：５モル％～６５モル％を満たすように、

前記分枝状脂肪族モノアミン：１０モル％～５０モル％

とするとよい。

[0087] 前記脂肪族モノアミン（Ａ）と、さらに、前記脂肪族モノアミン（Ｂ）及び前記脂肪族ジアミン（Ｃ）の両方とを用いる場合には、それらの使用割合は、特に限定されないが、前記全アミン類〔（Ａ）＋（Ｂ）＋（Ｃ）〕を基準として、例えば、

前記脂肪族モノアミン（Ａ）：５モル％～６５モル％

前記脂肪族モノアミン（Ｂ）：５モル％～７０モル％

前記脂肪族ジアミン（Ｃ）：５モル％～５０モル％

とするとよい。該（Ａ）成分として、前記分枝状脂肪族モノアミンを用いる場合には、前記脂肪族モノアミン（Ａ）：５モル％～６５モル％を満たすように、

前記分枝状脂肪族モノアミン：１０モル％～５０モル％

とするとよい。

[0088] この場合には、前記（Ａ）成分の含有量の下限については、１０モル％以上が好ましく、２０モル％以上がより好ましい。前記（Ａ）成分の含有量の上限については、６５モル％以下が好ましく、６０モル％以下がより好まし

い。

[0089] 前記脂肪族モノアミン（Ｂ）の含有量を５モル％～７０モル％とすることによって、錯体形成促進効果が得られやすく、また、それ自体で低温且つ短時間焼成に寄与でき、さらに、焼成時において前記脂肪族ジアミン（Ｃ）の銀粒子表面からの除去を助ける作用が得られやすい。前記（Ｂ）成分の含有量が５モル％未満では、錯体形成促進効果が弱かったり、あるいは、焼成時において前記（Ｃ）成分が銀粒子表面から除去されにくいことがある。一方、前記（Ｂ）成分の含有量が７０モル％を超えると、錯体形成促進効果は得られるが、相対的に前記脂肪族モノアミン（Ａ）の含有量が少なくなってしまう、生成する銀粒子表面の保護安定化が得られにくい。前記（Ｂ）成分の含有量の下限については、１０モル％以上が好ましく、１５モル％以上がより好ましい。前記（Ｂ）成分の含有量の上限については、６５モル％以下が好ましく、６０モル％以下がより好ましい。

[0090] 前記脂肪族ジアミン（Ｃ）の含有量を５モル％～５０モル％とすることによって、錯体形成促進効果及び錯体の熱分解促進効果が得られやすく、また、前記脂肪族ジアミン（Ｃ）を含む銀粒子の保護被膜は極性が高いので、極性の高い溶剤を含む分散媒体中での銀粒子の分散安定性が向上する。前記（Ｃ）成分の含有量が５モル％未満では、錯体形成促進効果及び錯体の熱分解促進効果が弱いことがある。一方、前記（Ｃ）成分の含有量が５０モル％を超えると、錯体形成促進効果及び錯体の熱分解促進効果は得られるが、相対的に前記脂肪族モノアミン（Ａ）の含有量が少なくなってしまう、生成する銀粒子表面の保護安定化が得られにくい。前記（Ｃ）成分の含有量の下限については、５モル％以上が好ましく、１０モル％以上がより好ましい。前記（Ｃ）成分の含有量の上限については、４５モル％以下が好ましく、４０モル％以下がより好ましい。

[0091] 前記脂肪族モノアミン（Ａ）と前記脂肪族モノアミン（Ｂ）とを用いる（前記脂肪族ジアミン（Ｃ）を用いずに）場合には、それらの使用割合は、特に限定されないが、上記各成分の作用を考慮して、前記全アミン類〔（Ａ）

＋（Ｂ）］を基準として、例えば、

前記脂肪族モノアミン（Ａ）： ５モル％～６５モル％

前記脂肪族モノアミン（Ｂ）： ３５モル％～９５モル％

とするとよい。該（Ａ）成分として、前記分枝状脂肪族モノアミンを用いる場合には、前記脂肪族モノアミン（Ａ）：５モル％～６５モル％を満たすように、

前記分枝状脂肪族モノアミン：１０モル％～５０モル％

とするとよい。

[0092] 前記脂肪族モノアミン（Ａ）と前記脂肪族ジアミン（Ｃ）とを用いる（前記脂肪族モノアミン（Ｂ）を用いずに）場合には、それらの使用割合は、特に限定されないが、上記各成分の作用を考慮して、前記全アミン類〔（Ａ）＋（Ｃ）］を基準として、例えば、

前記脂肪族モノアミン（Ａ）： ５モル％～６５モル％

前記脂肪族ジアミン（Ｃ）： ３５モル％～９５モル％

とするとよい。該（Ａ）成分として、前記分枝状脂肪族モノアミンを用いる場合には、前記脂肪族モノアミン（Ａ）：５モル％～６５モル％を満たすように、

前記分枝状脂肪族モノアミン：１０モル％～５０モル％

とするとよい。

[0093] 以上の前記脂肪族モノアミン（Ａ）、前記脂肪族モノアミン（Ｂ）及び／又は前記脂肪族ジアミン（Ｃ）の使用割合は、いずれも例示であり、種々の変更が可能である。

[0094] 本発明においては、銀化合物の銀への配位能が高い前記脂肪族モノアミン（Ｂ）、及び／又は前記脂肪族ジアミン（Ｃ）を用いると、それらの使用割合に応じて、前記炭素総数６以上の脂肪族モノアミン（Ａ）の銀粒子表面上への付着量は少なく済む。従って、前記低温短時間での焼成の場合にも、これら脂肪族アミン化合物類は銀粒子表面から除去されやすく、銀粒子（Ｎ）の焼結が十分に進行する。

[0095] 本発明において、前記脂肪族炭化水素アミン〔例えば、(A)、(B)及び／又は(C)〕の合計量は、特に限定されないが、原料の前記銀化合物の銀原子1モルに対して、1～50モル程度とするとよい。前記アミン成分の合計量〔(A)、(B)及び／又は(C)〕が、前記銀原子1モルに対して、1モル未満であると、錯化合物の生成工程において、錯化合物に変換されない銀化合物が残存する可能性があり、その後の熱分解工程において、銀粒子の均一性が損なわれ粒子の肥大化が起こったり、熱分解せずに銀化合物が残存する可能性がある。一方、前記アミン成分の合計量〔(A)、(B)及び／又は(C)〕が、前記銀原子1モルに対して、50モル程度を超えてもあまりメリットはないと考えられる。実質的に無溶剤中において銀ナノ粒子の分散液を作製するためには、前記アミン成分の合計量を例えば2モル程度以上とするとよい。前記アミン成分の合計量を2～50モル程度とすることにより、錯化合物の生成工程及び熱分解工程を良好に行うことができる。前記アミン成分の合計量の下限については、前記銀化合物の銀原子1モルに対して、2モル以上が好ましく、6モル以上がより好ましい。なお、シュウ酸銀分子は、銀原子2個を含んでいる。

[0096] 本発明において、銀ナノ粒子(N)の分散媒への分散性をさらに向上させるため、安定剤として、さらに脂肪族カルボン酸(D)を用いてもよい。前記脂肪族カルボン酸(D)は、前記アミン類と共に用いるとよく、前記アミン混合液中に含ませて用いることができる。前記脂肪族カルボン酸(D)を用いることにより、銀ナノ粒子の安定性、特に有機溶剤中に分散された塗料状態での安定性が向上することがある。

[0097] 前記脂肪族カルボン酸(D)としては、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸が用いられる。例えば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、エイコセン酸等の炭素数4以上の飽和脂肪族モノカルボン酸； オレイン酸、エライジン酸、リノール

酸、パルミトレイン酸等の炭素数 8 以上の不飽和脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。

[0098] これらの内でも、炭素数 8 ～ 18 の飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボンが好ましい。炭素数 8 以上とすることにより、カルボン酸基が銀粒子表面に吸着した際に他の銀粒子との間隔を確保できるため、銀粒子同士の凝集を防ぐ作用が向上する。入手のし易さ、焼成時の除去のし易さ等を考慮して、通常、炭素数 18 までの飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸化合物が好ましい。特に、オクタン酸、オレイン酸等が好ましく用いられる。前記脂肪族カルボン酸（D）のうち、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0099] 前記脂肪族カルボン酸（D）は、用いる場合には、原料の前記銀化合物の銀原子 1 モルに対して、例えば 0.05 ～ 10 モル程度用いるとよく、好ましくは 0.1 ～ 5 モル、より好ましくは 0.5 ～ 2 モル用いるとよい。前記（D）成分の量が、前記銀原子 1 モルに対して、0.05 モルよりも少ないと、前記（D）成分の添加による分散状態での安定性向上効果は弱い。一方、前記（D）成分の量が 10 モルに達すると、分散状態での安定性向上効果が飽和するし、また、低温焼成での該（D）成分の除去がされにくくなる。ただし、低温焼成での該（D）成分の除去を考慮すると、脂肪族カルボン酸（D）を用いなくてもよい。

[0100] 本発明において、通常は、用いる各脂肪族炭化水素アミン成分を含む混合液；例えば、前記脂肪族モノアミン（A）と、さらに、前記脂肪族モノアミン（B）及び前記脂肪族ジアミン（C）のいずれか一方又は両方とを含むアミン混合液を調製する〔アミン混合液の調製工程〕。

[0101] アミン混合液は、各アミン（A）、（B）及び／又は（C）成分、及び用いる場合には前記カルボン酸（D）成分を、所定割合で室温にて攪拌して調製することができる。

[0102] 上記銀化合物（又はそのアルコールスラリー）に、各アミン成分を含む脂肪族炭化水素アミン混合液を添加して、前記銀化合物及び前記アミンを含む

錯化合物を生成させる〔錯化合物の生成工程〕。各アミン成分は、混合液としてないで、逐次に銀化合物（又はそのアルコールスラリー）に添加してもよい。

[0103] 銀以外の他の金属を含む金属ナノ粒子を製造する場合には、上記の銀化合物（又はそのアルコールスラリー）に代えて、目的とする金属を含む金属化合物（又はそのアルコールスラリー）を用いる。

[0104] 銀化合物（又はそのアルコールスラリー）、あるいは金属化合物（又はそのアルコールスラリー）と、所定量のアミン混合液とを混合する。混合は、常温にて行うとよい。「常温」とは周囲温度に応じて5～40℃を意図する。例えば、5～35℃（JIS Z 8703）、10～35℃、20～30℃を意図する。通常の室温（例えば、15～30℃の範囲）であってもよい。この際の混合は、攪拌しながら、あるいは銀化合物（あるいは金属化合物）へのアミン類の配位反応は発熱を伴うため、上記温度範囲となるように、例えば5～15℃程度になるように適宜冷却して攪拌しながら行ってもよい。銀化合物とアミン混合液との混合を、炭素数3以上のアルコール存在下にて行うと、攪拌及び冷却は良好に行うことができる。アルコールとアミン類の過剰分が反応媒体の役割を果たす。

[0105] 銀アミン錯体の熱分解法においては、従来、反応容器中に液体の脂肪族アミン成分をまず仕込み、その中に粉体の銀化合物（シュウ酸銀）が投入されていた。液体の脂肪族アミン成分は引火性物質であり、その中への粉体の銀化合物の投入には危険がある。すなわち、粉体の銀化合物の投入による静電気による着火の危険性がある。また、粉体の銀化合物の投入により、局所的に錯形成反応が進行し、発熱反応が暴発してしまう危険もある。銀化合物とアミン混合液との混合を、前記アルコール存在下にて行うと、このような危険を回避できる。従って、スケールアップされた工業的な製造においても安全である。

[0106] 生成する錯化合物が一般にその構成成分に応じた色を呈するので、反応混合物の色の変化の終了を適宜の分光法等により検出することにより、錯化

物の生成反応の終点を検知することができる。また、シュウ酸銀が形成する錯化合物は一般に無色（目視では白色として観察される）であるが、このような場合においても、反応混合物の粘性の変化などの形態変化に基づいて、錯化合物の生成状態を検知することができる。例えば、錯化合物の生成反応の時間は、30分～3時間程度である。このようにして、アルコール及びアミン類を主体とする媒体中に銀－アミン錯体（あるいは金属－アミン錯体）が得られる。

[0107] 次に、得られた錯化合物を加熱して熱分解させて、銀ナノ粒子（N）を形成する〔錯化合物の熱分解工程〕。銀以外の他の金属を含む金属化合物を用いた場合には、目的とする金属ナノ粒子が形成される。還元剤を用いることなく、銀ナノ粒子（金属ナノ粒子）が形成される。ただし、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲で適宜の還元剤を用いてもよい。

[0108] このような金属アミン錯体分解法において、一般に、アミン類は、金属化合物の分解により生じる原子状の金属が凝集して微粒子を形成する際の様式をコントロールすると共に、形成された金属微粒子の表面に被膜を形成することで微粒子相互間の再凝集を防止する役割を果たしている。すなわち、金属化合物とアミンの錯化合物を加熱することにより、金属原子に対するアミンの配位結合を維持したままで金属化合物が熱分解して原子状の金属を生成し、次に、アミンが配位した金属原子が凝集してアミン保護膜で被覆された金属ナノ粒子が形成され则认为られる。

[0109] この際の熱分解は、錯化合物をアルコール（用いる場合）及びアミン類を主体とする反応媒体中で攪拌しながら行うことが好ましい。熱分解は、被覆銀ナノ粒子（あるいは被覆金属ナノ粒子）が生成する温度範囲内において行うとよいが、銀粒子表面（あるいは金属粒子表面）からのアミンの脱離を防止する観点から前記温度範囲内のなるべく低温で行うことが好ましい。シュウ酸銀の錯化合物の場合には、例えば80℃～120℃程度、好ましくは95℃～115℃程度、より具体的には100℃～110℃程度とすることができる。シュウ酸銀の錯化合物の場合には、概ね100℃程度の加熱により

分解が起こると共に銀イオンが還元され、被覆銀ナノ粒子を得ることができる。なお、一般に、シュウ酸銀自体の熱分解は200℃程度で生じるのに対して、シュウ酸銀－アミン錯化合物を形成することで熱分解温度が100℃程度も低下する理由は明らかではないが、シュウ酸銀とアミンとの錯化合物を生成する際に、純粋なシュウ酸銀が形成している配位高分子構造が切断されているためと推察される。

[0110] また、錯化合物の熱分解は、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気内において行うことが好ましいが、大気中においても熱分解を行うことができる。

[0111] 錯化合物の熱分解により、青色光沢を呈する懸濁液となる。この懸濁液から、過剰のアミン等の除去操作、例えば、銀ナノ粒子（あるいは金属ナノ粒子）の沈降、適切な溶剤（水、又は有機溶剤）によるデカンテーション・洗浄操作を行うことによって、目的とする安定な被覆銀ナノ粒子（N）（あるいは被覆金属ナノ粒子）が得られる〔銀ナノ粒子の後処理工程〕。洗浄操作の後、乾燥すれば、目的とする安定な被覆銀ナノ粒子（あるいは被覆金属ナノ粒子）の粉体を得られる。しかしながら、湿潤状態の銀ナノ粒子（N）を銀ナノ粒子含有インクの調製に供してもよい。

[0112] デカンテーション・洗浄操作には、水、又は有機溶剤を用いる。有機溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素溶剤； シクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶剤； トルエン、キシレン、メシチレン等のような芳香族炭化水素溶剤； メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のようなアルコール溶剤； アセトニトリル； 及びそれらの混合溶剤を用いるとよい。

[0113] 凹版オフセット印刷用途を考慮すると、デカンテーション・洗浄操作の有機溶剤として、グリコール系溶剤を用いてもよい。前記グリコール系溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（ブチルカルビトール：BC）、エチレングリ

コールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテルが例示される。前記グリコール系溶剤として、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0114] 本発明の銀ナノ粒子の形成工程においては還元剤を用いなくてもよいので、還元剤に由来する副生成物がなく、反応系から被覆銀ナノ粒子の分離も簡単であり、高純度の被覆銀ナノ粒子（N）が得られる。しかしながら、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲で適宜の還元剤を用いてもよい。

[0115] このようにして、用いた保護剤によって表面が被覆された銀ナノ粒子（N）が形成される。前記保護剤は、例えば、前記脂肪族モノアミン（A）を含み、さらに、前記脂肪族モノアミン（B）及び前記脂肪族ジアミン（C）のうちのいずれか一方又は両方を含み、さらに用いた場合には前記カルボン酸（D）を含んでいる。保護剤中におけるそれらの含有割合は、前記アミン混合液中のそれらの使用割合と同等である。金属ナノ粒子についても同様である。

[0116] [銀マイクロ粒子（M）]

本明細書において、「マイクロ粒子」なる用語は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを意味している。銀マイクロ粒子（M）は、前記銀ナノ粒子（N）とは異なり、その表面に脂肪族炭化水素アミン保護剤を有しないものである。本発明において、銀マイクロ粒子は、球状粒子であってもよいが、フレーク状粒子であってもよい。フレーク状粒子とは、アスペクト比、すなわちマイクロ粒子の厚みに対する直径の比（直径／厚み）が例えば2以上であることを意図する。フレーク状粒子は、球状粒子よりも、該粒子同士の接触面積が大きくなり、そのため、導電性が良くなる傾向にある。また、銀マイクロ粒子（M）の平均粒子径は、粒度分布の50%累積径 D_{50} が、例えば $1\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ である。銀塗料組成物をグラビアオフセット印刷用途に用いた場合、細線描画（例えば、L／

S = 30 / 30 μm) の観点から粒子は小さい方が好ましい。銀マイクロ粒子としては、例えば、徳力化学研究所社製のシルベストシリーズのTC-507A (形状：フレーク状、D50 : 2.78 μm)、TC-505C (形状：フレーク状、D50 : 2.18 μm)、TC-905C (形状：フレーク状、D50 : 1.21 μm)、AgS-050 (形状：球状、D50 : 1.4 μm)、C-34 (形状：球状、D50 : 0.6 μm) ; AG-2-1C (形状：球状、0.9 μm 、DOWAエレクトロニクス社製) 等が挙げられる。粒子径は、レーザー回折法で算出される。

[0117] [銀ナノ粒子 (N) 及び銀マイクロ粒子 (M) の配合割合]

本発明において、銀マイクロ粒子 (M) を用いる場合には、前記銀ナノ粒子 (N) と前記銀マイクロ粒子 (M) との配合割合については、特に限定されないが、銀ナノ粒子 (N) と銀マイクロ粒子 (M) の合計を基準として、例えば、

銀ナノ粒子 (N) : 10 ~ 90 重量%

銀マイクロ粒子 (M) : 10 ~ 90 重量%

とするとよい。このような配合割合とすることにより、銀ナノ粒子 (N) の低温焼成による導電性向上効果、及び銀マイクロ粒子 (M) による銀塗料組成物の安定性向上効果が得られやすい。

[0118] 銀ナノ粒子 (N) の量が10重量%未満であると、銀マイクロ粒子 (M) 同士の間隙に入り込む銀ナノ粒子 (N) が少なく、銀マイクロ粒子 (M) 相互間の接触向上作用が得られにくい。また、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子 (N) の低温焼成の効果も相対的に小さくなる。これらのため、低温焼成による導電性向上効果が得られにくくなる。一方、銀ナノ粒子 (N) の量が90重量%を超えると、銀塗料組成物の保存安定性が低下する場合がある。本発明で用いる銀ナノ粒子 (N) は、脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆されており、低温焼成に優れるが、塗料組成物の保存時においても徐々に焼結する場合がある。焼結は、塗料組成物の粘度上昇を引き起こす。このような観点から、常温付近でも安定

な銀マイクロ粒子（M）を10重量%以上用いることが好ましい。

[0119] 好ましくは、

銀ナノ粒子（N）：30～80重量%

銀マイクロ粒子（M）：20～70重量%

とするとよく、より好ましくは、

銀ナノ粒子（N）：50～75重量%

銀マイクロ粒子（M）：25～50重量%

とするとよい。

[0120] [バインダ樹脂]

本発明において、銀塗料組成物は、バインダ樹脂として塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を含む。銀塗料組成物が塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を含むことにより、印刷すべき基板上に塗布（あるいは印刷）、焼成して得られた銀焼成膜（導電性パターン）と基板との密着性が向上するし、銀焼成膜の可とう性が向上する。また、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂により塗料組成物の粘度調整を行い得る。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂により、銀粒子塗料組成物を、グラビアオフセット印刷などの凹版オフセット印刷用途に適した粘度のものとすることができる。そのため、凹版オフセット印刷において、ブランケットから基板への転写性が向上し、細線の描画性（直線の描画性）が向上する。

[0121] 塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂としては、特に限定されることなく、種々のものを用い得る。銀ナノ粒子（N）及び用いる場合には銀マイクロ粒子（M）のバインダ樹脂としてより良好に機能するためには、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体中に、ビニルアルコール、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエステル等のヒドロキシル基含有単位を3～15重量%程度含んでいるものが好ましい。ヒドロキシル基含有により、銀粒子（N）、（M）をより良好に分散でき、また、基材との密着性も向上する。

[0122] 塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂としては、例えば、ソルバインC [塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール＝87／13／0（wt%）、

重合度420、数平均分子量=31,000、粘度150mPa・s（樹脂20wt%、溶剤MIBK／トルエン=1／1、B型粘度計、25℃）、K値48]；ソルバインA〔塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール=92／3／5（wt%）、重合度420、数平均分子量=30,000、粘度220mPa・s（樹脂20wt%、溶剤MIBK／トルエン=1／1、B型粘度計、25℃）、K値48]；ソルバインAL〔塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール=93／2／5（wt%）、重合度300、数平均分子量=22,000、粘度70mPa・s（樹脂20wt%、溶剤MIBK／トルエン=1／1、B型粘度計、25℃）、K値41]；ソルバインTA5R〔塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール=88／1／11（wt%）、重合度300、数平均分子量=28,000、粘度130mPa・s（樹脂20wt%、溶剤MIBK／トルエン=1／1、B型粘度計、25℃）、K値41]；TA2，TA3，TA0などのソルバインシリーズ（日信化学工業製）等が挙げられる。

[0123] 前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の添加量は、銀塗料組成物を基準として、例えば、0.1重量%以上10重量%以下、好ましくは2重量%以上5重量%以下程度である。この範囲の塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂添加量により、グラビアオフセット印刷などの凹版オフセット印刷用途に適した粘度の銀粒子塗料組成物が得られやすく、また、銀焼成膜と基板との密着性向上、及び銀焼成膜の可とう性の向上が得られやすい。

[0124] バインダ樹脂として、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の他に、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、エチルセルロース系樹脂を、上記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の効果を減じない程度に用いてもよい。

[0125] ポリビニルブチラール樹脂は、特に限定されないが、重量平均分子量（Mw）が10,000～100,000程度のものが好ましい。ポリビニルブチラール樹脂の市販品としては、例えば、積水化学工業社製のエスレックBシリーズが挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、特に限定されないが

、例えば、ポリカプロラクトントリオール（市販品としては、株式会社ダイセル製のプラクセル305〔PCL305〕）等が挙げられる。エチルセルロースの市販品としては、エトセル（ETHOCEL;登録商標，日新化成）シリーズが挙げられる。

[0126] フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、メラミン系樹脂、メラミンーポリエステル系樹脂等の熱硬化性樹脂や、さらに、オキセタン系モノマー、エポキシ系モノマー等の硬化性モノマーを用いてもよいが、硬化性成分を硬化させるための開始剤として有害な開始剤（例えば、アンチモン系開始剤）を用いないように注意が必要である。本発明においては、前記塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂を用いるので、硬化性成分を用いる必要性はない。

[0127] [分散溶剤]

分散溶剤は、銀ナノ粒子（N）及び用いる場合には銀マイクロ粒子（M）を良好に分散し、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂を溶解し得る溶剤であればよい。銀塗料組成物を得るための有機溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素溶剤； シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶剤； トルエン、キシレン、メシチレン等のような芳香族炭化水素溶剤； メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール等のようなアルコール溶剤； グリコール系溶剤； グリコールエステル系溶剤； ターピネオール、ジヒドロターピネオールのようなテルペン系溶剤等が挙げられる。所望の銀塗料組成物（銀インク、銀ペースト）の濃度や粘性に応じて、有機溶剤の種類や量を適宜定めるとよい。金属ナノ粒子についても同様である。

[0128] 分散溶剤として、凹版オフセット印刷用途を考慮すると、グリコール系溶剤、グリコールエステル系溶剤を用いることが好ましい。グリコール系溶剤としては、上記の銀ナノ粒子（N）のデカンテーション・洗浄操作の有機溶

剤として挙げた、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール：BC）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテルが例示される。また、グリコールモノエーテルとして、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（ヘキシルカルビトール：HC）、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等が例示される。前記グリコール系溶剤として、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記グリコール系溶剤は、銀ナノ粒子（N）のデカンテーション・洗浄操作で用いたものに由来するものであってよい。

[0129] 前記グリコールエステル系溶剤としては、グリコールモノエステル系溶剤、及びグリコールジエステル系溶剤が挙げられる。

[0130] 前記グリコールエステル系溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（ブチルカルビトールアセテート：BCA）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PMA；1-メトキシ-2-プロピルアセテート）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールモノエーテルモノエステル；

エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート（1,4-BDDA、沸点230℃）、1,6-ヘキサジオールジアセテート（1,6-HDDA、沸点260℃）、2-エチル-1,6-ヘキサジオールジアセテート等のグリコー

ルジエステル；

が例示される。前記グリコールエステル系溶剤として、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0131] 前記グリコール系溶剤や前記グリコールエステル系溶剤には、凹版オフセット印刷において、シリコン製のブランケットに対して浸透する性質がある。ブランケットに溶剤がしみ込むことにより、ブランケットーインク界面が乾燥して、インクとブランケットとの密着力が低下して、ブランケットから基材へのインクの転写性を良くする効果がある。

[0132] 前記分散溶剤の内、200℃以上の沸点を有する高沸点溶剤を用いることが、これら溶剤は揮発性が低く、銀インクの濃度変化が起こりにくいので好ましく、また、作業環境の観点からも好ましい。また、前記分散溶剤の内、前記グリコールジエステル（グリコールジアセテート）を少なくとも用いることが好ましい。前記グリコールジエステル（グリコールジアセテート）は、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂を溶解させやすいために用いることが好ましい。

[0133] これら分散溶剤のうちでは、前記グリコールモノエーテルモノエステルがシリコン製ブランケットに対する浸透性が一般的に最も高い。ブランケットにしみ込む溶剤量が多くなると、ブランケットを過度に膨潤させてしまい、インクの基材への転写性が損なわれる傾向にある。そこで、前記分散溶剤のブランケットに対する適切な浸透性を確保するために、前記グリコールモノエーテルモノエステルよりもシリコン製ブランケットに対する浸透性が一般的に低い前記グリコールモノエーテル、前記グリコールジエステル等を用いることが好ましい。

[0134] 本発明において、前記分散溶剤はその合計量として、銀塗料組成物を基準として、例えば、20重量%以上60重量%以下、好ましくは25重量%以上50重量%以下、より好ましくは25重量%以上40重量%以下の範囲で含まれている。凹版オフセット印刷用途の観点から、前記分散溶剤の量が20重量%未満であると、溶剤量が少なく、印刷時の転写が良好に行われない

可能性がある。一方、前記分散溶剤の量が60重量%を超えると、溶剤量が多く、細線印刷が良好に行われない可能性があり、また、低温焼成が良好に行われない可能性がある。

[0135] 本発明において、銀塗料組成物は、本発明の目的に沿うように、さらに上記以外の成分を含んでもよい。

[0136] 銀塗料組成物（銀インク）の粘度は、凹版オフセット印刷用途を考慮すると、印刷時の環境温度条件（例えば、25℃）において、例えば0.1 Pa・s以上30 Pa・s以下の範囲であり、好ましくは5 Pa・s以上25 Pa・s以下の範囲である。インクの粘度が0.1 Pa・s未満であると、インクの流動性が高すぎるため、凹版からブランケットへのインクの受理や、ブランケットから印刷すべき基板へのインクの転写に不具合が生じるおそれがある。一方、インクの粘度が30 Pa・sを超えると、インクの流動性が低すぎるため、凹版の凹部への充填性が悪くなるおそれがある。凹部への充填性が悪くなると、基板上に転写されたパターンの精度が低下して、細線の断線等の不具合が生じる。

[0137] 上記銀ナノ粒子の後処理工程で得られた乾燥状態あるいは湿潤状態の被覆銀ナノ粒子（N）の粉体と、用いる場合には銀マイクロ粒子（M）の粉体と、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂と、上述した分散溶剤とを混合攪拌することにより、懸濁状態の銀粒子を含有するインク（あるいはペースト）を調製することができる。前記銀粒子は、使用目的にもよるが、銀粒子含有インク中に銀ナノ粒子（N）及び銀マイクロ粒子（M）の合計として、例えば10重量%以上、あるいは25重量%以上、好ましくは30重量%以上の割合で含まれるようにするとよい。前記銀粒子の含有量の上限としては、80重量%以下が目安である。被覆銀ナノ粒子（N）及び銀マイクロ粒子（M）と、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂と、分散溶剤との混合・分散は、1回で行っても良いし、数回にて行っても良い。

[0138] 本発明により得られた銀塗料組成物（銀インク）は、安定性に優れている。前記銀インクは、例えば、50重量%の銀濃度において、1ヶ月間以上の

期間において冷蔵5℃保管では粘度上昇を起こすことなく安定である。

[0139] 調製された銀塗料組成物（銀インク）を基板上に、公知の塗布法により、例えば凹版オフセット印刷法により塗布し、その後、焼成する。

[0140] 凹版オフセット印刷法により、パターン化された銀インク塗布層を得て、銀インク塗布層を焼成することにより、パターン化された銀導電層（銀焼成膜）を得る。

[0141] 凹版オフセット印刷においては、まず、銀インクを凹版の凹部に充填し、凹部に充填された銀インクを、通常シリコンゴム製のブランケットに転写受理させ、その後、ブランケットから基板へ銀インクを転写する。本発明の銀インクにおいて、分散溶剤としてグリコール系溶剤及び／又はグリコールエステル系溶剤が用いられていると、分散溶剤は、ブランケットに浸潤しブランケットを膨潤させる。ブランケットに浸潤した溶剂量に応じて、ブランケット表面に保持されている銀インクの濃度が高くなり、すなわち、乾燥が進行する。それによって、ブランケット表面の銀インクとブランケットとの密着性が低下して、ブランケットから基板への銀インクの転写性が向上する。

[0142] 銀インクは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を含んでいるので、印刷すべき基板上に塗布（あるいは印刷）、焼成して得られた銀焼成膜と基板との密着性が向上し、銀焼成膜の可とう性が向上する。

[0143] 焼成は、200℃以下、例えば室温（25℃）以上150℃以下、好ましくは室温（25℃）以上120℃以下の温度で行うことができる。しかしながら、短い時間での焼成によって、銀の焼結を完了させるためには、60℃以上200℃以下、例えば80℃以上150℃以下、好ましくは90℃）以上120℃以下の温度で行うことがよい。焼成時間は、銀インクの塗布量、焼成温度などを考慮して、適宜定めるとよく、例えば数時間（例えば3時間、あるいは2時間）以内、好ましくは1時間以内、より好ましくは30分間以内、さらに好ましくは10分間～30分間とするとよい。

[0144] 銀ナノ粒子は上記のように構成されているので、このような低温短時間で

の焼成工程によっても、銀粒子の焼結が十分に進行する。その結果、優れた導電性（低い抵抗値）が発現する。低い抵抗値（例えば $15 \mu\Omega \text{cm}$ 以下、範囲としては $5 \sim 15 \mu\Omega \text{cm}$ ）を有する銀導電層が形成される。バルク銀の抵抗値は $1.6 \mu\Omega \text{cm}$ である。

[0145] 低温での焼成が可能であるので、基板として、ガラス製基板、ポリイミド系フィルムのような耐熱性プラスチック基板の他に、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムなどのポリエステル系フィルム、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルムのような耐熱性の低い汎用プラスチック基板をも好適に用いることができる。また、短時間での焼成は、これら耐熱性の低い汎用プラスチック基板に対する負荷を軽減するし、生産効率を向上させる。

[0146] 本発明により得られる銀導電材料は、各種の電子デバイス、例えば、電磁波制御材、回路基板、アンテナ、放熱板、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、ICカード、ICタグ、太陽電池、LED素子、有機トランジスタ、コンデンサー（キャパシタ）、電子ペーパー、フレキシブル電池、フレキシブルセンサ、メンブレンスイッチ、タッチパネル、EMIシールド等に適用することができる。とりわけ、表面平滑性が要求される電子素材に有効であり、例えば、液晶ディスプレイにおける薄膜トランジスタ（TFT）のゲート電極として有効である。

[0147] 銀導電層の厚みは、目的とする用途に応じて適宜定めるとよい。特に限定されることなく、例えば $5 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $300 \text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲から選択するとよい。

[0148] 以上、主として銀ナノ粒子を含有するインクを中心に説明したが、本発明によれば、銀以外の金属を含む金属ナノ粒子を含有するインクにも適用される。

実施例

[0149] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこ

れらの実施例により限定されるものではない。

[0150] [銀焼成膜の比抵抗値]

得られた銀焼成膜について、4端子法（ロレスタGP MCP-T610）を用いて測定した。この装置の測定範囲限界は、 $10^7 \Omega \text{cm}$ である。

[0151] 以下の試薬を各実施例及び比較例で用いた。

n-ブチルアミン（MW：73.14）：東京化成社製試薬

2-エチルヘキシルアミン（MW：129.25）：和光純薬社製試薬

n-オクチルアミン（MW：129.25）：東京化成社製試薬

メタノール：和光純薬社製試薬特級

1-ブタノール：和光純薬社製試薬特級

シュウ酸銀（MW：303.78）：硝酸銀（和光純薬社製）とシュウ酸二水和物（和光純薬社製）とから合成したもの

[0152] [実施例1]

（銀ナノ粒子の調製）

500 mL フラスコにシュウ酸銀40.0 g（0.1317 mol）を仕込み、これに、60 g のn-ブタノールを添加し、シュウ酸銀のn-ブタノールスラリーを調製した。このスラリーに、30℃で、n-ブチルアミン115.58 g（1.5802 mol）、2-エチルヘキシルアミン51.06 g（0.3950 mol）、及びn-オクチルアミン17.02 g（0.1317 mol）のアミン混合液を滴下した。滴下後、30℃で1時間攪拌して、シュウ酸銀とアミンの錯形成反応を進行させた。シュウ酸銀-アミン錯体の形成後に、110℃にて加熱して、シュウ酸銀-アミン錯体を熱分解させて、濃青色の銀ナノ粒子がアミン混合液中に懸濁した懸濁液を得た。

[0153] 得られた懸濁液を冷却し、これにメタノール120 gを加えて攪拌し、その後、遠心分離により銀ナノ粒子を沈降させ、上澄み液を除去した。銀ナノ粒子に対して、次に、ブチルカルビトール（ジエチレングリコールモノブチルエーテル、東京化成製）120 gを加えて攪拌し、その後、遠心分離により銀ナノ粒子を沈降させ、上澄み液を除去した。このようにして、ブチルカ

ルビトールを含む湿った状態の銀ナノ粒子を得た。S I I 社製 T G / D T A 6 3 0 0 を用いた熱天秤の結果から、湿潤状態の銀ナノ粒子において銀ナノ粒子は 9 0 w t % を占めていた。すなわち、ブチルカルビトールは 1 0 w t % であった。

[0154] また、湿潤状態の銀ナノ粒子について、定法により走査型電子顕微鏡（日本電子社製 J S M - 6 7 0 0 F）を用いて観察し、銀ナノ粒子の平均粒子径を求めたところ、平均粒子径（1 次粒子径）は 5 0 n m 程度であった。

[0155] 平均粒子径は、次のようにして求めた。銀ナノ粒子について S E M 観察を行い、S E M 写真において任意に選ばれた 1 0 個の銀粒子の粒子径を求め、それらの平均値を平均粒子径とした。

[0156] （銀インクの調製）

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂（ソルバイン A L、日信化学工業社製）0. 9 g に、1, 4-ブタンジオールジアセテート（1, 4-B D D A、ダイセル製）2. 0 g を混合して、1 0 0 °C に加熱しながら溶解させた。これに、ブチルカルビトール（東京化成工業社製）3. 1 g を添加して混合攪拌し、液 A とした。

[0157] 得られた液 A の 1. 5 g を量り取った。上記ブチルカルビトール 1 0 w t % を含む湿潤状態の銀ナノ粒子 1. 5 g、及び銀マイクロ粒子（シルベスト T C - 5 0 5 C、徳力化学研究所社製）2. 0 g を量り取り、これら銀粒子に、上記液 A の 1. 5 g を添加して、自転公転式混練機（倉敷紡績株式会社製、マゼルスター KKK2508）で 3 0 秒間攪拌混練した。その後、スパチュラで 1 分間攪拌した。さらに、混練機での 3 0 秒間攪拌及びスパチュラでの 1 分間攪拌を 2 回繰り返した。このようにして黒茶色の銀インクを得た。

[0158] 表 1 に、銀インクの配合組成を示す。表 1 において、各成分の組成は、全体を 1 0 0 重量部とした時の重量部で表されている。上述のように、「湿潤状態の銀ナノ粒子において銀ナノ粒子は 9 0 w t % を占めていた」から、「湿った状態の銀ナノ粒子 1. 5 g」＝「銀ナノ粒子そのもの 1. 3 5 g」＋「ブチルカルビトール 0. 1 5 g」であった。

従って、表 1 においては、「銀ナノ粒子そのものとして 2.7 重量部」、「ブチルカルビトール（銀ナノ粒子洗浄分） 3 重量部」と表示されている。

また、液 A 中の「ブチルカルビトール（溶剤分） 15.5 重量部」と表示されている。

銀インク中の銀濃度は 6.7 wt % であった。

[0159] （銀インクの印刷適性）

前記銀インクをシリコン製ブランケットを有するグラビアオフセット印刷装置（日本電子精機株式会社製、ミニラボファインII）により PEN フィルム上に印刷し、印刷適性を評価したところ、CCD 観察にて線幅 30 μ m の細線が転写可能であることを確認した。しかも、図 1 に示すように、直線描画性は非常に良好であった。ブランケット上にインクの残渣は目視で観察されなかった。

[0160] （基材との密着性）

前記銀インクをITO フィルム上に塗布し、120℃、30 分間の条件で乾燥し、5 μ m 厚みの塗膜を形成した。得られた塗膜について、JIS K 5600 に準じて、セロファン粘着テープ（ニチバン株式会社製）を用いてクロスカット・テープ剥離試験（25 マス）を行った。良好な密着性を示した。

良好：剥離は 0 / 25

不良：剥離は 1 / 25 以上

[0161] （銀インクの焼成：導電性評価）

前記銀インクをソーダガラス板上に塗布し、塗膜を形成した。塗膜形成後、速やかに塗膜を 120℃、30 分間の条件で送風乾燥炉にて焼成し、5 μ m 厚みの銀焼成膜を形成した。得られた銀焼成膜の比抵抗値を 4 端子法により測定したところ、10.1 $\mu\Omega$ cm と良好な導電性を示した。このように、前記銀インクは、低温、短時間での焼成によって優れた導電性を発現した。

[0162] [比較例 1]

実施例 1 と同様に、銀ナノ粒子を調製した。

[0163] (銀インクの調製)

実施例 1 の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂（ソルバイン A L、日信化学工業社製）0.9 g の代わりに、ポリビニルブチラル樹脂（エスレック B L - 1、積水化学工業社製）0.9 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に、黒茶色の銀インクを調製した。

銀インク中の銀濃度は 67 wt % であった。

[0164] (銀インクの印刷適性)

前記銀インクをシリコン製ブランケットを有するグラビアオフセット印刷装置（日本電子精機株式会社製、ミニラボファイン II）により PEN フィルム上に印刷し、印刷適性を評価したところ、CCD 観察にて線幅 30 μ m の細線が転写可能であることを確認した。ただし、図 2 に示すように、直線描画性は実施例 1 と比べると劣っていた。ブランケット上にインクの残渣は目視で観察されなかった。

[0165] (基材との密着性)

実施例 1 と同様に、前記銀インクを用いて ITO フィルム上に 5 μ m 厚みの塗膜を形成した。得られた塗膜について、クロスカット・テープ剥離試験（25 マス）を行った。良好な密着性を示した。

[0166] (銀インクの焼成)

実施例 1 と同様に、前記銀インクを用いてソーダガラス板上に 5 μ m 厚みの銀焼成膜を形成した。得られた銀焼成膜の比抵抗値を 4 端子法により測定したところ、100 $\mu\Omega$ cm と高い値であり、実施例 1 と比べるとかなり劣っていた。

[0167] 以上の結果を表 1 に示す。

[0168]

[表1]

	品名	実施例1	比較例1
組成 (重量部)	銀ナノ粒子	27	27
	銀マイクロ粒子 TC-505C	40	40
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 ソルバインAL	4.5	—
	ポリビニルブチラール樹脂 BL-1	—	4.5
	ブチルカルビトール(銀ナノ粒子洗浄分)	3	3
	1,4-BDDA	10	10
	ブチルカルビトール(溶剤分)	15.5	15.5
	合計	100	100
特性	比抵抗($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 120°C, 30分	10.1	100
	ブランケット転写性	良好	良好
	線幅30 μm ラインの直線性	非常に良好	良好

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪族炭化水素アミンを含む保護剤で表面が被覆された銀ナノ粒子（N）と、
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂と、
分散溶剤とを含む銀粒子塗料組成物。
- [請求項2] 前記銀ナノ粒子（N）において、
前記脂肪族炭化水素アミンは、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が6以上である脂肪族炭化水素モノアミン（A）を含み、
さらに、脂肪族炭化水素基と1つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が5以下である脂肪族炭化水素モノアミン（B）、及び脂肪族炭化水素基と2つのアミノ基とからなり且つ該脂肪族炭化水素基の炭素総数が8以下である脂肪族炭化水素ジアミン（C）のうちの少なくとも一方を含む、請求項1に記載の銀粒子塗料組成物。
- [請求項3] 前記脂肪族炭化水素モノアミン（A）は、炭素数6以上12以下の直鎖状アルキル基を有する直鎖状アルキルモノアミン、及び炭素数6以上16以下の分枝状アルキル基を有する分枝状アルキルモノアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項2に記載の銀粒子塗料組成物。
- [請求項4] 前記脂肪族炭化水素モノアミン（B）は、炭素数2以上5以下のアルキルモノアミンである、請求項2又は3に記載の銀粒子塗料組成物。
- [請求項5] 前記脂肪族炭化水素ジアミン（C）は、2つのアミノ基のうちの1つが第一級アミノ基であり、他の1つが第三級アミノ基であるアルキレンジアミンである、請求項2～4のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。
- [請求項6] 前記銀ナノ粒子（N）の銀原子1モルに対して、前記脂肪族炭化水

素アミンはその合計として1～50モル用いられている、請求項1～5のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。

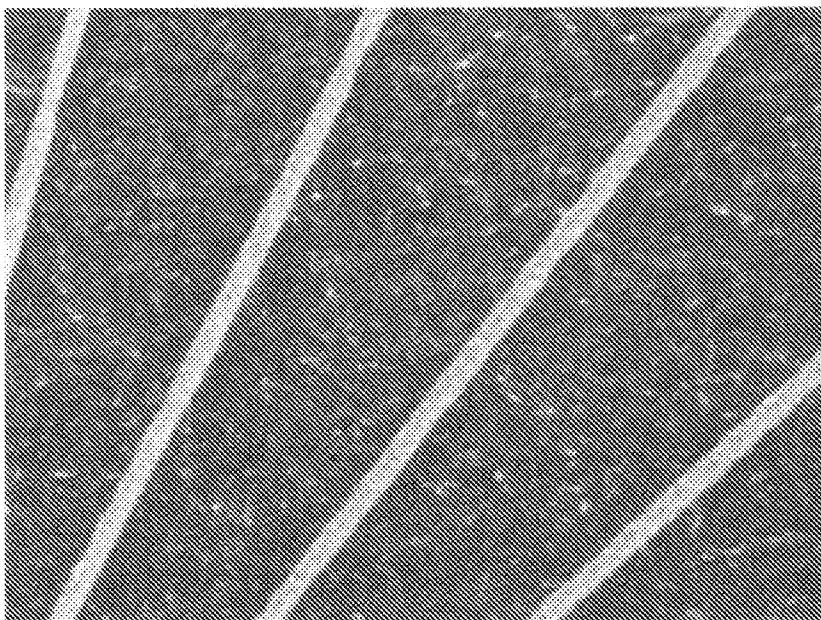
[請求項7] さらに、銀マイクロ粒子(M)を含む、請求項1～6のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。

[請求項8] 前記分散溶剤は、グリコールエステル系溶剤を含む、請求項1～7のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。

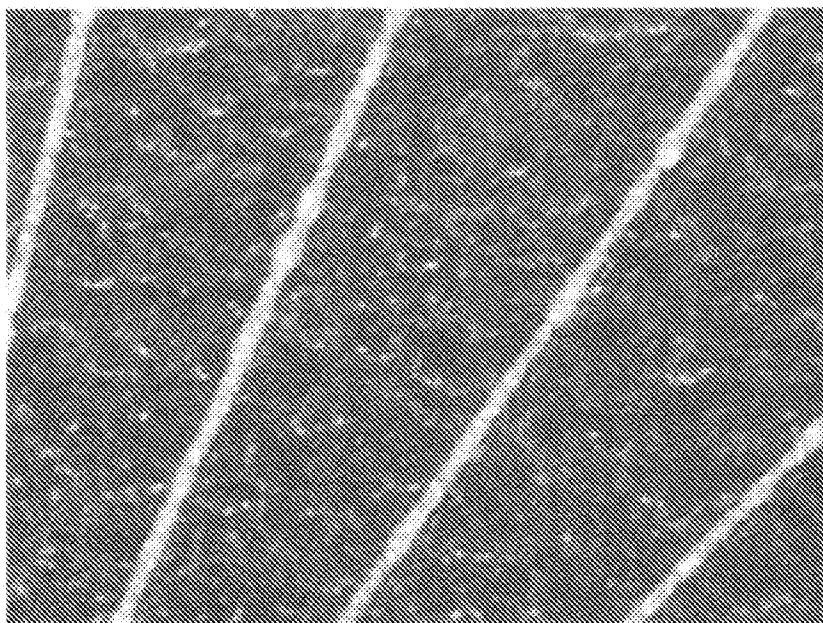
[請求項9] 凹版オフセット印刷用に用いられる、請求項1～8のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物。

[請求項10] 基板と、
前記基板上に、請求項1～9のうちのいずれかに記載の銀粒子塗料組成物が塗布され、焼成されてなる銀導電層と、
を有する電子デバイス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/06(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/106(2014.01)i, C09D11/52(2014.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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)

C09D1/00-201/10, B22F1/00-8/00, B82Y30/00, H01B1/00-1/24

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-038614 A (DIC Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0001], [0006], [0009], [0012] to [0014], [0023], [0043] to [0045], [0052], [0061]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2014-034690 A (Daicel Corp.), 24 February 2014 (24.02.2014), claims; paragraphs [0001], [0004] to [0007], [0015], [0041], [0095] to [0100], [0102]; examples (Family: none)	1-10

☒ 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
26 October 2015 (26.10.15)

Date of mailing of the international search report
02 November 2015 (02.11.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074488

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/024721 A1 (Daicel Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraphs [0001], [0007] to [0010], [0013] to [0014], [0041], [0063] to [0064], [0097] to [0103], [0105]; examples & US 2015/0224578 A1 claims; paragraphs [0001], [0008] to [0011], [0014] to [0015], [0064], [0091] to [0092], [0132] to [0138], [0140]; examples & EP 2883634 A1 & CN 104520034 A & KR 10-2015-0040889 A	1-10
Y	WO 2013/105530 A1 (Yamagata University), 18 July 2013 (18.07.2013), claims; paragraphs [0001], [0007] to [0010], [0013] to [0014], [0042], [0060] to [0061], [0085] to [0091], [0093]; examples & US 2015/0001452 A1 claims; paragraphs [0001], [0008] to [0011], [0014] to [0015], [0060], [0082] to [0083], [0107] to [0113], [0115]; examples & EP 2803430 A1 & CN 104080562 A & KR 10-2014-0113935 A	1-10
A	JP 2012-144796 A (Daicel Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims; paragraphs [0008] to [0009]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2011-256382 A (Xerox Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; paragraph [0003]; examples & US 2011/0305821 A1 claims; paragraph [0003]; examples	1-10
A	JP 2014-034589 A (DIC Corp.), 24 February 2014 (24.02.2014), claims; paragraphs [0001], [0021] to [0023], [0040]; examples & CN 103571275 A & KR 10-2014-0020764 A	1-10
A	JP 2005-174828 A (Hitachi, Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims; paragraphs [0001], [0035] to [0043], [0065], [0096]; examples & US 2005/0207930 A1 claims; paragraphs [0002], [0039] to [0047], [0079], [0110]; examples	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D127/06(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i,
C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/106(2014.01)i, C09D11/52(2014.01)i,
H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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. C09D 1/00-201/10, B22F 1/00-8/00, B82Y 30/00, H01B 1/00-1/24

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-038614 A（D I C株式会社） 2012.02.23, 特許請求の範囲、[0001]、[0006]、[0009]、 [0012]-[0014]、[0023]、[0043]-[0045]、[0052]、[0061]、実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2014-034690 A（株式会社ダイセル） 2014.02.24, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0004]-[0007]、[0015]、 [0041]、[0095]-[0100]、[0102]、実施例 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

2 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 5

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）

松原 宜史

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

4 Z

5 8 1 1

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
Y	WO 2014/024721 A1 (株式会社ダイセル) 2014. 02. 13, 請求の範囲、段落[0001]、[0007]-[0010]、 [0013]-[0014]、[0041]、[0063]-[0064]、[0097]-[0103]、[0105]、 実施例 & US 2015/0224578 A1, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0008]-[0011]、 [0014]-[0015]、[0064]、[0091]-[0092]、[0132]-[0138]、[0140]、 実施例 & EP 2883634 A1 & CN 104520034 A & KR 10-2015-0040889 A	1-10
Y	WO 2013/105530 A1 (国立大学法人山形大学) 2013. 07. 18, 請求の範囲、段落[0001]、[0007]-[0010]、 [0013]-[0014]、[0042]、[0060]-[0061]、[0085]-[0091]、[0093]、 実施例 & US 2015/0001452 A1, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0008]-[0011]、 [0014]-[0015]、[0060]、[0082]-[0083]、[0107]-[0113]、[0115]、 実施例 & EP 2803430 A1 & CN 104080562 A & KR 10-2014-0113935 A	1-10
A	JP 2012-144796 A (株式会社ダイセル) 2012. 08. 02, 特許請求の範囲、段落[0008]-[0009]、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-256382 A (ゼロックス コーポレイション) 2011. 12. 22, 特許請求の範囲、段落[0003]、実施例 & US 2011/0305821 A1, 特許請求の範囲、段落[0003]、実施例	1-10
A	JP 2014-034589 A (D I C株式会社) 2014. 02. 24, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0021]-[0023]、[0040]、 実施例 & CN 103571275 A & KR 10-2014-0020764 A	1-10
A	JP 2005-174828 A (株式会社日立製作所) 2005. 06. 30, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0035]-[0043]、[0065]、 [0096]、実施例 & US 2005/0207930 A1, 特許請求の範囲、段落[0002]、[0039]-[0047]、 [0079]、[0110]、実施例	1-10