

(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
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/166755 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060007
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)
- (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 2014-092473 2014 年 4 月 28 日(28.04.2014) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大森 吉信(OMORI, Yoshinobu); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田口 洋介(TAGUCHI, Yosuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 将徳(SAWADA, Masanori); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 北條 美貴子(HOJO, Mikiko); 〒1628001 東京都新宿区市谷

加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

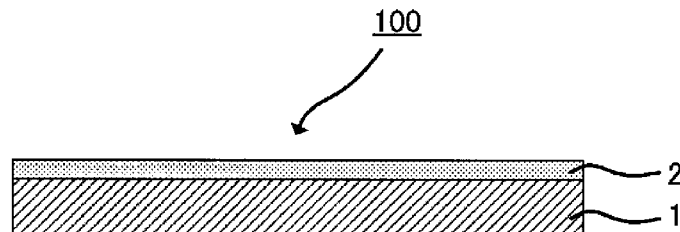
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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),

[続葉有]

(54) Title: COPPER NANOPARTICLE DISPERSION AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROCONDUCTIVE SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 銅ナノ粒子分散体、及び導電性基板の製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing an electroconductive substrate with which it is possible to obtain an electroconductive substrate that has exceptional electroconductivity due to being sintered at a low temperature or for a short period of time. The present invention is a method for manufacturing an electroconductive substrate, which has: a step for forming a coating film by coating a base material with a copper nanoparticle dispersion that contains copper nanoparticles, a carboxylic acid, an alkylamine, a polymer dispersing agent, and a solvent; and a step for sintering the coating film. The polymer dispersing agent has one of either an amine value or an acid value of 30-160 mgKOH/g and the other of either the amine value or the acid value at 0-160 mgKOH/g, and the volume-average particle diameter is 500 nm or less as obtained by dynamic light scattering.

(57) 要約: 低温又は短時間での焼成により、優れた導電性を有する導電性基板を得ることができる、導電性基板の製造方法を提供する。銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、高分子分散剤と、溶剤とを含有し、前記高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が30～160mgKOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mgKOH/gであり、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成する工程とを有する、導電性基板の製造方法である。



WO 2015/166755 A1

WO 2015/166755 A1



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))

明 細 書

発明の名称：銅ナノ粒子分散体、及び導電性基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅ナノ粒子分散体、及び当該分散体を用いた導電性基板の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 金属粒子を分散させた金属粒子分散体を用いて、スクリーン印刷やインクジェット印刷などの印刷プロセスにより、基材に直接パターンを印刷し、金属粒子を焼結させることにより、回路パターンを形成する手法が注目されている。基材に直接パターンを印刷する手法によれば、従来のフォトリソ法等と比較して、生産性が飛躍的に向上する。

[0003] 金属粒子は、微細化することにより、劇的に融点が低下することが知られている。これは、金属粒子の粒径が小さくなるのに伴って、粒子の比表面積が増加し、表面エネルギーが増大することによるものである。この効果を利用すれば、金属粒子同士の焼結を従来よりも低温で進行させることができ、従来用いることが困難であった、耐熱性の低い樹脂基材に対しても、印刷による回路形成が可能となると期待される。しかしながら、金属粒子の粒径を小さくするにつれて凝集しやすくなり、分散性や分散安定性を確保できなくなり、塗布適性に問題が生じる。塗布適性に問題が生じて均一性の高い塗膜が形成できないと、回路パターンの精度が悪くなったり、金属粒子同士が均一且つ密に存在できず、焼結後の導電性が悪くなる。このように、金属粒子分散体の分散安定性や塗布適性と低温焼成性を両立することは、従来、困難であった。

[0004] また、銀粒子を用いた金属粒子分散体は、酸化し難く、導電性にも優れているが、銀自体が高価であったり、イオンマイグレーションの問題などがある。そこで、安価で耐マイグレーションに優れた金属として、銅を用いた金属粒子分散体の開発が求められている。しかしながら、銅粒子は一般的に銀

粒子と比較して酸化されやすいため、導電性が発現しにくい課題がある。

[0005] 特許文献 1 には、銅を含む化合物と還元性化合物を混合して、アルキルアミン中で熱分解して銅を生成可能な複合化合物を生成する工程と、当該複合化合物をアルキルアミン中で加熱してアルキルアミンで被覆された銅微粒子を生成する工程とを有することを特徴とする被覆銅微粒子の製造方法が記載されている。特許文献 1 によれば、当該被覆銅微粒子は、粒径分布が狭く微細であり、保存性に優れると共に低温での焼結が可能であると記載されている。

しかしながら、特許文献 1 の技術によれば、後述の比較例のように、銅微粒子の分散性が悪く、塗布適性が悪く、PET フィルム等の樹脂基材上に塗布する際にムラが生じるという課題があった。更に、分散性を高めようとするとアルキルアミンを大量に使用する必要があり、焼結性が悪化するという問題があった。

[0006] また、特許文献 2 には、特定の金属微粒子と、特定のポリエステル骨格を有する高分子分散剤と、分散媒を含有する金属微粒子分散体と当該分散体を用いた導電性基板の製造方法が記載されている。特許文献 2 によれば、上記特定の高分子分散剤が金属微粒子の分散性に高い効果を示し、しかも後の焼結工程で容易に揮散されると記載されている。

しかしながら、特許文献 2 の技術は、分散剤のみで分散性を保持しているため、焼結時に有機物が残存しやすく、金属微粒子塗工膜の焼成には高いマイクロ波出力による長時間焼成が必要となっている。実際には当該文献の実施例に記載の通りポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム上での金属微粒子塗工膜の焼成が限界であり、より安価で汎用的な低耐熱基材である PET フィルム等に塗工して特許文献 2 と同条件で焼成しようすると導電性が発現する前に基材が変形し焼成できないという課題があった。PET フィルム等に塗工して焼成するには更なる焼結温度の低温化が必要であった。また、特許文献 2 の技術では、焼結時に有機物が残存しやすいことから、塗膜表面と内部で焼結度に傾斜が生じやすいため、焼結後に化学エッチングするこ

とが困難であった。

[0007] また、特許文献3には、金属プレカーサー、酸、アミン、および還元剤を含む溶液から合成された金属ナノ粒子を用いる、導電性金属薄膜の製造方法が記載されており、分散剤で分散しても良い旨が記載されている。しかしながら、特許文献3は、還元性雰囲気を用いて200℃以上の高温での焼成により導電性を向上することに着目した技術である。特許文献3の具体的に開示されている技術は、後述の比較例のように、金属ナノ粒子の分散性が悪いものであるが、高温焼成によれば、ある程度の導電性を得ることができる。したがって、PETフィルム等に塗工して焼成するには更なる焼結温度の低温化の検討が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-72418号公報

特許文献2：国際公開第2011/040189号パンフレット

特許文献3：国際公開第2013/147535号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述のように、従来、銅粒子分散体は、焼成時に有機成分が残存するのを抑制するために、比較的低分子量の分散剤が用いられてきた。しかしながら、低分子量の分散剤では、分散性や塗布適性が不十分であり、分散性や塗布適性を向上しようとする低温又は短時間での焼結性も不十分となった。或いは、銅粒子の分散性や分散安定性を向上するために、分散剤として高分子分散剤を用いて銅粒子を分散させると、高温焼成が必要なため使用可能な基板が限定されたり、低温焼成では金属膜に当該高分子分散剤が残存して得られた基板の体積抵抗率が高くなり、導電性基板として十分な性能が得られない場合があった。一方で、銅粒子は酸化されやすいという問題もあった。そのため、銅の酸化を抑制しながら、分散性、及び塗布適性に優れ、且つ、低

温又は短時間での焼成後に高い導電性を有する膜が形成可能な分散体を得ることは非常に難しい課題であった。

本発明は、このような状況下になされたものであり、耐酸化性、分散性、塗布適性、及び低温又は短時間での焼結性に優れた銅ナノ粒子分散体、並びに、低温又は短時間での焼成により、優れた導電性を有する導電性基板を得ることができる、導電性基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、銅ナノ粒子に、カルボン酸と、アルキルアミンと、特定のアミン価又は酸価を有する高分子分散剤とを組み合わせることで体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体とすることにより、耐酸化性、分散性、及び塗布適性に優れるとともに、低温又は短時間で焼成した場合であっても、膜中から有機成分が分解乃至除去されやすく、且つ塗膜中でナノ粒子が均一で高密度に配置されることから、高い導電性を有する膜が形成できるとの知見を得た。

本発明は、係る知見に基づいて完成したものである。

[0011] 本発明に係る第一の態様の導電性基板の製造方法は、銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、高分子分散剤と、溶剤とを含有し、前記高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gであり、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成する工程とを有することを特徴とする。

[0012] また、本発明に係る第二の態様の導電性基板の製造方法は、銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物のいずれかを加熱することにより銅ナノ粒子を調製する工程と、

前記銅ナノ粒子を、溶剤中で、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gで

ある高分子分散剤により分散することにより、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を調製する工程と、

前記銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、

当該塗膜を焼成する工程とを有することを特徴とする。

[0013] また、本発明に係る銅ナノ粒子分散体は、銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、高分子分散剤と、溶剤とを含有し、前記高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gであり、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下であることを特徴とする。

[0014] 本発明に係る導電性基板の製造方法、及び銅ナノ粒子分散体においては、前記高分子分散剤は、90%熱重量減少温度が420℃以下であることが、低温焼成性及び焼結後の塗膜の導電性が優れる点から好ましい。

[0015] 本発明に係る導電性基板の製造方法、及び銅ナノ粒子分散体においては、前記カルボン酸は、炭素数が10以下であることが、低温焼成性及び焼結後の塗膜の導電性が優れる点から好ましい。

[0016] また、本発明に係る導電性基板の製造方法においては、前記焼成する工程が、プラズマにより焼成する工程であるか、フラッシュ光の照射により焼成する工程であることが、低温乃至短時間焼成が可能であり、低耐熱性の基材上にも優れた導電性を有する導電性基板を得ることができる点から好ましい。

[0017] また、本発明に係る導電性基板の製造方法においては、前記焼成する工程後に、更に、得られた焼結膜を化学エッチングする工程を有する方法も好適に用いられる。本発明で形成される前記焼結膜は平滑性及び密着性が付与されるため、微細な導電性パターンを形成するのに化学エッチング法を用いることが可能である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、耐酸化性、分散性、塗布適性、及び低温又は短時間での焼結性に優れた、銅ナノ粒子分散体、並びに、低温又は短時間での焼成によ

り、優れた導電性を有する導電性基板を得ることができる導電性基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の製造方法により得られる導電性基板の一例を示す概略図である。

[図2]図2は、本発明の製造方法により得られる導電性基板の他の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係る銅ナノ粒子分散体、及び導電性基板の製造方法について説明する。

なお、本発明において（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

[0021] [銅ナノ粒子分散体]

本発明に係る銅ナノ粒子分散体は、銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、高分子分散剤と、溶剤とを含有し、前記高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gであり、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下であることを特徴とする。

[0022] 本発明においては、銅ナノ粒子に、比較的低分子量のカルボン酸及びアルキルアミンと、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gである高分子分散剤とを組み合わせ、体積平均粒径が500nm以下となるように分散することから、以下のようなそれらの相乗作用により、上述のような特定の効果を発揮すると推定される。

銅ナノ粒子の分散性を付与するには、銅ナノ粒子表面に強く吸着する官能基を有する化合物を用いることが望ましいが、一方で、化合物の吸着が強すぎると焼成工程で当該化合物が銅ナノ粒子から脱離し難くなり、結果として

導電性悪化の要因となると考えられる。その点、本発明においては、銅ナノ粒子表面に強く吸着し得る比較的低分子量のカルボン酸と、銅ナノ粒子表面に弱く吸着する比較的低分子量のアルキルアミンとの両方と、更に、塩基性及び酸性官能基の少なくとも1種を有する特定のアミン価及び酸価を有する高分子分散剤が、銅ナノ粒子に付着して、溶剤中に当該銅ナノ粒子が分散されてなる。本発明においては、特定のアミン価及び酸価を有する高分子分散剤は、塩基性及び酸性官能基の少なくとも1種を有し、銅ナノ粒子表面のカルボン酸やアルキルアミンとの酸塩基相互作用により付着しているものが存在していることが考えられる。

本発明においては、銅ナノ粒子表面に強く吸着し得るカルボン酸が、強い吸着により溶剤中でも銅ナノ粒子を取り囲んで安定して存在する。そして、アルキルアミンがカルボン酸とは異なる電荷を吸着部位に持って、更に銅ナノ粒子に付着することにより、カルボン酸とアルキルアミンという低分子量分散剤が、銅ナノ粒子に、より密に付着できると推定される。更に、高分子分散剤が特定のアミン価及び酸価を有するように選択したことから、カルボン酸とアルキルアミンの両方が付着している銅ナノ粒子に安定的に付着でき、当該高分子分散剤のポリマー鎖の立体障害により、銅ナノ粒子同士の凝集がより生じ難くなり、銅ナノ粒子の優れた分散性を達成できると推定される。後述の比較例で示したように、カルボン酸とアルキルアミンの両方が付着している銅ナノ粒子に対しては、高分子分散剤のアミン価及び酸価が低すぎても、或いは高すぎても、いずれも高分子分散剤が安定的に付着できず、むしろ分散性は悪化する。

また、本発明においては、銅ナノ粒子が特定のアミン価及び酸価を有する高分子分散剤に取り囲まれて、安定して細かい粒径で均一に分散されていることから、ポリマー鎖の成膜性によって、銅ナノ粒子分散体の塗布適性が優れ、且つ塗膜の平滑性が高くなると推定される。

また、分散体の体積平均粒径を500nm以下とすることで、塗膜中で銅ナノ粒子が均一に配置され、高密度な膜を形成できる。比較的低分子量のア

ルキルアミンは、銅ナノ粒子表面に弱く吸着しているため、塗膜を形成する際の乾燥時に脱離し易い。その一方で、前記高分子分散剤が残留することで銅ナノ粒子の不均一な凝集を防ぎ、乾燥時に銅ナノ粒子は、より高密度に配列すると考えられる。脱離し易いアルキルアミンと混在していることから、カルボン酸も、乾燥時や低温や短時間の焼成でも脱離し易くなっていると推定される。また、上記高分子分散剤は、上記特定のアミン価及び酸価を有することから吸着が強すぎず、また、均一に銅ナノ粒子の周囲に配置されていることから、続く焼成工程で、低温や短時間の焼成でも脱離乃至分解しやすく、高密度に配列した銅ナノ粒子が融着することにより、優れた導電性を有する金属薄膜が得られると推定される。本願のような系において分散体の体積平均粒径が500nmを超えるような場合には、銅ナノ粒子が高密度に配列できないため不均一に焼成され、また、銅ナノ粒子に安定的に付着できていない高分子分散剤が塗膜中に存在することにより低温や短時間の焼成での焼結を阻害し、優れた導電性が得られないと推定される。

また、銅ナノ粒子は、大気中で合成すると特に酸化されやすい。そのため、ナノ粒子製造時に酸化を抑制して、直ちに溶剤中に分散させて酸素に触れ難くすることにより、酸化を抑制できる。本発明において、アルキルアミンは、アミノ基がプロトンを捕捉する機能を有するため、製造時に銅ナノ粒子表面に付着することにより、製造時及び分散体中での銅原子が酸化されることを抑制していると推定される。更に、銅ナノ粒子表面に強く吸着し得るカルボン酸と共に、銅ナノ粒子を密に取り囲み、更に高分子分散剤が付着していることから、本発明においては、銅ナノ粒子の酸化を抑制する効果が高くなっていることが推定される。これらのことから、焼成時の酸化による焼結阻害も生じ難くなり、焼成後に高い導電性を有する膜を形成可能になると推定される。

[0023] 本発明の銅ナノ粒子分散体は、上記必須成分の他、本発明の効果が損なわれない限り、他の成分を含有してもよいものである。

以下、銅ナノ粒子分散体の各構成について順に詳細に説明する。

[0024] <銅ナノ粒子>

本発明において銅ナノ粒子は、典型的には金属状態の銅粒子であるが、銅は非常に酸化され易い金属のため、金属状態の銅ナノ粒子の表面が一部酸化されて酸化物となっている場合が含まれていてもよいものである。

[0025] また、銅ナノ粒子とは、直径が nm （ナノメートル）オーダー、すなわち $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子をいう。本発明では、このような銅ナノ粒子を用いることにより、低温での焼結が進行し易く、また微細配線の印刷性が良好になる。本発明で用いられる銅ナノ粒子としては、中でも、分散性と塗布適性、低温焼成、導電性を両立させる点から、平均一次粒径が $1\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の粒子であることが好ましく、更に $10\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の粒子であることが好ましい。下限値未満だと、分散安定性や塗布適性を付与するために、高分子分散剤が多量に必要となり、結果として導電性の悪化につながる恐れがあるからである。上限値を超えると、分散粒径が大きくなり、結果として導電性の悪化につながる恐れがあるからである。

なお、上記銅ナノ粒子の平均一次粒径は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で求めることができる。具体的には、透過型電子顕微鏡写真（TEM）（例えば、日立ハイテク製 H-7650）にて粒子像を測定し、ランダムに選択した100個の一次粒子の最長部の長さの平均値を平均一次粒径とすることができる。

[0026] 上記銅ナノ粒子の調製方法は、従来公知の方法から適宜選択すればよい。例えば、メカノケミカル法などにより金属粉を粉砕する物理的な方法；化学気相法（CVD法）や蒸着法、スパッタ法、熱プラズマ法、レーザー法のような化学的な乾式法；熱分解法、化学還元法、電気分解法、超音波法、レーザーアブレーション法、超臨界流体法、マイクロ波合成法等による化学的な湿式法等を用いて銅ナノ粒子を得ることができる。

[0027] 例えば、蒸着法では、高真空下で分散剤を含む低蒸気圧液体中に加熱蒸発した金属の蒸気を接触させて微粒子を製造する。

また、化学還元法の1種としては、錯化剤及び有機保護剤の存在下で、含

銅化合物と還元剤とを溶剤中で混合して生成する方法が挙げられる。

なお、上記の方法の他、市販の銅ナノ粒子を適宜用いることができる。

本発明においては、銅ナノ粒子にカルボン酸とアルキルアミンを被覆させることから、中でも、後に詳述するように、有機保護剤としてカルボン酸とアルキルアミンとを用いて、含銅化合物と還元剤とを溶剤中で混合して銅ナノ粒子を生成する方法が好適に用いられる。

[0028] 本発明の銅ナノ粒子分散体において、銅ナノ粒子の含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、分散性の点から、銅ナノ粒子分散体の全量に対して、0.01～90質量%であることが好ましく、更に、0.1～85質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0029] <カルボン酸>

本発明において使用されるカルボン酸は、配位子として、酸素原子により銅に結合し得る化合物である。従って、銅ナノ粒子分散体において、分散に寄与している当該カルボン酸は、通常、少なくとも1つの酸素原子により銅に結合した状態で存在する。

カルボン酸としては、例えば、酢酸、プロパン酸、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、ドデカン酸、ヘキサデカン酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸；オレイン酸、リノール酸等の等の不飽和脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族ポリカルボン酸；マレイン酸等の脂肪族不飽和ポリカルボン酸；安息香酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸等の芳香族ポリカルボン酸；クエン酸等のヒドロキシカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

中でも、炭素数が10以下のカルボン酸であることが、低温焼成性が良好になり、導電性が向上する点から好ましい。また、分散性の点から炭素数が2以上のカルボン酸が用いられる。特に、炭素数が10以下の脂肪族カルボン酸であることが、分散性、低温焼成性が良好になり、導電性が向上する点から好ましい。なお、当該脂肪族カルボン酸は、飽和、不飽和のどちらでも

よい。

[0030] 本発明で用いられるカルボン酸は、1種のカルボン酸を使用しても良いが、2種以上のカルボン酸を混合して使用してもよい。

本発明で用いられるカルボン酸は、極性が比較的弱く、焼成時に脱離しやすい点から、分子内に一つもしくは二つのカルボキシル基を有するカルボン酸を用いることが好ましく、更に分子内に一つのカルボキシル基を有するカルボン酸を用いることが好ましい。

[0031] また、本発明で用いられるカルボン酸は、焼成時に脱離しやすい点から、分子量が高過ぎないことが好ましく、分子量が300以下であることが好ましく、更に200以下であることが好ましい。また、沸点が400℃以下であることが好ましく、更に300℃以下であることが好ましい。一方で、ナノ粒子作製時、保管時の脱離、揮発防止の点から、カルボン酸の分子量は50以上であることが好ましい。また、沸点が50℃以上であることが好ましい。

[0032] 本発明の銅ナノ粒子分散体において、カルボン酸の含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、低温焼成性の点から、銅100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、更に、0.1～20質量部の範囲内であることがより好ましい。

本発明の銅ナノ粒子分散体において、カルボン酸の含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、低温焼成性の点から、銅ナノ粒子分散体の全量に対して、0.05～15質量%であることが好ましく、更に、0.05～10質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0033] <アルキルアミン>

本発明において使用されるアルキルアミンは、製造される銅ナノ粒子分散体に期待される特性等に応じて、公知のアルキルアミンから適宜選択して用いることができる。

アルキルアミンは、プロトンを捕捉する機能を有することにより、銅原子が酸化されることを防止していると推定される。

アルキルアミンはアルキル基の一部にアミノ基の結合した構造を有している。銅原子に対して配位結合を形成するために、使用するアルキルアミンに含まれるアミノ基の少なくとも1つが一級アミノ基である RNH_2 （ R は炭化水素鎖）または二級アミノ基である R_1R_2NH （ R_1 、 R_2 は炭化水素鎖で同じであっても異なってもよい）であることが望ましい。アルキル鎖は直鎖、分岐鎖、又は環状のいずれであっても良い。また、前記炭化水素鎖には酸素、珪素、窒素、硫黄、リンなどの炭素以外の原子が含有されていても良い。例えば具体的には、アルコキシ基、アルコキシシリル基、アルキルチオ基等の置換基を有するアルキルアミンであっても良く、分子内に二つのアミノ基を有していても良いものである。

[0034] 分子内に一つのアミノ基を有するアルキルアミン（モノアミン）としては、例えば、2-エトキシエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、3-アミノプロピトリエトキシシラン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン等のアルキルアミンは工業的に生産され入手が容易な点で実用的である。

[0035] 一方、分子内に二つのアミノ基を有するアルキルジアミンとして、例えば、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-ジアミノプロパン、 N,N' -ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、 N,N -ジエチル-1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、 N,N' -ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン

、3-ジブチルアミノプロピルアミン、3-メチルアミノプロピルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0036] 本発明で用いられるアルキルアミンは、1種のアルキルアミンを使用しても良いが、2種以上のアルキルアミンを混合して使用してもよい。

本発明で用いられるアルキルアミンは、極性が比較的弱く、焼成時に脱離しやすい点から、分子内に一つもしくは二つのアミノ基を有するアルキルアミンを用いることが好ましい。

[0037] また、本発明で用いられるアルキルアミンは、焼成時に脱離しやすい点から、分子量が高すぎないことが好ましく、分子量が300以下であることが好ましく、更に200以下であることが好ましい。また、本発明で用いられるアルキルアミンは、焼成時に脱離しやすい点から、炭素数が8以下であることが好ましく、更に6以下であることが好ましい。

また、本発明で用いられるアルキルアミンは、焼成時に脱離しやすい点から、沸点が300℃以下であることが好ましく、更に200℃以下であることが好ましい。一方で、ナノ粒子作製時、保管時の脱離、揮発防止の点から、アルキルアミンの分子量は50以上であることが好ましい。また、沸点は23℃以上であることが好ましく、更に50℃以上であることが好ましい。

[0038] 本発明の銅ナノ粒子分散体において、アルキルアミンの含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、低温焼成性の点から、銅100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、更に、0.1～20質量部の範囲内であることがより好ましい。

本発明の銅ナノ粒子分散体において、アルキルアミンの含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、耐酸化性、低温焼成性の点から、銅ナノ粒子分散体の全量に対して、0.05～15質量%であることが好ましく、更に、0.05～10質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0039] <高分子分散剤>

本発明において用いられる高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg

KOH/gである高分子分散剤であり、塩基性官能基及び酸性官能基の少なくとも1種を有するものである。

塩基性官能基としては一級、二級、又は三級アミノ基、ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環等をあげることができる。また、酸性官能基としては、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基等が挙げられる。

なお、アミン価とは、遊離塩基、塩基の総量を示すもので、試料1gを中和するのに要する塩酸に対して当量の水酸化カリウムのmg数で表したものである。また、酸価とは、遊離酸、酸の総量を示すもので、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表したものである。アミン価はJIS-K7237に準拠した方法で、酸価はJIS-K0070に準拠した方法で測定することができる。

[0040] 本発明において用いられる高分子分散剤は、カルボン酸及びアルキルアミンの両方が付着した銅ナノ粒子に対して、上記特定のアミン価及び酸価を有し、適切な量の塩基性官能基や酸性官能基を有することから、前記銅ナノ粒子に安定して吸着し、一方でポリマー鎖部分により立体障害をもたらし、銅ナノ粒子同士の凝集を安定して防止していると推定される。

後述の実施例及び比較例に示すように、カルボン酸とアルキルアミンの両方が付着した銅ナノ粒子に対しては、高分子分散剤のアミン価及び酸価が低すぎても、或いは高すぎても、いずれも高分子分散剤が安定的に付着できず、むしろ分散性は悪化する。特に、分散性は低い低温焼成性に優れる炭素数が小さいカルボン酸と組み合わせる場合には、高分子分散剤のアミン価及び酸価が低すぎても、高すぎても、分散できないことが明らかにされた。

[0041] 本発明においては、上記特定のアミン価及び酸価を有する高分子分散剤が、銅ナノ粒子と安定して吸着することにより、分散性及び分散安定性が向上するため、銅ナノ粒子の分散粒径を小さくすることができる。そのため、上記高分子分散剤を用いると銅ナノ粒子分散体の塗膜の平滑性、均一性が優れたものとなり、また塗膜中の銅ナノ粒子は高密度に配列する。従って、焼結が均一に進行し易く、銅ナノ粒子同士が融着し易い。また当該高分子分散剤

は、上記アルキルアミンとの相乗効果によって焼成により分解乃至揮散されやすく、得られた導電性基板は、有機成分の残存が抑制される。これらの結果、得られた金属膜は導電性に優れると推定される。

[0042] 本発明において用いられる高分子分散剤は、上述の理由から、アミン価及び酸価の一方が $30 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ 、アミン価及び酸価の他の一方が $0 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ であるが、中でも、アミン価及び酸価の一方が $40 \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ であり、アミン価及び酸価の他の一方が $0 \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ であることが、好ましい。

[0043] 本発明に用いられる高分子分散剤としては、分散性と塗布適性が優れる点から、重量平均分子量が、 800 以上であることが好ましく、更に 900 以上であることが好ましく、特に 1000 以上であることが好ましい。一方で、低温焼成性が優れる点から、 30000 以下であることが好ましく、更に 20000 以下であることが好ましく、特に 10000 以下であることが好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法（ポリスチレン換算）で測定することができる。

[0044] また、本発明に用いられる高分子分散剤は、 90% 熱重量減少温度が 450°C 以下であること、更に 420°C 以下であることが、低温焼成性及び焼結後の塗膜の導電性が優れる点から好ましい。なお、ここでの 90% 熱重量減少温度は、熱重量測定（TG）により次のようにして測定した値とする。熱重量測定装置（例えば、島津製作所製DTG-60A）を用い、試料約 5 mg について窒素雰囲気下で測定する。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、室温（ 23°C ）～ 600°C まで測定する。本発明においては、室温時点の試料重量を基準に 90% が減量した時点の温度を 90% 熱重量減少温度と定義する。

[0045] 本発明において用いられるアミン価及び酸価の一方が $30 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ 、アミン価及び酸価の他の一方が $0 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ である高分子分散剤は、通常、塗料、インキ分野などで着色剤の分散に用いられている高分子分散剤から適宜選択して用いることができる。

上記高分子分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの（共）重合体類；ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸の（共）重合体の（部分）アミン塩、（部分）アンモニウム塩や（部分）アルキルアミン塩類；水酸基含有ポリアクリル酸エステル等の水酸基含有不飽和カルボン酸エステルの（共）重合体やそれらの変性物；ポリウレタン類；不飽和ポリアミド類；ポリシロキサン類；長鎖ポリアミノアミドリン酸塩類；ポリエチレンイミン誘導体（ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離カルボキシル基含有ポリエステルとの反応により得られるアミドやそれらの塩基）；ポリアリルアミン誘導体（ポリアリルアミンと、遊離のカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物（ポリエステルアミド）の３種の化合物の中から選ばれる１種以上の化合物とを反応させて得られる反応生成物）等が挙げられる。

[0046] 本発明において用いられる高分子分散剤としては、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に、ポリエステル骨格又はポリエーテル骨格を有することが好ましい。このような高分子分散剤は、その骨格構造に起因して、低温での焼成により分解されやすく、有機物が残存しにくいため、焼成後の膜の導電性に優れている。

[0047] 本発明の銅ナノ粒子分散体において、上記高分子分散剤としては、１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよく、その含有量は、用いる銅ナノ粒子の種類等に応じて適宜設定されるが、銅ナノ粒子１００質量部に対して、通常、０．１～１００質量部の範囲であり、１～５０質量部であることが好ましく、２～３０質量部であることがより好ましい。

本発明の銅ナノ粒子分散体において、上記高分子分散剤の含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、分散性、塗布適性、低温焼成性の点から、銅ナノ粒子分散体の全量に対して、０．０５～２５質量％であることが好ましく、更に、０．５～１５質量％の範囲内であることがより好ましい。

上記高分子分散剤の含有量が上記下限値以上であれば、銅ナノ粒子分散体の分散性及び分散安定性を優れたものとすることができる。また上記上限値

以下であれば、焼成後の膜の導電性に優れている。

[0048] <溶剤>

本発明の銅ナノ粒子分散体において、溶剤は、銅ナノ粒子分散体中の各成分とは反応せず、これらを溶解もしくは分散可能な有機溶剤であればよく、特に限定されない。銅ナノ粒子分散体に従来用いられている有機溶剤を適宜選択して用いれば良い。中でも、本発明に用いられる溶剤としては、MBA（酢酸3-メトキシブチル）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）又はこれらを混合したものが、上記高分子分散剤の溶解性や塗布適性の点から好ましい。

[0049] 本発明の銅ナノ粒子分散体における溶剤の含有量は、該銅ナノ粒子分散体の各構成を均一に溶解又は分散することができるものであればよく、特に限定されない。本発明においては、該銅ナノ粒子分散体中の固形分含有量が、5～95質量%の範囲が好ましく、10～90質量%の範囲がより好ましい。上記範囲であることにより、塗布に適した粘度とすることができる。

[0050] <その他の成分>

本発明の銅ナノ粒子分散体には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、従来銅ナノ粒子分散体に用いられている公知のその他の成分を適宜含有してもよい。

その他の成分としては、例えば、錯化剤、有機保護剤、還元剤、濡れ性向上のための界面活性剤、密着性向上のためのシランカップリング剤、消泡剤、ハジキ防止剤、酸化防止剤、凝集防止剤、粘度調製剤、等が挙げられる。また、本発明の効果が損なわれない限り、他の分散剤が含まれていてもよい。更に、本発明の効果が損なわれない範囲で、造膜性、印刷適性や分散性の点から、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、オレフィン樹脂等の樹脂バインダーを添加してもよい。

[0051] <銅ナノ粒子分散体の体積平均粒径>

本発明の銅ナノ粒子分散体は、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下であるが、中でも450nm以下であることが好ましい。本発明の銅ナノ粒子分散体はこのように銅ナノ粒子の分散粒径が小さいことから、塗膜の優れた平滑性、均一性、及び、塗膜中の銅ナノ粒子の高密度配列を実現する。

銅ナノ粒子分散体中の動的光散乱法による体積平均粒径は、少なくとも溶剤を含有する分散媒体中に分散している銅ナノ粒子の分散平均粒径であって、レーザー光散乱粒度分布計により測定されるものである。レーザー光散乱粒度分布計による粒径の測定としては、銅ナノ粒子分散体に用いられている溶剤で、銅ナノ粒子分散体をレーザー光散乱粒度分布計で測定可能な濃度に適宜希釈（例えば、1000倍など）し、レーザー光散乱粒度分布計（例えば、日機装製ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150）を用いて動的光散乱法により23℃にて測定することができる。

[0052] <銅ナノ粒子分散体の製造方法>

本発明において、銅ナノ粒子分散体の製造方法は、銅ナノ粒子が良好に分散できる方法であればよく、従来公知の方法から適宜選択して用いることができる。例えば、まずカルボン酸及びアルキルアミンが付着した銅ナノ粒子を準備し、当該銅ナノ粒子を、従来公知の方法により、溶剤中で上記高分子分散剤により分散する方法が挙げられる。

カルボン酸及びアルキルアミンが付着した銅ナノ粒子を準備する方法としては、製造時に保護剤としてカルボン酸及びアルキルアミンを用いて製造された銅ナノ粒子を用いても良いし、他の保護剤を用いて製造された銅ナノ粒子の保護剤を公知の方法でカルボン酸やアルキルアミンに置換しても良い。

[0053] 中でも、本発明において、銅ナノ粒子分散体の製造方法は、銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物のいずれかを加熱することにより銅ナノ粒子を調製する工程と、前記銅ナノ粒子を、アミン価及び酸価の一方が30～160mgKOH/g、アミン価及び酸価の

他の一方が0～160mg KOH/gである高分子分散剤により溶剤中で分散することにより、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を調製する工程とを有することが好ましい。

なお、銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物は、加熱する時点で当該混合物となっていれば良い。

[0054] (銅ナノ粒子を調製する工程)

上記銅ナノ粒子を調製する工程において、銅を含む化合物（以下、含銅化合物ということがある）は、還元性化合物との間で錯体等の複合化合物を生成可能な含銅化合物が、銅ナノ粒子の金属源として用いられる。当該含銅化合物としては、例えば、水酸化銅、シュウ酸銅、酢酸銅、プロピオン酸銅、酪酸銅、イソ酪酸銅、吉草酸銅、イソ吉草酸銅、カプロン酸銅、エナント酸銅、カプリル酸銅、ノナン酸銅、カプリン酸銅、ピバリン酸銅、マロン酸銅、コハク酸銅、マレイン酸銅、安息香酸銅、クエン酸銅、酒石酸銅、硝酸銅、亜硝酸銅、亜硫酸銅、硫酸銅、リン酸銅のような銅の有機酸塩や無機酸塩等が例示される他、アセチルアセトンが配位結合したアセチルアセトナト銅に代表される錯化合物等が挙げられる。

[0055] 金属源として用いられる含銅化合物として、カルボン酸銅を用いない場合には、カルボン酸銅以外の上記含銅化合物とカルボン酸により、脂肪酸銅のようなカルボン酸銅とすることが好ましい。カルボン酸銅は、銅ナノ粒子に被覆するカルボン酸源となると共に、還元性化合物との間で錯体等の複合化合物を生成しやすいからである。

[0056] 次に、上記カルボン酸銅に対して、還元作用を有する還元性化合物を混合して、銅と還元性化合物との錯体等の複合化合物を生成させることが好ましい。金属源として用いられる含銅化合物としてカルボン酸銅を用いない場合に、カルボン酸銅以外の上記含銅化合物、還元性化合物、及びカルボン酸の混合物を用いて、上記複合化合物を生成しても良い。

この際に使用される還元性化合物としては、例えば、特開2012-72

4 1 8 号公報に記載の還元性化合物を適宜選択して用いることができる。

中でも、ヒドラジン、ヒドラジンの水和物、ヒドロキシルアミン及びこれらの誘導体等のアミノ基を有する還元性化合物が好適に用いられる。

[0057] また、カルボン酸銅と還元性化合物とを混合した際に、直接的に還元反応を生じる場合には、冷却した環境で混合することで還元反応を抑制することが望ましい。例えば、脂肪酸銅等の銅を含む化合物と還元性化合物とを、30℃以下に冷却して混合を行うことが好ましく、更に好ましくは25℃以下、最も好ましくは20℃以下である。

その他、カルボン酸銅に対して、還元作用を有する還元性化合物を混合して、銅と還元性化合物との錯体等の複合化合物を生成させる条件は、特開2012-72418号公報を参照して適宜選択することができる。

[0058] 本発明における銅ナノ粒子を調製する工程においては、上記で生成したカルボン酸銅と還元性化合物との混合物を、十分な量のアルキルアミンと混合して加熱し、カルボン酸銅の自発的分解反応により銅原子が生成して凝集することで銅ナノ粒子を得ることが好ましい。この際に、銅ナノ粒子表面が、カルボン酸とアルキルアミンにより被覆されることから、空気中の酸化で酸化され難い、安定な被覆銅ナノ粒子を得ることができる。カルボン酸やアルキルアミンの分子量を調整することで、生成する銅ナノ粒子の1次粒径を所望の大きさに調節することが可能である。

上記カルボン酸銅と還元性化合物との混合物に対する、アルキルアミンの混合比は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、耐酸化性、低温焼成性の点から、カルボン酸銅1モルに対して、1～10モルであることが好ましく、更に、2～6モルの範囲内であることがより好ましい。

[0059] 銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物のいずれかを加熱することにより銅ナノ粒子を調製する工程の実施形態において、銅を含む化合物、還元性化合物及びカルボン酸を混合して、又は、カルボン酸銅及び還元性化合物を混合して、錯体等の複合化合物を調製す

る第1工程と、当該錯体等の複合化合物をアルキルアミンの存在下に加熱して銅ナノ粒子を生成させる第2工程とを、1つの容器内で同時に又は逐次に行うことができる。好ましくはこれに極性溶媒を添加して可溶化した後に、加熱することにより銅ナノ粒子を生成することができる。アルキルアミンの存在下に加熱する温度としては、60℃～150℃であることが好ましい。

銅ナノ粒子を調製する際には、前記第1工程と第2工程とを、逐次的に行うことが好ましく、前記第1の工程が約30℃以下に冷却して行われ、前記第2の工程が60℃～150℃に加熱して行われることが好ましい。

[0060] (分散体を調製する工程)

前記調製工程で得られた銅ナノ粒子を、溶剤中で前記特定の高分子分散剤により分散することにより、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を調製する。

例えば、前記特定の高分子分散剤を前記溶剤に混合、攪拌し、高分子分散剤溶液を調製した後、当該高分子分散剤溶液に、前記調製工程で得られた銅ナノ粒子と、必要に応じて他の成分を混合し、公知の攪拌機、又は分散機等を用いて分散させることよって、銅ナノ粒子分散体を調製することができる。

[0061] 本発明で得られる銅ナノ粒子分散体は、後述する導電性基板に好適に用いられ、特に導電性パターン印刷用に好適に用いられる。本発明の銅ナノ粒子分散体は、低温や短時間で焼成可能なため、後述するプラズマ焼成やフラッシュ光焼成等の低温又は短時間焼成用途に好適に用いられる。

本発明で得られる銅ナノ粒子分散体は、更に、めっき用のシード層や各種金属膜に応用することができ、例えば、光学装置用の鏡面や、各種装飾用途等に用いることができる。

[0062] [導電性基板の製造方法]

本発明に係る第一の態様の導電性基板の製造方法は、銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gであ

る高分子分散剤と、溶剤とを含有し、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成する工程とを有することを特徴とする。

また、本発明に係る第二の態様の導電性基板の製造方法は、銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物のいずれかを加熱することにより銅ナノ粒子を調製する工程と、前記銅ナノ粒子を、溶剤中でアミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gである高分子分散剤により分散することにより、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を調製する工程と、前記銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成する工程とを有することを特徴とする。

[0063] 本発明の導電性基板の製造方法によれば、上述のように、耐酸化性、分散性、塗布適性、及び低温又は短時間での焼結性に優れた、分散粒径の小さい銅ナノ粒子分散体を用いることから、酸化が抑制された銅ナノ粒子が均一且つ高密度に存在している、平滑で均一性の高い塗膜を形成できる。その結果、パターン精度が良好で、焼結後に優れた導電性を有する導電性基板を得ることができる。

[0064] 図1は、本発明の製造方法により得られる導電性基板の一例を示す概略図である。図1に示される導電性基板100は、基材1の一方の面に、銅ナノ粒子分散体の塗膜が焼成されてなる金属膜2を備えたものである。

また、図2は、本発明の製造方法により得られる導電性基板の他の一例を示す概略図である。図2に示される導電性基板101は、基材1の両面に、銅ナノ粒子分散体の塗膜が焼成されてなり、パターン状金属膜3を備えたものである。

このように、本発明の製造方法により得られる導電性基板は、基材の一方の面のみに銅ナノ粒子分散体の塗膜が焼成されてなる金属膜を備えたもので

あっても良いし、基材の両面に銅ナノ粒子分散体の塗膜が焼成されてなる金属膜を備えたものであっても良い。また、基材の一方の面のみに備えた金属膜、及び、基材の両面に備えた金属膜はそれぞれ、パターン状金属膜であっても、パターンを有していないベタ膜の金属膜であっても良い。更に、基材の両面に備えた金属膜は、一方の面がパターン状金属膜で、他方の面がベタ膜の金属膜であっても良い。また、基材の両面に備えた金属膜が、両面ともパターン状金属膜である場合に、当該両面のパターンは、同じであっても異なっても良い。更に、基材の両面に備えたパターン状金属膜が、同じパターンを有する場合に、当該両面のパターンは、両面で同じ位置にあっても異なる位置にあっても良い。

[0065] 本発明に係る第一の態様の導電性基板の製造方法における、銅ナノ粒子分散体を準備する工程や、本発明に係る第二の態様の導電性基板の製造方法における、銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物のいずれかを加熱することにより銅ナノ粒子を調製する工程と、前記銅ナノ粒子を、溶剤中で上記特定のアミン価及び酸価を有する高分子分散剤により分散することにより、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である銅ナノ粒子分散体を調製する工程については、上述した銅ナノ粒子を調製する工程と銅ナノ粒子分散体を調製する工程と同様であってよいので、ここでの説明を省略する。

以下、第一の態様と第二の態様に共通する、塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成する工程の各工程について、順に説明する。

なお、本発明に係る上記導電性基板の製造方法は、本発明の効果が損なわれない限り、必要に応じて他の工程を有していてもよいものである。

[0066] <銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程>

(基材)

本発明に用いられる基材は、導電性基板に用いられる基材の中から、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、ガラス、アルミナ、シリカ、SUS

箔などの無機材料を用いることができ、さらに高分子材料や、紙などを用いることもできる。前記本発明に係る導電性基板用金属微粒子分散体は、従来よりも低温で焼成しても導電性に優れた金属膜が得られることから、従来適用が困難であったソーダライムガラスや、高分子材料であっても好適に用いることができ、特に樹脂フィルムを用いることができる点で非常に有用である。

[0067] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ガラスエポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリノルボルネン等のポリシクロオレフィン、液晶性高分子化合物等が挙げられる。特に本発明においては、PETのようなガラス転移温度が100℃以下の樹脂フィルムを用いることも可能である。なお、ここでのガラス転移温度は、JIS-K7121に準じて測定した示差走査熱量分析（DSC）測定によるものである。

[0068] また、基材表面には、前記銅ナノ粒子分散体の塗膜をパターン状に形成した場合におけるパターンの形状を制御したり、前記銅ナノ粒子分散体の塗膜との間の密着性を付与するための処理を行ってもよい。基材表面の処理方法としては、従来公知の方法の中から適宜選択することができる。具体的には、例えば、コロナ処理、UV処理、真空紫外ランプ処理、プラズマ処理などのドライ処理、アミン系シランカップリング剤、イミダゾール系シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤処理などの薬液処理、多孔質シリカや、セルロース系受容層などの多孔質膜形成処理、活性エネルギー線硬化型樹脂層、熱硬化型樹脂層、熱可塑性樹脂層などの樹脂層形成処理を行うことができる。当該処理により、基材表面に撥液性を持たせることにより、基材に銅ナノ粒子分散体の塗膜をパターン状に形成し

た際、塗布液の濡れ広がりを抑え、高精細なパターンを形成することが可能である。また、基材表面に多孔質膜などのインク受容層を形成することにより、溶媒成分が浸透し、高精細なパターンを形成することが可能である。逆に、基材表面に親液性を持たせることで、基材に対する塗布性を向上させることができる。これらの基材表面の処理は、用途や目的に応じて使い分けることができる。

[0069] 当該基材の形状は、用途に応じて適宜選択すればよく、平板状であっても、曲面を有するものであってもよいが、通常は平板状である。平板状の基材を用いる場合、当該基材の厚みは、用途に応じて適宜設定すればよく、例えば $10\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 程度のものとすることができる。

[0070] (塗布方法)

上記銅ナノ粒子分散体を上記基材上に塗布する方法は、従来公知の塗布乃至印刷方法の中から適宜選択すればよい。中でも、導電性パターンを印刷するに当たり、微細なパターンニングを行うことができる点から、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、反転オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、及びインクジェット印刷が好ましい。或いは、塗布方法には全面を塗布する場合も包含される。全面塗布の場合には、当該塗膜を焼成処理して得られる銅ナノ粒子焼結膜に対して、後述するような化学エッチング法によりパターンを形成することが可能である。

[0071] 基材上の銅ナノ粒子分散体は、塗布後、通常の方法で乾燥してもよい。乾燥後の塗膜の膜厚は、適宜塗布量や銅ナノ粒子の平均一次粒子径等を変化させて制御することができ、用途に応じて適宜調整すればよいものであるが、通常、 $0.01 \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは、 $0.1 \sim 20\ \mu\text{m}$ である。

[0072] <塗膜を焼成する工程>

本工程は、上記工程で得られた塗膜を焼成することにより、焼結膜とし、金属膜を形成する工程である。

焼成方法は、従来公知の焼成方法の中から適宜選択して用いることができ

る。焼成方法の具体例としては、例えば、焼成炉（オーブン）により加熱する方法の他、赤外線加熱、各種レーザーアニール、紫外線、可視光、フラッシュ光による光照射焼成、マイクロ波加熱などの方法が挙げられ、不活性ガス雰囲気下又は還元性ガス雰囲気下で行われることが好ましく、また大気雰囲気の場合には、焼成時の酸化を防ぐため、瞬間的に加熱が行われることが好ましい。

本発明の銅ナノ粒子分散体は、低温や、短時間で焼成可能なため、従来の方法よりも低温で焼成することができる。

[0073] 本発明においては、中でも、焼成する工程が、プラズマ焼成、中でもマイクロ波エネルギーの印加により発生する表面波プラズマにより焼成する工程、又は、フラッシュ光の照射により焼成する工程（以下、フラッシュ光焼成と称することがある。）のいずれかであることが好ましい。

これらの方法を用いると、基材への熱ダメージを少なくすることができると共に、焼成時の金属の酸化も抑制できる。また、短時間焼成であるため、生産性が高いというメリットもある。

[0074] （プラズマ焼成）

マイクロ波表面波プラズマを用いた焼成は、不活性ガス雰囲気下又は還元性ガス雰囲気下で行うのが、得られる焼結膜の導電性の観点から好ましい。

特に、本発明においては、マイクロ波表面波プラズマを、還元性ガス雰囲気下で発生させることが好ましく、中でも、水素ガス雰囲気下で発生させることがより好ましい。これにより、銅ナノ粒子表面に存在する絶縁性の酸化物が還元除去され、導電性能の良好な導電パターンが形成される。

[0075] マイクロ波表面波プラズマ処理の前に、銅ナノ粒子分散体を塗布した塗膜に含まれるアルキルアミン、カルボン酸、高分子分散剤等の有機物を除去するために、大気下又は酸素を含む雰囲気下、50～200℃程度の温度で1分から2時間程度焼成してもよい。なお、この処理は減圧下で行ってもよい。この焼成により、有機物が酸化分解除去され、マイクロ波表面波プラズマ処理において、銅ナノ粒子の焼結が促進される。

[0076] 前記マイクロ波表面波プラズマの発生方法は、従来公知の方法の中から適宜選択すればよい。例えば、国際公開第2011/040189号パンフレットに記載の方法を用いることができる。

[0077] (フラッシュ光焼成)

フラッシュ光焼成とは、フラッシュ光の照射により極めて短時間で焼成する方法である。ここで、本発明においてフラッシュ光とは、点灯時間が比較的短時間の光のことをいい、当該点灯時間をパルス幅という。フラッシュ光の光源は特に限定されないが、キセノン等の希ガスが封入されたフラッシュランプやレーザー等が挙げられる。中でも、紫外線から赤外線までの連続的な波長スペクトルをもつ光を照射することが好ましく、具体的には、キセノンフラッシュランプを用いることが好ましい。このような光源を用いた場合には、加熱と同時にUV照射を行ったのと同様の効果を得ることができ、極めて短時間で焼成が可能となる。また、このような光源を用いた場合には、パルス幅と照射エネルギーを制御することにより、銅ナノ粒子分散体の塗膜、及びその近傍のみを加熱することができ、基材に対する熱の影響を抑えることができる。特に、本発明で用いられる上記高分子分散剤は、上記アルキルアミン及びカルボン酸との相乗効果により、銅ナノ粒子の周囲に均一に存在することから、フラッシュ光の照射により容易に分解乃至揮発しやすく、金属膜に残存しにくいため、極短時間のフラッシュ光の照射であっても容易に焼結させることができる。そのため、本発明においてフラッシュ光焼成は好適に用いられる。

[0078] 本発明において、フラッシュ光のパルス幅は、適宜調整すればよいものであるが、 $1\mu\text{s}\sim 10000\mu\text{s}$ の間で設定されることが好ましく、 $10\mu\text{s}\sim 5000\mu\text{s}$ の範囲内とすることがより好ましい。また、フラッシュ光の1回あたりの照射エネルギーは、 $0.1\text{J}/\text{cm}^2\sim 100\text{J}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $0.5\text{J}/\text{cm}^2\sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ がより好ましい。

フラッシュ光焼成においてフラッシュ光の照射回数は、塗膜の組成や、膜厚、面積などに応じて適宜調整すればよく、照射回数は1回のみであっても

よく、2回以上繰り返し行ってもよい。中でも、照射回数を1～100回とすることが好ましく、1～50回とすることが好ましい。フラッシュ光を複数回照射する場合には、フラッシュ光の照射間隔は適宜調整すればよい。中でも照射間隔を10 μ 秒～2秒の範囲内で設定することが好ましく、100 μ 秒～1秒の範囲内に設定することがより好ましい。

フラッシュ光を上記のように設定することにより、基材への影響を抑えるとともに、銅ナノ粒子の酸化を抑制することが可能であり、且つ、銅ナノ粒子分散体に含まれるアルキルアミン、カルボン酸、上記高分子分散剤も脱離乃至分解しやすく導電性に優れた導電性基板を得ることができる。

[0079] このようなフラッシュ光焼成は、銅ナノ粒子分散体の塗膜、及びその近傍のみを加熱することができ、前記塗膜を低温かつ短時間で焼成することが可能であり、緻密かつ平滑な銅ナノ粒子焼結膜を形成することができる。フラッシュ光焼成は、フラッシュ光のパルス幅と照射エネルギーを適宜調整することで、加熱温度と処理深さを制御することができる。その結果、不均一な膜が形成されることが少なく、また粒成長を防ぐことができるため、非常に緻密で、平滑な膜が得られる。また、極めて短時間で焼成が可能であるので、銅ナノ粒子の酸化を抑えることができ、導電性に優れた焼結膜を得ることができる。

上記フラッシュ光焼成は、大気中、大気圧下で行うことが可能であるが、不活性ガス雰囲気下、還元性ガス雰囲気下、減圧下で行ってもよい。また、塗膜を加熱しながら、フラッシュ光焼成を行ってもよい。

[0080] このようにして得られた導電性基板の金属膜の厚みは、用途に応じて適宜調整すればよいものであるが、通常、厚みが0.01～50 μ m程度であり、0.05nm～30 μ mであることが好ましく、0.1～20 μ mであることがより好ましい。

また、上記金属膜の体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

[0081] また、本発明の銅ナノ粒子分散体を用いて得られた焼結膜は、表面が平滑

で低抵抗であって、また、基材との界面に空隙が発生しにくく、密着性が良好で、且つ適度な空隙を有している。従来は、表面が平滑で低抵抗で且つ適度な空隙を有している焼結膜を得ることが困難であり、化学的エッチングによりパターンを形成することは困難であった。しかし、本発明の銅ナノ粒子分散体を用いて得られた焼結膜は、前述のように全面塗布による焼結膜を形成後に、更に化学的エッチングすることにより、微細な配線を形成することにも適している。

[0082] 化学的エッチングによるパターン形成は、全面塗布による焼結膜に対し、フォトレジストを塗布するか又はドライフィルムレジストをラミネートしてフォトレジスト層を形成し、フォトマスクを用いたフォトリソグラフィ法により露光、現像してパターンを形成した後、塩化第二鉄、塩化第二銅、リン硝酸酸などによるエッチングを行い、残ったレジストを剥離して、パターン状の金属膜を形成することができる。

[0083] また、本発明の製造方法は、基材上に、銅ナノ粒子分散体をパターン状に塗布して、塗膜を形成し、該塗膜を焼成して、パターン状の金属膜を形成するパターン状導電性基板の製造方法であってもよい。

本発明の導電性基板の製造方法により得られた導電性基板は、パターン精度が良好で、優れた導電性を有する。このような導電性基板を用いた電子部材としては、表面抵抗の低い電磁波シールド用フィルム、導電膜、フレキシブルプリント配線板などに有効に利用することができる。

実施例

[0084] 以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。

(実施例1)

(1) 銅ナノ粒子の合成

200ml三口フラスコ中に、水酸化銅 10.0g (0.1mol、和光純薬工業製)、ノナン酸 31.5g (0.2mol、東京化成工業製、沸点254℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

18.5 g (20 ml、関東化学製)を量り取った。この混合液を攪拌しながら100℃まで加熱し、その温度を20分維持した。その後、ヘキシルアミン 40.5 g (0.4 mol、東京化成工業製、沸点130℃)を添加し、100℃で10分加熱、攪拌した。この混合液を、氷浴を用いて10℃まで冷却した後、氷浴中でヒドラジン-水和物 10.0 g (0.2 mol、関東化学製)をPGME 18.5 g (20 ml、関東化学製)に溶解させた溶液を添加し、10分攪拌した。その後、反応溶液を100℃まで加熱し、その温度を10分維持した。30℃まで冷却後、ヘキサン 33 g (50 ml、関東化学製)を添加した。遠心分離後、上澄み液を除去した。沈殿物をヘキサンで洗浄し、ノナン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0085] 得られた銅ナノ粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均一次粒径は39 nmであった。具体的には、得られた銅ナノ粒子をトルエンに分散させ、これをTEM基板 (日立ハイテクフィールドイング製、エラスチックカーボン支持膜付Cuグリッド) へ滴下し、乾燥させることで観察用サンプルを作製した。TEM (日立ハイテク製 H-7650) にて粒子像を測定し、ランダムに選択した100個の一次粒子の最長部の長さの平均値を平均一次粒径とした。

またX線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造はCu (Cubic) で一部Cu₂O (Cubic) 構造が見られ、Cu (111) に対するCu₂O (111) のピーク強度は約3%であった。

[0086] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

上記で得られたノナン酸及びヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子 3.0質量部、ソルスパス41000 (日本ルーブリゾール製、酸価50 mg KOH/g、アミン価0 mg KOH/g、重量平均分子量3500、90%熱重量減少温度が370.4℃) 0.3質量部、PGME 4.2質量部を混合し、ペイントシェーカー (浅田鉄工製) にて予備分散として2 mm

ジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで2時間分散し、銅ナノ粒子分散体1を得た。

[0087] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

上記銅ナノ粒子分散体1を、厚さ100 μ mのPETフィルム（コスモシン A4100）にワイヤーバーで塗布、乾燥して、膜厚が0.5 μ mの塗膜とした。

その後、水素ガスを導入圧力20Paで導入しながら、マイクロ波表面波プラズマ処理装置（MSP-1500、ミクロ電子製）を用いて、マイクロ波出力450Wで300秒間焼成し、導電性基板を得た。

[0088] (4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

上記銅ナノ粒子分散体1を、厚さ100 μ mのPETフィルム（コスモシン A4100）にワイヤーバーで塗布、乾燥して、膜厚が0.5 μ mの塗膜とした。

その後、パルスドキセノンランプ装置（SINTERON 2000（Xenon Corporation製））を用いて、パルス幅500 μ 秒、印加電圧3.7kVで1回照射して、導電性基板を得た。

[0089] (実施例2)

実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ソルスパス53095（日本ルーブリゾール製、酸価47mg KOH/g、アミン価0mg KOH/g、重量平均分子量3900、90%熱重量減少温度が360.7 $^{\circ}$ C）を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして、銅ナノ粒子分散体2を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体2を用いて、実施例1の(3)と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体2を用いて、実施例1の(4)と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0090] (実施例3)

実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ソルス

パス 71000（日本ルーブリゾール製、酸価 0 mg KOH/g、アミン価 77.4 mg KOH/g、重量平均分子量 4700、90%熱重量減少温度が 405.9℃）を用いた以外は実施例 1 の（2）と同様にして、銅ナノ粒子分散体 3 を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体 3 を用いて、実施例 1 の（3）と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体 3 を用いて、実施例 1 の（4）と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0091]（実施例 4）

実施例 1 の（2）において、ソルスパス 41000 の代わりに、ディスパー by k-111（ビックケミー・ジャパン製、酸価 129 mg KOH/g、アミン価 0 mg KOH/g、重量平均分子量 1700、90%熱重量減少温度が 320.4℃）を用いた以外は実施例 1 の（2）と同様にして、銅ナノ粒子分散体 4 を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体 4 を用いて、実施例 1 の（3）と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体 4 を用いて、実施例 1 の（4）と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0092]（実施例 5）

実施例 1 の（2）において、ソルスパス 41000 の代わりに、ディスパー by k-145（ビックケミー・ジャパン製、酸価 76 mg KOH/g、アミン価 71 mg KOH/g、重量平均分子量 1800、90%熱重量減少温度が 378.2℃）を用いた以外は実施例 1 の（2）と同様にして、銅ナノ粒子分散体 5 を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体 5 を用いて、実施例 1 の（3）と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体 5 を用いて、実施例 1 の（4）と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0093] (実施例6)

実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ディスパーbyk-180(ビュッケーミー・ジャパン製、酸価94mg KOH/g、アミン価94mg KOH/g、THF可溶分の重量平均分子量1000、90%熱重量減少温度が350.2℃)を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして、銅ナノ粒子分散体6を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体6を用いて、実施例1の(3)と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体6を用いて、実施例1の(4)と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0094] (実施例7)

(1) 銅ナノ粒子の合成

実施例1において、ヘキシルアミン 40.5g (0.4mol)の代わりに、3-メトキシプロピルアミン 35.7g (0.4mol、広栄化学工業製、沸点116℃)を用いた以外は、実施例1と同様にして、ノナン酸と3-メトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0095] 得られた銅ナノ粒子を、実施例1と同様にして透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均一次粒径は65nmであった。

またX線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造はCu(Cubic)で一部Cu₂O(Cubic)構造が見られ、Cu(111)に対するCu₂O(111)のピーク強度は約1%であった。

[0096] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

上記で得られたノナン酸と3-メトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用いた以外は、実施例1の(2)と同様にして、銅ナノ粒子分散体7を得た。

[0097] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体7を用いて、実施例1の(3)と同様にして、

プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

(4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 7 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0098] (実施例 8)

(1) 銅ナノ粒子の合成

実施例 1 において、ヘキシルアミン 40.5 g (0.4 mol) の代わりに、3-エトキシプロピルアミン 41.3 g (0.4 mol、広栄化学工業製、沸点 135℃) を用い、ヘキサン 33.0 g (50 ml) を添加する代わりに、ヘキサン 66.0 g (100 ml) を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、ノナン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0099] 得られた銅ナノ粒子を、実施例 1 と同様にして透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均一次粒径は 65 nm であった。

また X 線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造は Cu (Cubic) で一部 Cu₂O (Cubic) 構造が見られ、Cu (111) に対する Cu₂O (111) のピーク強度は約 5% であった。

[0100] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

実施例 1 の (2) において、銅ナノ粒子として上記で得られたノナン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス 41000 の代わりに、ソルスパス 71000 (日本ルーブリゾール製、酸価 0 mg KOH/g、アミン価 77.4 mg KOH/g、重量平均分子量 4700、90% 熱重量減少温度が 405.9℃) を用いた以外は実施例 1 の (2) と同様にして、銅ナノ粒子分散体 8 を得た。

[0101] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 8 を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

(4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 8 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0102] (実施例 9)

(1) 銅ナノ粒子の合成

実施例 8 において、ノナン酸 31.5 g (0.2 mol) の代わりに、デカン酸 34.5 g (0.2 mol、花王製ルナック 10-98、沸点 268℃) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして、デカン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0103] 得られた銅ナノ粒子を、実施例 1 と同様にして透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均一次粒径は 48 nm であった。

また X 線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造は Cu (Cubic) で一部 Cu₂O (Cubic) 構造が見られ、Cu (111) に対する Cu₂O (111) のピーク強度は約 7% であった。

[0104] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

上記で得られたデカン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用いた以外は、実施例 1 の (2) と同様にして、銅ナノ粒子分散体 9 を得た。

[0105] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 9 を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

(4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 9 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0106] (実施例 10)

実施例 1 の (2) において、銅ナノ粒子として、実施例 9 の (1) と同様にして得られたデカン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ

粒子を用い、ソルスパス 41000 の代わりに、ソルスパス 71000（日本ルーブリゾール製、酸価 0 mg KOH/g、アミン価 77.4 mg KOH/g、重量平均分子量 4700、90%熱重量減少温度が 405.9℃）を用いた以外は実施例 1 の（2）と同様にして、銅ナノ粒子分散体 10 を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体 10 を用いて、実施例 1 の（3）と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体 10 を用いて、実施例 1 の（4）と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0107]（実施例 11）

実施例 1 の（2）において、銅ナノ粒子として、実施例 9 の（1）と同様にして得られたデカン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス 41000 の代わりに、ディスパー by k-102（ビックケミー・ジャパン製、酸価 101 mg KOH/g、アミン価 0 mg KOH/g、重量平均分子量 1400、90%熱重量減少温度が 327.5℃）を用いた以外は実施例 1 の（2）と同様にして、銅ナノ粒子分散体 11 を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体 11 を用いて、実施例 1 の（3）と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体 11 を用いて、実施例 1 の（4）と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0108]（実施例 12）

実施例 1 の（2）において、銅ナノ粒子として、実施例 9 の（1）と同様にして得られたデカン酸と 3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス 41000 の代わりに、ディスパー by k-106（ビックケミー・ジャパン製、酸価 132 mg KOH/g、アミン価 74 mg KOH/g、重量平均分子量 1400、90%熱重量減少温度が 405.3℃）を用いた以外は実施例 1 の（2）と同様にして、銅ナノ粒子分散体

12を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体12を用いて、実施例1の(3)と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体12を用いて、実施例1の(4)と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0109] (実施例13)

実施例1の(2)において、銅ナノ粒子として、実施例9の(1)と同様にして得られたデカン酸と3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス41000の代わりに、ディスパーbyk-111(ビックケミー・ジャパン製、酸価129mg KOH/g、アミン価0mg KOH/g、重量平均分子量1700、90%熱重量減少温度が320.4℃)を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして、銅ナノ粒子分散体13を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体13を用いて、実施例1の(3)と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた銅ナノ粒子分散体13を用いて、実施例1の(4)と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0110] (実施例14)

(1) 銅ナノ粒子の合成

実施例1において、ヘキシルアミン 40.5g (0.4mol)の代わりに、ジメチルアミノプロピルアミン 40.9g (0.4mol、広栄化学工業製、沸点135℃)を用いた以外は、実施例1と同様にして、ノナン酸とジメチルアミノプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0111] 得られた銅ナノ粒子を、実施例1と同様にして透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均一次粒径は64nmであった。

またX線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造はCu(Cubic)で一部Cu₂O(Cubic)構造が見られ、Cu(111)に対するCu₂O(111)のピーク強度は約1%

であった。

[0112] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

上記で得られたノナン酸とジメチルアミノプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス 41000 の代わりに、ソルスパス 71000 (日本ルーブリゾール製、酸価 0 mg KOH/g 、アミン価 77.4 mg KOH/g 、重量平均分子量 4700、90%熱重量減少温度が 405.9°C) を用いた以外は、実施例 1 の (2) と同様にして、銅ナノ粒子分散体 14 を得た。

[0113] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 14 を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

(4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体 14 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0114] (実施例 15)

(1) 銅ナノ粒子の合成

実施例 1 において、ノナン酸 31.5 g (0.2 mol) の代わりに、オレイン酸 28.2 g (0.1 mol 、関東化学製、沸点 360°C) を用い、ヘキシルアミン 40.5 g (0.4 mol) の代わりに、オクチルアミン 51.7 g (0.4 mol 、東京化成工業製、沸点 176°C) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、オレイン酸とオクチルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0115] 得られた銅ナノ粒子を、実施例 1 と同様にして透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均一次粒径は 28 nm であった。

また X 線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造は Cu (Cubic) で一部 Cu_2O (Cubic) 構造が見られ、Cu (111) に対する Cu_2O (111) のピーク強度は約 12% であった。

[0116] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

上記で得られたオレイン酸とオクチルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス41000の代わりに、ソルスパス71000（日本ルーブリゾール製、酸価0 mg KOH/g、アミン価77.4 mg KOH/g、重量平均分子量4700、90%熱重量減少温度が405.9℃）を用いた以外は、実施例1の(2)と同様にして、銅ナノ粒子分散体15を得た。

[0117] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体15を用いて、実施例1の(3)と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

(4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

得られた銅ナノ粒子分散体15を用いて、実施例1の(4)と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0118] (比較例1)

実施例1の(1)と同様にして得られたノナン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子 3.0質量部、PGME 4.5質量部を混合し、ペイントシェーカー（浅田鉄工製）にて予備分散として2 mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1 mmジルコニアビーズで2時間分散した。しかしながら、銅ナノ粒子が凝集して分散されず、銅ナノ粒子分散体を得ることはできなかった。

[0119] (比較例2)

実施例1の(1)と同様にして、ノナン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

当該銅ナノ粒子を、実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ソルスパス16000（日本ルーブリゾール製、酸価20 mg KOH/g、アミン価0 mg KOH/g、重量平均分子量4200、90%熱重量減少温度が405.5℃）を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして分散した。しかし、銅ナノ粒子が凝集して分散されず、銅ナノ粒子分散体を得ることはできなかった。

[0120] (比較例3)

実施例1の(1)と同様にして、ノナン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

当該銅ナノ粒子を、実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ソルスパス76500(日本ルーブリゾール製、酸価0mg KOH/g、アミン価15.2mg KOH/g、90%熱重量減少温度が600℃超過(600℃でも32%残存))を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして分散した。しかし、銅ナノ粒子が凝集して分散されず、銅ナノ粒子分散体を得ることはできなかった。

[0121] (比較例4)

実施例9の(1)と同様にして、デカン酸と3-エトキシプロピルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

当該銅ナノ粒子を、実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ディスパーbyk-130(ビッケミー・ジャパン製、酸価3mg KOH/g未満、アミン価190mg KOH/g、90%熱重量減少温度が474.8℃)を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして分散した。しかし、銅ナノ粒子が凝集して分散されず、銅ナノ粒子分散体を得ることはできなかった。

[0122] (比較例5)

実施例15の(1)と同様にして、オレイン酸とオクチルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

当該銅ナノ粒子を、実施例1の(2)において、ソルスパス41000の代わりに、ディスパーbyk-130(ビッケミー・ジャパン製、酸価3mg KOH/g未満、アミン価190mg KOH/g、90%熱重量減少温度が474.8℃)を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして分散して、比較銅ナノ粒子分散体5を得た。

得られた比較銅ナノ粒子分散体5を用いて、実施例1の(3)と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた比較銅ナノ粒子分散体 5 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0123] (比較例 6)

(1) 銅ナノ粒子の合成

実施例 1 において、ノナン酸 31.5 g (0.2 mol) の代わりに、オレイン酸

28.2 g (0.1 mol、関東化学製、沸点 360℃) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、オレイン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

[0124] 得られた銅ナノ粒子を、実施例 1 と同様にして透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均一次粒径は 24 nm であった。

また X 線回折装置にて得られた銅ナノ粒子の結晶構造を測定したところ、銅ナノ粒子の主構造は Cu (Cubic) で一部 Cu₂O (Cubic) 構造が見られ、Cu (111) に対する Cu₂O (111) のピーク強度は約 17 % であった。

[0125] (2) 銅ナノ粒子分散体の調製

上記で得られたオレイン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子を用い、ソルスパス 41000 の代わりに、ソルスパス 16000 (日本ルーブリゾール製、酸価 20 mg KOH/g、アミン価 0 mg KOH/g、重量平均分子量 4200、90% 熱重量減少温度が 405.5℃) を用いた以外は、実施例 1 の (2) と同様にして、比較銅ナノ粒子分散体 6 を得た。

[0126] (3) プラズマ焼成による導電性基板の製造

得られた比較銅ナノ粒子分散体 6 を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

(4) フラッシュ光焼成による導電性基板の製造

得られた比較銅ナノ粒子分散体 6 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0127] (比較例 7)

比較例 6 の (1) と同様にして、オレイン酸とヘキシルアミンで被覆された銅ナノ粒子を得た。

当該銅ナノ粒子を、実施例 1 の (2) において、ソルスパス 4 1 0 0 0 の代わりに、ソルスパス 7 6 5 0 0 (日本ルーブリゾール製、酸価 0 m g K O H / g、アミン価 1 5 . 2 m g K O H / g、9 0 % 熱重量減少温度が 6 0 0 ° C 超過 (6 0 0 ° C でも 3 2 % 残存)) を用いた以外は実施例 1 の (2) と同様にして分散して、比較銅ナノ粒子分散体 7 を得た。

得られた比較銅ナノ粒子分散体 7 を用いて、実施例 1 の (3) と同様にして、プラズマ焼成により導電性基板を製造した。

得られた比較銅ナノ粒子分散体 7 を用いて、実施例 1 の (4) と同様にして、フラッシュ光焼成により導電性基板を製造した。

[0128] [評価]

<分散性評価>

銅ナノ粒子の分散性の評価として、各実施例及び比較例で得られた銅ナノ粒子分散体中の銅ナノ粒子の分散平均粒径の測定を行った。分散平均粒径の測定には、日機装製「マイクロトラック粒度分布計 U P A - E X 1 5 0」を用いた。分散平均粒径の値は体積平均粒径の値を用いることとし、また 1 2 時間放置後に沈降してしまう分散体は分散不可とした。各実施例及び比較例の分散体の分散平均粒径の結果を、表 1 に示す。

[0129] <塗布適性評価>

各実施例及び比較例で得られた銅ナノ粒子分散体の塗膜を形成した後、焼成前に金属微粒子分散体の塗膜の膜質を目視で観察することにより塗布適性評価を行った。各実施例及び比較例の分散体の塗布適性評価の結果を、表 1 に示す。

[塗布適性評価基準]

A : はじきがなく、塗膜が均一である。

B : はじきがあり、塗膜が不均一である。

[0130] <導電性評価>

導電性基板について、導電性評価を行った。表面抵抗計（ダイアインスツルメンツ製「ロレスタGP」、PSPプローブタイプ）を用いて、各実施例及び比較例の導電性基板の金属膜に4探針を接触させ、4探針法によりシート抵抗値を測定した。評価の結果を、表1に示す。シート抵抗値が低いほど導電性に優れている。なお、本測定法によるシート抵抗値の測定上限は $10^8 \Omega/\square$ であった。表中、O. L. とは、Over Loadを表す。

[0131]

[表1]

表1.

	カルボン酸	アルキルアミン	分散剤	酸価 [mgKOH/g]	アミン価 [mgKOH/g]	分散平均 粒径 [nm]	塗布適性	水素プラスマ 焼成導電性 [$\Omega/\square$]	フッ素光 焼成導電性 [$\Omega/\square$]
実施例1	ナノ酸	ヘキシルアミン	ソルスパース41000	50	0	78.4	A	0.20	0.40
実施例2	ナノ酸	ヘキシルアミン	ソルスパース53095	47	0	75.2	A	0.21	0.40
実施例3	ナノ酸	ヘキシルアミン	ソルスパース71000	0	77.4	79.1	A	0.18	0.39
実施例4	ナノ酸	ヘキシルアミン	byk-111	129	0	98.4	A	0.16	0.35
実施例5	ナノ酸	ヘキシルアミン	byk-145	76	71	82.0	A	0.25	0.42
実施例6	ナノ酸	ヘキシルアミン	byk-180	94	94	78.0	A	0.29	0.48
実施例7	ナノ酸	3-メチルプロピルアミン	ソルスパース41000	50	0	51.0	A	0.30	0.50
実施例8	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	ソルスパース71000	0	77.4	57.3	A	0.19	0.39
実施例9	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	ソルスパース41000	50	0	87.0	A	0.19	0.40
実施例10	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	ソルスパース71000	0	77.4	73.0	A	0.17	0.30
実施例11	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	byk-102	101	0	450.0	A	0.43	0.75
実施例12	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	byk-106	132	74	400.0	A	0.35	0.52
実施例13	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	byk-111	129	0	44.9	A	0.22	0.40
実施例14	ナノ酸	シタラルミドプロピルアミン	ソルスパース71000	0	77.4	89.5	A	0.27	0.44
実施例15	オレイン酸	オクチルアミン	ソルスパース71000	0	77.4	92.5	A	0.71	0.92
比較例1	ナノ酸	ヘキシルアミン	—	—	—	分散不可	B	—	—
比較例2	ナノ酸	ヘキシルアミン	ソルスパース16000	20	0	分散不可	B	—	—
比較例3	ナノ酸	ヘキシルアミン	ソルスパース76500	0	15.2	分散不可	B	—	—
比較例4	ナノ酸	3-エトキシプロピルアミン	byk-130	<3	190	分散不可	B	—	—
比較例5	オレイン酸	オクチルアミン	byk-130	<3	190	1800.5	B	O.L.	O.L.
比較例6	オレイン酸	ヘキシルアミン	ソルスパース16000	20	0	520.0	A	O.L.	O.L.
比較例7	オレイン酸	ヘキシルアミン	ソルスパース76500	0	15.2	743.2	A	O.L.	O.L.

[0132] <結果のまとめ>

実施例 1 ～ 15 により、本発明に係るカルボン酸とアルキルアミンと特定のアミン価及び酸価を有する高分子分散剤と溶剤とを含有する銅ナノ粒子分散体は、分散性、及び塗布適性に優れること、更に、低温又は短時間での焼結性に優れ、表面抵抗 $1 \Omega / \square$ 以下の高い導電性が得られることが明らかにされた。中でも、炭素数 10 以下のカルボン酸を用いると、導電性が向上することがわかった。また、本発明に係る銅ナノ粒子分散体を用いると、このように塗布適性に優れることから、回路パターンを精度よく形成することが可能である。また、実施例 1 ～ 15 で得られた銅ナノ粒子は、製造時の耐酸化性が良好であり、中でも、炭素数 10 以下のカルボン酸を用いると、銅ナノ粒子の製造時の耐酸化性にも優れることが分かった。

一方、カルボン酸とアルキルアミンとを含むが、高分子分散剤を含まない、比較例 1 の銅ナノ粒子分散体は、分散性が悪く、塗膜を形成しても、はじきがあり、不均一な塗膜しか形成できなかった。また、比較例 2、3 及び 4 の結果から、デカン酸やノナン酸など炭素数が小さいカルボン酸とアルキルアミンとを含む場合、本願で特定した値よりも小さい又は大きいアミン価又は酸価を有する高分子分散剤では、分散できないことが明らかにされた。

特許文献 3 の実施例に対応する比較例 5 は、本願で特定した値よりも大きいアミン価を有する高分子分散剤を用いても、カルボン酸として炭素数が大きいオレイン酸を被覆しているため、分散可能ではあるが、分散性が悪く、均一な塗膜を形成できなかった。また、低温又は短時間の焼成では、優れた導電性が得られないことが明らかにされた。

同様に、カルボン酸として炭素数が大きいオレイン酸を用いた場合には、本願で特定した値よりも小さいアミン価又は酸価を有する高分子分散剤でも、分散可能ではあるが、分散性が悪く、低温又は短時間の焼成では、優れた導電性が得られないことが明らかにされた。

一方、カルボン酸として炭素数が大きいオレイン酸を用いた場合でも、本願で特定したアミン価又は酸価を有する高分子分散剤では、優れた分散性が

得られるため、低温又は短時間の焼成でも、表面抵抗 $1\ \Omega/\square$ 以下の高い導電性が得られる（実施例 15）。

[0133] （実施例 16）

実施例 3 と同様に、銅ナノ粒子分散体 3 を得た。

得られた銅ナノ粒子分散体 3 を、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の PET フィルム（コスモシャイン A4100）にワイヤーバーで塗布、乾燥して、膜厚が $0.5\ \mu\text{m}$ の塗膜とした。

その後、水素ガスを導入圧力 $20\ \text{Pa}$ で導入しながら、マイクロ波表面波プラズマ処理装置（MSP-1500、ミクロ電子製）を用いて、マイクロ波出力 $450\ \text{W}$ で 300 秒間焼成し、銅ナノ粒子分散体が焼成されてなる焼結膜（銅膜）とし、銅薄膜付 PET フィルムとした。

洗浄済みガラス基板に UV 硬化系インクをスピンコーターにより塗布し、気泡が入らないように、上記で得られた銅薄膜付 PET フィルムを貼り付け、背面から UV 照射することでガラスとフィルムを固定した。次に市販のナフトキノン系ポジ型レジストを銅薄膜付 PET フィルム面上にスピンコート塗布し、 100°C で 3 分間ホットプレート乾燥させ、乾燥膜厚を約 $1\ \mu\text{m}$ に製膜した。さらにポジ型レジスト膜面にフォトマスクをコンタクトさせ、 $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、次いで NMD-3（東京応化工業製）により 20 秒間パドル現像し、純水によってリンスし、レジストパターンを得た。さらに 23°C のリン硝酢酸系エッチング液により、揺動させながらエッチング 80 秒間、その後純水によってリンスし、エッチング処理した。その後、全面を $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、次いで NMD-3（東京応化工業製）により 60 秒間パドル現像し、純水によってリンスすることで線幅 $3.8\ \mu\text{m}$ の銅配線パターンを PET フィルム上に形成することができた。

[0134] <平滑性評価>

得られた銅配線パターンの断面を走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテクノロジー製走査型電子顕微鏡「S-4800」）で測定し、 10 万倍の断面観察像を得た。基板と焼結膜の界面の凹凸ライン（長さ $2\ \mu\text{m}$ ）を抽出し

、該凹凸ラインから、最大高さ（ R_z 、最も山の部分と最も谷の部分の差、JIS B0601（2001）の定義に従う）を求めた。凹凸ラインは面内の任意の10箇所から抽出し、それぞれの最大高さの平均値を、平均粗さとした。

なお、凹凸ラインは、SEM観察で得られた画像を白黒に変換し、白色の部分を金属焼結膜側として、金属焼結膜側に沿ったラインを抽出した。異物や、フィルム中に含有されるフィラーなど、明らかな凹凸異常がある部分は使用しなかった。

その結果、基材と金属焼結膜との界面の凹凸は12.4 nmであり、前述の界面は平滑であることが確認された。

<密着性評価>

得られた銅配線パターンを粘着テープ（商品名：スコッチメンディングテープ、住友スリーエム製）で剥離試験を行った。その結果、配線に剥がれないことが確認され、エッチング後であっても密着性が良好であることが確認された。

符号の説明

[0135]	1	基材
	2	金属膜
	3	パターン状金属膜
	100	導電性基板
	101	導電性基板

請求の範囲

- [請求項1] 銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、高分子分散剤と、溶剤とを含有し、前記高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が $30 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ 、アミン価及び酸価の他の一方が $0 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ であり、動的光散乱法による体積平均粒径が 500 nm 以下である銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、
- 当該塗膜を焼成する工程とを有する、導電性基板の製造方法。
- [請求項2] 前記高分子分散剤は、 90% 熱重量減少温度が 420°C 以下である、請求項1に記載の導電性基板の製造方法。
- [請求項3] 前記カルボン酸は、炭素数が10以下である、請求項1又は2に記載の導電性基板の製造方法。
- [請求項4] 前記焼成する工程が、プラズマにより焼成する工程であるか、フラッシュ光の照射により焼成する工程である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の導電性基板の製造方法。
- [請求項5] 前記焼成する工程後に、更に、得られた焼結膜を化学エッチングする工程を有する、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の導電性基板の製造方法。
- [請求項6] 銅を含む化合物、還元性化合物、カルボン酸、及びアルキルアミンを含む混合物、又は、カルボン酸銅、還元性化合物、及びアルキルアミンを含む混合物のいずれかを加熱することにより銅ナノ粒子を調製する工程と、
- 前記銅ナノ粒子を、溶剤中で、アミン価及び酸価の一方が $30 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ 、アミン価及び酸価の他の一方が $0 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ である高分子分散剤により分散することにより、動的光散乱法による体積平均粒径が 500 nm 以下である銅ナノ粒子分散体を調製する工程と、
- 前記銅ナノ粒子分散体を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と

、

当該塗膜を焼成する工程とを有する、導電性基板の製造方法。

[請求項7] 前記高分子分散剤は、90%熱重量減少温度が420℃以下である、請求項6に記載の導電性基板の製造方法。

[請求項8] 前記カルボン酸は、炭素数が10以下である、請求項6又は7に記載の導電性基板の製造方法。

[請求項9] 前記焼成する工程が、プラズマにより焼成する工程であるか、フラッシュ光の照射により焼成する工程である、請求項6乃至8のいずれか一項に記載の導電性基板の製造方法。

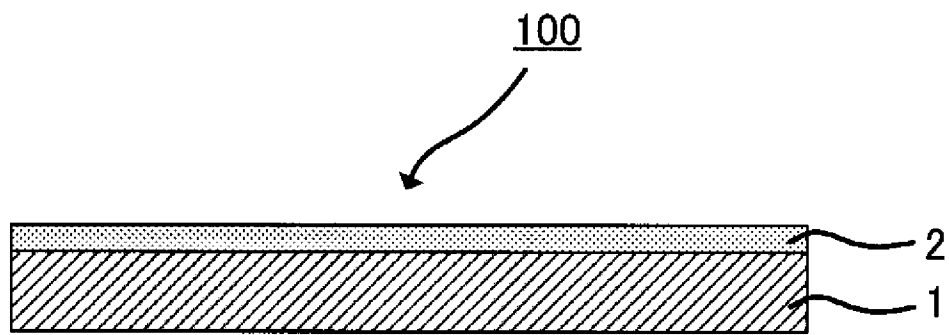
[請求項10] 前記焼成する工程後に、更に、得られた焼結膜を化学エッチングする工程を有する、請求項6乃至9のいずれか一項に記載の導電性基板の製造方法。

[請求項11] 銅ナノ粒子と、カルボン酸と、アルキルアミンと、高分子分散剤と、溶剤とを含有し、前記高分子分散剤は、アミン価及び酸価の一方が30～160mg KOH/g、アミン価及び酸価の他の一方が0～160mg KOH/gであり、動的光散乱法による体積平均粒径が500nm以下である、銅ナノ粒子分散体。

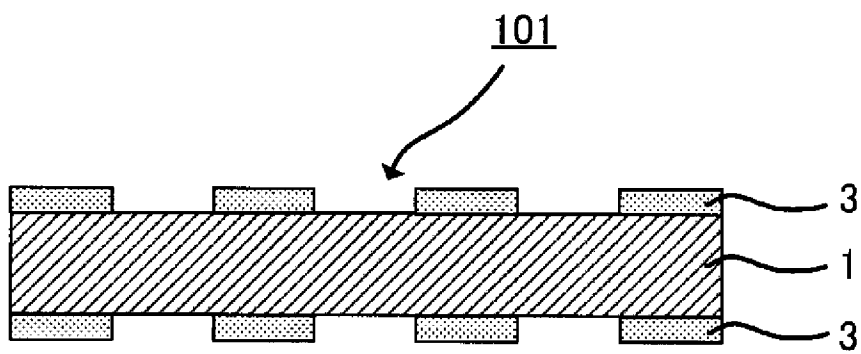
[請求項12] 前記高分子分散剤は、90%熱重量減少温度が420℃以下である、請求項11に記載の銅ナノ粒子分散体。

[請求項13] 前記カルボン酸は、炭素数が10以下である、請求項11又は12に記載の銅ナノ粒子分散体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H05K3/00(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)

H01B13/00, B22F1/00, B22F9/00, H01B1/02, H01B1/22, H05K3/00

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.
X	JP 2009-074171 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0026], [0028], [0031] to [0044], [0059] to [0064], [0089] to [0094], [0100], [0103] (Family: none)	1-13

☐ 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
16 June 2015 (16.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i,
H01B1/22(2006.01)i, H05K3/00(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. H01B13/00, B22F1/00, B22F9/00, H01B1/02, H01B1/22, H05K3/00

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
X	JP 2009-074171 A（三ツ星ベルト株式会社）2009.04.09, 段落【0026】、【0028】、【0031】乃至【0044】、【0059】乃至【0064】、【0089】乃至【0094】、【0100】、【0103】（ファミリーなし）	1-13

☐ 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

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 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）

和田 財太

5 N

9 4 5 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3586