

(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  
2017年10月12日(12.10.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/175661 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C09D 11/52* (2014.01)      *C09C 3/08* (2006.01)  
*B22F 1/00* (2006.01)      *C09D 11/033* (2014.01)  
*B22F 1/02* (2006.01)      *C09D 11/037* (2014.01)  
*B41M 1/30* (2006.01)      *H05K 3/12* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013308
- (22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)
- (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 2016-075037 2016年4月4日(04.04.2016) 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: 渡邊嗣夫(WATANABE, Tsugio); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INK FOR SCREEN PRINTING

(54) 発明の名称: スクリーン印刷用インク

(57) Abstract: Provided is an ink which is used for the purpose of producing an electronic component with use of a screen printing method, and which is capable of drawing fine lines with high accuracy by screen printing, while enabling continuous screen printing. An ink for screen printing according to the present invention contains surface-modified silver nanoparticles (A) described below and a solvent (B) described below, while having a viscosity of 60 Pa·s or more (at 25°C at the shear rate of 10 (1/s)). Surface-modified silver nanoparticles (A): to have a configuration wherein the surfaces of silver nanoparticles are covered with a protective agent containing an amine Solvent (B): to contain at least a terpene-based solvent and to set the content of solvents having a boiling point of less than 130°C to 20% by weight or less relative to the total amount of all solvents

(57) 要約: スクリーン印刷法を使用して電子部品を製造する用途に用いられるインクであって、スクリーン印刷により高精度の細線を描画することができ、且つ連続してスクリーン印刷することができるインクを提供する。本発明のスクリーン印刷用インクは、下記表面修飾銀ナノ粒子(A)及び下記溶剤(B)を含有し、粘度(25°C、せん断速度10(1/s)における)が60Pa・s以上である。表面修飾銀ナノ粒子(A):銀ナノ粒子の表面が、アミンを含む保護剤で被覆された構成を有する 溶剤(B):テルペン系溶剤を少なくとも含み、且つ沸点が130°C未満の溶剤の含有量は溶剤全量の20重量%以下である



WO 2017/175661 A1

## 明 細 書

発明の名称：スクリーン印刷用インク

### 技術分野

[0001] 本発明は、スクリーン印刷法を使用して電子部品を製造する用途に用いられるインクに関する。本願は、2016年4月4日に日本に出願した、特願2016-075037号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 銀ナノ粒子は低温焼結が可能であるため、プラスチック基板上に電極や配線等の電子部品を形成する用途に用いられている。しかし、銀ナノ粒子は、凝集し易いことが問題である。特許文献1には、銀ナノ粒子の表面をアミンを含む保護剤で被覆することで、溶剤中において良好な分散安定性が得られ、当該銀ナノ粒子を脂環式炭化水素やアルコール等を含む溶媒に分散させて得られるインクはインクジェット印刷用途に好適であると記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2014/021270号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、前記インクはスクリーン印刷用途には粘度が低すぎるため、にじみ易く、細線を高精度に描画することが困難であった。また、スクリーン印刷の場合、印刷後にスクリーン版内にインクが残留するが、当該残留インク中に揮発性の高いアルコール等の溶剤が含まれる場合、前記溶剤が揮発することによりインクが増粘、若しくは乾燥固着して、目詰まりを起こし、連続して印刷することが困難となることが問題であった。

[0005] 従って、本発明の目的は、スクリーン印刷法を使用して電子部品を製造する用途に用いられるインクであって、スクリーン印刷により高精度の細線を描画することができ、且つ連続してスクリーン印刷することができるインク

を提供することにある。

本発明の他の目的は、スクリーン印刷法を使用して電子部品を製造する用途に用いられるインクであって、スクリーン印刷により高精度の細線を描画することができ、連続してスクリーン印刷することができ、且つ基板密着性に優れた電子部品を形成することができるインクを提供することにある。

本発明の他の目的は、前記インクを用いる電子デバイスの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記インクの焼結体を備えた電子デバイスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、アミンを含む保護剤で表面が被覆された構成を有する銀ナノ粒子を、特定の溶剤、すなわち、テルペン系溶剤を少なくとも含み、沸点が130℃未満の溶剤の含有量が20重量%以下である溶剤、に分散させて得られる、特定の粘度を有するインクは、スクリーン印刷により細線を高精度に描画することができること、前記インクは印刷温度では揮発性が極めて低いため、スクリーン版の目詰まりが抑制され、連続印刷が可能であることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0007] 尚、本明細書において、「ナノ粒子」とは、一次粒子の大きさ（平均一次粒子径）が、1000nm未満である粒子を意味する。尚、粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察により求められる。また、本明細書中の沸点は常圧下（760mmHg）での値である。

[0008] すなわち、本発明は、下記表面修飾銀ナノ粒子（A）及び下記溶剤（B）を含有し、粘度（25℃、せん断速度10（1/s）における）が60Pa・s以上である、スクリーン印刷用インクを提供する。

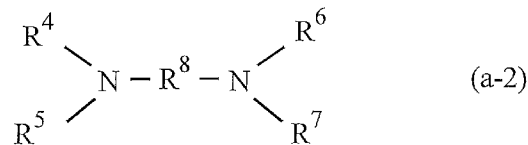
表面修飾銀ナノ粒子（A）：銀ナノ粒子の表面が、アミンを含む保護剤で被覆された構成を有する

溶剤（B）：テルペン系溶剤を少なくとも含み、且つ沸点が130℃未満の

溶剤の含有量は溶剤全量の20重量%以下である

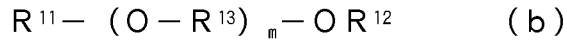
- [0009] 本発明は、また、保護剤が、アミンとして、総炭素数6以上の脂肪族モノアミン(1)と、総炭素数5以下の脂肪族モノアミン(2)及び/又は総炭素数8以下の脂肪族ジアミン(3)とを含む、前記スクリーン印刷用インクを提供する。
- [0010] 本発明は、また、総炭素数6以上の脂肪族モノアミン(1)が、直鎖状アルキル基を有する総炭素数6~18のモノアミン、及び/又は、分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数6~16のモノアミンである前記スクリーン印刷用インクを提供する。
- [0011] 本発明は、また、総炭素数5以下の脂肪族モノアミン(2)が、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数2~5のモノアミンである前記スクリーン印刷用インクを提供する。
- [0012] 本発明は、また、総炭素数8以下の脂肪族ジアミン(3)が、下記式(a-2)

[化1]



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ が同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基である)で表される、総炭素数1~8のジアミンである前記スクリーン印刷用インクを提供する。

- [0013] 本発明は、また、テルペン系溶剤の沸点が130℃以上であり、且つ粘度(20℃における)が50~250 mPa·sである、前記スクリーン印刷用インクを提供する。
- [0014] 本発明は、また、溶剤(B)が、更に沸点が130℃以上のグリコールエーテル系溶剤を含む、前記スクリーン印刷用インクを提供する。
- [0015] 本発明は、また、グリコールエーテル系溶剤が、下記式(b)



(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一又は異なって、アルキル基又はアシル基を示し、 $R^{13}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $m$ は1以上の整数を示す)

で表される化合物を含む、前記スクリーン印刷用インクを提供する。

[0016] 本発明は、また、更に、バインダー樹脂(C)を含有する、前記スクリーン印刷用インクを提供する。

[0017] 本発明は、また、 $120^{\circ}\text{C}$ で30分間焼結して得られる焼結体の体積抵抗率が $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下である、前記スクリーン印刷用インクを提供する。

[0018] 本発明は、また、基板上に、前記スクリーン印刷用インクを、スクリーン印刷法により塗布する工程、及び焼結する工程を含む、電子デバイスの製造方法を提供する。

[0019] 本発明は、また、基板上に、前記スクリーン印刷用インクの焼結体を備えた、電子デバイスを提供する。

[0020] すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] 下記表面修飾銀ナノ粒子(A)及び下記溶剤(B)を含有し、 $25^{\circ}\text{C}$ 、せん断速度 $10(1/s)$ における粘度が $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上(好ましくは $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、更に好ましくは $90\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、更に好ましくは $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、特に好ましくは $150\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上)である。粘度の上限は、好ましくは $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $450\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、特に好ましくは $400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、最も好ましくは $350\text{Pa}\cdot\text{s}$ である)である、スクリーン印刷用インク。

表面修飾銀ナノ粒子(A)：銀ナノ粒子の表面が、アミンを含む保護剤で被覆された構成を有する

溶剤(B)：テルペン系溶剤を少なくとも含み、且つ沸点が $130^{\circ}\text{C}$ 未満の溶剤の含有量は溶剤全量の20重量%以下(好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下)である

[2] 保護剤が、アミンとして、総炭素数6以上の脂肪族モノアミン(1)と、総炭素数5以下の脂肪族モノアミン(2)及び/又は総炭素数8以下

の脂肪族ジアミン（３）とを含む、〔１〕に記載のスクリーン印刷用インク。

〔３〕 総炭素数６以上の脂肪族モノアミン（１）が、直鎖状アルキル基を有する総炭素数６～１８のモノアミン、及び／又は、分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数６～１６のモノアミンである、〔２〕に記載のスクリーン印刷用インク。

〔４〕 総炭素数６以上の脂肪族モノアミン（１）が、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する第一級アミンである、〔２〕に記載のスクリーン印刷用インク。

〔５〕 総炭素数６以上の脂肪族モノアミン（１）が、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、イソヘキシルアミン、２－エチルヘキシルアミン、及びtert－オクチルアミンから選択される少なくとも１種の化合物である、〔２〕に記載のスクリーン印刷用インク。

〔６〕 総炭素数５以下の脂肪族モノアミン（２）が、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数２～５（好ましくは、総炭素数４～５）の第一級アミンである、〔２〕～〔５〕の何れか１つに記載のスクリーン印刷用インク。

〔７〕 総炭素数５以下の脂肪族モノアミン（２）が、直鎖状アルキル基を有する総炭素数２～５（好ましくは、総炭素数４～５）の第一級アミンである、〔２〕～〔５〕の何れか１つに記載のスクリーン印刷用インク。

〔８〕 総炭素数５以下の脂肪族モノアミン（２）が、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、及びtert－ペンチルアミンから選択される少なくとも１種の化合物である、〔２〕～〔５〕の何れか１つに記載のスクリーン印刷用インク。

[9] 総炭素数5以下の脂肪族モノアミン(2)が、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数2~5のモノアミンである、[2]~[8]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[10] 総炭素数8以下の脂肪族ジアミン(3)が、式(a-2)で表される総炭素数1~8のジアミンである、[2]~[9]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[11] 総炭素数8以下の脂肪族ジアミン(3)が、式(a-2)で表され、式中の $R^4$ 、 $R^5$ が同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であるジアミンである、[2]~[9]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[12] 総炭素数8以下の脂肪族ジアミン(3)が、式(a-2)で表され、式中の $R^4$ 、 $R^5$ が直鎖状アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状アルキレン基であるジアミンである、[2]~[9]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

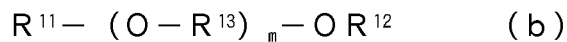
[13] 表面修飾銀ナノ粒子(A)において銀ナノ粒子の表面を被覆するアミン全量において、モノアミン(1)の含有量が5~65モル%(下限は、好ましくは10モル%、特に好ましくは15モル%である。また、上限は、好ましくは50モル%、特に好ましくは40モル%、最も好ましくは35モル%である)であり、モノアミン(2)の含有量が35~95モル%(下限は、好ましくは50モル%、特に好ましくは60モル%、最も好ましくは65モル%である。また、上限は、好ましくは90モル%、特に好ましくは85モル%である)である、[2]~[12]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[14] 表面修飾銀ナノ粒子(A)において銀ナノ粒子の表面を被覆するアミン全量における、モノアミン(1)、モノアミン(2)、及びジアミン(3)の合計含有量の占める割合が60重量%以上(好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上)である、[2]~[13]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[15] テルペン系溶剤の沸点が130℃以上であり、且つ粘度（20℃における）が50～250 mPa・sである、[1]～[14]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

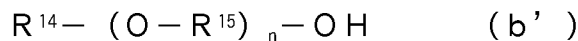
[16] 溶剤（B）が、更に沸点が130℃以上のグリコールエーテル系溶剤を含む、[1]～[15]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[17] グリコールエーテル系溶剤が、下記式（b）



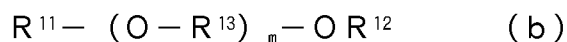
（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一又は異なって、アルキル基又はアシル基を示し、 $R^{13}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $m$ は1以上の整数を示す）で表される化合物を含む、[16]に記載のスクリーン印刷用インク。

[18] グリコールエーテル系溶剤が、下記式（b'）

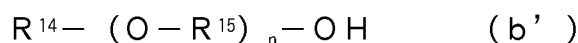


（式中、 $R^{14}$ はアルキル基又はアリアル基を示し、 $R^{15}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $n$ は1以上の整数を示す）で表される化合物を含む、[16]に記載のスクリーン印刷用インク。

[19] グリコールエーテル系溶剤が、下記式（b）



（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一又は異なって、アルキル基又はアシル基を示し、 $R^{13}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $m$ は1以上の整数を示す）で表される化合物、及び／又は下記式（b'）



（式中、 $R^{14}$ はアルキル基又はアリアル基を示し、 $R^{15}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $n$ は1以上の整数を示す）で表される化合物を含む、[16]に記載のスクリーン印刷用インク。

[20] 式（b）で表される化合物の沸点が130℃以上（好ましくは170℃以上、特に好ましくは200℃以上）である、[17]又は[19]に記載のスクリーン印刷用インク。



[21] 式(b)で表される化合物の沸点が130~300℃(好ましくは170~300℃、特に好ましくは200~300℃)である、[17]又は[19]に記載のスクリーン印刷用インク。

[22] 式(b)で表される化合物が、グリコールジエーテル、グリコールエーテルアセテート、及びグリコールジアセテートから選択される少なくとも1種の化合物である、[17][19]~[21]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[23] 式(b)で表される化合物が、1,3-ブチレンジオールジアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、ジエチレンジオールジブチルエーテル、ジエチレンジオールメチル-n-ブチルエーテル、ジエチレンジオール-n-ブチルエーテルアセテート、ジエチレンジオールエチルエーテルアセテート、ジエチレンジオールブチルエーテルアセテート、ジプロピレンジオールメチル-イソペンチルエーテル、ジプロピレンジオールメチル-n-プロピルエーテル、ジプロピレンジオールメチル-n-ブチルエーテル、ジプロピレンジオールメチルシクロペンチルエーテル、トリエチレンジオールジメチルエーテル、トリエチレンジオールメチル-n-ブチルエーテル、トリプロピレンジオールメチル-n-プロピルエーテル、トリプロピレンジオールジメチルエーテル、及びテトラエチレンジオールジメチルエーテルから選択される少なくとも1種の化合物である、[17][19]~[21]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[24] 式(b')で表される化合物の沸点が130℃以上(好ましくは140℃以上)である、[18]~[23]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[25] 式(b')で表される化合物の沸点が130~310℃(好ましくは130~250℃、特に好ましくは130~200℃、最も好ましくは130~180℃、とりわけ好ましくは140~180℃)である、[18]~[23]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[26] 式(b')で表される化合物が、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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジ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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリ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エチルエーテル、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、及び3-メトキシ-1-ブタノールから選択される少なくとも1種の化合物である、[18]～[25]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[27] 式(b')で表される化合物が、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、及び3-メトキシ-1-ブタノールから選択される少なくとも1種の化合物であ

る、[18]～[25]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[28] 式(b')で表される化合物が、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、及び3-メトキシ-1-ブタノールから選択される少なくとも1種の化合物である、[18]～[25]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[29] 更に、バインダー樹脂(C)を含有する、[1]～[28]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[30] スクリーン印刷用インク全量(100重量%)における、表面修飾銀ナノ粒子の含有量が60～85重量%(好ましくは70～85重量%)である、[1]～[29]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[31] スクリーン印刷用インク全量(100重量%)における、表面修飾銀ナノ粒子の含有量が60～85重量%(好ましくは60～80重量%、特に好ましくは60～75重量%)である、[1]～[29]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[32] スクリーン印刷用インク全量(100重量%)における、テルペン系溶剤の含有量が5～30重量%(下限は、好ましくは10重量%、特に好ましくは14重量%である。上限は、好ましくは25重量%、特に好ましくは18重量%である)である、[1]～[31]の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[33] スクリーン印刷用インク全量(100重量%)における、式(b)で表される化合物の含有量が0.5～5重量%(下限は、好ましくは1.6重量%である。上限は、好ましくは3重量%、特に好ましくは2重量%で

ある)である、[17] [19] ~ [32] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[34] スクリーン印刷用インク全量(100重量%)における、式(b')で表される化合物の含有量が5~10重量%(好ましくは5~8.5重量%)である、[18] ~ [32] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[35] 25℃、せん断速度100(1/s)における粘度が10~100 Pa·s(上限は、好ましくは80 Pa·s、特に好ましくは60 Pa·s、最も好ましくは50 Pa·s、とりわけ好ましくは40 Pa·sである。下限は、好ましくは15 Pa·s、特に好ましくは20 Pa·s、最も好ましくは25 Pa·s、とりわけ好ましくは30 Pa·sである)である、[1] ~ [34] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[36] 25℃におけるTl値(せん断速度10(1/s)時の粘度/せん断速度100(1/s)時の粘度)が3.0~10.0(好ましくは3.5~7.0、特に好ましくは4.0~6.5、最も好ましくは4.5~6.3、とりわけ好ましくは4.8~6.2)である、[1] ~ [35] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[37] 120℃で30分間焼結して得られる焼結体の体積抵抗率が10  $\mu\Omega\text{cm}$ 以下(好ましくは8  $\mu\Omega\text{cm}$ 以下、特に好ましくは6  $\mu\Omega\text{cm}$ 以下)である、[1] ~ [36] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インク。

[38] 基板上に、[1] ~ [37] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インクを、スクリーン印刷法により塗布する工程、及び焼結する工程を含む、電子デバイスの製造方法。

[39] 基板上に、[1] ~ [37] の何れか1つに記載のスクリーン印刷用インクの焼結体を備えた、電子デバイス。

## 発明の効果

[0021] 本発明のインクは上記構成を有するため、当該インクを使用すると、スク

リーン印刷により、細線を高精度に描画することができる。また、前記インクは印刷温度では揮発性が極めて低いため、スクリーン版の目詰まりが抑制され、連続印刷（例えば、40回以上の連続印刷）が可能である。また、本発明のインクを塗布後、焼結することにより（低温焼結であっても）、優れた導電性を有する焼結体を得られる。従って、本発明のインクは、スクリーン印刷法を使用して、プラスチック基板上に電子部品（例えば、電極や配線等）を製造する用途に好適に使用することができる。

### 発明を実施するための形態

#### [0022] [スクリーン印刷用インク]

本発明のスクリーン印刷用インクは、下記表面修飾銀ナノ粒子（A）及び下記溶剤（B）を含有し、粘度（25℃、せん断速度10（1/s）における）が60Pa・s以上である。

表面修飾銀ナノ粒子（A）：銀ナノ粒子の表面が、アミンを含む保護剤で被覆された構成を有する

溶剤（B）：テルペン系溶剤を少なくとも含み、且つ沸点が130℃未満の溶剤の含有量は溶剤全量の20重量%以下である

#### [0023] （表面修飾銀ナノ粒子（A））

本発明における表面修飾銀ナノ粒子は、銀ナノ粒子の表面が、アミンを含む保護剤で被覆された構成、より詳細には、銀ナノ粒子表面にアミンの非共有電子対が電気的に配位した構成を有する。本発明のスクリーン印刷用インクは、導電材料として表面修飾銀ナノ粒子を含有するため、分散安定性に優れる。

[0024] 本発明における表面修飾銀ナノ粒子における、銀ナノ粒子部分の平均一次粒子径は、例えば0.5～100nm、好ましくは0.5～80nm、より好ましくは1～70nm、さらに好ましくは1～60nmである。

#### [0025] （溶剤（B））

本発明における溶剤（B）は、テルペン系溶剤を少なくとも含み、且つ沸点が130℃未満の溶剤の含有量は溶剤全量の20重量%以下である。本発

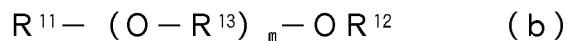
明のスクリーン印刷用インクは前記溶剤（B）を含有するため、溶剤が揮発することによるスクリーン版の目詰まりが抑制され、それにより連続印刷が可能となった。

- [0026] 前記テルペン系溶剤としては、沸点が130℃以上（例えば130～300℃、好ましくは200～300℃）であるものが好ましい。
- [0027] また、前記テルペン系溶剤としては、粘度（20℃における）が例えば50～250 mPa・s（特に好ましくは100～250 mPa・s、最も好ましくは150～250 mPa・s）であるものを使用することが、得られるスクリーン印刷用インクの粘度を適度に高めることができ、細線を優れた精度で描画することが可能となる点で好ましい。尚、溶剤の粘度は、レオメーター（商品名「Physica MCR301」、Anton Paar社製）を使用して測定した、20℃、せん断速度が20（1/s）の時の値である。
- [0028] 前記テルペン系溶剤としては、例えば、4-（1'-アセトキシ-1'-メチルエステル）-シクロヘキサノールアセテート、1, 2, 5, 6-テトラヒドロベンジルアルコール、1, 2, 5, 6-テトラヒドロベンジルアセテート、シクロヘキシルアセテート、2-メチルシクロヘキシルアセテート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピニルアセテート、 $\alpha$ -ターピネオール、 $\beta$ -ターピネオール、 $\gamma$ -ターピネオール、L- $\alpha$ -ターピネオール、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルメチルエーテル、ジヒドロターピニルメチルエーテル等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明においては、例えば、商品名「テルソルブMTPH」、「テルソルブIPG」、「テルソルブIPG-Ac」、「テルソルブIPG-2Ac」、「ターピネオールC」（ $\alpha$ -ターピネオール、 $\beta$ -ターピネオール、及び $\gamma$ -ターピネオールの混合物、沸点：218℃、粘度：54 mPa・s）、「テルソルブDTCO-210」、「テルソルブTHA-90」、「テルソルブTHA-70」（沸点：2

23℃、粘度：198 mPa·s）、「テルソルブTOE-100」（以上、日本テルペン化学（株）製）等の市販品を使用することができる。

[0029] 本発明における溶剤（B）は、前記テルペン系溶剤以外にも他の溶剤を1種又は2種以上含有していても良い。他の溶剤としては、例えば、沸点が130℃以上のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0030] 前記グリコールエーテル系溶剤には、例えば、下記式（b）



（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一又は異なって、アルキル基又はアシル基を示し、 $R^{13}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $m$ は1以上の整数を示す）で表される化合物を挙げることができる。

[0031] 前記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10（好ましくは1～5）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。

[0032] 前記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ におけるアシル基（RCO-基）としては、前記Rが炭素数1～10（好ましくは1～5）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基等）を挙げることができる。

[0033] 本発明においては、なかでも、式（b）中の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が、互いに異なる基（互いに異なるアルキル基、互いに異なるアシル基、若しくはアルキル基とアシル基）である化合物が好ましく、式（b）中の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が、互いに異なるアルキル基である化合物が特に好ましく、炭素数4～10（好ましくは4～6）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基と、炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の組み合わせである化合物が最も好ましい。

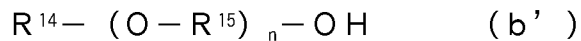
[0034] 前記 $R^{13}$ におけるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、炭素数1～4のアルキレン基が好ましく、特に好ましくは炭素数1～3のアルキレン基、最も好ましくは炭素数2～3のアルキレン基である。

- [0035] mは1以上の整数であり、例えば1～8の整数、好ましくは1～3の整数、特に好ましくは2～3の整数である。
- [0036] 前記式(b)で表される化合物の沸点は、例えば130℃以上(例えば、130～300℃)であり、好ましくは170℃以上、特に好ましくは200℃以上である。
- [0037] 前記式(b)で表される化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルエーテルアセテート(沸点:145℃)、エチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテート(沸点:188℃)、プロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル(沸点:131℃)、プロピレングリコールメチル-n-ブチルエーテル(沸点:155℃)、プロピレングリコールメチルイソアミルエーテル(沸点:176℃)、プロピレングリコールジアセテート(沸点:190℃)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(沸点:146℃)、3-メトキシブチルアセテート(沸点:171℃)、1,3-ブチレングリコールジアセテート(沸点:232℃)、1,4-ブタンジオールジアセテート(沸点:232℃)、1,6-ヘキサジオールジアセテート(沸点:260℃)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(沸点:162℃)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(沸点:189℃)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(沸点:256℃)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(沸点:176℃)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(沸点:179℃)、ジエチレングリコールメチル-n-ブチルエーテル(沸点:212℃)、ジエチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテート(沸点:247℃)、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート(沸点:218℃)、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート(沸点:246.8℃)、ジプロピレングリコールメチル-イソペンチルエーテル(沸点:227℃)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点:175℃)、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル(沸点:203℃)、ジプロピレングリコールメチル-n-ブチルエーテル(沸点:216℃)、ジプロピレングリコールメチル



シクロペンチルエーテル（沸点：286℃）、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点：195℃）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：216℃）、トリエチレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル（沸点：261℃）、トリプロピレングリコールメチル-*n*-プロピルエーテル（沸点：258℃）、トリプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点：215℃）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：275℃）等のグリコールジエーテル、グリコールエーテルアセテート、及びグリコールジアセテートを挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0038] また、前記グリコールエーテル系溶剤には、更に、例えば、下記式（b'）



（式中、 $R^{14}$ はアルキル基又はアリアル基を示し、 $R^{15}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $n$ は1以上の整数を示す）

で表される化合物（グリコールモノエーテル）を含有していても良い。

[0039] 前記 $R^{14}$ におけるアルキル基としては、例えば、炭素数1～10（好ましくは1～5）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。アリアル基としては、例えば、炭素数6～10のアリアル基（例えば、フェニル基等）を挙げることができる。

[0040] 前記 $R^{15}$ におけるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を挙げることができる。本発明においては、なかでも、炭素数1～4のアルキレン基が好ましく、特に好ましくは炭素数1～3のアルキレン基、最も好ましくは炭素数2～3のアルキレン基である。

[0041]  $n$ は1以上の整数であり、例えば1～8の整数、好ましくは1～3の整数、特に好ましくは2～3の整数である。

[0042] 前記式（b'）で表される化合物の沸点は、例えば130℃以上（例えば

、130～310℃)であり、好ましくは130～250℃、特に好ましくは130～200℃、最も好ましくは130～180℃、とりわけ好ましくは140～180℃である。

[0043] 前記式 (b') で表される化合物としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル (沸点: 124℃)、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル (沸点: 141.8℃)、エチレングリコールモノブチルエーテル (沸点: 171.2℃)、エチレングリコールモノイソブチルエーテル (沸点: 160.5℃)、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル (沸点: 152℃)、エチレングリコールモノヘキシルエーテル (沸点: 208℃)、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル (沸点: 229℃)、エチレングリコールモノフェニルエーテル (沸点: 244.7℃)、エチレングリコールモノベンジルエーテル (沸点: 256℃)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (沸点: 194℃)、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、沸点: 230℃)、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル (沸点: 220℃)、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル (沸点: 207℃)、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル (沸点: 162℃)、ジエチレングリコールモノイソペンチルエーテル、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、沸点: 259.1℃)、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル (沸点: 272℃)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル (沸点: 283℃)、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル (沸点: 302℃)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (沸点: 249℃)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (沸点: 271.2℃)、プロピレングリコールモノエチルエーテル (沸点: 132.8℃)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (沸点: 149℃)、プロピレングリコールモノブチルエーテル (沸点: 170℃)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点: 188℃)、3-メトキシ-1-ブタノール (沸点: 158℃) 等を挙げることができる。これらは1種

を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0044] 本発明のスクリーン印刷用インクには、沸点が130℃以上の溶剤として、上記式(b)で表される化合物、及び上記式(b')で表される化合物以外にも他の溶剤[例えば、乳酸エチルアセテート(沸点:181℃)、テトラヒドロフルフリルアセテート(沸点:195℃)、テトラヒドロフルフリルアルコール(沸点:176℃)、エチレングリコール(沸点:197℃)等]を1種又は2種以上含有していても良いが、沸点が130℃以上の他の溶剤の含有量は、本発明のスクリーン印刷用インクに含まれる溶剤全量の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下、更にこのましくは5重量%以下、とりわけ好ましくは1重量%以下である。

[0045] (その他の成分)

本発明のスクリーン印刷用インクは、上記成分以外にも、例えば、バインダー樹脂、表面エネルギー調整剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、密着性付与剤等の添加剤を必要に応じて含有することができる。本発明においては、なかでも、本発明のスクリーン印刷用インクを基板上に塗布(あるいは印刷)し、その後、焼結して得られる焼結体の前記基板に対する密着性や可とう性を向上する効果が得られる点で、バインダー樹脂(C)を含有することが好ましい。

[0046] バインダー樹脂(C)としては、例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、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、セルロース系樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明においては、なかでもセルロース系樹脂を使用することが好ましく、例えば、商品名「エトセルstd. 200」、「エトセルstd. 300」(以上、ダウケミカル社製)等の市販品を使用することができる。

[0047] 前記バインダー樹脂(C)(例えば、セルロース系樹脂)の含有量は、スクリーン印刷用インク全量の、例えば0.5~5.0重量%程度、好ましく

は 1.0～3.0 重量%である。

[0048] (スクリーン印刷用インクの製造方法)

本発明のスクリーン印刷用インクは、例えば、銀化合物と、アミンを含む保護剤とを混合して、前記銀化合物とアミンを含む錯体を生成させる工程（錯体生成工程）、前記錯体を熱分解させる工程（熱分解工程）、及び、必要に応じて反応生成物を洗浄する工程（洗浄工程）を経て表面修飾銀ナノ粒子（A）を製造し、得られた表面修飾銀ナノ粒子（A）と、少なくともテルペン系溶剤を含む溶剤（B）とを混合する工程（インクの調製工程）を経て製造することができる。

[0049] (錯体生成工程)

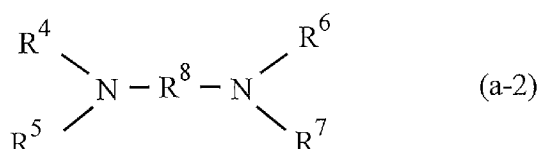
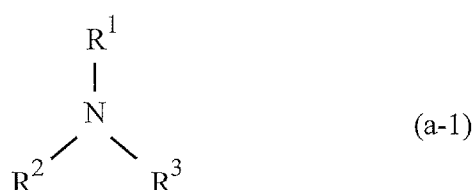
前記銀化合物としては、加熱により容易に分解して、金属銀を生成する化合物を使用することが好ましい。このような銀化合物としては、例えば、ギ酸銀、酢酸銀、シュウ酸銀、マロン酸銀、安息香酸銀、フタル酸銀等のカルボン酸銀；フッ化銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀；硫酸銀、硝酸銀、炭酸銀等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、銀含有率が高く、且つ、還元剤無しに熱分解することができ、分解により容易に金属銀を生成し、インクに還元剤由来の不純物が混入しにくい点で、シュウ酸銀が好ましい。

[0050] 前記アミンはアンモニアの少なくとも 1 つの水素原子が炭化水素基で置換した化合物であり、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。また、前記アミンはモノアミンであっても、ジアミン等の多価アミンであってもよい。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

[0051] 前記アミンとしては、なかでも、下記式 (a-1) で表され、式中の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が同一又は異なって、水素原子又は 1 価の炭化水素基（ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が共に水素原子である場合は除く）であり、総炭素数が 6 以上であるモノアミン (1)、下記式 (a-1) で表され、式中の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が同一又は異なって、水素原子又は 1 価の炭化水素基（ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が共に水素原子である場合は

除く) であり、総炭素数が5以下であるモノアミン(2)、及び下記式(a-2)で表され、式中のR<sup>8</sup>が2価の炭化水素基であり、R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>は同一又は異なって、水素原子又は1価の炭化水素基であり、総炭素数が8以下であるジアミン(3)から選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、特に、前記モノアミン(1)と、モノアミン(2)及び/又はジアミン(3)とを併せて含有することが好ましい。

[化2]



[0052] 前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が含まれるが、なかでも脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基が好ましく、特に脂肪族炭化水素基が好ましい。従って、上記モノアミン(1)、モノアミン(2)、ジアミン(3)としては、脂肪族モノアミン(1)、脂肪族モノアミン(2)、脂肪族ジアミン(3)が好ましい。

[0053] また、1価の脂肪族炭化水素基には、アルキル基及びアルケニル基が含まれる。1価の脂環式炭化水素基には、シクロアルキル基及びシクロアルケニル基が含まれる。更に、2価の脂肪族炭化水素基には、アルキレン基及びアルケニレン基が含まれ、2価の脂環式炭化水素基には、シクロアルキレン基及びシクロアルケニレン基が含まれる。

[0054] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>における1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等の炭素数1~20程度アルキル基；ビニル

基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の炭素数2~20程度のアルケニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素数3~20程度のシクロアルキル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3~20程度のシクロアルケニル基等を挙げることができる。

[0055] R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>における1価の炭化水素基としては、上記例示のうち、炭素数7以下のものを挙げることができる。

[0056] R<sup>8</sup>における2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘプタメチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基；ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2~8のアルケニレン基等を挙げることができる。

[0057] 上記R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>における炭化水素基は、種々の置換基〔例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、C<sub>1-4</sub>アルコキシ基、C<sub>6-10</sub>アリールオキシ基、C<sub>7-16</sub>アラルキルオキシ基、C<sub>1-4</sub>アシルオキシ基等）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（例えば、C<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基、C<sub>6-10</sub>アリールオキシカルボニル基、C<sub>7-16</sub>アラルキルオキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、複素環式基等〕を有していてもよい。前記ヒドロキシル基やカルボキシル基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。

[0058] モノアミン(1)は、銀ナノ粒子に高分散性を付与する機能を有する化合物であり、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直鎖状アルキル基を有する第一級アミン；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分岐鎖状アルキル基を有する第一級アミン；シクロヘキシルアミン等のシクロアルキル基を有する第一級アミン；オレイルアミン等のアルケニル基を有する第一級アミン等；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-ジペプチルアミン、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-プロピル-N-ブチルアミン等の直鎖状アルキル基を有する第二級アミン；N，N-ジイソヘキシルアミン、N，N-ジ（2-エチルヘキシル）アミン等の分岐鎖状アルキル基を有する第二級アミン；トリブチルアミン、トリヘキシルアミン等の直鎖状アルキル基を有する第三級アミン；トリイソヘキシルアミン、トリ（2-エチルヘキシル）アミン等の分岐鎖状アルキル基を有する第三級アミン等が挙げられる。

[0059] 上記モノアミン（1）のなかでも、アミノ基が銀ナノ粒子表面に吸着した際に他の銀ナノ粒子との間隔を確保できるため、銀ナノ粒子同士の凝集を防ぐ作用が向上する点で、総炭素数6以上（総炭素数の上限は、入手のし易さ、及び焼結時における除去のし易さの点で、18程度が好ましく、更に好ましくは16、特に好ましくは12である）の直鎖状アルキル基を有するアミン（特に、第一級アミン）が好ましく、とりわけ、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、ドデシルアミン等が好ましい。

[0060] また、上記モノアミン（1）のなかでも、分岐鎖状アルキル基を有するアミン（特に、第一級アミン）を用いると、同じ総炭素数の直鎖状アルキル基を有するアミンを用いる場合に比べ、分岐鎖状アルキル基の立体的因子により、より少ない量で、銀ナノ粒子に高分散性を付与することができる。そのため、焼結時において、特に低温焼結時において、前記アミンを効率よく除去することができ、より導電性に優れた焼結体が得られる点で好ましい。

- [0061] 上記分岐鎖状アルキル基を有するアミンとしては、特に、イソヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン等の総炭素数6~16（好ましくは6~10）の分岐鎖状アルキル基を有するアミンが好ましく、とりわけ、立体的因子の観点から、2-エチルヘキシルアミン等の、窒素原子から2番目の炭素原子において枝分かれしている構造を有する分岐鎖状アルキル基を有するアミンが有効である。
- [0062] モノアミン（2）は、モノアミン（1）に比べると炭化水素鎖が短いため、それ自体は銀ナノ粒子に高分散性を付与する機能は低いと考えられるが、前記モノアミン（1）より極性が高く銀原子への配位能が高いため、錯体形成促進効果を有すると考えられる。また、炭化水素鎖が短いため、低温焼結においても、短時間（例えば30分間以下、好ましくは20分間以下）で銀ナノ粒子表面から除去することができ、導電性に優れた焼結体を得られる。
- [0063] モノアミン（2）としては、例えば、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、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数2~5の第一級アミン；N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N-メチル-N-プロピルアミン、N-エチル-N-プロピルアミン等の、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数2~5の第二級アミン等を挙げることができる。
- [0064] モノアミン（2）としては、なかでも、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-ペンチルアミン等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数2~5（好ましくは、総炭素数4~5）の第一級アミンが好ましく、とりわけn-ブチルアミン等の直鎖状アルキル基を有する総炭素数2~5（好ましくは、総炭素数4~5）の第一級アミンが好ましい。
- [0065] ジアミン（3）の総炭素数は8以下（例えば、1~8）であり、前記モノアミン（1）より極性が高く銀原子への配位能が高いため、錯体形成促進効



果を有すると考えられる。また、前記ジアミン（3）は、錯体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、ジアミン（3）を使用すると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、ジアミン（3）を含む保護剤で被覆された構成を有する表面修飾銀ナノ粒子は、極性の高い溶剤を含む分散媒体中において優れた分散安定性を発揮する。さらに、前記ジアミン（3）は、炭化水素鎖が短いため、低温焼結においても、短時間（例えば30分間以下、好ましくは20分間以下）で銀ナノ粒子表面から除去することができ、導電性に優れた焼結体を得られる。

[0066] 前記ジアミン（3）としては、例えば、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、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン等の、式 (a-2) 中の $R^4 \sim R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であるジアミン；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'-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン等の式 (a-2) 中の $R^4$ 、 $R^6$ が同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であり、 $R^5$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であるジアミン；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-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン等の式 (a-2) 中の $R^4$ 、 $R^5$ が同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であるジアミン等を挙げるができる。

[0067] これらのなかでも、前記式 (a-2) 中の $R^4$ 、 $R^5$ が同一又は異なって直鎖状

又は分岐鎖状アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基であるジアミン [特に、式 (a-2) 中の $R^4$ 、 $R^5$ が直鎖状アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であり、 $R^8$ が直鎖状アルキレン基であるジアミン] が好ましい。

[0068] 式 (a-2) 中の $R^4$ 、 $R^5$ が同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が水素原子であるジアミン、すなわち第一級アミノ基と第三級アミノ基を有するジアミンは、前記第一級アミノ基は銀原子に対して高い配位能を有するが、前記第三級アミノ基は銀原子に対する配位能に乏しいため、形成される錯体が過剰に複雑化することが防止され、それにより、錯体の熱分解工程において、より低温且つ短時間での熱分解が可能となる。これらのなかでも、低温焼結において短時間で銀ナノ粒子表面から除去できる点から、総炭素数6以下 (例えば、1~6) のジアミンが好ましく、総炭素数5以下 (例えば、1~5) のジアミンがより好ましい。

[0069] 本発明におけるアミンとして、モノアミン (1) と、モノアミン (2) 及び/又はジアミン (3) とを併せて含有する場合において、これらの使用割合は、特に限定されないが、アミン全量 [モノアミン (1) +モノアミン (2) +ジアミン (3) ; 100モル%] を基準として、下記範囲であることが好ましい。

モノアミン (1) の含有量 : 例えば5~65モル% (下限は、好ましくは10モル%、特に好ましくは15モル%である。また、上限は、好ましくは50モル%、特に好ましくは40モル%、最も好ましくは35モル%である)

モノアミン (2) とジアミン (3) の合計含有量 : 例えば35~95モル% (下限は、好ましくは50モル%、特に好ましくは60モル%、最も好ましくは65モル%である。また、上限は、好ましくは90モル%、特に好ましくは85モル%である)

[0070] さらに、モノアミン (2) とジアミン (3) を共に使用する場合、モノアミン (2) とジアミン (3) の各含有量は、アミン全量 [モノアミン (1)

+モノアミン(2)+ジアミン(3);100モル%]を基準として、下記範囲であることが好ましい。

モノアミン(2):例えば5~70モル%(下限は、好ましくは10モル%、特に好ましくは15モル%である。また、上限は、好ましくは65モル%、特に好ましくは60モル%である)

ジアミン(3):例えば5~50モル%(下限は、好ましくは10モル%である。また、上限は、好ましくは45モル%、特に好ましくは40モル%である)

[0071] モノアミン(1)を上記範囲で含有することにより、銀ナノ粒子の分散安定性が得られる。モノアミン(1)の含有量が上記範囲を下回ると、銀ナノ粒子の分散安定性が得られにくくなる傾向がある。一方、モノアミン(1)の含有量が上記範囲を上回ると、低温焼結によってアミンが除去されにくくなる傾向がある。

[0072] 前記モノアミン(2)を上記範囲で含有することにより、錯体形成促進効果が得られやすい。また、低温且つ短時間での焼結が可能となり、更に、焼結時にジアミン(3)が銀ナノ粒子表面から除去されやすくなる。

[0073] 前記ジアミン(3)を上記範囲で含有することにより、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い。また、ジアミン(3)を含む保護剤で被覆された構成を有する表面修飾銀ナノ粒子は、極性の高い溶剤を含む分散媒体中において優れた分散安定性を発揮する。

[0074] 本発明においては、銀化合物の銀原子への配位能が高いモノアミン(2)及び/又はジアミン(3)を用いると、それらの使用割合に応じて、モノアミン(1)の使用量を減量することができ、低温短時間での焼結の場合において、これらアミンが銀ナノ粒子表面から除去されやすくなり、銀ナノ粒子の焼結を十分に進行させることができるようになる。

[0075] 本発明において保護剤として使用するアミンには上記モノアミン(1)、モノアミン(2)、及びジアミン(3)以外にも他のアミンを含有していても良いが、保護剤に含まれる全アミンに占める上記モノアミン(1)、モノ

アミン（２）、及びジアミン（３）の合計含有量の割合は、例えば６０重量％以上が好ましく、特に好ましくは８０重量％以上、最も好ましくは９０重量％以上である。尚、上限は１００重量％である。すなわち、他のアミンの含有量は、６０重量％以下が好ましく、特に好ましくは２０重量％以下、最も好ましくは１０重量％以下である。

[0076] 前記アミン〔特に、モノアミン（１）＋モノアミン（２）＋ジアミン（３）〕の使用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モル程度が好ましく、実質的に無溶剤中において表面修飾銀ナノ粒子が得られる点で、２～５０モルが好ましく、特に好ましくは６～５０モルである。前記アミンの使用量が上記範囲を下回ると、錯体の生成工程において、錯体に変換されない銀化合物が残存しやすくなり、その後の熱分解工程において、銀ナノ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場合があるため好ましくない。

[0077] アミンと銀化合物との反応は、溶剤の存在下又は不存在下で行われる。前記溶剤としては、例えば、炭素数３以上のアルコール溶剤を使用することができる。

[0078] 前記アルコール溶剤としては、例えば、*n*-プロパノール（沸点：９７℃）、イソプロパノール（沸点：８２℃）、*n*-ブタノール（沸点：１１７℃）、イソブタノール（沸点：１０７．８９℃）、*sec*-ブタノール（沸点：９９．５℃）、*tert*-ブタノール（沸点：８２．４５℃）、*n*-ペンタノール（沸点：１３６℃）、*n*-ヘキサノール（沸点：１５６℃）、*n*-オクタノール（沸点：１９４℃）、２-オクタノール（沸点：１７４℃）等が挙げられる。これらのなかでも、後に行われる錯体の熱分解工程の温度を高く設定できること、得られる表面修飾銀ナノ粒子の後処理での利便性の点で、炭素数４～６のアルコール溶剤が好ましく、特に、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノールが好ましい。

[0079] また、溶剤の使用量は、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

である。尚、溶剤の使用量の上限は、例えば1000重量部、好ましくは800重量部、特に好ましくは500重量部である。

[0080] 本発明においては、銀ナノ粒子の分散性をさらに向上させることを目的に、保護剤として、更に、脂肪族モノカルボン酸を1種又は2種以上使用しても良い。脂肪族モノカルボン酸を使用することにより、銀ナノ粒子の安定性、特に溶剤(B)に分散された状態での安定性が向上する傾向がある。

[0081] 前記脂肪族モノカルボン酸としては、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、エイコセン酸等の炭素数8以上の不飽和脂肪族モノカルボン酸を挙げることができる。

[0082] これらのなかでも、炭素数8～18の飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン（特に、オクタン酸、オレイン酸等）が好ましい。前記脂肪族モノカルボン酸のカルボキシル基が銀ナノ粒子表面に吸着した際に、炭素数8～18の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素鎖が立体障害となることにより他の銀ナノ粒子との間隔を確保することができ、銀ナノ粒子同士の凝集を防ぐ作用が向上する。また、前記脂肪族モノカルボン酸は入手し易く、焼結時には除去し易い点でも好ましい。

[0083] 前記脂肪族モノカルボン酸の使用量としては、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、好ましくは0.1～5モル、特に好ましくは0.5～2モルである。前記脂肪族モノカルボン酸の使用量が、上記範囲を下回ると、安定性向上効果が得られにくい。一方、前記脂肪族モノカルボン酸を過剰に使用しても分散安定性向上効果は飽和する一方で、低温焼結で除去することが困難となる傾向がある。

[0084] アミンを含む保護剤と銀化合物との反応は、常温（5～40℃）で行うことが好ましい。前記反応には、銀化合物へのアミンの配位反応による発熱を

伴うため、上記温度範囲となるように、適宜冷却しつつ行ってもよい。

[0085] アミンを含む保護剤と銀化合物との反応時間は、例えば30分～3時間程度である。これにより、銀-アミン錯体が得られる。

[0086] (熱分解工程)

熱分解工程は、錯体生成工程を経て得られた銀-アミン錯体を熱分解させて、表面修飾銀ナノ粒子を形成する工程である。銀-アミン錯体を加熱することにより、銀原子に対するアミンの配位結合を維持したままで銀化合物が熱分解して銀原子を生成し、次に、アミンが配位した銀原子が凝集して、アミン保護膜（これは、銀ナノ粒子相互間の再凝集を防止する役割を果たすものである）で被覆された銀ナノ粒子が形成されると考えられる。

[0087] 前記熱分解は、溶剤の存在下で行うことが好ましく、溶剤としては上述のアルコール溶剤を好適に使用することができる。また、熱分解温度は、表面修飾銀ナノ粒子が生成する温度であればよく、銀-アミン錯体がシュウ酸銀-アミン錯体である場合には、例えば80～120℃程度、好ましくは95～115℃、特に好ましくは100～110℃である。表面修飾銀ナノ粒子の表面修飾部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。熱分解時間は、例えば10分～5時間程度である。

[0088] また、銀-アミン錯体の熱分解は、空気雰囲気下や、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0089] (洗浄工程)

銀-アミン錯体の熱分解反応終了後、過剰の保護剤（例えば、アミン）が存在する場合は、これを除去するために、デカンテーションを1回、又は2回以上繰り返して行うことが好ましい。また、デカンテーション終了後の表面修飾銀ナノ粒子は、乾燥・固化することなく、湿潤状態のままで後述のインクの調製工程へ供することが、銀ナノ粒子の再凝集を抑制することができ、銀ナノ粒子の高分散性を維持することができる点で好ましい。

[0090] 表面修飾銀ナノ粒子の乾燥・固化を行わない場合は、デカンテーションにおいて使用する洗浄溶剤が本発明のスクリーン印刷用インクに混入すること

は避けられない。そのため、洗浄剤としては、2回以上繰り返して行う場合は、特に最終回において使用する洗浄剤としては、本発明のスクリーン印刷用インクの特性を損なわない剤を使用することが好ましく、特に前述の式 (b') で表される化合物を使用することが、洗浄性に優れ、且つ銀ナノ粒子の高分散性やインクの連続印刷性を損なうことがない点で好ましい。また前述の式 (b') で表される化合物のうち、沸点が、例えば130~200℃、好ましくは130~180℃、特に好ましくは140~180℃である化合物を使用すると、洗浄性に優れ、且つ銀ナノ粒子の高分散性やインクの連続印刷性を損なうことがない上、得られる焼結体の導電性が特に優れる点で好ましい。

[0091] デカンテーションは、例えば、懸濁状態の表面修飾銀ナノ粒子を洗浄剤で洗浄し、遠心分離により沈降させ、上澄み液を除去する方法により行われる。

[0092] デカンテーションを行って得られる湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子全量における洗浄剤の含有割合は、例えば5~15重量%程度である。従って、湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子全量に占める表面修飾銀ナノ粒子の割合は、例えば85~95重量%程度である。

[0093] (インクの調製工程)

インクの調製工程は、上記工程を経て得られた表面修飾銀ナノ粒子 (A) (好ましくは、洗浄剤で湿潤状態とされた表面修飾銀ナノ粒子 (A)) と、少なくともテルペン系溶剤を含む溶剤 (B) と、必要に応じて添加剤とを混合して、本発明のスクリーン印刷用インクを得る工程である。前記混合には、例えば、自公転式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、3本ロールミル、ビーズミル等の一般的に知られる混合用機器を使用することができる。また、各成分は、同時に混合してもよいし、逐次混合してもよい。

[0094] 各成分の配合割合は、下記組成のスクリーン印刷用インクが得られる範囲において、適宜調整することができる。

- [0095] 本発明のスクリーン印刷用インク全量（100重量%）における、表面修飾銀ナノ粒子の含有量は、例えば60～85重量%であり、下限は、基板に対する密着性を向上する効果が得られる点で、好ましくは70重量%である。上限は、好ましくは80重量%、特に好ましくは75重量%である。
- [0096] 本発明のスクリーン印刷用インク全量（100重量%）における、テルペン系溶剤の含有量は、例えば5～30重量%であり、下限は、好ましくは10重量%、特に好ましくは14重量%である。上限は、好ましくは25重量%、特に好ましくは18重量%である。テルペン系溶剤を前記範囲で含有することにより、にじみを抑制し、細線の描画精度を向上する効果、及び連続印刷性を向上する効果が得られる。
- [0097] 本発明のスクリーン印刷用インク全量（100重量%）における、式（b）で表される化合物の含有量は、例えば0.5～5重量%であり、下限は、好ましくは1.6重量%である。上限は、好ましくは3重量%、特に好ましくは2重量%である。式（b）で表される化合物を上記範囲で含有することにより、チキソトロピー性が付与され、描画部のエッジをよりシャープにすることができ、印字精度を向上することができる。また、連続印刷性を向上する効果も得られる。
- [0098] また、本発明のスクリーン印刷用インクは、式（b'）で表される化合物を、インク全量の、例えば10重量%以下（5～10重量%）、好ましくは8.5重量%以下の範囲で含有することができる。
- [0099] さらに、本発明のスクリーン印刷用インクは、沸点が130℃未満の溶剤〔例えば、エチレングリコールジメチルエーテル（沸点：85℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：120℃）、プロピレングリコールジメチルエーテル（沸点：97℃）等〕も含んでいても良いが、本発明のスクリーン印刷用インク全量（100重量%）における沸点が130℃未満の溶剤の含有量（2種以上含有する場合はその総量）は20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。本発明のスクリーン印刷用インクでは、沸点が



130℃未満の溶剤の含有量が上記範囲に抑えられているため、前記溶剤が揮発することにより引き起こされるスクリーン版の目詰まりを抑制することができ、連続印刷が可能となる。

[0100] 本発明のスクリーン印刷用インクの粘度（25℃、せん断速度10（1/s）における）は60Pa・s以上であり、好ましくは70Pa・s以上、より好ましくは80Pa・s以上、更に好ましくは90Pa・s以上、更に好ましくは100Pa・s以上、特に好ましくは150Pa・s以上である。粘度の上限は、例えば500Pa・s程度、好ましくは450Pa・s、特に好ましくは400Pa・s、最も好ましくは350Pa・sである。

[0101] また、本発明のスクリーン印刷用インクの粘度（25℃、せん断速度100（1/s））は、例えば10～100Pa・sの範囲であり、上限は、好ましくは80Pa・s、特に好ましくは60Pa・s、最も好ましくは50Pa・s、とりわけ好ましくは40Pa・sである。下限は、好ましくは15Pa・s、特に好ましくは20Pa・s、最も好ましくは25Pa・s、とりわけ好ましくは30Pa・sである。

[0102] 本発明のスクリーン印刷用インクはチキソトロピー性を有することが好ましく、25℃におけるT1値（せん断速度10（1/s）時の粘度/せん断速度100（1/s）時の粘度）は、例えば3.0～10.0、好ましくは3.5～7.0、特に好ましくは4.0～6.5、最も好ましくは4.5～6.3、とりわけ好ましくは4.8～6.2の範囲であることが好ましい。

[0103] 本発明のスクリーン印刷用インクは分散安定性に優れ、例えば銀濃度65重量%のスクリーン印刷用インクを5℃で保管した場合、1ヶ月間以上の期間において粘度の上昇を抑制することができる。

[0104] [電子デバイスの製造方法]

本発明の電子デバイスの製造方法は、基板上に、前記インクをスクリーン印刷法により塗布する工程、及び焼結する工程を含む。

[0105] 本発明の電子デバイスの製造方法では上記スクリーン印刷用インクを使用するため、低温で焼結が可能であり、焼結温度は、例えば130℃以下（焼

結温度の加減は、例えば60℃である。短時間で焼結可能な点で100℃がより好ましい)、特に好ましくは120℃以下である。焼結時間は、例えば0.5~3時間、好ましくは0.5~2時間、特に好ましくは0.5~1時間である。

[0106] 本発明のスクリーン印刷用インクを使用すれば、低温焼結(好ましくは、低温で短時間の焼結)でも、銀ナノ粒子の焼結が十分に進行する。その結果、優れた導電性を有する、すなわち、体積抵抗率が例えば $10\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下、好ましくは $8\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $6\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下である焼結体を得られる。尚、焼結体の導電性(若しくは、体積抵抗率)は実施例に記載の方法で測定できる。

[0107] 本発明のスクリーン印刷用インクを使用すれば上記の通り低温焼結が可能であるので、基板としては、ガラス製基板、ポリイミド系フィルム等の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)フィルム等のポリエステル系フィルム、ポリプロピレン等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も好適に用いることができる。

[0108] 本発明の電子デバイスの製造方法により得られる電子デバイスには、例えば、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シールド等が含まれる。

## 実施例

[0109] 以下、実施例により本発明をより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。

[0110] 調製例1(表面修飾銀ナノ粒子(1)の調製)

硝酸銀(和光純薬工業(株)製)とシュウ酸二水和物(和光純薬工業(株)製)から、シュウ酸銀(分子量:303.78)を得た。

500 mL フラスコに前記シュウ酸銀 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°C で、n-ブチルアミン (分子量: 73.14、東京化成工業 (株) 製試薬) 115.58 g (1.5802 mol)、2-エチルヘキシルアミン (分子量: 129.25、和光純薬工業 (株) 製試薬) 51.06 g (0.3950 mol)、及び n-オクチルアミン (分子量: 129.25、東京化成工業 (株) 製試薬) 17.02 g (0.1317 mol) のアミン混合液を滴下した。滴下後、30°C 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°C にて 1 時間加熱して、シュウ酸銀-アミン錯体を熱分解させて、濃青色の、表面修飾銀ナノ粒子を含む懸濁液を得た。

[0111] 得られた懸濁液を冷却し、これにメタノール (和光純薬工業 (株) 製試薬、特級) 120 g を加えて攪拌し、その後、遠心分離により表面修飾銀ナノ粒子を沈降させ、上澄み液を除去した。表面修飾銀ナノ粒子に対して、次に、ブチルカルビトール (東京化成工業 (株) 製試薬) 120 g を加えて攪拌し、その後、遠心分離により表面修飾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表面修飾銀ナノ粒子 (1) を得た。SII 社製 TG/DTA6300 を用いた熱天秤の結果から、湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子全量 (100 重量%) において表面修飾銀ナノ粒子の含有量は 90 重量% であった。すなわち、湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子に、ブチルカルビトールが 10 重量% 含まれていた。

[0112] また、湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子 (1) について、走査型電子顕微鏡 (日本電子社製 JSM-6700F) を用いて観察し、SEM 写真において任意に選ばれた 10 個の銀ナノ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。表面修飾銀ナノ粒子における銀ナノ粒子部分の平均粒子径 (1 次粒子径) は 50 nm 程度であった。

[0113] 調製例 2 (表面修飾銀ナノ粒子 (2) の調製)

ブチルカルビトールに代えてプロピレングリコールモノブチルエーテルを使用した以外は調製例1と同様にして、プロピレングリコールモノブチルエーテルを10重量%含む湿った状態の表面修飾銀ナノ粒子(2)を得た。

[0114] 調製例3 (表面修飾銀ナノ粒子(3)の調製)

ブチルカルビトールに代えてプロピレングリコールモノプロピルエーテルを使用した以外は調製例1と同様にして、プロピレングリコールモノプロピルエーテルを10重量%含む湿った状態の表面修飾銀ナノ粒子(3)を得た。

[0115] 調製例4 (表面修飾銀ナノ粒子(4)の調製)

ブチルカルビトールに代えて3-メトキシ-1-ブタノールを使用した以外は調製例1と同様にして、3-メトキシ-1-ブタノールを10重量%含む湿った状態の表面修飾銀ナノ粒子(4)を得た。

[0116] 調製例5 (表面修飾銀ナノ粒子(5)の調製)

ブチルカルビトールに代えてプロピレングリコールモノエチルエーテルを使用した以外は調製例1と同様にして、プロピレングリコールモノエチルエーテルを10重量%含む湿った状態の表面修飾銀ナノ粒子(5)を得た。

[0117] 調製例6 (表面修飾銀ナノ粒子(6)の調製)

ブチルカルビトールに代えてエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルを使用した以外は調製例1と同様にして、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルを10重量%含む湿った状態の表面修飾銀ナノ粒子(6)を得た。

[0118] 実施例1 (銀インクの調製)

THA-70、DPMIA、及びEC300を加えて、オイルバス(100rpm)で3時間攪拌し、その後、自転公転式混練機(倉敷紡績(株)製、マゼルスターKKK2508)で攪拌混練(2分間×3回)して液Aを調製した。

[0119] 調製例1で得られた湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子(1)(ブチルカルビトールを10重量%含む)に液Aを加え、自転公転式混練機(倉敷紡績(株)製、マゼルスターKKK2508)で攪拌(2分間×3回)混練して、黒茶色の銀

インクを得た。

[0120] 実施例 2～6、比較例 1～4

下記表 1 に記載（単位：重量部）の通りに処方を変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

[0121] 実施例 2～6、及び比較例 1～4 で得られた銀インクの印刷性、連続印刷性、細線描画性、及び焼結体の導電性、基板密着性について下記方法により評価した。

[0122] （印刷性評価）

実施例 2～6、及び比較例 1～4 で得られた銀インクの印刷性を、下記基準で評価した。

○：スクリーン印刷法により精度良く印字できる

△：スクリーン印刷法により印字可能であるが、にじみや断線あり

×：スクリーン印刷法で印字できない

[0123] （連続印刷性評価）

実施例 2～6、及び比較例 1～4 で得られた銀インクを、25℃において、スクリーン印刷装置（ニューロング精密工業（株）製、LS-150TV）を用いてPETフィルム上に印刷し、連続して40回以上印刷できた場合を連続印刷性良好（○）、連続して印刷できた回数が40回未満であった場合を、連続印刷性不良（×）と評価した。

[0124] （細線描画性評価）

実施例 2～6、及び比較例 1～4 で得られた銀インクを用い、25℃において、スクリーン印刷装置（ニューロング精密工業（株）製、LS-150TV）を用いてPET基板上に細線を描画し、高精度に描画できた細線の線幅の最小値から細線描画性を評価した。

[0125] （焼結体の導電性評価）

実施例 2～6、及び比較例 1～4 で得られた銀インクをソーダガラス板上に塗布して塗膜を形成した。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結し、およそ2μm厚みの焼結体を得た。得ら

れた焼結体の導電性について、4端子法（ロレスタGP MCP-T610）を用いて体積抵抗率を測定して、焼結体の導電性を評価した。

[0126]（焼結体の基板密着性評価）

導電性評価と同様の方法で得られた、ソーダガラス板／焼結体をサンプルとした。前記サンプルについてテープ剥離試験（JIS K 5600に準拠）を行い、焼結体が100%残存している場合を密着性良好（○）、60%以上、100%未満の場合を密着性やや不良（△）、60%未満の場合を密着性不良（×）として焼結体の基板密着性を評価した。

[0127]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
表面修飾銀ナノ粒子	71	72	73	74	75	65	65	65	65	65
ブチルカルビトール	7.9	8	8.1	8.2	8.3	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
THA-70	16.7	15.8	14.8	13.8	12.8	22.7				
ジヒドロターピネオール							22.7		22.7	22.7
ジヒドロターピニルアセテート								22.7		
DPMIA	1.9	1.8	1.6	1.5	1.4	2.5	2.5	2.5		
p-メンタン									2.5	
TOE-100										2.5
EC300	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
せん断速度10(1/s)における 粘度(Pa·s)	178	252	243	344	459	90	47.5	48.7	59.7	54.1
せん断速度100(1/s)における 粘度(Pa·s)	38	47	45	61	70	22	11.8	12.7	15	14
Ti値	4.7	5.4	5.4	5.6	5.6	4	4	3.8	4	3.9
印刷性	○	○	○	△	△	○	△	△	△	△
連続印刷性	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—
細線描画性(μm)	40	40	40	40	35	40	60	60	60	60
体積抵抗率(μΩcm)	6.54	6.88	6.76	6.33	8.98	6.73	12.08	9.55	29.85	20.54
基板密着性	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×



- [0128] THA-70 : 4-(1'-アセトキシ-1'-メチルエステル)-シクロヘキサノールアセテート、商品名「テルソルブTHA-70」、日本テルペン化学(株)製、沸点: 223°C、粘度: 198 mPa·s  
ジヒドロターピネオール: 日本テルペン化学(株)製、沸点: 210°C、粘度(20°C): 83 mPa·s  
ジヒドロターピニルアセテート: 日本テルペン化学(株)製、沸点: 220~225°C、粘度(20°C): 7 mPa·s  
DPMIA : ジプロピレングリコール-メチル-イソペンチルエーテル、沸点: 227°C、(株)ダイセル製  
p-メンタン : 1-メチル-4-(1-メチルエチル)シクロヘキサン、日本テルペン化学(株)製、沸点: 168°C  
TOE-100 : 2-(1-メチル-1-(4-メチル-3-シクロヘキセニル)エトキシ)エタノール、商品名「テルソルブTOE-100」、日本テルペン化学(株)製、沸点: 268~282°C  
EC300 : エチルセルローズ樹脂、商品名「エトセルstd. 300 (ETHOCEL™, std. 300)」、ダウケミカル社製

[0129] 実施例7~11

湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子(1)(ブチルカルビトールを10重量%含む)に代えて、調製例2~6で得られた湿潤状態の表面修飾銀ナノ粒子(2)~(6)を使用し、各成分の含有量を下記表2に記載(単位:重量部)の通りに処方を変更した以外は実施例1と同様に行って銀インクを得た。

- [0130] 実施例7~11で得られた銀インクをソーダガラス板上に塗布して塗膜を形成した。塗膜形成後、速やかに塗膜を120°C、30分間の条件でホットプレートを用いて焼結して焼結体を得、得られた焼結体の体積抵抗率を上記と同様の方法で測定した。

[0131]

[表2]

表2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
表面修飾銀ナノ粒子	70	70	70	70	70
プロピレングリコールモノブチルエーテル	7.78				
プロピレングリコールモノプロピルエーテル		7.78			
3-メキシ-1-ブタノール			7.78		
プロピレングリコールモノエチルエーテル				7.78	
エチレングリコールモノブチルエーテル					7.78
ジヒドロターピネオール	19.73	19.73	19.73	19.73	19.73
EC300	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49
せん断速度10(1/s)における 粘度(Pa·s)	215.0	203.0	254.0	190.0	251.0
せん断速度100(1/s)における 粘度(Pa·s)	41.2	38.7	44.2	37.3	46.2
TI値	5.22	5.25	5.75	5.09	5.43
焼結体の厚み( $\mu\text{m}$ )	1.72	4.70	2.34	3.51	8013
表面抵抗率( $\Omega$ )	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
体積抵抗率( $\mu\Omega\text{cm}$ )	3.66	5.33	5.78	5.65	7.09

[0132] 実施例12～16

表3（単位：重量部）に記載の通りに配合割合を変更した以外は、実施例9と同様に行って銀インクを得た。

[0133] 実施例12～16で得られた銀インクをソーダガラス板上に塗布して塗膜を形成した。塗膜形成後、速やかに塗膜を120℃、30分間の条件でホットプレートを用いて焼結して焼結体を得、得られた焼結体の体積抵抗率を上記と同様の方法で測定した。

[0134]

[表3]

表3

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
表面修飾銀ナノ粒子	69.00	69.00	65.00	65.00	65.00
3-メキシ-1-ブタノール	7.70	7.70	7.20	7.20	7.20
ジヒトローピネオール	21.80	21.55	25.80	25.55	25.30
EC300	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50
せん断速度10(1/s)における 粘度(Pa·s)	60.80	81.30	134.00	170.00	235.00
せん断速度100(1/s)における 粘度(Pa·s)	12.40	16.60	22.30	28.70	37.20
TI値	4.90	4.90	6.01	5.92	6.32
焼結体の厚み( $\mu\text{m}$ )	4.49	4.16	4.12	4.40	4.61
表面抵抗率( $\Omega$ )	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
体積抵抗率( $\mu\Omega\text{cm}$ )	4.1	4.39	4.86	5.56	6.72

[0135] 表2, 3より、グリコールエーテル系溶剤として、沸点が130~200℃のものを使用すると、沸点が200℃超のものを使用する場合より、チキソトロピー性が強められ、一層優れた導電性を有する焼結体が得られることが分かった。また、バインダー樹脂としてのEC300の添加量を調整することで、導電性を高く維持しつつ、粘度を所望の範囲にコントロールできることがわかった。

### 産業上の利用可能性

[0136] 本発明のインクを使用すると、スクリーン印刷により、細線を高精度に描画することができる。また、前記インクは印刷温度では揮発性が極めて低いため、スクリーン版の目詰まりが抑制され、40回以上の連続印刷が可能である。また、本発明のインクを塗布後、焼結することにより、優れた導電性を有する焼結体が得られる。従って、本発明のインクは、スクリーン印刷法を使用して、プラスチック基板上に電子部品を製造する用途に好適に使用することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記表面修飾銀ナノ粒子（A）及び下記溶剤（B）を含有し、粘度（25℃、せん断速度10（1/s）における）が60Pa・s以上である、スクリーン印刷用インク。

表面修飾銀ナノ粒子（A）：銀ナノ粒子の表面が、アミンを含む保護剤で被覆された構成を有する

溶剤（B）：テルペン系溶剤を少なくとも含み、且つ沸点が130℃未満の溶剤の含有量は溶剤全量の20重量%以下である

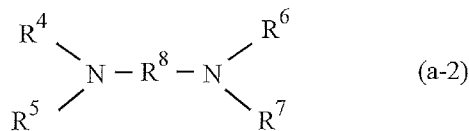
[請求項2] 保護剤が、アミンとして、総炭素数6以上の脂肪族モノアミン（1）と、総炭素数5以下の脂肪族モノアミン（2）及び／又は総炭素数8以下の脂肪族ジアミン（3）とを含む、請求項1に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項3] 総炭素数6以上の脂肪族モノアミン（1）が、直鎖状アルキル基を有する総炭素数6～18のモノアミン、及び／又は、分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数6～16のモノアミンである請求項2に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項4] 総炭素数5以下の脂肪族モノアミン（2）が、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する総炭素数2～5のモノアミンである請求項2又は3に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項5] 総炭素数8以下の脂肪族ジアミン（3）が、下記式（a-2）

[化1]



（式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>が同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が水素原子であり、R<sup>8</sup>が直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基である）

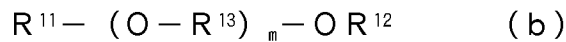
で表される、総炭素数1～8のジアミンである請求項2～4の何れか

1項に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項6] テルペン系溶剤の沸点が130℃以上であり、且つ粘度（20℃における）が50～250 mPa・sである、請求項1～5の何れか1項に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項7] 溶剤（B）が、更に沸点が130℃以上のグリコールエーテル系溶剤を含む、請求項1～6の何れか1項に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項8] グリコールエーテル系溶剤が、下記式（b）



（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一又は異なって、アルキル基又はアシル基を示し、 $R^{13}$ は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $m$ は1以上の整数を示す）

で表される化合物を含む、請求項7に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項9] 更に、バインダー樹脂（C）を含有する、請求項1～8の何れか1項に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項10] 120℃で30分間焼結して得られる焼結体の体積抵抗率が10  $\mu\Omega$  cm以下である、請求項1～9の何れか1項に記載のスクリーン印刷用インク。

[請求項11] 基板上に、請求項1～10の何れか1項に記載のスクリーン印刷用インクを、スクリーン印刷法により塗布する工程、及び焼結する工程を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項12] 基板上に、請求項1～10の何れか1項に記載のスクリーン印刷用インクの焼結体を備えた、電子デバイス。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013308

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C09D11/52(2014.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B41M1/30(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09D11/033(2014.01)i, C09D11/037(2014.01)i, H05K3/12(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C09D11/52, B22F1/00, B22F1/02, B41M1/30, B82Y30/00, C09C3/08, C09D11/033, C09D11/037, H05K3/12</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2017</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2017</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2017</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	WO 2014/021270 A1 (Daicel Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claim 1; paragraphs [0104], [0106], [0121], [0123], [0151]; example 10 & US 2015/0225588 A1 claim 1; paragraphs [0141], [0143], [0158], [0160], [0221]; example 10	1-12												
Y	JP 2014-515160 A (Sun Chemical Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), paragraphs [0002], [0068], [0081] to [0083], [0089]; example 2; table 7 & WO 2012/135551 A1 page 1, lines 13 to 17; page 16, line 30 to page 17, line 14; page 21, line 28 to page 22, line 23; page 25, line 31 to page 26, line 5; example 2; table 7	1-12												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 09 June 2017 (09.06.17)		Date of mailing of the international search report 20 June 2017 (20.06.17)												
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/JP2017/013308

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-149913 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), (Family: none)	1-12
A	JP 2003-234016 A (Denso Corp.), 22 August 2003 (22.08.2003), (Family: none)	1-12
A	JP 2010-500475 A (Inktec Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), & WO 2008/018718 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/52(2014.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B41M1/30(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09D11/033(2014.01)i, C09D11/037(2014.01)i, H05K3/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/52, B22F1/00, B22F1/02, B41M1/30, B82Y30/00, C09C3/08, C09D11/033, C09D11/037, H05K3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2014/021270 A1 (株式会社ダイセル) 2014.02.06, 請求項1、段落104, 106, 121, 123, 151、 実施例10 & US 2015/0225588 A1 請求項1、段落141, 143, 158, 160, 221、 実施例10	1-12

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
09.06.2017

国際調査報告の発送日  
20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4V	4869
大島 彰公		
電話番号 03-3581-1101 内線		3483



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	JP 2014-515160 A (サン ケミカル コーポレーション) 2014.06.26, 段落02, 68, 81-83, 89、実施例2、表7 & WO 2012/135551 A1 1頁13-17行、16頁30行-17頁14行、21頁28-22頁23行、25頁31行-26頁5行、 実施例2、表7	1-12
A	JP 2005-149913 A (三井金属鉱業株式会社) 2005.06.09, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-234016 A (株式会社デンソー) 2003.08.22, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-500475 A (インクテック カンパニー リミテッド) 2010.01.07, & WO 2008/018718 A1	1-12