

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-209366

(P2010-209366A)

(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 9/24 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/24 E	4 K O 1 7
	B 2 2 F 9/24 B	
	B 2 2 F 9/24 F	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-53330 (P2009-53330)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成21年3月6日 (2009.3.6)		D I C株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	佐野 義之 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	関根 信博 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	糸谷 一男 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 金属ナノ粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液相還元法によるビルドアップ式製造法による金属ナノ粒子の製造方法であり、還元力の強い還元剤を使用しても、貴金属イオンのような容易に還元される金属イオンから、導電性材料として使用可能な低温焼結性を発現する金属ナノ粒子を得る方法を提供する。

【解決手段】 金属コロイド用保護剤(1)と金属化合物を含む混合物と、金属コロイド用保護剤(2)と還元剤を含む混合物を混合、還元させる金属ナノ粒子の製造方法。前記還元剤はヒドラジン及びヒドロキシルアミンから選ばれる少なくとも1つの無機還元剤か、またはヒドロキシルアミン系化合物類、ヒドラジン系化合物類、フェノール類、ヒドロキシケトン類、及びエンジオール類から成る群から選ばれる少なくとも1つの有機還元剤であることが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属コロイド用保護剤(1)と金属化合物を含む混合物と、金属コロイド用保護剤(2)と還元剤を含む混合物を混合させることを特徴とする、金属ナノ粒子の製造方法。(但し、金属用コロイド保護剤(1)および金属用コロイド保護剤(2)は、同じものであっても異なってもよい。)

## 【請求項 2】

金属コロイド用保護剤(1)と金属化合物を含む混合物を、金属コロイド用保護剤(2)と還元剤を含む混合物で還元することを特徴とする、金属ナノ粒子の製造方法。(但し、金属用コロイド保護剤(1)および金属用コロイド保護剤(2)は、同じものであっても異なってもよい。)

10

## 【請求項 3】

前記還元剤がヒドラジン及びヒドロキシルアミンから選ばれる少なくとも1つの無機還元剤である、請求項1または2に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 4】

前記還元剤がヒドロキシルアミン系化合物類、ヒドラジン系化合物類、フェノール類、ヒドロキシケトン類、及びエンジオール類から成る群から選ばれる少なくとも1つの有機還元剤である、請求項1または2に記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 5】

金属コロイド用保護剤(1)と金、銀、銅および白金族元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金)からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを含有する溶液(1)と、金属コロイド用保護剤(2)とヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン系化合物類、ヒドラジン系化合物類、フェノール類、ヒドロキシケトン類、及びエンジオール類から成る群から選ばれる少なくとも1つの還元剤を含有する溶液(2)を混合する、請求項1~4のいずれかに記載の金属ナノ粒子の製造方法。(但し、金属用コロイド保護剤(1)および金属用コロイド保護剤(2)は、同じものであっても異なってもよい。)

20

## 【請求項 6】

前記金属コロイド用保護剤(1)又は前記金属コロイド用保護剤(2)が有機高分子化合物である、請求項1~5のいずれかに記載の金属ナノ粒子の製造方法。

30

## 【請求項 7】

前記溶液(1)及び前記溶液(2)が水溶液である請求項1~6のいずれかに記載の金属ナノ粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属ナノ粒子の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

金属ナノ粒子は樹脂等の媒体と混合してインキ・塗料化が可能なことから、導電材料、触媒、センサーなどの分野で応用が試みられている。中でも金、銀、白金族等の貴金属や銅の還元ナノ粒子は、導電性材料として電子デバイスの接合、配線材料、表示装置等への利用が考えられており、有機薄膜ランジスタ、太陽電池、FPDおよび有機発光デバイス、ICタグ等の具現化に必要な素材となりうる。

40

導電性材料用途向け金属ナノ粒子には、低温での焼結性と高導電性の発揮が求められる為、専ら100 nm以下の粒子サイズが求められているが、これを達成する為には、従来のビルドダウン式製造手法では限界があり、液相還元法によるビルドアップ式製造法の開発が盛んに行われている。具体的には、例えば、キャッピング分子、金属触媒、還元剤及び有機溶媒を含む混合液に、金属前駆体を投入して所定の温度に昇温させて攪拌させ、前記混合液の温度を低めてナノ粒子を得る金属ナノ粒子の製造方法(特許文献1参照)や、

50

分散安定剤および極性溶媒を含む第1溶液に、金属前駆体および極性溶媒を含む第2溶液を少なくとも2回以上分けて注入する金属ナノ粒子の製造方法（特許文献2参照）等が知られている

【0003】

しかしながらこれらの方法は、ヒドラジンやヒドロキシルアミンのような強力な還元剤を使用する場合、試薬当量はほぼ等モル程度でよいが、還元速度が非常に速いため保護剤の能力が不足し、粗大粒子が生成するという問題点があった（非特許文献1参照）。また、これら試薬自身の毒性や安定性の問題から取扱に注意を要することや、副反応として爆発性金属窒化物を生成する恐れのあることが、工業的規模での製造方法を構築する上で障害となっていた。また貴金属イオンのような容易に還元される金属イオンに対しては、とりわけ還元力が高すぎるため粗大金属粒子を生成してしまい、ナノサイズの粒子を生成することは困難であった。

10

【0004】

一方、アルカノールアミンのような弱い還元剤を大量に用いると、容易にナノ金属分散体を得られる反面、反応終結と精製に多くの時間を必要とし、迅速な製造が困難である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】小林敏勝（日本ペイント），表面化学，2005，26（2），107-111.

20

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-13846号公報

【特許文献2】特開2007-314869号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、液相還元法によるビルドアップ式製造法による金属ナノ粒子の製造方法であり、還元力の強い還元剤を使用しても、貴金属イオンのような容易に還元される金属イオンから、導電性材料として使用可能な低温焼結性を発現する金属ナノ粒子を得る方法を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、粗大な粒子の生成を抑制するための製造方法として、金属コロイド用保護剤（1）と金属化合物を含む混合物と、金属コロイド用保護剤（2）と還元剤を含む混合物を混合させる方法が、上記課題を解決することを見出した。

【0009】

即ち本発明は、金属コロイド用保護剤（1）と金属化合物を含む混合物と、金属コロイド用保護剤（2）と還元剤を含む混合物を混合させる金属ナノ粒子の製造方法を提供する（但し、金属用コロイド保護剤（1）および金属用コロイド保護剤（2）は、同じものであっても異なってもよい。）。

40

【0010】

また本発明は、金属コロイド用保護剤（1）と金属化合物を含む混合物を、金属コロイド用保護剤（2）と還元剤とを含む混合物で還元する金属ナノ粒子の製造方法を提供する（但し、金属用コロイド保護剤（1）および金属用コロイド保護剤（2）は、同じものであっても異なってもよい。）。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、液相還元法によるビルドアップ式製造法による金属ナノ粒子の製造方法であり、還元力の強い還元剤を使用し、貴金属イオンのような容易に還元される金属イオ

50

ンから金属ナノ粒子を得る方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(金属コロイド用保護剤(1))

本発明で使用する金属コロイド用保護剤は、使用する溶媒中で、生成する金属ナノ粒子の凝集を防止して分散性を良好に維持する作用を有するものであれば、特に制限されるものではない。

このような金属コロイド用保護剤が金属ナノ粒子を分散させるメカニズムは完全に解明されているものではないが、例えば金属コロイド用保護剤に存在する官能基の非共有電子対を有する原子部分が金属への親和点として働き金属ナノ粒子の表面に吸着して、高分子の分子層を形成し、互いに金属ナノ粒子同士の接近をさせない、斥力が発生していることが予想される。

【0013】

具体的には、天然物、化学合成品に限らず界面活性剤、分散剤としての能力を有する有機高分子化合物を使用することができる。例えば、(メタ)アクリル系共重合体、ビニル系共重合体、ポリウレタン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の合成有機高分子化合物、デンプンやその分解生成物、ゼラチン、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。あるいは通常は顔料ペーストの製造時に顔料分散剤として使用されているものも使用できる。中でも、数平均分子量1000~1000000の(メタ)アクリル系共重合体、ビニル系共重合体、ポリウレタン、ポリエチレンイミン系共重合体、又はポリアリルアミン系共重合体が好ましい。

(メタ)アクリル系共重合体としては、特に限定されないが、水酸基、カルボキシル基、1級、2級、3級アミノ基、4級アンモニウム塩等の金属との相互作用が強い官能基と金属ナノ粒子を生成させる溶剤に溶解する構造を有するものが好ましく、金属ナノ粒子の安定性から、ブロック構造あるいはグラフト構造を有するものがより好ましい。例えば、有機溶剤系においては、前記の金属等の相互作用が強い官能基とポリオキシプロピレン系(メタ)アクリレートあるいはシリコン系(メタ)アクリレート等を有する(メタ)アクリル系グラフト共重合体、水系においては、前記の金属等の相互作用が強い官能基とポリオキシエチレン系(メタ)アクリレートを有する(メタ)アクリル系グラフト共重合体などが挙げられる。ポリウレタンとしては、特に限定されないが、ジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応において、ジメチロールプロピオン酸の様なカルボキシル基含有ジオール化合物を一部反応させたものあるいは、ジアミン化合物の鎖伸長反応により末端にアミノ基を導入したポリウレタン、複数個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物にウレタン結合によりポリオキシアルキレングリコール鎖および/またはポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン等のポリエステル鎖を反応させ、さらに第3級アミノ基又は塩基性環式窒素原子を有する化合物を反応したもの等が挙げられる。

ポリエチレンイミン系共重合体としては、特に限定されないが、直鎖あるいは分岐のポリエチレンイミンの1級あるいは2級のアミノ基にポリカプロラクトンあるいはポリバレロラクトン等のカルボキシル基をアミド結合により反応させた構造のもの、マイケル付加等でポリオキシアルキレン系(メタ)アクリレートを反応させた構造のものなどが挙げられる。

ポリアリルアミン系共重合体としては、特に限定されないが、ポリアリルアミンの1級アミノ基にポリカプロラクトンあるいはポリバレロラクトン等のカルボキシル基をアミド結合により反応させた構造のもの、マイケル付加等でポリオキシアルキレン系(メタ)アクリレートを反応させた構造のものなどが挙げられる。

【0014】

また、使用する溶媒に応じて、溶媒親和性を有する金属コロイド用保護剤を選択することも好ましい。例えば、溶媒が水である場合には、金属コロイド用保護剤としては水溶性あるいは水親和性を有するものを使用することが好ましい。

## 【0015】

なお、本発明においては、便宜上、金属化合物と混合させる金属コロイド用保護剤を金属コロイド用保護剤(1)と表現し、還元剤と混合させる金属コロイド用保護剤を金属コロイド用保護剤(2)と表現している。金属コロイド用保護剤(1)と金属コロイド用保護剤(1)とは同じものであっても異なってもよい。

前記金属コロイド用保護剤(1)および前記金属コロイド用保護剤(2)の組み合わせとしては、たとえば、金属への親和性基の種類や含量および/または溶媒親和性基の導入量の異なる金属コロイド用保護剤、または、分子量分布の異なった金属コロイド用保護剤をそれぞれ用意するなど、金属ナノ粒子に期待される用途特性に応じて変更することが可能である。特に金属コロイド溶液から薄膜を調製する用途の場合は、金属コロイド用保護剤(1)に金属分散特性の優れたものを用い、薄膜の平滑特性を与えるものを金属コロイド用保護剤(2)に用いることで所望の特性を得るなどの調整を施すことが出来る。

10

## 【0016】

(金属化合物)

本発明で使用する金属化合物は、溶媒に対する溶解性を有することが好ましく、具体的には金属塩が好ましく、金属の酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、アセチルアセトナート等が挙げられる。中でも酢酸塩または硝酸塩が好ましい。また、不溶性の塩であっても、錯化剤としてアンモニア、アミン類、また還元剤と兼用になるヒドラジン類、ヒドロキシルアミン類を添加することで溶解度を付与することができ、この場合には上記に加えて金属酸化物も使用することができる。

20

## 【0017】

また金属種としては、いわゆる遷移金属元素が挙げられるが、とくに産業上有用な金属コロイドとなるのは、具体的には、金、銀、銅および白金族元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金)であり、これらが使用される。金属化合物として、例えば金属種が金、白金の場合は、テトラクロロ金酸、テトラクロロ白金を用いることが出来る。

また例えば金属種が銅の場合は、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $Cu(HCOO)_2$ 、 $Cu(CH_3COO)_2$ 、 $Cu(CH_3CH_2COO)_2$ 、 $CuCO_3$ 、 $CuSO_4$  及び  $C_5H_7CuO_2$  のほか、カルボン酸塩を加熱して得られる塩基性塩、たとえば  $Cu(OAc)_2 \cdot CuO$  も同様に用いることができる。

30

また例えば金属種が銀の場合は、硝酸銀、酸化銀、酢酸銀、塩化銀などを用いることができる。水溶液として取り扱う場合には硝酸銀はその溶解度の点で好ましい。

## 【0018】

(還元剤)

本発明で使用する還元剤は、特に限定はなく金属を還元させる能力を有する公知の還元剤を使用することができるが、本発明の効果を発揮するためには、還元能力の高い還元剤を使用することが好ましい。そのような還元剤としては、無機還元剤としては、ヒドラジン及びヒドロキシルアミンが挙げられる。また有機還元剤としては、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン系化合物類、N,N-ジアルキルヒドラジン等のヒドラジン系化合物類、ヒドロキノン、アミノフェノール等のフェノール類およびフェニレンジアミン類、2-ヒドロキシアセトン、2-ヒドロキシヘキサン-1,3-ジオン、リンゴ酸等のヒドロキシケトン類やヒドロキシカルボン酸類、及びアスコルビン酸や2,3-ジヒドロキシマレイン酸等のエンジオール類が挙げられる。

40

中でもN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンは入手容易であり、水および有機溶剤に対する溶解性、経済性、安全性の点から好ましい。還元力も幅広い金属化合物に対応しており、貴金属化合物の還元にも適している。

## 【0019】

(製造方法)

本発明の金属ナノ粒子の製造方法は、具体的には、前記金属コロイド用保護剤(1)と前記金属化合物を含む混合物と、前記金属コロイド用保護剤(2)と前記還元剤を含む混

50

合物を混合させて得る。

あるいは、本発明の金属ナノ粒子の製造方法は、具体的には、前記金属コロイド用保護剤(1)と前記金属化合物を含む混合物と、前記金属コロイド用保護剤(2)と前記還元剤を含む混合物を還元させて得る。

本発明で使用する還元剤として好ましい例であるヒドラジンやヒドラジン系化合物は、配位性化合物である。これらの配位性化合物は例えば、銀イオンや銅イオンに対しては錯化剤として働き、溶解度や反応性の調整にも使用することができる。しかしながら、同時に強い還元作用も有するため、回路印刷形成法に用いる導電性材料に求められる低温焼結性(低温度焼結においても低抵抗率を示す薄膜が形成されるような性質)を有する、均一な金属ナノ粒子の合成には使用し得なかった。

10

一方、本発明によれば、これらが配位子として十分な錯化効果を果たしながら、他の還元剤との併用などによっても、良好なナノ金属粒子合成が期待できる。そこで本願では、金属コロイド用保護剤(1)と金属化合物を含む混合物と、金属コロイド用保護剤(2)と還元剤を含む混合物を混合するという操作が、還元反応だけに限定されるものではなく、上記のような錯化効果をも発現しうることを特徴とするものである。

#### 【0020】

前記金属コロイド用保護剤(1)と前記金属化合物を混合させる方法は、例えば、溶媒に前記金属コロイド用保護剤(1)を溶かし、これに金属化合物を添加する方法で得られるが特に限定はない。

また、前記金属コロイド用保護剤(2)と前記還元剤とを混合させる方法は、例えば、溶媒に前記金属コロイド用保護剤(2)を溶かし、これに還元剤を添加する方法で得られるが特に限定はない。

20

#### 【0021】

使用する溶媒としては、金属化合物を溶解させる必要があることから、極性溶媒であることが好ましく、水が最も好ましい。溶媒として水を使用する際には、金属コロイド用保護剤(1)または金属コロイド用保護剤(2)は水溶性の有機高分子化合物であることが好ましく、具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテートのような高い水溶性を有する化合物が好例である。また、コロイド保護作用、水溶性、導電性、成膜特性、並びに焼成薄膜とした時の表面平滑性等、導電性材料として金属コロイド溶液が具備すべき諸特性が容易に設計でき、官能基導入とその組成の多様化が容易な(メタ)アクリレート系共重合物は、大変好ましい高分子である。

30

#### 【0022】

また、混合あるいは還元する温度としては、特に限定されるものではないが、金属化合物の還元速度に合わせて0~100の間で設定すればよい。好ましくは5~90の範囲であり、15~35の温度領域であれば特別な温調装置が不要であって、実用上は最も好ましい。

混合あるいは還元する際には、各種の様式を採用することが可能である。例えば、金属コロイド用保護剤(1)と金属化合物を含む混合物(混合物A)の中に、金属コロイド用保護剤(2)と還元剤を含む混合物(混合物B)を添加してもよいし、その逆に混合してもよい。また、混合物Aと混合物Bを、同時にひとつの容器中に添加していてもよい。混合する際には攪拌力を加えることが、反応をより円滑に進行させることは言うまでもない。剪断力の高い攪拌が、生成する粒子の大きさに与え、強い攪拌はより小粒径の金属コロイド粒子を与える傾向がある。混合の速度は、反応温度と同様、任意に設定できるが、実用的には1分から5時間の間で両者を混合すればよい。化合物の溶解作業の容易さ、粒子径の制御性を考慮すると、混合物Aの中に混合物Bを1~3時間で混合していくことが好ましい。

40

一方、混合物Aの流れる流路と混合物Bの流れる流路をY字状に連結し、連結点において反応をおこなうことも可能である。この場合、インラインミキサーによる混合は大変有効であり、混合した時点で反応はほぼ終了する。このような形態は、特別な反応容器を必要としないので好ましい。

50

## 【実施例】

## 【0023】

以下、本発明を実施例により説明する。特に断わりのない限り「部」、「%」は質量基準である。

## 【0024】

## [金属ナノ分散体の評価方法]

## (評価用薄膜の作製)

後述の方法で得た金属ナノ粒子の分散液を、 $5 \times 5 \text{ cm}$ の清浄なガラス板に約 $0.5 \text{ mL}$ 滴下し、スピンコーター(800回転、3秒)を用いて薄膜とした。または、 $2 \times 5 \text{ cm}$ のポリエチレンナフタレート(PEN)の薄片上に金属ナノ粒子の分散液を数滴とり、

10

バーコーター8番を用いて塗布し薄膜とした。作製した薄膜を風乾した後、100、150または180の熱風乾燥機中で30分間加熱して焼成薄膜とした。低い焼成温度でも低い体積抵抗率を示す薄膜は「低温焼結性を有する」と判断できる。

## 【0025】

## (薄膜電気抵抗率の測定)

上記で得られた焼成薄膜の厚みは、オプテリクスC130型リアルカラーコンフォーカル顕微鏡(レーザーテック社製)を用いて計測し、続いて表面抵抗率( $\Omega/\square$ )をロレスター-EPMCP-T360型低抵抗率計(三菱化学(株)製)を用いJIS K7194「導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験」に準拠して測定した。薄膜厚みは

20

、上記条件によればほぼ $0.3 \mu\text{m}$ の一定値を示し、この値と表面抵抗率( $\Omega/\square$ )から体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を次式により算出した。この体積抵抗率が $10^{-5} \text{ cm}$ レベルであれば、良好な導電性を持ったと判断され、 $10^{-6} \text{ cm}$ レベルであれば、バルク銀に近いより良好な導電性を示したと判断できる。

## 【0026】

## 【数1】

体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) = 表面抵抗率( $\Omega/\square$ ) × 厚み( $\text{cm}$ )

## 【0027】

## (薄膜の平滑性)

薄膜の平滑性を目視評価し、以下の基準でスコア化した。

30

「3」：金属光沢があり、平滑鏡面である。

「2」：金属光沢はあるが、やや曇った鏡面である。

「1」：金属光沢がなく、粗い金属面である。

## 【0028】

## (粒子径測定)

JEM-2200FS型透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製)を用いて検鏡観察し、得られた写真像から粒子径を計測した。

## 【0029】

## (金属含量)(TG-DTA)

後述の方法で得た金属ナノ粒子の分散液約 $1 \text{ mL}$ をガラスサンプル瓶にとり、沸騰水浴上で窒素気流下加熱濃縮し、残渣を更に50、8時間以上真空乾燥して乾固物を得た。この乾固物 $2 \sim 10 \text{ mg}$ を熱重量分析用アルミパンに精密にはかり、EXSTAR TG/DTA6300型示差熱重量分析装置(セイコーインスツル株式会社製)に載せ、空気気流下、室温から500まで毎分10の割合で昇温して、加熱に伴う重量減少率を測定した。

40

## 【0030】

## (実施例1)(市販分散剤Disperbyk-190を用いた例)

金属コロイド用保護剤(1)として「Disperbyk-190」(ビッケミー社製 不揮発物として $7.36 \text{ g}$ )を使用し水 $100 \text{ mL}$ に溶かし、硝酸銀 $50.00 \text{ g}$ (

50

294.3 mmol) を水 200 mL に溶解したものを加えて攪拌した。この混合物に、85% N,N-ジエチルヒドロキシルアミン 78.71 g (750.5 mmol) と金属コロイド用保護剤(2)として「Disperbyk-190」7.36 g を水 1000 mL に溶解した溶液を、室温でゆっくり滴下した。

得られた懸濁液を限外濾過ユニット(ザルトリウス・ステディム社ビバフロー50、分画分子量10万、4個)に通し、限外濾過ユニットから約5Lの滲出液がでるまで精製水を通して精製した。精製水の供給を止め、濃縮することで、50gの金属ナノ粒子の分散液を得た。

(固形分約30w/w%、固形分中の銀含量98.0%(TG-DTA)、粒子径40~80 nm(TEM))。

10

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約0.3マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。その後焼成を行ったところ、100℃で30分焼成することで $1.0 \times 10^{-2}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となり、150℃で30分間焼成することで $8.9 \times 10^{-5}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となった。

### 【0031】

(実施例2)(銀-水分散液)

金属コロイド用保護剤(1)としてアクリル系水溶性高分子保護剤A(2-ジメチルアミノエチルメタクリレートと、メトキシ-ポリ(エトキシ)エチルメタクリレート(メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量1000)の重量比1:9の共重合体、MW8400、不揮発分として7.36g)を使用し水1000mLに溶かし、これに硝酸銀50.00g(294.3mmol)を水200mLに溶解したものを加えて攪拌した。この混合物に、85% N,N-ジエチルヒドロキシルアミン78.71g(750.5mmol)と金属コロイド用保護剤(2)としてアクリル系水溶性高分子保護剤A7.36gを水1000mLに溶解した溶液を、室温でゆっくり滴下した。

20

得られた懸濁液を限外濾過ユニット(ザルトリウス・ステディム社ビバフロー50、分画分子量10万、4個)に通し、限外濾過ユニットから約5Lの滲出液がでるまで精製水を通して精製した。精製水の供給を止め、濃縮することで、50gの金属ナノ粒子の分散液を得た。

(固形分約30w/w%、固形分中の銀含量97.8%(TG-DTA)、粒子径50~70 nm(TEM))。

30

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約0.3マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。100℃で30分焼成することで $1.4 \times 10^{-5}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となり、150℃で30分間焼成することで、 $5.3 \times 10^{-6}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となった。

### 【0032】

(実施例3)(銀-水分散体)

金属コロイド用保護剤(1)としてアクリル系水溶性高分子保護剤B(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび、メトキシ-ポリ(エトキシ)エチルメタクリレート(メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量1000)の重量比10:9.2:80.8の共重合体、MW8900、不揮発分として7.36g)を使用し水1000mLに溶かし、これに硝酸銀50.00g(294.3mmol)を水200mLに溶解したものを加えて攪拌した。この混合物に、85% N,N-ジエチルヒドロキシルアミン39.36g(375.3mmol)と金属コロイド用保護剤(2)としてアクリル系水溶性高分子保護剤B7.36gを水1000mLに溶解した溶液を、室温でゆっくり滴下した。

40

得られた懸濁液を限外濾過ユニット(ザルトリウス・ステディム社ビバフロー50、分画分子量10万、4個)に通し、限外濾過ユニットから約5Lの滲出液がでるまで精製水を通して精製した。精製水の供給を止め、濃縮することで、50gの金属ナノ粒子の分散液を得た。

(固形分約30w/w%、固形分中の銀含量97.9%(TG-DTA)、粒子径50

50

~ 80 nm (TEM) )。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約 0.3 マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。100 で 30 分焼成することで  $2.1 \times 10^{-5}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となり、150 で 30 分間焼成することで  $5.4 \times 10^{-6}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0033】

(実施例 4) (銀 - 水分散液 : ホルムアルデヒドを共還元剤とした例)

金属コロイド用保護剤 (1) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 B (2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよび、メトキシ - ポリ (エトキシ) エチルメタクリレート (メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量 1000) の重量比 10 : 9.2 : 80.8 の共重合体, MW 8900, 不揮発分として 0.16 g) を使用し水 10 mL に溶かし、これに硝酸銀 2.00 g (11.77 mmol) を水 10 mL に溶解したものを加えた。この溶液に、36%ホルムアルデヒド 0.98 g (11.77 mmol) を水 33 mL で希釈したものと、85%N, N - ジエチルヒドロキシルアミン 1.61 g (15.35 mmol) と金属コロイド用保護剤 (2) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 B 0.16 g を水 33 mL に溶解した溶液を、室温でゆっくり同時に滴下した。得られた懸濁液を限外濾過ユニット (ザルトリウス・ステディム社ピバスピ 20、分画分子量 10 万、4 個) で濾過し、残渣に精製水を加えて再び遠心濾過することを 4 回繰り返し、得られた残渣に水を加えて 4.2 g の金属ナノ粒子の分散液を得た。

(固形分約 30 w/w%、固形分中の銀含量 96.4% (TG-DTA)、粒子径 20 ~ 80 nm (TEM) )。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約 0.3 マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。150 で 30 分間焼成することで  $6.5 \times 10^{-6}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0034】

(実施例 5) (銀 - 水分散液 : トリエタノールアミン添加)

金属コロイド用保護剤 (1) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 B (2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよび、メトキシ - ポリ (エトキシ) エチルメタクリレート (メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量 1000) の重量比 10 : 9.2 : 80.8 の共重合体, MW 8900, 不揮発分として 0.56 g) を使用し水 14 mL に溶かし、これに硝酸銀 7.00 g (41.21 mmol) を水 28 mL に溶解したものを加え、更に錯化剤としてトリエタノールアミン 12.30 g (82.42 mmol, 硝酸銀に対し 2 当量) を加えて攪拌した。この混合物に、85%N, N - ジエチルヒドロキシルアミン 4.04 g (38.53 mmol) と金属コロイド用保護剤 (2) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 B 0.56 g を水 140 mL に溶解した溶液を、室温でゆっくり滴下した。

得られた懸濁液を限外濾過ユニット (ザルトリウス・ステディム社ピバフロー 50、分画分子量 10 万、1 個) に通し、限外濾過ユニットから約 1 L の滲出液がでるまで精製水を通過させて精製した。精製水の供給を止め、濃縮することで、14 g の金属ナノ粒子の分散液を得た。

(固形分約 30 w/w%、固形分中の銀含量 97.8% (TG-DTA)、粒子径 40 ~ 50 nm (TEM) )。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約 0.3 マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。100 で 30 分焼成することで  $3.4 \times 10^{-1}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となり、150 で 30 分間焼成することで  $1.2 \times 10^{-5}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0035】

(実施例 6) (2 流路混合法による銀 - 水分散体の製造)

金属コロイド用保護剤 (1) として系水溶性高分子保護剤 A (2 - ジメチルアミノエチ

ルメタクリレートと、メトキシ - ポリ ( エトキシ ) エチルメタクリレート ( メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量 1000 ) の重量比 1 : 9 の共重合体, MW 8400, 不揮発分として 0.204 g ) を使用し水 4.3 mL に溶かし、これに硝酸銀 1.40 g ( 8.24 mmol ) を水 14.5 mL に溶解したものを加えて攪拌し、金属化合物溶液とした。別に 85% N, N - ジエチルヒドロキシルアミン 1.11 g ( 10.58 mmol ) と金属コロイド用保護剤 ( 2 ) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 A 0.204 g を水 19.1 mL に溶解した還元剤溶液を調製した。室温において、シリンジポンプを用いて金属化合物溶液と還元剤溶液を Y 字状流路に 5 分間かけて送液し、混合された反応液を回収した。これを限外濾過ユニット ( ザルトリウス・ステディム社ビバスピ 20、分画分子量 10 万、2 個 ) に分け入れ、遠心力 ( 5800 G ) により濾過を行った。濾過後の残渣に精製水 14 g を添加して再び濾過を行い、これを 3 回繰り返した。精製水を加えて、約 2 g の金属ナノ粒子の分散液に調整した ( 固形分約 30 w / w %、固形分中の銀含量 97.5% ( TG - DTA )、粒子径 40 ~ 80 nm ( TEM ) )。この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約 0.3 マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。100 °C で 30 分焼成することで  $3.0 \times 10^{-5}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となり、150 °C で 30 分間焼成することで  $1.0 \times 10^{-5}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0036】

( 実施例 7 ) ( 金 - 水分散液 )

金属コロイド用保護剤 ( 1 ) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 C ( 2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートおよび、メトキシ - ポリ ( エトキシ ) エチルメタクリレート ( メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量 1000 ) の重量比 10 : 8.3 : 81.7 の共重合体, MW 7600, 不揮発分として 0.102 g ) を使用し水 5 mL に溶解し、テトラクロロ金酸三水和物 1.00 g ( 2.54 mmol ) を水 5 mL に溶解したものを加えた。この混合物に、85% N, N - ジエチルヒドロキシルアミン 799 g ( 7.62 mmol ) と金属コロイド用保護剤 ( 2 ) としてアクリル系水溶性高分子保護剤 C 0.102 g を水 50 mL に溶解した溶液を、室温でゆっくり滴下した。ただちに、暗赤色の溶液が得られ、これを限外濾過ユニット ( ザルトリウス・ステディム社ビバスピ 20、分画分子量 5 万、2 個 ) に分け入れ、遠心力 ( 5800 G ) により濾過を行い、エタノール ( 50 mL ) に溶解して紫外可視吸収スペクトルを測定すると、530 nm 付近にプラズモン共鳴に由来する吸収がみられた。

#### 【0037】

( 実施例 8 ) ( ヒドラジン水和物による銀 - 水分散液の合成 )

実施例 2 で用いた 85% N, N - ジエチルヒドロキシルアミンの代わりに、80% ヒドラジン水和物を用いる他は実施例 2 と同様にして、50 g の金属ナノ粒子の分散液を得た。

( 固形分約 30 w / w %、固形分中の銀含量 98.0% ( TG - DTA )、粒子径 50 ~ 70 nm ( TEM ) )。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約 0.3 マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。100 °C で 30 分焼成することで  $9.2 \times 10^{-6}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となり、150 °C で 30 分間焼成することで  $2.9 \times 10^{-6}$  cm の体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0038】

( 実施例 9 ) ( ヒドロキシルアミン水溶液による銀 - 水分散液の合成 )

実施例 2 で用いた 85% N, N - ジエチルヒドロキシルアミンの代わりに、50% ヒドロキシルアミン水溶液を用いる他は実施例 2 と同様にして、50 g の金属ナノ粒子の分散液を得た。

( 固形分約 30 w / w %、固形分中の銀含量 97.3% ( TG - DTA )、粒子径 40 ~ 80 nm ( TEM ) )。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約 0.3 マイクロメートルとなるように

塗布し、風乾した。100 で30分焼成することで $1.7 \times 10^{-5}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となり、150 で30分間焼成することで $1.1 \times 10^{-5}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0039】

(実施例10)(N,N-ジメチルヒドラジンによる銀-水分散液の合成)

実施例2で用いた85%N,N-ジエチルヒドロキシルアミンの代わりに、N,N-ジメチルヒドラジン(保護基用試薬、純正化学株式会社)を用いる他は実施例2と同様にし、50gの金属ナノ粒子の分散液を得た。

(固形分約30 w/w%、固形分中の銀含量98.2%(TG-DTA)、粒子径40~60 nm(TEM))。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約0.3マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。100 で30分焼成することで $1.2 \times 10^{-5}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となり、150 で30分間焼成することで $3.8 \times 10^{-6}$  cmの体積抵抗率を示す薄膜となった。

#### 【0040】

(比較例1)(ジエチルヒドロキシルアミンをそのまま用いた例)

金属コロイド用保護剤(1)としてアクリル系水溶性高分子保護剤C(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび、メトキシ-ポリ(エトキシ)エチルメタクリレート(メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量1000)の重量比10:8.3:81.7の共重合体、MW 7600、不揮発分として0.9g)を水10mLに溶かし、硝酸銀5.00g(29.43mmol)を水15mLに溶かした溶液をこれに添加した。この混合物に85%N,N-ジエチルヒドロキシルアミン2.62g(25.01mmol)をゆっくり滴下したところ、反応は瞬時に進行したが、黒色沈殿と銀鏡が発生し、薄膜形成可能な分散体は得られなかった。

#### 【0041】

(比較例2)(ジエチルヒドロキシルアミン溶液にのみ保護剤を添加して、還元した例)

硝酸銀2.00g(11.77mmol)を水20mLに溶かした溶液に、85%N,N-ジエチルヒドロキシルアミン5.25g(50.03mmol)と金属コロイド用保護剤(1)としてアクリル系水溶性高分子保護剤B(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび、メトキシ-ポリ(エトキシ)エチルメタクリレート(メトキシポリエチレングリコール鎖の分子量1000)の重量比10:9.2:80.8の共重合体、MW 8900、不揮発分として0.32g)を水50mLに溶解した溶液を、室温でゆっくり滴下した。反応は瞬時に進行したが、灰白色の沈殿となり、薄膜形成可能な分散体は得られなかった。

#### 【0042】

(比較例3)(市販分散剤Disperbyk 190を用い、トリエタノールアミンで還元した例)

金属コロイド用保護剤(1)として分散剤「Disperbyk-190」2.80g(ビッケミー製)を1mol/L硝酸(58.8mL)に溶かし、硝酸銀9.989g(58.8mmol)を水30mLに溶解したものを加え、トリエタノールアミン43.64g(292.5mmol)を加えて60 で2.5時間攪拌した後、一夜放置した。得られた懸濁液を限外濾過ユニット(ザルトリウス・ステディム社ピバスピン20、分画分子量10万、16個)で濾過し、残渣に精製水を加えて再び遠心濾過することを4回繰り返し、得られた残渣に水を加えて6.1gの分散体とした(固形分約30 w/w%、固形分中の銀含量87.1%(TG-DTA)、粒子径20~30 nm(TEM))。

この分散液をスピンコーターでガラス板に膜厚約0.3マイクロメートルとなるように塗布し、風乾した。150 で30分焼成しても導通のある薄膜は得られなかった。

以下、表1に評価結果についてまとめたものを示す。

#### 【0043】

【表 1】

表 1 評価結果	粒子径 (nm)	金属 含量 (%)	薄膜基 板	平滑性 スコア	体積抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )		
					焼成前	100℃, 30分	150℃, 30分
実施例 1	40~80	98	ガラス	3	0L	$1.0 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^{-5}$
実施例 2	50~70	98	ガラス	3	$3.0 \times 10^0$	$1.4 \times 10^{-5}$	$5.3 \times 10^{-6}$
実施例 3	50~80	98	ガラス	2	$1.9 \times 10^1$	$2.1 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-6}$
実施例 4	20~80	96	ガラス	2	-	-	$6.5 \times 10^{-6}$
実施例 5	40~50	98	ガラス	3	0L	$3.4 \times 10^1$	$1.2 \times 10^{-5}$
実施例 6	40~80	98	ガラス	3	$7.5 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$
実施例 8	50~70	98	ガラス	3	$0.8 \times 10^0$	$9.2 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-6}$
実施例 9	40~80	97	ガラス	2	$1.0 \times 10^2$	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$
実施例 10	40~60	98	ガラス	3	$2.6 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-6}$

10

20

0 L : 導通なしであることを示す。

---

フロントページの続き

(72)発明者 米原 博

千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社総合研究所内

(72)発明者 木下 宏司

千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4K017 AA03 AA08 BA02 BA05 CA08 DA01 DA07 DA09 EJ01 EJ02  
FB07