

(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1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/007011 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/22 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) B23K 35/28 (2006.01)
B23K 35/26 (2006.01) C22C 12/00 (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01) C22C 18/00 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070247
- (22) 国際出願日: 2016年7月8日(08.07.2016)
- (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 2015-137884 2015年7月9日(09.07.2015) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2-2-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 智紘 (ISHII, Tomohiro); 〒1088322 東京都千代田区丸の内2-2-3 古河電気工

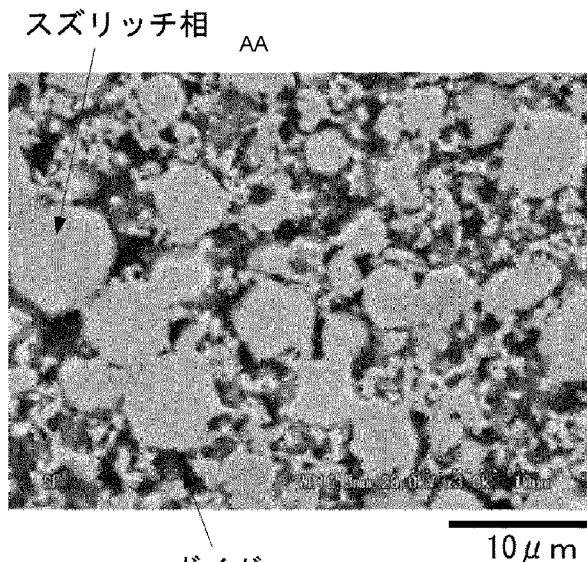
業株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 英道 (FUJIWARA, Hidemichi); 〒1088322 東京都千代田区丸の内2-2-3 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 白坂 一, 外 (SHIRASAKA, Hajime et al.); 〒1080074 東京都港区高輪3-23-17 品川センタービルディング405 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: METAL FINE PARTICLE-CONTAINING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 金属微粒子含有組成物



AA Suzuritchi phase
BB Void

(57) Abstract: Provided is a metal fine particle-containing composition which enables metal parts on electrical components to be joined at a relatively low temperature, and which achieves a strong joint and leaves little residual organic matter after joining. The metal fine particle-containing composition contains: metal fine particles (P1) comprising a metal element (M) having a bulk melting point of above 420°C, the surface of the particle being at least partially or wholly covered by a coating substance (C), and the primary particle diameter being 1 to 500nm; a low melting point metal powder (P2) comprising a metal or an alloy having a bulk melting point of 420°C or lower; and an activating agent (A) which decomposes and removes the coating substance (C) from the surface of the metal fine particle (P1).

(57) 要約: 比較的低温で電子部品等の金属間の接合が可能であり、接合後に有機物残量が少なく、かつ高強度の接合が可能な金属微粒子含有組成物を提供する。本願の金属微粒子含有組成物は、被覆物(C)で表面の少なくとも一部又は全部が覆われていて一次粒子の粒子径が1~500nmである、バルクの融点420°C超の金属元素(M)からなる金属微粒子(P1)と、バルクの融点420°C以下の金属または合金からなる低融点金属粉(P2)と、金属微粒子(P1)表面から被覆物(C)を分解除去させる活性化剤(A)と、を含有する。



ロシア (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))

明 細 書

発明の名称：金属微粒子含有組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品等の金属間の接合に使用可能な金属微粒子含有組成物に関する。具体的には、複数種の金属粒子を含み、加熱することによって電子部品等の金属間の接合を可能とする金属微粒子含有組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、電子部品同士を物理的及び電氣的に接合する手段としては、ろう付け又ははんだ付けが知られている。ろう付け又ははんだ付けは、ともに接合する母材よりも融点の低い溶加材（ろう又ははんだ）を溶融して一種の接着剤として用いる。これにより、ろう付け又ははんだ付けは、母材自体は溶融させずに複数の部品を接合することができる。ろう又ははんだ中の親和性のある原子は、接合する母材表面の原子に近づきやすいだけでなく、溶融ろう又は溶融はんだ中の元素が母材に入り込む拡散現象も起きていると考えられている。

[0003] なお、ろう付け及びはんだ付けは、用いる溶加材の融点により便宜的に区別されている。具体的には、液相線温度が450℃以上の場合を「ろう付け（brazing）」と称し、この場合に使用する溶加材を「ろう」と称する。また、液相線温度が450℃未満の場合を「はんだ付け（soldering）」と称し、この場合に使用する溶加材は「はんだ」と称する。これらの液相線温度450°を境界とする分類分けは、現在、日本工業規格（JIS）の用語でも統一して使用されている。

[0004] はんだ付け接合には、Sn-Pb共晶合金がはんだとして広く利用されてきた。Sn-Pb共晶合金は、その溶融温度が低く、また接合時の高温条件では拡散性にも優れていた。しかしながら、Sn-Pb共晶合金をはんだとして溶融すると、Sn-Pb共晶合金に含まれる鉛や酸化鉛の蒸散又は飛散が不可避免的に生ずる。このため、鉛成分を含まないはんだの開発が進められ

てきた。また、はんだ付けでは、母材に含まれる酸化被膜を除去すること、はんだの濡れ現象を促進すること、等を目的としてフラックス成分をはんだに配合している。しかしながら、このフラックス成分は、はんだ付け作業後には洗浄する工程が必要となるという問題点もある。

[0005] 一方、ろう付け接合には、典型例として、銅ろう、金ろう、パラジウムろう、銀ろう、がろうとして知られている。ろう付け温度は、上記の順にそれぞれ1090℃、1040℃、900℃、750℃、程度と高い。また、銅管接合用にはリン銅系のろう付けペーストなどが用いられているが、この場合にも約600℃以上の高温加熱が必要となる。このため、作業者による高い技量が要求されてしまい、自動化が難しいプロセスとなっている。ろうは、ワイヤー状、帯状、粒状または粉末状等の形状で使用されている。

[0006] 下記特許文献1には、2つの金属体を金属超微粒子の融合層を介して接合することを目的とした金属の接合方法を開示している。特許文献1は、両金属体の接合面間に有機系の物質で被覆された粒径が1～100nmの金属超微粒子からなる層を配置して、150～500℃の温度で加熱等の処理を行う。これにより、前記層から前記金属超微粒子同士及び前記2つの金属体の接合面とに融合させた金属超微粒子の融合層を形成し、前記2つの金属体を該金属超微粒子の融合層を介して接合する。

[0007] 下記特許文献2には、鉛を含まないはんだ素材を利用した、バルク金属間のろう付け接合方法を開示している。特許文献2は、ろう付け材に、表面がアミン化合物により被覆された平均粒子径1～100nmの金属超微粒子が有機溶媒中に均一に分散されてなる金属コロイド分散液を用いている。そして、接合すべきバルク金属の対向する面間の間隙に前記金属コロイド分散液を塗布・充填し、加熱して、接合すべき前記バルク金属表面と前記超微粒子との接触界面における相互拡散融着、ならびに、前記間隙間に充填されている超微粒子間の融着を行い接合層を形成する。

[0008] 下記特許文献3は、Sn-Ag系合金はんだと同等のインク状のはんだ組成物を提供する技術を開示している。特許文献3は、平均粒子径がナノサイ

ズの錫ナノ粒子、銀ナノ粒子、及びフラックス成分を含み、高沸点の無極性溶媒中に該錫ナノ粒子と銀ナノ粒子を均一に分散してなる、インク状のはんだ組成物である。この組成物は、錫ナノ粒子と銀ナノ粒子との混合比率を、 $95 : 5 \sim 99.5 : 0.5$ の範囲で選択する。また、錫ナノ粒子の平均粒子径 d_1 と銀ナノ粒子との平均粒子径 d_2 の比率 $d_1 : d_2$ を、 $4 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲に選択で選択する。さらに、錫ナノ粒子 10 質量部当たりにおけるフラックス成分の添加量を 0.5 質量部～2 質量部の範囲に選択するとともに、沸点が $200^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ の範囲の炭化水素系溶剤を選択した、インク状のはんだ組成物である。

[0009] 下記特許文献 4 は、十分なろう付け強度を有する低融点ろう材の提供を目的とする低融点ろう材を開示している。特許文献 4 は、加工性の良い貴な金属として Au、Ag、Cu、Ni、Pt 及び Pd より選ばれる 1 種以上の金属の粉末と、低融点で加工性の良い金属として Sn、Pb、Cd、In 及び Zn より選ばれる 1 種以上の金属の粉末と、を混合した後に所要形状に圧縮固化するものである。

[0010] 下記特許文献 5 には、鉛を使用しない高温はんだ代替として、平均粒径 100 nm 程度以下の金属粒子からなる核の周囲を C、H 及び／又は O を主成分とする有機物で結合・被覆した複合型金属ナノ粒子を接合の主剤とした接合材料を開示している。

[0011] 下記特許文献 6 には、鉛成分を含有せず、高い接合強度・破壊靱性が得られる接合材と、これを接合層として有する半導体装置を提供することを目的とする半導体装置を開示している。特許文献 6 は、前記接合層が、10～1000 nm の結晶粒からなる Ag マトリックス中に Ag よりも硬度が高い金属 X が分散相を形成した複合金属焼結体である。この複合金属焼結体は、Ag マトリックスと金属 X 分散相との界面が金属接合し、前記電子部材の最表面と Ag マトリックスとの界面が金属接合し、前記電子部材の最表面と金属 X 分散相との界面が金属接合している。金属 X 分散相のそれぞれは、単結晶体または多結晶体であり、多結晶体の金属 X 分散相は、その内部粒界が酸化

皮膜層を介さずに金属接合している。

- [0012] 下記特許文献7には、酸化を防止することができるろうペーストとして、銀及び銅を少なくとも含有する銀ろうの微粉末と、酸化防止剤と、溶媒と、を含む銀ろうペーストが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2001-225180号公報
特許文献2：特開2002-126869号公報
特許文献3：特開2009-6337号公報
特許文献4：特開平8-057681号公報
特許文献5：特開2004-107728号公報
特許文献6：特開2010-50189号公報
特許文献7：特開平8-164494号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 上記特許文献1と特許文献2、及び特許文献5に開示の発明では、金属超微粒子の融点降下の特性により引き起こされる金属微粒子同士の焼結のみに基づいた接合方式である。このため、ボイドの少ない緻密な接合体を得ることは困難であるという問題点がある。
- [0015] 特許文献3に開示の発明では、粒子径が100nm以下のナノメートルサイズのスズ粒子と高沸点の炭化水素系の無極性溶媒等とを併用する実用上の制約がある。しかも、接合層の金属組成を従来のSn-Ag系はんだの組成に収める必要があるため、耐熱性が十分とはいえない。
- [0016] 特許文献4に開示の発明では、金属粉末を高温で圧縮、固化し、次いで押出し加工や圧延加工などで形状を成形するものである。このため、工程が複雑になるだけでなく、接合させる材料の形状など使用条件に大きな制限をもたらすことになる。

[0017] 特許文献6に開示の発明では、接合層の結晶粒サイズの制約だけでなく、銀がマトリックス相として必須である。このため接合する材料の仕様によっては銀のマイグレーションの問題も生じ得る。

[0018] 特許文献7に開示の発明では、ペーストを構成する金属組成と粒子サイズとを考慮すると、低温での接合が見込めない。また、銅の酸化によって性能が著しく低下するおそれがある。

[0019] 本発明は、上記問題点を解決して、比較的低温で電子部品等の金属間の接合が可能であり、接合後に有機物残量が少なく、かつ高強度の接合が可能な金属微粒子含有組成物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

[0020] 本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、被覆物により表面の少なくとも一部が覆れているとともに粒子径がナノサイズで比較的高融点の金属元素からなる金属微粒子と、比較的低融点の金属粉と、接合時の加熱により前記金属微粒子表面の被覆物を分解除去させる活性化剤と、を含む接合用の金属微粒子含有組成物を使用することにより、接合の際に昇温されて前記金属粉が溶融した後に、活性化剤により金属微粒子表面の被覆物が除去されて金属微粒子の少なくとも一部または大部分が低融点金属に溶融して合金を形成する結果、接合後の融点が上昇し、耐熱性と導電性に優れ、かつ接合強度も向上した接合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の(1)ないし(16)に記載する発明を要旨とする。

[0021] (1) 金属粒子間の焼結を妨げる被覆物(C)で表面の少なくとも一部又は全部が覆われていて一次粒子の粒子径が1~500nmである、バルクの融点が420℃超の金属元素(M)からなる金属微粒子(P1)と、バルクの融点が420℃以下の金属または合金からなる低融点金属粉(P2)と、金属微粒子(P1)表面から被覆物(C)を分解除去させる活性化剤(A)と、を有する金属微粒子含有組成物である。

[0022] (2) 前記金属元素(M)が銅、銀、金、及びニッケルの中から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、前記(1)に記載の金属微粒

子含有組成物。

- [0023] (3) 前記低融点金属粉 (P 2) の一次粒子の粒子径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、前記 (1) 又は (2) に記載の金属微粒子含有組成物。
- [0024] (4) 前記低融点金属粉 (P 2) が、スズ、又は銅、銀、亜鉛、リン、アルミニウム、及びビスマスの中から選択される 1 種もしくは 2 種以上がスズと固溶しているスズ合金、であることを特徴とする、前記 (1) から (3) のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。
- [0025] (5) 前記被覆物 (C) が、無機化合物 (C 1)、有機化合物 (C 2)、又は無機化合物 (C 1) と有機化合物 (C 2)、からなる混在物であることを特徴とする、前記 (1) から (4) のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。
- [0026] (6) 前記無機化合物 (C 1) が、金属元素 (M) の酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、及び硫化物、から選択される 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、前記 (5) に記載の金属微粒子含有組成物。
- [0027] (7) 前記金属微粒子 (P 1) 中の無機化合物 (C 1) の割合 ($[\text{無機化合物 (C 1)} / \text{金属微粒子 (P 1)}] \times 100 (\text{質量}\%)$) が $0.1 \sim 70$ 質量%であることを特徴とする、前記 (5) 又は (6) に記載の金属微粒子含有組成物。
- [0028] (8) 前記有機化合物 (C 2) が、有機リン化合物、有機硫黄化合物、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、2-ピロリドン、及びアルキル-2-ピロリドン、から選択される 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、前記 (5) に記載の金属微粒子含有組成物。
- [0029] (9) 前記有機化合物 (C 2) の沸点又は分解点が低融点金属粉 (P 2) のバルクの融点以上であることを特徴とする、前記 (5) に記載の金属微粒子含有組成物。
- [0030] (10) 前記金属微粒子 (P 1) 中の有機化合物 (C 2) の割合 ($[\text{有機化合物 (C 2)} / \text{金属微粒子 (P 1)}] \times 100 (\text{質量}\%)$) が $0.1 \sim 3$

0質量%であることを特徴とする、前記（５）、（８）又は（９）に記載の金属微粒子含有組成物。

[0031] （１１）前記活性化剤（Ａ）が、１又は２以上のカルボキシル基又はエステル基を有していることを特徴とする、前記（１）から（１０）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0032] （１２）前記活性化剤（Ａ）が、１又は２以上のエーテル結合を有していることを特徴とする、前記（１）から（１１）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0033] （１３）前記活性化剤（Ａ）の沸点又は分解点が低融点金属粉（Ｐ２）の融点以上であることを特徴とする、前記（１）から（１２）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0034] （１４）前記低融点金属粉（Ｐ２）の表面の少なくとも一部又は全部が有機化合物（Ｃ２）で覆われていることを特徴とする、前記（１）から（１３）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0035] （１５）活性化剤（Ａ）が可溶な有機溶媒（Ｓ）を含有し、前記有機溶媒（Ｓ）に、少なくとも１つのヒドロキシル基を有するアルコール類（Ｓ１）を含み、アルコール類（Ｓ１）がメタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、２，２－ジメチル－１－プロパノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、２－メチル－１－ブタノール、２，２ジメチル－１－プロパノール、３－メチル－２－ブタノール、２－メチル－２－ブタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２－メチル－２－ヘキサノール、２－メチル－３－ヘキサノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、４－ヘプタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－オクタノール、２－オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール

、２－ブテンー１、４－ジオール、２，３－ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、１，１，１－トリスヒドロキシメチルエタン、２－エチル－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，３－ヘキサントリオール、及び１，２，４－ブタントリオールの中から選択される１種又は２種以上であることを特徴とする、前記（１）から（１４）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0036] （１６）前記有機溶媒（Ｓ）に、少なくとも末端がアルキル基であるエーテル結合を有するグリコールモノアルキルエーテル類（Ｓ２）が含まれていることを特徴とする、前記（１）から（１５）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0037] （１７）前記有機溶媒（Ｓ）の常圧における沸点が１００℃以上５００℃以下であることを特徴とする、前記（１）から（１６）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[0038] （１８）一次粒子の粒子径が５００ｎｍ超え５０μｍ以下である金属元素（Ｍ）からなる高融点金属粉（Ｐ３）を有することを特徴とする、前記（１）から（１７）のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

発明の効果

[0039] 本発明の金属微粒子含有組成物には、従来よりも耐熱性が高くかつ低温での接合を可能とするために、スズ、鉛、亜鉛等の比較的低融点の金属種から構成される融点が４２０℃以下の低融点金属粉（Ｐ２）に加えて、被覆物（Ｃ）で表面の少なくとも一部が覆われた融点が４２０℃超の金属元素（Ｍ）からなる金属微粒子（Ｐ１）を併用する。加熱接合時に金属微粒子（Ｐ１）の主成分である金属元素（Ｍ）微粒子の低融点金属粉（Ｐ２）への溶け込みが起こり、金属元素（Ｍ）と低融点金属粉（Ｐ２）とから融点の上昇した合金または金属間化合物が形成されることで、金属管や電子部品等の材料間が接合されることになる。金属元素（Ｍ）と低融点金属粉（Ｐ２）とから形成された合金または金属間化合物の接合層は、低融点金属粉（Ｐ２）単体から

形成される接合層よりも融点が相当に上昇するので耐熱性も改良されて、比較的高温における接合強度も向上する。

[0040] なお、金属微粒子（P 1）の主成分である金属元素（M）の低融点金属粉（P 2）への溶け込みについては、金属微粒子の粒子径が小さいほど金属原子の拡散性が高まり溶け込みやすくなるが、被覆物（C）が存在しない金属微粒子を使用すると、溶け込みが起こる温度よりも低温で金属微粒子どうしの焼結反応が先に進行してしまう問題が生ずる。そこで、被覆物（C）により金属微粒子（P 1）の表面の少なくとも一部を覆うことで、金属微粒子同士の焼結反応を防ぐことができる。接合層を形成させる温度領域において、被覆物（C）は活性化剤（A）によって分解除去されて、金属元素（M）の金属微粒子（P 1）への溶け込みが開始されて上記融点上昇効果が得られる。また、金属微粒子含有組成物は、分散媒として有機溶媒（S）を使用すれば、分散液の粘度も容易に調整可能となり、成形性が良好なろう流れ不良が低減されたり付け接合材料としても用いることが可能である。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]実施例 1 7 において、実施例 2 で調製したサンプルを使用して、接合した銅基材の接合部断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影した写真である。

[図2]比較例 5 において、比較例 3 で調製したサンプルを使用して、接合した銅基材の接合部断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影した写真である。

発明を実施するための形態

[0042] 以下に本発明の金属微粒子含有組成物、及びその製造方法等について説明する。

[0043] 〔1〕金属微粒子含有組成物

金属微粒子含有組成物は、金属微粒子間の焼結を妨げる被覆物（C）で表面の少なくとも一部又は全部が覆われていて一次粒子の粒子径が 1 ～ 500 nm である、バルクの融点が 420℃超の金属元素（M）からなる金属微粒子（P 1）と、バルクの融点が 420℃以下の金属または合金からなる低融

点金属粉（P 2）と、金属微粒子（P 1）表面から被覆物（C）を分解除去させる活性化剤（A）と、を有する。なお、バルクの融点とは、融点降下が金属粒子径によって顕著に表れない融点を意味する。したがって、以下の「融点」とは、特に限定する断りがない限り、バルクの融点を意味するものとする。また、活性化剤（A）は、低融点金属粉（P 2）の融点以上の温度で金属微粒子（P 1）の表面から被覆物（C）を分解除去させるもので、常温で液状の有機溶媒（S）に分散させてもよい。さらに、一次粒子の粒子径が、500 nm超50 μ m以下である金属元素（M）からなる高融点金属粉（P 3）を含んでいてもよい。

[0044] （1）金属微粒子（P 1）

金属微粒子（P 1）は、金属粒子間の焼結を妨げる被覆物（C）により表面の少なくとも一部又は全部が覆われていて一次粒子の粒子径が1～500 nmである、融点（バルクの融点）が420℃超の金属元素（M）からなる金属微粒子である。

[0045] （イ）金属元素（M）

前記金属元素（M）は、融点が420℃超で、低融点合金粉（P 2）と合金を形成することができる、金属元素であれば使用可能である。金属元素（M）の融点が、420℃超であるのは、低融点合金粉（P 2）と低い温度では合金を形成させないで、接合の際に低融点合金粉（P 2）と合金を形成して形成された接合部の融点を高く維持して、接合部の耐熱性を向上させるためである。なお、金属元素（M）のバルクの融点が420℃超であっても、本願発明の金属微粒子含有組成物中では一次粒子の粒子径が1～500 nmであるので、該微粒子状態での融点は、粒子径が小さくなるほどバルクよりもより低い温度になる傾向があることから、ここでは目安としてバルクの融点を基準とする。上記接合の際の融点、接合後の導電性等を考慮すると、金属微粒子（P 1）を形成する金属元素（M）としては、銅、銀、金、及びニッケルの中から選択される1種又は2種以上であることが好ましい。また、上記金属元素の他に、金属微粒子の形成が可能なパラジウム、コバルト、ク

ロム、銅、カドミウム、インジウム等を使用することも可能である。

[0046] (ロ) 金属微粒子 (P 1) の一次粒子の粒子径

還元反応溶液中の金属元素 (M) のイオン等から、無電解還元反応又は電解還元反応により、比較的容易な操作で、めっき膜状やデンドライト状に凝集していない、高純度で顆粒状のナノサイズの金属微粒子を得ることができる。本発明で金属微粒子 (P 1) は、一次粒子の粒子径が 1 ~ 500 nm の範囲である。ここで、一次粒子の粒子径とは、二次粒子を構成する個々の金属等の微粒子の一次粒子の直径の意味である。該一次粒子径は、電子顕微鏡を用いて測定された値で、金属元素 (M) 微粒子からなるコア部だけでなく、被覆物 (C) も含めたものである。本発明において、金属微粒子 (P 1) の「粒子径が 1 ~ 500 nm の範囲」とは、任意に 100 個の観察可能な微粒子の一次粒子径の測定値の範囲であり、「微粒子の平均一次粒子径」とは数平均粒子径である。一般に、金属粒子の粒径がナノメートルサイズ (1 ~ 500 nm 程度) まで小さくなると、1 粒子当たりの構成原子数が少なくなると共に粒子の体積に対する表面積が急激に増加して、バルクの金属と比較して融点や焼結温度が低下することが知られている。金属粒子の粒径が 100 nm 以下になるとその傾向は顕著になり、特に、金属粒子の粒径が 10 ~ 20 nm 程度になると、バルクの該金属の有する融点より相当に低い温度でもその表面が溶融して、相互に焼結するようになる。

[0047] (ハ) 金属微粒子 (P 1) の融点

金属微粒子 (P 1) を構成する金属元素 (M) のバルクの融点は、420 °C 超である。バルクの融点が 420 °C 超の金属微粒子 (P 1) を使用することにより、加熱して接合部を形成する際に溶融状態にある低融点金属粉 (P 2) と合金を形成し、冷却後に該接合部の融点を比較的高い温度に維持できて、耐熱性を向上することが可能になる。

金属元素 (M) のバルクの融点は、低融点金属粉 (P 2) のバルクの融点より高い温度であれば、上記融点向上効果を得ることが可能になる。

[0048] (二) 被覆物 (C)

本発明の金属微粒子含有組成物の成分である被覆物（C）は、加熱接合の際に、低融点金属粉（P 2）のバルクの融点以下では、金属粒子間の焼結を妨げるために金属微粒子（P 1）の表面の少なくとも一部又は全部を覆っている。また、被覆物（C）は、低融点金属粉（P 2）のバルクの融点以上に加熱されると、活性化剤（A）により金属微粒子（P 1）の表面から分解除去される。上記作用を発揮することが可能な被覆物（C）としては、無機化合物（C 1）、有機化合物（C 2）、及び無機化合物（C 1）と有機化合物（C 2）とから形成される混在物、などを挙げることができる。金属微粒子の「被覆」は、当該技術分野において、「覆われた」、「囲まれた」、「保護された」、「付着した」等の記載表現が使用されることもある。また、ボイドの少ない緻密な接合状態を得るためには、低融点金属粉（P 2）の融点以上に加熱して低融点金属を溶融状態として、基材に対して良好な濡れ状態にすることも必要である。すなわち、低融点金属粉（P 2）が溶融状態となるまでは被覆物（C）は分解しきらず、また活性化剤（A）も枯渇させないことが望ましい。被覆物（C）の分解温度（ T_c ）と、活性化剤（A）が作用し始める温度（活性化剤の沸点または分解点、 T_A ）と、は低融点金属粉（P 2）の融点（ T_{p2} ）に対して同等以上（ T_c 、 $T_A \geq T_{p2}$ ）にするのが望ましい。これにより、従来のはんだ付けのような低温の加熱でも、耐熱性が改良された高強度の接合状態を得ることが可能となる。なお、 T_c 、 $T_A \geq T_{p2}$ の関係を少なくとも一つ以上満たしていればよく、低融点金属粉（P 2）の融点より低温で分解または揮発する被覆物や活性化剤を同時に含んでいてもよい。

[0049] （二ー１）無機化合物（C 1）

無機化合物（C 1）としては、金属元素（M）の金属酸化物、金属塩等を挙げることができる。具体的には、金属元素（M）の酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、及び硫化物、の何れかから選択される１種又は２種以上であることが好ましい。金属元素（M）からなる微粒子の表面を無機化合物（C 1）により被覆する方法は特に限定されるものではない。ただし、

単体ガス、プラズマ処理、無機化合物を含有した溶液への浸漬処理、などから選択される1種又は2種以上であることが好ましい。例えば、上記酸化物の被覆の具体例としては、金属元素（M）からなる微粒子を分散させた水溶液中に、酸性もしくは中性に調整して酸素ガスを含むガスをバブリングさせながら攪拌することにより行うことができる。その他、金属元素（M）からなる微粒子を分散させた水溶液中に、過酸化水素や硝酸などの酸化剤を反応水溶液中へ添加することにより表面酸化処理を行うことができる。水酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、及び硫化物、に対して被覆を行う場合でも金属元素（M）からなる微粒子を分散させた水溶液中に、添加する無機化合物種を変えることによって、同様の方法で無機被覆処理を行うことが可能である。例えば、アルカリ金属の水酸化物、塩化水素、炭酸、二硫化物イオン等を反応させて、調製することができる。本発明の金属微粒子含有組成物を用いて、電子部品や金属材料の良好な接合を行うためには、金属微粒子（P1）中の無機化合物（C1）の割合（ $[\text{無機化合物（C1）} / \text{金属微粒子（P1）}] \times 100$ （質量%））は0.1～70質量%が好ましく、1～50質量%がより好ましい。

[0050] （ニー2）有機化合物（C2）

有機化合物（C2）は、官能基の非共有電子対を有する原子部分が金属元素（M）からなる微粒子の表面に吸着して、分子層を形成することが知られている。本発明において、有機化合物（C2）は、粒子間の焼結を妨げるために用いられる。有機化合物（C2）は、金属微粒子同士の接近をさせない、斥力を発生していることも予想され、金属微粒子含有組成物の分散性を高める効果も期待される。このような効果を発揮する有機化合物（C2）としては、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、有機リン化合物、有機硫黄化合物、ポリビニルアルコール、2-ピロリドン、及びアルキル-2-ピロリドン、の何れかから選択される1種又は2種以上が例示できる。ただし、有機化合物（C2）は前記効果を発揮するものであれば上記例示に限定されるものではない。なお、特に限定されるものではないが、有機リン化合

物としては、トリフェニルホスフィン、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィン、４－（ジフェニルホスフィノ）スチレン、亜りん酸トリオクチル、亜りん酸トリス（２－エチルヘキシル）、亜りん酸トリイソデシル、亜りん酸トリオレイル、亜りん酸トリフェニル、亜りん酸トリ－ｐ－トリル、亜りん酸トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）、亜りん酸トリスステアリル、亜りん酸トリス（ノニルフェニル）などが挙げられる。また、有機硫黄化合物としては、ビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、２－メチルチオフェノチアジン、ジヘキシルスルフィド、*n*－オクチルスルフィド、フェニルスルフィド、４－（フェニルチオ）トルエン、フェニル－*p*－トリルスルフィド、４－*tert*－ブチルジフェニルスルフィド、ジ－*tert*－ブチルスルフィド、ジフェニレンスルフィド、フルフリルスルフィド、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジスルフィド、ビス（３－ヒドロキシフェニル）ジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ベンジルジスルフィド、ジ－*n*－オクチルスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンジルスルホキシド、－*p*－トリルスルホキシドなどが挙げられる。接合の際に、低融点金属粉（*P* ２）のバルクの融点以上に加熱されると、有機化合物（*C* ２）は活性化剤（*A*）により金属微粒子（*P* １）の表面から分解除去される。したがって、有機化合物（*C* ２）の沸点又は分解点は、低融点金属粉（*P* ２）のバルクの融点以上であることが好ましい。

[0051] 金属元素（*M*）からなる微粒子の表面を有機化合物（*C* ２）で被覆する方法は特に限定されるものではない。この際、有機化合物（*C* ２）を含有した溶液中で該微粒子の表面を被覆する方法であることが好ましい。該被覆方法の具体例として、還元反応水溶液中で金属元素（*M*）のイオン等をも無電解還元又は電解還元により還元反応を行って、金属元素（*M*）からなる微粒子を製造する際に、還元反応水溶液中へ添加剤として有機化合物（*C* ２）を配合しておく方法が挙げられる。この場合の有機化合物（*C* ２）は、金属元素（

M) が還元されて金属元素 (M) の微粒子結晶核が顆粒状に生成するのを助長する。さらに、有機化合物 (C 2) は、析出してくる金属元素 (M) の微粒子を被覆して分散性を向上させ、該顆粒状の結晶粒子がめっき膜状もしくはデンドライト状に成長するのを抑制する効果を発揮する。特に、金属微粒子の一部が有機化合物 (C 2) で覆われている場合、上記分散性の効果、並びに、該顆粒状の結晶粒子がめっき膜状もしくはデンドライト状に成長するのを抑制する効果、が顕著に発揮される。前記還元反応により生成した金属微粒子を、有機化合物 (C 2) が含まれる溶媒に添加して、有機化合物 (C 2) の追加被覆を行うことにより、有機化合物 (C 2) の被覆効果を向上することも可能である。このような有機化合物 (C 2) の追加被覆処理は、例えば、水もしくはアルコールを溶媒とした有機化合物 (C 2) 溶液中へ添加して、攪拌することにより得ることができる。本発明の金属微粒子含有組成物を用いて、電子部品や金属材料の良好な接合を行うためには、金属微粒子 (P 1) 中の有機化合物 (C 2) の割合 ($[\text{有機化合物 (C 2)} / \text{金属微粒子 (P 1)}] \times 100$ (質量%)) は 0.1 ~ 30 質量% が好ましく、0.2 ~ 15 質量% がより好ましい。

[0052] (2) 低融点金属粉 (P 2)

低融点金属粉 (P 2) は、金属微粒子含有組成物中に分散して存在している、バルクの融点が 420℃ 以下の金属または合金からなる金属粉である。低融点金属粉 (P 2) は、加熱接合の際に、金属微粒子 (P 1) 表面の被覆物 (C) が分解除去されて、その金属微粒子 (P 1) 表面から金属元素 (M) が拡散可能となった状態で金属元素 (M) の全部又は一部と、熔融状態で合金を形成して、接合体を形成する。低融点金属粉 (P 2) は、加熱接合する際に比較的低温で熔融させるためには、バルクの融点が 420℃ 以下の金属または合金からなる金属粉である。低融点金属粉 (P 2) を構成する成分としては、金属元素 (M) と合金を形成することができ、しかも、低温での材料間の接合が可能であるのが好ましい。例えば、銅、銀、亜鉛、リン、アルミニウム、及びビスマス、の何れかから選択される 1 種もしくは 2 種以上

がスズと固溶しているスズ合金であることが好ましい。また、加熱接合の際に、速やかに熔融状態を形成させるために、低融点金属粉（P 2）の一次粒子の粒子径は0.5～50 μm であることが好ましい。

[0053] （3）活性化剤（A）

活性化剤（A）は、金属微粒子含有組成物により被接合体を接合する際に、金属微粒子（P 1）表面から被覆物（C）を分解除去させる作用を発揮する。活性化剤（A）としては、金属微粒子（P 1）の表面を覆っている、上記無機化合物（C 1）、有機化合物（C 2）等の被覆物（C）を分解する作用を発揮する化合物であれば使用可能である。特に、被接合体を接合する際には、低融点金属粉（P 2）の融点以上の温度で、金属微粒子（P 1）表面から被覆物（C）を分解除去させるのが好ましい。同様に、活性化剤（A）としては、被覆物（C）を低融点金属粉（P 2）の融点以上の温度で分解するのが好ましい。この際、活性化剤（A）は、その分子内に1つ以上のカルボキシル基又はエステル基を有している有機化合物であることが好ましく、これに加えて1つ以上のエーテル結合を有している有機化合物であることがより好ましい。また、活性化剤（A）の沸点もしくは分解点は、低融点金属粉（P 2）の融点以上である、1種又は2種以上の有機化合物からなることが好ましい。上記作用を発揮する活性化剤（A）として、アビエチン酸、アジピン酸、フマル酸、シュウ酸、モノグリセリンカプリレート、ポリグリセリン等、デヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸グリシジルエステル、アクリル化デヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチルアミン、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマル酸、マレオピマル酸、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル類、及びポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル類、並びにこれらの有機化合物を2種以上用いて混合したもの、を挙げることができる。ボイドの少ない緻密な接合状態を得るためには、低融点金属が熔融状態となるまで、金属微粒子含有組成物中で活性化剤（A）を枯渇させないことが望ましい。上記の通り、被覆物（C）の

分解温度 (T_c) と、活性化剤 (A) が作用し始める温度 (T_A) とは、低融点金属粉 (P_2) の融点 (T_{p2}) と同等以上 ($T_c, T_A \geq T_{p2}$) となるようにするのが好ましい。なお、活性化剤 (A) が作用し始める温度 (T_A) とは、活性化剤の沸点または分解点を意味する。これにより、従来のはんだ付けのような低温の加熱でも、耐熱性が改良された高強度の接合状態を得ることが可能となる。なお、上記 $T_c, T_A \geq T_{p2}$ の関係を少なくとも一つ以上満たしていればよい。

[0054] (4) 有機溶媒 (S)

有機溶媒 (S) としては、分子中に少なくとも 1 以上のヒドロキシル基を有するアルコール類 (S1)、少なくとも末端がアルキル基であるエーテル結合を有するグリコールモノアルキルエーテル類 (S2) 等であることが好ましい。

[0055] アルコール類 (S1) として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキ

サントリオール、及び1, 2, 4-ブタントリオール、の何れかから選択される1種又は2種以上を挙げることができる。金属微粒子含有組成物を使用して被接合体を接合する際に、加熱条件下で金属元素(M)からなる微粒子表面の還元性、及び低融点合金(P2)との合金の形成を考慮すると、有機溶媒(S)中の還元性を有するアルコール類(S1)が1~20質量%含有されているのが好ましく、さらに2~10質量%含有されているのがより好ましい。

[0056] グリコールモノアルキルエーテル類(S2)としては、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、酢酸エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチル

エーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸３－メトキシブチル、酢酸３－メチルー３－メトキシブチル、等の酢酸（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

を挙げることができる。

[0057] 有機溶媒（Ｓ）としては、上記アルコール類（Ｓ１）、グリコールモノアルキルエーテル類（Ｓ２）が挙げられる。さらにこれらの有機化合物に加えて、以下に記載する有機化合物（Ｓ３）を使用することができる。有機化合物（Ｓ３）として、一般式 $R_{11}-O-R_{12}$ （ R_{11} 、 R_{12} は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は１～４である。）で表されるエーテル系化合物（Ｓ３１）、一般式 $R_{14}-C(=O)-R_{15}$ （ R_{14} 、 R_{15} は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は１～２である。）で表されるケトン系化合物（Ｓ３２）、及び一般式 $R_{16}-(N-R_{17})-R_{18}$ （ R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、それぞれ独立にアルキル基、又は水素原子で、炭素原子数は０～２である。）で表されるアミン系化合物（Ｓ３３）、の何れかから選択される１種又は２種以上が挙げられる。

[0058] 前記エーテル系化合物（Ｓ３１）としては、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルーｔ－ブチルエーテル、ｔ－アミルメチルエーテル、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アリルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、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ブチルエーテルアセタート、等が挙げられる。前記ケトン系化合物（Ｓ３２）としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、等が挙げられる。また、前記アミン系化合物（Ｓ３３）としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、等が挙げられる。

[0059] 有機化合物（Ｓ３）は、混合溶媒中で溶媒分子間の相互作用を低下させ、分散粒子の溶媒に対する親和性を向上する作用を有していると考えられる。このような効果は一般に沸点の低い溶媒において期待され、特に常温におけ

る沸点が250℃以下の有機化合物は、有効な溶媒分子間の相互作用を低減する効果が得られることから好ましい。有機化合物（S3）の中でも特にエーテル系化合物（S31）が、その溶媒分子間の相互作用を低減する効果が大きいことから好ましい。

[0060] 有機溶媒（S）は、1種又は2種以上の有機化合物から構成され、常圧における沸点が100℃以上500℃以下であることが好ましい。金属下元素（M）からなる前記粒子径が1～500nmである金属微粒子（P1）は、活性化剤（A）によって被覆物（C）が除去された後、表面の余分な酸化物などの被覆物質層が有機溶媒（S）の還元作用又は分解物の作用によって除去されることで低融点金属粉（P2）への金属元素（M）の溶解込みが滞りなく生じるようになる。100℃以上で加熱接合を行う際に金属微粒子（P1）の低融点金属粉（P2）への溶解込みが進行しやすくするためには、有機溶媒（S）の常圧における沸点は100℃以上が好ましい。一方、沸点が500℃を超える有機溶媒を用いると揮発しやすく焼結後も残留する可能性がある。このため、有機溶媒（S）の沸点は500℃以下とすることが好ましい。また、上記のような作用は、有機溶媒（S）の沸点よりも50～40℃低い温度範囲で進行し易く、沸点が450℃を超える有機溶媒を用いると揮発しやすく焼結後も残留する可能性があるので有機溶媒（S）の沸点は、150～450℃がより好ましい。

[0061] （5）金属微粒子含有組成物

（イ）金属微粒子含有組成物の成分と組成

金属微粒子含有組成物を構成する成分は、上記の通り、少なくとも被覆物（C）で表面の少なくとも一部又は全部が覆われている金属微粒子（P1）、低融点金属粉（P2）、及び活性化剤（A）、からなる。なお、金属微粒子（P1）、低融点金属粉（P2）、及び活性化剤（A）は、有機溶媒（S）中に分散させてもよいが、金属微粒子含有組成物において、該分散には、懸濁状態、及び少なくとも一部が溶解している状態も含まれる。金属微粒子含有組成物中の、被覆物（C）を含む金属微粒子（P1）の含有量は、0.

5～50質量%が好ましく、さらに1～20質量%がより好ましい。金属微粒子（P1）の割合が前記範囲の下限未満であると接合層の融点向上効果が低下して耐熱性の向上が期待できなくなるおそれがある。一方、前記範囲の上限を超えると金属微粒子（P1）同士の凝集が生じて低融点金属粉（P2）との合金層形成が不十分になるおそれがある。金属微粒子（P1）中の被覆物（C）含有量は、前記の通り、被覆物（C）が無機化合物（C1）の場合に0.1～70質量%が好ましく、さらに1～50質量%がより好ましい、また、被覆物（C）が有機化合物（C2）の場合に0.1～30質量%が好ましく、さらに0.2～15質量%がより好ましい。金属微粒子含有組成物中の、金属微粒子（P1）と低融点金属粉（P2）を合わせた金属量（P1+P2）の割合（質量%）は、5～95質量%が好ましく、さらに30～90質量%がより好ましい。前記範囲の下限未満であると接合層の膜厚が不均一となってクラックやボイドが発生するおそれがある。一方、前記範囲の上限を超えると活性化剤（A）の被覆物（C）除去作用が低下して強度が不十分な接合状態になるおそれがある。なお、金属微粒子（P1）と低融点金属粉（P2）の割合は、形成される合金・金属種に依存することから一概にはいえない。金属微粒子含有組成物中の活性化剤（A）の含有割合は、上記被覆物（C）とのモル比で0.005～5が好ましく、さらに0.1～1がより好ましい。前記範囲の下限未満であると被覆物（C）の除去作用が十分に発揮されないおそれがある。一方、前記範囲の上限を超えると未反応の活性化剤（A）が多く残存してしまい不均一な接合状態になるおそれがある。また、組成物の粘度を調整するために一次粒子の粒子径が500nm超50μm以下である金属元素（M）からなる高融点金属粉（P3）を含んでもよい。

[0062] （ロ）金属微粒子含有組成物の製造方法

被覆材（C）でその表面の一部又は全部が被覆された金属微粒子（P1）、低融点金属粉（P2）、及び活性化剤（A）、を添加するとともに、分散性を向上させるために攪拌手段を採用することが望ましい。分散溶液の攪拌

方法としては、公知の攪拌方法を採用することができるが、超音波照射方法を採用するのが好ましい。超音波照射時間は、特に制限はなく任意に選択することが可能である。例えば、超音波照射時間を5～60分間の間で任意に設定することができ照射時間が長い方が分散性は向上する。

[0063] (ハ) 金属微粒子含有組成物の用途

本発明の金属微粒子含有組成物は、電子材料用の導電性ペーストと同様の利用、例えば、配線形成材料、プリント配線、半導体の内部配線、プリント配線板と電子部品との接合、等に利用することができる。

[0064] (6) 金属微粒子含有組成物から形成される接合体

金属微粒子含有組成物から形成される接合体は、被接合体の接合面に配置（又はパターンニング）するとともに加熱及び接合した後に、常温まで冷却することで得られる。このような接合体では、加熱温度、時間等の接合条件により、5～15体積％程度の空隙率の接合層を形成することができる。本発明の金属微粒子含有組成物を使用して得られる接合体は、引張り強さ、ダイシェア強度等の機械的強度、及び耐熱性、を向上することが可能になる。

実施例

[0065] 本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下に本実施例、比較例における評価方法を記載する。

[0066] (1) 金属微粒子（P1）の一次粒子径の測定方法

実施例1～16、及び比較例1～4における、「一次粒子径の範囲」は、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）を使用した観察により、任意に80個の微粒子の一次粒子径を測定して、最も小さい側の粒子径の微粒子数の5％と、最も大きい側の粒子径の微粒子数の5％を除いた、残り90％の粒子の一次粒子径の測定値の範囲である。したがって、「微粒子の平均一次粒子径」は、この残り90％の粒子の一次粒子径の測定値の平均値である。観察用試料の調製は、エタノールに分散した微粒子をポラスアルミナフィルター（Whatman社

製、商品名：アノディスク）に通過させながら溶媒を乾燥除去した後、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。

[0067] （２）微粒子の金属組成の同定方法

X線回折測定装置（（株）リガク製、型式：Geigerflex RAD-A）を用いた、X線源としてCuK α を用いたX線回折測定による結晶構造分析を行った。

[0068] （３）微粒子の被覆物（C）の同定方法

微粒子表面の無機化合物の同定は、走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光装置（SEM-EDX）を使用して解析した。微粒子表面の有機化合物の同定は、顕微ラマン分光装置（（株）東京インスツルメンツ製、型式：Nanofinder@30）とフーリエ変換赤外分光光度計（日本分光（株）製、型式：FT/IR-4100）とを用いて解析した。なお、顕微ラマン分光装置では必要に応じて、局在表面プラズモン共鳴によってラマン散乱強度を高めることが可能なナノサイズの凹凸構造体（Ag又はCu）に試料を塗布して解析した。

[0069] （４）微粒子の被覆物（C）の含有量の測定方法

無機化合物の含有量は、X線回折測定装置（（株）リガク製、型式：Geigerflex RAD-A）を用い、X線源をCuK α として行ったX線回折パターンの金属元素（M）の最大強度であるメインピークの 2θ でのピーク高さ、及び金属元素（M）の無機化合物の最大強度であるメインピークの 2θ でのピーク高さの強度比から求めた。具体的には、まず金属元素（M）の粉体と、金属元素（M）の無機化合物の粉体が既知の質量比で混合された粉体を標準試料から得られたピーク強度比から、質量比に対する検量線をあらかじめ作成した。この検量線に基づいて、金属微粒子（P1）のX線回折パターンのメインピーク強度比から金属微粒子（P1）中における被覆物である無機化合物（C1）の割合（〔無機化合物（C1）／金属微粒子（P1）〕 $\times 100$ （質量％））を求めた。また、被覆物である有機化合物（C2）の含有量は、炭素・硫黄分析計（（株）堀場製作所製、型式：EMI

A-920V2)を用いて、金属微粒子(P1)中における有機化合物(C2)の割合($[\text{有機化合物(C2)} / \text{金属微粒子(P1)}] \times 100$ (質量%))を求めた。ただし、測定値が作成した検量線や分析装置の検出限界を下回る場合には、原則的に測定対象の物質は未検出として算出した。

[0070] [実施例1]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末(100%Sn)、活性化剤としてアビエチン酸、有機溶媒としてグリセリンとジエチレングリコールモノエチルエーテルが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。

[0071] (1) 銅微粒子の調製

金属元素である銅の供給源として水酸化銅14.6g、有機分散剤としてポリビニルピロリドン5gを蒸留水960gへ添加して攪拌した後、この水溶液を窒素ガス雰囲気中に移した。次に、水素化ホウ素ナトリウム溶液を還元剤として上記水溶液へ添加することで還元反応水溶液1L(リットル)を調製した。調製した還元反応水溶液の酸化還元電位は標準水素電極基準で-400mV以下、pHは約13であった。この還元反応水溶液を攪拌しながら浴温20℃で60分の間、酸化還元電位を-400mV以下となるように適宜、還元剤を滴下するなどして無電解還元反応させ続けた結果、溶液中に銅微粒子が析出した。得られた銅微粒子分散水溶液を遠心分離機に入れ、銅微粒子成分を沈殿回収した。回収した銅微粒子にエタノールを加えて攪拌洗浄して遠心分離機で銅微粒子を回収するエタノール洗浄操作を2度行い、水洗して溶媒を乾燥除去した後、5gの銅微粒子を得た。

[0072] (2) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、20~200nmの範囲で、平均一次粒子径は35nmであった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置(EDX)による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

。

[0073] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基 (C 4 H 6 N O) に帰属するピークが検出された。

[0074] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子 (P 1) における、有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンの割合 ([有機化合物 (C 2) / 銅微粒子 (P 1)] × 1 0 0 (質量%)) は、0. 1 質量%であった。

[0075] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1. 2 g とジエチレングリコールモノエチルエーテル 0. 2 g に、活性化剤であるアビエチン酸 0. 6 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1. 6 g と平均粒径 5 μ m のスズ粉末 6. 4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0076] [実施例 2]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (1 0 0 % S n)、活性化剤としてアビエチン酸、有機溶媒としてグリセリンとジエチレングリコールモノブチルエーテルが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、銅微粒子の表面に水酸化物を形成させる被覆処理も行った。(1) 銅微粒子の調製実施例 1 と同様にして、銅微粒子を得た。

[0077] (2) 無機化合物 (C 1) による被覆

銅微粒子を水酸化カルシウム (1 g / リットル) 水溶液へ添加して、浴温 1 0 °C で 1 0 分間、攪拌状態を保持した。その後、カーボン支持膜をとりつ

けたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銅微粒子を無機化合物（C 1）である水酸化銅で被覆した。

[0078] （３）生成した銅微粒子の評価

（イ）銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、20～200 nmの範囲で、平均一次粒子径は35 nmであった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置（EDX）による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

[0079] （ロ）金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）、及び付属のエネルギー分散型X線分光装置（TEM-EDX）を使用して観察した結果、銅微粒子の一次粒子のコア部に銅、シェル部に水酸化銅（Cu（OH）₂）が確認された。また、銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基（C₄H₆NO）に帰属するピークが検出された。上記同定により、銅微粒子は無機化合物（C 1）である水酸化銅と、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0080] （ハ）被覆物の含有量

X線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銅微粒子（P 1）中における、無機化合物（C 1）である水酸化銅の割合（〔無機化合物（C 1）／銅微粒子（P 1）〕×100（質量%））は、10.5質量%であった。また、炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（P 1）中における、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンの割合（〔有機化合物（C 2）／銅微粒子（P 1）〕×100（質量%））は、0.1質量%であった。

[0081] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1.2 g とジエチレングリコールモノブチルエーテル 0.2 g に、活性化剤であるアビエチン酸 0.6 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.6 g と平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のスズ粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0082] [実施例 3]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (100% Sn)、活性化剤としてモノグリセリンカプリレート、有機溶媒としてグリセリンが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、銅微粒子の表面に酸化物を形成させる被覆処理も行った。

[0083] (1) 銅微粒子の調製

実施例 1 と同様にして、銅微粒子を得た。

[0084] (2) 無機化合物 (C1) による被覆

銅微粒子を酢酸 (1 体積%) 水溶液へ添加して、浴温 40°C で 120 分間、攪拌状態を保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銅微粒子を無機化合物 (C1) である酸化第 1 銅で被覆した。

[0085] (3) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、 $20\sim 200\ \text{nm}$ の範囲で、平均一次粒子径は $50\ \text{nm}$ であった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅 100 質量% であった。

[0086] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM)、及び付属のエネルギー

分散型X線分光装置（TEM-EDX）を使用して観察した結果、銅微粒子の一次粒子のコア部に銅、シェル部に酸化第1銅（Cu₂O）が確認された。また、銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基（C₄H₆NO）に帰属するピークが検出された。上記同定により、銅微粒子は無機化合物（C1）である酸化第1銅と、有機化合物（C2）であるポリビニルピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0087] (ハ) 被覆物の含有量

X線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銅微粒子（P1）における、無機化合物（C1）である酸化第1銅の割合（ $[\text{無機化合物（C1）} / \text{銅微粒子（P1）}] \times 100$ （質量%））は、70質量%であった。また、炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（P1）における、有機化合物（C2）であるポリビニルピロリドンの割合（ $[\text{有機化合物（C2）} / \text{銅微粒子（P1）}] \times 100$ （質量%））は、0.1質量%であった。

[0088] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン1.4gに、活性化剤であるモノグリセリンカプリレート0.6gを添加した後、超音波ホモナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子1.6gと平均粒径5μmのスズ粉末6.4gを混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0089] [実施例4]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ-銀-銅粉末（96.5%Sn-3%Ag-0.5%Cu）、活性化剤としてアジピン酸、有機溶媒としてグリセリンとジエチレングリコールモノブチルエーテルが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、金属微粒子の表面に硫酸塩を形成させる被覆処理も行った。

[0090] (1) 銅微粒子の調製

実施例1と同様にして、銅微粒子を得た。

[0091] (2) 無機化合物(C1)による被覆

銅微粒子を硫酸(0.2質量%)水溶液へ添加して、浴温10℃で5分間、攪拌状態を保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銅微粒子を無機化合物(C1)である硫酸銅で被覆した。

[0092] (3) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、20~200nmの範囲で、平均一次粒子径は40nmであった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置(EDX)による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

[0093] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)、及び付属のエネルギー分散型X線分光装置(TEM-EDX)を使用して観察した結果、銅微粒子の一次粒子のコア部に銅、シェル部に硫酸銅($\text{Cu}(\text{SO})_4$)が確認された。また、銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基($\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}$)に帰属するピークが検出された。上記同定により、銅微粒子は無機化合物(C1)である硫酸銅と、有機化合物(C2)であるポリビニルピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0094] (ハ) 被覆物の含有量

X線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銅微粒子(P1)における、無機化合物(C1)である硫酸銅の割合($[\text{無機化合物(C1)} / \text{銅微粒子(P1)}] \times 100$ (質量%))は、0.1質量%であった。

。また、炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（P 1）における、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンの割合（ $[\text{有機化合物（C 2）} / \text{銅微粒子（P 1）}] \times 100$ （質量％））は、0.1質量％であった。

[0095] （4）金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン1.2gとジエチレングリコールモノブチルエーテル0.2gに、活性化剤であるアジピン酸0.6gを添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子1.6gと平均粒径10 μ mのスズー銀ー銅粉末6.4gを混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0096] [実施例5]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズー亜鉛ーアルミニウム粉末（91.99%Sn－8%Zn－0.01%Al）、活性化剤としてフマル酸、有機溶媒としてグリセリンとジエチレングリコールモノブチルエーテルが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、金属微粒子の表面に塩化第1銅を形成させる被覆処理も行った。

[0097] （1）銅微粒子の調製

実施例1と同様にして、銅微粒子を得た。

[0098] （2）無機化合物（C 1）による被覆

銅微粒子を雰囲気制御型の熱処理炉内に設置し、塩素（1ppm）混合ガス雰囲気、40℃で60分間保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銅微粒子を無機化合物（C 1）である塩化第2銅で被覆した。

[0099] （3）生成した銅微粒子の評価

（イ）銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、20～200 nmの範囲で、平均一次粒子径は45 nmであった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置（EDX）による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

[0100] （ロ）金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）、及び付属のエネルギー分散型X線分光装置（TEM-EDX）を使用して観察した結果、銅微粒子の一次粒子のコア部に銅、シェル部に塩化第2銅（Cu（Cl）₂）が確認された。また、銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基（C₄H₆NO）に帰属するピークが検出された。上記同定により、銅微粒子は無機化合物（C1）である塩化第2銅と、有機化合物（C2）であるポリビニルピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0101] （ハ）被覆物（C）の含有量

X線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銅微粒子（P1）における、無機化合物（C1）である塩化第2銅の割合（[無機化合物（C1）／銅微粒子（P1）] × 100（質量%））は、0.9質量%であった。また、炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（P1）における、有機化合物（C2）であるポリビニルピロリドンの割合（[有機化合物（C2）／銅微粒子（P1）] × 100（質量%））は、0.1質量%であった。

[0102] （4）金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン1.2 gとジエチレングリコールモノブチルエーテル0.2 gに、活性化剤であるフマル酸0.6 gを添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子1.6 gと平均粒径10 μmのスズ-亜鉛-アルミニウム粉末6.4 gを混

合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0103] [実施例6]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズービスマス粉末（42%Sn－58%B i）、活性化剤としてシュウ酸、有機溶媒としてエチレングリコールと1－プロパノールが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、金属微粒子の表面に炭酸塩を形成させる被覆処理も行った。（1）銅微粒子の調製有機分散剤としてポリビニルピロリドン70g、酸化還元電位を－800mV以下となるように制御した以外は実施例1と同様にして、銅微粒子を得た。

[0104] （2）無機化合物（C1）による被覆

銅微粒子を炭酸水素ナトリウム（5質量%）水溶液へ添加して、浴温20℃で5分間、攪拌状態を保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銅微粒子を無機化合物（C1）である硫酸銅で被覆した。

[0105] （3）生成した銅微粒子の評価

（イ）銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡（SEM－EDX）による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、1～50nmの範囲で、平均一次粒子径は15nmであった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置（EDX）による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

[0106] （ロ）金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）、及び付属のエネルギー分散型X線分光装置（TEM－EDX）を使用して観察した結果、銅微粒子の一次粒子のコア部に銅、シェル部に炭酸銅（Cu（CO）3）が確認された。また、銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由

来するピロリドン基（ C_4H_6NO ）に帰属するピークが検出された。上記同定により、銅微粒子は無機化合物（C 1）である炭酸銅と、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0107] （ハ）被覆物の含有量

X線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銅微粒子（P 1）における、無機化合物（C 1）である炭酸銅の割合（ $[\text{無機化合物（C 1）} / \text{銅微粒子（P 1）}] \times 100$ （質量%））は、4 質量%であった。また、炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（P 1）における、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンの割合（ $[\text{有機化合物（C 2）} / \text{銅微粒子（P 1）}] \times 100$ （質量%））は、10 質量%であった。

[0108] （４）金属微粒子含有組成物の調製

エチレングリコール 2 g と 1-プロパノール 0.7 g に、活性化剤であるシュウ酸 0.3 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.4 g と平均粒径 $0.5 \mu m$ のスズービスマス粉末 5.6 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0109] [実施例 7]

金属微粒子として無電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉として亜鉛粉末（100% Zn）、活性化剤としてポリグリセリン、有機溶媒としてグリセリンが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。

[0110] （１）銅微粒子の調製

有機分散剤としてポリビニルピロリドン 5 g とポリアクリルアミド 100 g、酸化還元電位を $-300 mV$ 以下となるように制御した以外は実施例 1 と同様にして、銅微粒子を得た。

[0111] （２）生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

[0112] 前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、40～500 nm の範囲で、平均一次粒子径は70 nm であった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

[0113] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物 (C2) であるポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基 (C₄H₆NO) とポリアクリルアミドに帰属するピークが検出された。

[0114] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子 (P1) における、有機化合物 (C2) であるポリビニルピロリドンとポリアクリルアミドの割合 ($[\text{有機化合物 (C2)} / \text{銅微粒子 (P1)}] \times 100$ (質量%)) は、30質量%であった。

[0115] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン1.4 g に、活性化剤であるポリグリセリン酸0.6 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子1.6 g と平均粒径5 μm の亜鉛粉末6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0116] [実施例8]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズー亜鉛ービスマス粉末 (89% Sn-8% Zn-3% Bi)、活性化剤としてモノグリセリンカプリレート、有機溶媒としてグリセリンが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、N-メチル-2-ピロリドンの追加被覆処理も行った。

[0117] (1) 銅微粒子の調製

金属元素である銅の供給源として酢酸銅 (I I) の 1 水和物 20 g、有機分散剤として N-ビニル-2-ピロリドン (炭素原子数: 6) 30 g、アルカリ土類金属元素の供給源として酢酸カルシウム 1 水和物 1.76 g を使用して、還元反応水溶液 1 L (リットル) を調製した。還元反応水溶液の pH は約 6.0 であった。次に、この溶液中で SUS 304 製棒陰極 (カソード電極) と白金板陽極 (アノード電極) との間を浴温 10℃ で、カソードの酸化還元電位が標準水素電極基準で -1000 mV 以下となるように電圧を印加して、30 分間、電解還元反応させ続けた結果、カソード外表面付近に銅微粒子が析出した。還元反応終了後の反応水溶液を、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に採取し、エタノール洗浄と水洗浄して溶媒を乾燥除去した後、2.5 g の銅微粒子を得た。

[0118] (2) 有機化合物 (C 2) による被覆

銅微粒子を N-メチル-2-ピロリドン (10 g / リットル) メタノール溶液へ添加して、浴温 10℃ で 10 分間、攪拌状態を保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銅微粒子を有機化合物 (C 2) である N-メチル-2-ピロリドンで被覆した。

[0119] (3) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、1 ~ 100 nm の範囲で、平均一次粒子径は 20 nm であった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅 100 質量% であった。

[0120] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物 (C 2) である N-ビニル-2-ピロリドンと N-メチル-2-ピロリドンに由来するピロ

リドン基 (C₄H₆NO) に帰属するピークが検出された。

[0121] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子 (P 1) における、有機化合物 (C 2) である N-ビニル-2-ピロリドンと N-メチル-2-ピロリドンの割合 ([有機化合物 (C 2) / 銅微粒子 (P 1)] × 100 (質量%)) は、2 質量%であった。

[0122] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1.4 g に、活性化剤であるモノグリセリンカプリレート 0.6 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.6 g と平均粒径 5 μm のスズ-亜鉛-ビスマス粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0123] [実施例 9]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅-ニッケル合金微粒子、低融点金属粉としてスズ-亜鉛-ビスマス粉末 (89% Sn-8% Zn-3% Bi)、活性化剤としてモノグリセリンカプリレート、有機溶媒としてグリセリンが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、金属微粒子の表面に酸化物を形成させる被覆処理も行った。

[0124] (1) 銅-ニッケル合金微粒子の調製

金属元素である銅の供給源として酢酸銅 (I) の 1 水和物 20 g、ニッケルの供給源として酢酸ニッケル (II) の 4 水和物 2.6 g を添加した以外は実施例 8 と同様にして、2.5 g の銅-ニッケル合金微粒子を得た。

[0125] (2) 無機化合物 (C 1) による被覆

銅-ニッケル合金微粒子を酢酸 (1 体積%) 水溶液へ添加して、浴温 40 °C で 120 分間、攪拌状態を保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去させることで、銅-ニッケル合金微粒子を酸化第 1 銅と酸化ニッケルで被覆した。

[0126] (3) 生成した銅－ニッケル合金微粒子の評価

(イ) 銅－ニッケル合金微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅－ニッケル合金微粒子の一次粒子径は、30～150 nm の範囲で、平均一次粒子径は 50 nm であった。また、該銅－ニッケル合金微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅 90 質量%、ニッケル 10 質量% (以下、銅－10%ニッケル合金のように表示することがある。) であった。

[0127] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅－ニッケル合金微粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM)、及び付属のエネルギー分散型 X 線分光装置 (TEM-EDX) を使用して観察した結果、銅－ニッケル合金微粒子の一次粒子のコア部に銅とニッケル、シェル部に酸化第 1 銅 (Cu_2O) と酸化ニッケル (NiO) が確認された。また、銅－ニッケル合金微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、N-ビニル-2-ピロリドンに由来するピロリドン基 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}$) に帰属するピークが検出された。上記同定により、銅微粒子は無機化合物 (C1) である酸化第 1 銅及び酸化ニッケルと、有機化合物 (C2) である N-ビニル-2-ピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0128] (ハ) 被覆物の含有量

X 線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銅－ニッケル合金微粒子 (P1) における、無機化合物 (C1) である酸化第 1 銅と酸化ニッケルの割合 ($[\text{無機化合物 (C1)} / \text{銅微粒子 (P1)}] \times 100$ (質量%)) は、50 質量%であった。また、炭素・硫黄分析計を用いた銅－ニッケル合金微粒子の分析から、被覆された銅－ニッケル合金微粒子 (P1) における、有機化合物 (C2) である N-ビニル-2-ピロリドンと N-メチル-2-ピロリドンの割合 ($[\text{有機化合物 (C2)} / \text{銅微粒子 (P1)}] \times 100$ (質量%)) は、1 質量%であった。

[0129] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1.4 g に、活性化剤であるモノグリセリンカプリレート 0.6 g を添加した後、超音波ホモナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅－ニッケル合金微粒子 1.6 g と平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のスズ－亜鉛－ビスマス粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0130] [実施例 10]

金属微粒子としてポリオール還元反応により生成した金微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (100% Sn)、活性化剤としてポリグリセリン、有機溶媒としてエチレングリコールが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。

[0131] (1) 金微粒子の調製

金属元素である金の供給源として塩化金酸 4 水和物 10 g、有機分散剤としてポリビニルピロリドン 50 g とポリビニルアルコール 2 g をエチレングリコール 500 g へ添加することで還元反応溶液を調製した。調製した還元反応溶液を攪拌しながら浴温 130°C で 60 分の間、反応させ続けた結果、溶液中に金微粒子が析出した。得られた金微粒子分散液をエタノールで希釈してから遠心分離機に入れ、金微粒子成分を沈殿回収した。回収した金微粒子にエタノールを加えて攪拌洗浄して遠心分離機で金微粒子を回収するエタノール洗浄操作を 2 度行い、水洗して溶媒を乾燥除去した後、2 g の金微粒子を得た。

[0132] (2) 生成した金微粒子の評価

(イ) 金微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した金微粒子の一次粒子径は、 $5\sim 100\ \text{nm}$ の範囲で、平均一次粒子径は $25\ \text{nm}$ であった。また、該金微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、金 100 質量% であった。

[0133] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた金微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基 (C 4 H 6 N O) とポリビニルアルコールに帰属するピークが検出された。

[0134] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた金微粒子の分析から、被覆された金微粒子 (P 1) における、有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールの割合 ($[\text{有機化合物 (C 2)} / \text{金微粒子 (P 1)}] \times 100$ (質量%)) は、1 質量%であった。

[0135] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

エチレングリコール 1.8 g に、活性化剤であるポリグリセリン 0.2 g を添加した後、超音波ホモナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた金微粒子 1.6 g と平均粒径 $50 \mu\text{m}$ のスズ粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0136] [実施例 11]

金属微粒子としてポリオール還元反応により生成した銀微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (100% Sn)、活性化剤としてポリグリセリン、有機溶媒としてエチレングリコールが含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、銀微粒子の表面に硫化銀を形成させる被覆処理も行った。

[0137] (1) 銀微粒子の調製

金属元素である銀の供給源として硝酸銀 5 g、有機分散剤としてポリビニルピロリドン 50 g とポリビニルアルコール 2 g をエチレングリコール 500 g へ添加することで還元反応溶液を調製した。調製した還元反応溶液を攪拌しながら浴温 130°C で 60 分の間、反応させ続けた結果、溶液中に銀微粒子が析出した。得られた銀微粒子分散液をエタノールで希釈してから遠心分離機に入れ、銀微粒子成分を沈殿回収した。回収した銀微粒子にエタノール

ルを加えて攪拌洗浄して遠心分離機で銀微粒子を回収するエタノール洗浄操作を2度行い、水洗して溶媒を乾燥除去した後、2 gの銀微粒子を得た。

[0138] (2) 無機化合物 (C 1) による被覆

銀微粒子を雰囲気制御型の熱処理炉内に設置し、硫化水素 (1 p p m) 混合ガス雰囲気、4 0℃で6 0分間保持した。その後、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に銀微粒子を採取し、水洗とアルコール洗浄によって溶媒を乾燥除去することで、銀微粒子を無機化合物 (C 1) である硫化銀で被覆した。

[0139] (3) 生成した銀微粒子の評価

(イ) 銀微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (S E M - E D X) による観察の結果、生成した銀微粒子の一次粒子径は、5 ~ 1 2 0 n m の範囲で、平均一次粒子径は3 5 n m であった。また、該銀微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (E D X) による分析を行ったところ、金属組成は、銀 1 0 0 質量%であった。

[0140] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銀微粒子を透過型電子顕微鏡 (T E M) 、及び付属のエネルギー分散型 X 線分光装置 (T E M - E D X) を使用して観察した結果、銀微粒子の一次粒子のコア部に銀、シェル部に硫化銀 (A g 2 S) が確認された。また、銀微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基 (C 4 H 6 N O) とポリビニルアルコールに帰属するピークが検出された。上記同定により、銀微粒子は無機化合物 (C 1) である硫化銀と、有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンが混在してなる被覆物で覆われていることが確認された。

[0141] (ハ) 被覆物の含有量

X 線回折によるメインピーク強度比の解析から、被覆された銀微粒子 (P 1) における、無機化合物 (C 1) である硫化銀の割合 ([無機化合物 (C 1) / 銀微粒子 (P 1)] × 1 0 0 (質量%)) は、0. 3 質量%であった

。また、炭素・硫黄分析計を用いた銀微粒子の分析から、被覆された銀微粒子（P 1）における、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールの割合（〔有機化合物（C 2）／銀微粒子（P 1）〕×100（質量%））は、1.2質量%であった。

[0142] （4）金属微粒子含有組成物の調製

エチレングリコール1.8gに、活性化剤であるポリグリセリン0.2gを添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、被覆された銀微粒子1.2g、平均粒径5μmの銀粉末0.4g、及び平均粒径50μmのスズ粉末6.4g、を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0143] [実施例12]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末（100%Sn）、活性化剤としてノナン酸とアビエチン酸が含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。

[0144] （1）銅微粒子の調製

金属元素である銅の供給源として酢酸銅（II）の1水和物（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）200g、有機添加剤としてポリビニルピロリドン10g、及びアルカリ金属イオンとして酢酸ナトリウムの3水和物（ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）13.6gを使用して、還元反応水溶液10Lを調製した。該還元反応水溶液のpHは約5.5であった。

[0145] 次に、この溶液中でSUS304製棒陰極（カソード電極）と白金板陽極（アノード電極）との間を浴温25℃で、電流密度15A/dm²で15分間通電して、カソード外表面付近に銅微粒子を析出させた。還元反応終了後の反応水溶液を、カーボン支持膜をとりつけたアルミメッシュ上に採取し、エタノール洗浄と水洗浄して溶媒を乾燥除去した後、5gの銅微粒子を得た。

[0146] （2）生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、20～300 nm の範囲で、平均一次粒子径は50 nm であった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅100質量%であった。

[0147] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物 (C2) であるポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基 (C_4H_6NO) に帰属するピークが検出された。

[0148] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子 (P1) における、有機化合物 (C2) であるポリビニルピロリドンの割合 ($[\text{有機化合物 (C2)} / \text{銅微粒子 (P1)}] \times 100 (\text{質量}\%)$) は、0.1 質量%であった。

[0149] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

活性化剤であるノナン酸1.5 g、アビエチン酸1 gを添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子1.5 g、平均粒径5 μm の銅粉末0.5 g、及び平均粒径5 μm のスズ粉末8 gを混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0150] [実施例13]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (100% Sn)、活性化剤としてオレイン酸とアビエチン酸が含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。

[0151] (1) 銅微粒子の調製

実施例12と同様にして、銅微粒子を得た。

[0152] (2) 生成した銅微粒子の評価

実施例 1 2 と同様の結果が得られた。

[0153] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

活性化剤であるオレイン酸 1.5 g、アビエチン酸 1 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.5 g、平均粒径 1 μ m の銅粉末 0.5 g、及び平均粒径 5 μ m のスズ粉末 8 g、を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0154] [実施例 1 4]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (100% Sn)、活性化剤としてオレイン酸とアビエチン酸が含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、スズ粉末の表面にポリビニルピロリドンで被覆する処理も行った。

[0155] (1) 銅微粒子の調製

実施例 1 2 と同様にして、銅微粒子を得た。

[0156] (2) 生成した銅微粒子の評価

実施例 1 2 と同様の結果が得られた。

[0157] (3) 有機化合物 (C 2) による低融点金属粉の被覆処理

スズ粉末をポリビニルピロリドン (10 質量%) メタノール溶液へ添加して、浴温 20℃ で 10 分間、攪拌状態を保持した。その後、スズ粉末を回収して、減圧雰囲気 でメタノールを乾燥除去することで、低融点金属粉を有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンで被覆した。炭素・硫黄分析計を用いたスズ粉末の分析から、被覆された低融点金属粉 (P 2) における、有機化合物 (C 2) であるポリビニルピロリドンの割合 ($[\text{有機化合物 (C 2)} / \text{低融点金属粉 (P 2)}] \times 100 (\text{質量}\%)$) は、0.1 質量%であった。

[0158] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

活性化剤であるオレイン酸 1.5 g、アビエチン酸 1 g を添加した後、超

音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.8 g、平均粒径 50 μm の銅粉末 0.2 g、及びポリビニルピロリドンで被覆した平均粒径 5 μm のスズ粉末 8 g、を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0159] [実施例 15]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末 (100% Sn)、活性化剤としてオレイン酸とアビエチン酸が含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、銅微粒子とスズ粉末の表面に 4-(ジフェニルホスフィノ)スチレンで被覆する処理も行った。

[0160] (1) 銅微粒子の調製

実施例 12 と同様にして、銅微粒子を得た。

[0161] (2) 有機化合物 (C2) による金属微粒子の被覆処理

銅微粒子を 4-(ジフェニルホスフィノ)スチレン (10 質量%) トルエン溶液へ添加して、浴温 20℃ で 10 分間、攪拌状態を保持した。その後、銅微粒子を遠心分離によって回収して、減圧雰囲気でトルエンを乾燥除去することで、低融点金属粉を有機化合物 (C2) である 4-(ジフェニルホスフィノ)スチレンで被覆した。

[0162] (3) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

実施例 12 と同様の結果が得られた。

[0163] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物 (C2) であるポリビニルピロリドンと 4-(ジフェニルホスフィノ)スチレンに由来するピークが検出された。

[0164] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（P 1）における、有機化合物（C 2）であるポリビニルピロリドンと4-（ジフェニルホスフィノ）スチレンの割合（ $[\text{有機化合物（C 2）} / \text{銅微粒子（P 1）}] \times 100$ （質量％））は、1.2質量％であった。

[0165] （4）有機化合物（C 2）による低融点金属粉の被覆処理

スズ粉末を4-（ジフェニルホスフィノ）スチレン（10質量％）トルエン溶液へ添加して、浴温20℃で10分間、攪拌状態を保持した。その後、スズ粉末を回収して、減圧雰囲気でトルエンを乾燥除去することで、低融点金属粉を有機化合物（C 2）である4-（ジフェニルホスフィノ）スチレンで被覆した。炭素・硫黄分析計を用いたスズ粉末の分析から、被覆された低融点金属粉（P 2）における、有機化合物（C 2）である4-（ジフェニルホスフィノ）スチレンの割合（ $[\text{有機化合物（C 2）} / \text{低融点金属粉（P 2）}] \times 100$ （質量％））は、0.3質量％であった。

[0166] （5）金属微粒子含有組成物の調製

活性化剤であるオレイン酸1.5g、アビエチン酸1gを添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子2gと4-（ジフェニルホスフィノ）スチレンで被覆した平均粒径5μmのスズ粉末8gを混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0167] [実施例16]

金属微粒子として電解還元反応により生成した銅微粒子、低融点金属粉としてスズ粉末（100％Sn）、活性化剤としてオレイン酸とアビエチン酸が含まれるように金属微粒子含有組成物を調製した。また、銅微粒子とスズ粉末の表面にビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィドで被覆する処理も行った。

[0168] （1）銅微粒子の調製

実施例12と同様にして、銅微粒子を得た。

[0169] （2）有機化合物（C 2）による金属微粒子の被覆処理

銅微粒子をビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィド（１０質量％）トルエン溶液へ添加して、浴温２０℃で１０分間、攪拌状態を保持した。その後、銅微粒子を遠心分離によって回収して、減圧雰囲気でトルエンを乾燥除去することで、低融点金属粉を有機化合物（Ｃ２）であるビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィドで被覆した。

[0170] （３）生成した銅微粒子の評価

（イ）銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

実施例１２と同様の結果が得られた。

[0171] （ロ）金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、有機化合物（Ｃ２）であるポリビニルピロリドンとビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィドに由来するピークが検出された。

[0172] （ハ）被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、被覆された銅微粒子（Ｐ１）における、有機化合物（Ｃ２）であるポリビニルピロリドンとビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィドの割合（ $[\text{有機化合物（Ｃ２）} / \text{銅微粒子（Ｐ１）}] \times 100$ （質量％））は、０．８質量％であった。

[0173] （４）有機化合物（Ｃ２）による低融点金属粉の被覆処理

スズ粉末をビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィド（１０質量％）トルエン溶液へ添加して、浴温２０℃で１０分間、攪拌状態を保持した。その後、スズ粉末を回収して、減圧雰囲気でトルエンを乾燥除去することで、低融点金属粉を有機化合物（Ｃ２）であるビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィドで被覆した。炭素・硫黄分析計を用いたスズ粉末の分析から、被覆された低融点金属粉（Ｐ２）における、有機化合物（Ｃ２）であるビス（４－メタクリロイルチオフェニル）スルフィドの割合（ $[\text{有機化合物（Ｃ２）} / \text{低融点金属粉（Ｐ２）}] \times 100$ （質量％））は、０．２質量％であった。

[0174] (5) 金属微粒子含有組成物の調製

活性化剤であるオレイン酸 1.5 g、アビエチン酸 1 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 2 g とビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィドで被覆した平均粒径 5 μ m のスズ粉末 8 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0175] [比較例 1]

金属粉としてスズ粉末(100% Sn)の代わりにアンチモン粉末(100% Sb)とした以外は実施例 1 と同様にして、金属微粒子含有組成物を調製した。

[0176] (1) 銅微粒子の調製

実施例 1 と同様にして、5 g の銅微粒子を得た。

[0177] (2) 生成した銅微粒子の評価

実施例 1 と同様の評価結果が得られた。

[0178] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1.2 g とジエチレングリコールモノエチルエーテル 0.2 g に、活性化剤であるアビエチン酸 0.6 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.6 g と平均粒径 5 μ m のアンチモン粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0179] [比較例 2]

活性化剤としてモノグリセリンカプリレートの代わりにシュウ酸とした以外は実施例 3 と同様にして、金属微粒子含有組成物を調製した。

[0180] (1) 銅微粒子の調製

実施例 3 と同様にして、5 g の銅微粒子を得た。

[0181] (2) 酸化物の追加被覆

実施例 3 と同様にして、酸化第 1 銅が追加被覆された銅微粒子を得た。

[0182] (3) 生成した銅微粒子の評価

実施例 3 と同様の評価結果が得られた。

[0183] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1.8 g に、活性化剤であるシュウ酸 0.2 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.6 g と平均粒径 5 μ m のスズ粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0184] [比較例 3]

活性化剤を添加しなかった以外は実施例 3 と同様にして、金属微粒子含有組成物を調製した。

[0185] (1) 銅微粒子の調製

実施例 3 と同様にして、5 g の銅微粒子を得た。

[0186] (2) 酸化物の追加被覆

実施例 3 と同様にして、酸化第 1 銅が追加被覆された銅微粒子を得た。

[0187] (3) 生成した銅微粒子の評価

実施例 3 と同様の評価結果が得られた。

[0188] (4) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 2 g に、得られた銅微粒子 1.6 g と平均粒径 5 μ m のスズ粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。銅微粒子の一次粒子径が 500 nm を超えるようにした以外は、実施例 7 と同様にして、金属微粒子含有組成物を調製した。

[0189] (1) 銅微粒子の調製

酸化還元電位を -50 mV 以下で、かつ -150 mV に達しないように制御した以外は実施例 7 と同様にして、5 g の銅微粒子を得た。

[0190] (2) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、550~900 nm の範囲で、平均一次粒子径は 750 nm であった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅 100 質量%であった。

[0191] [比較例 4]

銅微粒子の一次粒子径が 500 nm を超えるようにした以外は、実施例 7 と同様にして、金属微粒子含有組成物を調製した。

[0192] (1) 銅微粒子の調製

酸化還元電位を -150 mV 以下で、かつ -300 mV に達しないように制御した以外は実施例 7 と同様にして、5 g の銅微粒子を得た。

[0193] (2) 生成した銅微粒子の評価

(イ) 銅微粒子の一次粒子径、金属種の同定

前記走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による観察の結果、生成した銅微粒子の一次粒子径は、550~900 nm の範囲で、平均一次粒子径は 750 nm であった。また、該銅微粒子に対してエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による分析を行ったところ、金属組成は、銅 100 質量%であった。

[0194] (ロ) 金属微粒子の被覆物の同定

得られた銅微粒子をナノ構造電極上に塗布して顕微ラマン分光装置、及びフーリエ変換赤外分光光度計で解析したところ、ポリビニルピロリドンに由来するピロリドン基 (C₄H₆NO) とポリアクリルアミドに帰属するピークが検出された。

[0195] (ハ) 被覆物の含有量

炭素・硫黄分析計を用いた銅微粒子の分析から、有機化合物 (C₂) であるポリビニルピロリドンとポリアクリルアミドで被覆された銅微粒子 (P₁) における、有機化合物 (C₂) の割合 ([有機化合物 (C₂) / 銅微粒子

(P1)] × 100 (質量%)) は、9.5 質量%であった。

[0196] (3) 金属微粒子含有組成物の調製

グリセリン 1.4 g に、活性化剤であるポリグリセリン酸 0.6 g を添加した後、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌することで混合溶媒を調製した。次に、得られた銅微粒子 1.6 g と平均粒径 5 μm の亜鉛粉末 6.4 g を混合溶媒へ窒素雰囲気下で添加して、乳鉢と乳棒による混練処理を施すことで金属微粒子含有組成物を調製した。

[0197] [実施例 17]

(1) 板材の接合評価試験

上記実施例 1～16 で得られた金属微粒子含有組成物を用いて、それぞれ得られた粒子組成物を金属基板（サイズ：2 cm × 10 cm）に加熱後の接合面積が 2 cm × 2 cm、加熱後の接合部材の厚みが 20～300 μm となるように塗布した。その後、金属基板（サイズ：2 cm × 10 cm）を塗布膜上に載せた試料を雰囲気制御型の熱処理炉内に設置し、窒素ガス雰囲気または大気雰囲気において、250～500℃の温度範囲で10～60分間加熱・焼成した後、熱処理炉中でゆっくりと室温まで炉冷し、焼結体を介して金属製の板材と銅基板とを接合した。

[0198] 上記工程により得られた接合体試料を、JIS Z 2241（金属材料引張試験方法）に準拠した方法により、接合された接合部の引張り強度を評価した。また、図1に示すように、接合部の断面SEM像を撮影し、撮影した画像の空隙部分のピクセルを黒、それ以外を白の2階調化した後に、画像数値化ソフトを利用して空隙率を数値データ化した。これらの評価結果を表1、表2に示す。

[0199] (2) チップ接合評価

上記実施例 1～16 で得られた金属微粒子含有組成物を銅基板（サイズ：2 cm × 2 cm）に焼結後の接合部材の厚みが 20～300 μm となるように乾燥塗布した。その後、半導体シリコンチップ（サイズ：4 mm × 4 mm）を 4 MPa の加圧力で塗布膜上に押し付けた試料を雰囲気制御型の熱処理

炉内に設置し、窒素ガス雰囲気または大気雰囲気において、200～450℃の温度範囲で20～60分間加熱・焼成した後、熱処理炉中でゆっくりと室温まで炉冷し、焼結体を介して半導体素子と導体基板とを接合した。基板表面に接合されたシリコンチップを米国MIL-STD-883に準拠したダイシェア強度評価装置を用いて、25℃において、ダイシェア強度を評価した。これらの評価結果を表1～3に示す。

[0200] [比較例5]

実施例17の金属微粒子含有組成物を比較例1～4で得られた金属微粒子含有組成物とした以外は実施例17と同様の方法で実験試料を調製した。図2はこの際の接合部の断面SEM像である。これらの評価結果を表4に示す。

[0201] [評価結果に対する考察]

板材の接合評価において、本発明の構成を満たした粒子組成物を用いた実施例では明らかに比較例よりも接合強度が良好であった。接合部の空隙率も実施例のほうが低い傾向となった。さらに、チップ接合評価でも比較例よりも実施例の方がダイシェア強度が高かった。このように、本発明の構成の金属微粒子含有組成物を用いることで、材料の接合強度を大きく向上させることが可能であることが確認された。

[0202]

[表1]

実施例番号		実施例17-1	実施例17-2	実施例17-3	実施例17-4	実施例17-5	実施例17-6
(サンプルを調製した実施例番号)		(実施例1)	(実施例2)	(実施例3)	(実施例4)	(実施例5)	(実施例6)
〔1〕金属微粒子分散液							
(1) 金属微粒子(P1)の成分、組成							
(i) 金属元素(M)	—	銅	銅	銅	銅	銅	銅
(ii) 粒子径	(nm)	20~200	20~200	20~200	20~200	20~200	1~50
(iii) 被覆物(C)							
(iii-1)無機化合物(C1)	—	—	水酸化銅	酸化第1銅	硫酸銅	塩化第2銅	炭酸銅
金属微粒子(P1)中の無機化合物(C1)の含有量	(質量%)	—	10.5	70	0.1	0.9	4
(iii-2)有機化合物(C2)	—	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン
金属微粒子(P1)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	10
(2) 低融点金属粉(P2)の成分、組成							
(i) 低融点金属種	—	100%Sn	100%Sn	100%Sn	96.5%Sn-3%Ag-0.5%Cu	91.99%Sn-8%Zn-0.01%Al	42%Sn-58%Bi
(ii) 融点	(°C)	232	232	232	217	199	138
(iii) 粒子径	(μm)	5	5	5	10	10	0.5
(iv) 有機化合物(C2)	—	—	—	—	—	—	—
低融点金属粉(P2)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	—	—	—	—	—	—
(3) 活性化剤(A)の成分							
ノナン酸	—	—	—	—	—	—	—
オレイン酸	—	—	—	—	—	—	—
アビエチン酸	—	○	○	—	—	—	—
アジピン酸	—	—	—	—	○	—	—
フマル酸	—	—	—	—	—	○	—
シュウ酸	—	—	—	—	—	—	○
モノグリセリンカプリレート	—	—	—	○	—	—	—
ポリグリセリン	—	—	—	—	—	—	—
(4) 有機溶媒(S)							
(i) 有機溶媒(S1)	—	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	エチレングリコール
(ii) 有機溶媒(S2)	—	ジエチレングリコール モノエチルエーテル	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	—	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	1-ブタノール
〔2〕板材接合の評価結果							
(i) 焼成条件	加熱温度	(°C)	300	300	300	300	250
	昇温速度	(°C/分)	50	50	50	50	50
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素
(ii) 板材の金属種	—	銅	銅	銅	銅	銅	銅
(iii) 接合体の引張強さ	(N/mm ²)	28	52	55	45	48	65
(iv) ろう付部の空隙率	(体積%)	12.8	5.5	5.7	9.4	9.2	5
〔3〕チップ接合の評価結果							
(i) 焼成条件	加熱温度	(°C)	250	250	250	250	200
	昇温速度	(°C/分)	10	10	10	10	10
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素
(ii) ダイシヤ強度	(N/mm ²)	25	48	50	40	41	55

[0203]

[表2]

実施例番号		実施例17-7	実施例17-8	実施例17-9	実施例17-10	実施例17-11
(サンプルを調製した実施例番号)		(実施例7)	(実施例8)	(実施例9)	(実施例10)	(実施例11)
[1] 金属微粒子分散液						
(1) 金属微粒子(P1)の成分、組成						
(i) 金属元素(M)	—	銅	銅	銅、ニッケル	金	銀
(ii) 粒子径	(nm)	40~500	1~100	30~150	5~100	5~120
(iii) 被覆物(C)						
(iii-1) 無機化合物(C1)	—	—	—	酸化第1銅 酸化ニッケル	—	硫化銀
金属微粒子(P1)中の無機化合物(C1)の含有量	(質量%)	—	—	50	—	0.3
(iii-2) 有機化合物(C2)	—	ホリビニルピロリドン ホリアクリルアミド	N-ビニル-2-ピロリドン N-メチル-2-ピロリドン	N-ビニル-2-ピロリドン	ホリビニルピロリドン ホリビニルアルコール	ホリビニルピロリドン ホリビニルアルコール
金属微粒子(P1)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	30	2	1	1	1.2
(2) 低融点金属粉(P2)の成分、組成						
(i) 低融点金属種	—	100%Zn	89%Sn-8%Zn-3%Bi	89%Sn-8%Zn-3%Bi	100%Sn	100%Sn
(ii) 融点	(°C)	420	197	197	232	232
(iii) 粒子径	(μm)	5	5	5	50	50
(iv) 有機化合物(C2)	—	—	—	—	—	—
低融点金属粉(P2)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	—	—	—	—	—
(3) 活性化剤(A)の成分						
ノナン酸	—	—	—	—	—	—
オレイン酸	—	—	—	—	—	—
アビエチン酸	—	—	—	—	—	—
アジピン酸	—	—	—	—	—	—
フマル酸	—	—	—	—	—	—
シュウ酸	—	—	—	—	—	—
モノグリセリンカプリレート	—	—	○	○	—	—
ポリグリセリン	—	○	—	—	○	○
(4) 有機溶媒(S)						
(i) 有機溶媒(S1)	—	グリセリン	グリセリン	グリセリン	エチレングリコール	エチレングリコール
(ii) 有機溶媒(S2)	—	—	—	—	—	—
[2] 板材接合の評価結果						
(i) 焼成条件	加熱温度	(°C)	500	300	300	400
	昇温速度	(°C/分)	50	50	50	50
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	大気
(ii) 板材の金属種	—	銅	銅	銅	銅	銅
(iii) 接合体の引張強さ	(N/mm ²)	21	60	62	35	37
(iv) ろう付部の空隙率	(体積%)	18	6	3.5	9.4	7.6
[3] チップ接合評価結果						
(i) 焼成条件	加熱温度	(°C)	450	230	230	250
	昇温速度	(°C/分)	10	10	10	10
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	大気
(ii) ダイシエア強度	(N/mm ²)	20	51	53	30	35

[0204]

[表3]

実施例番号		実施例17-12 (実施例12)	実施例17-13 (実施例13)	実施例17-14 (実施例14)	実施例17-15 (実施例15)	実施例17-16 (実施例16)
(サンプルを調製した実施例番号)						
(1) 金属微粒子分散液						
(i) 金属微粒子(P1)の成分、組成						
(i) 金属元素(M)	—	銅	銅	銅	銅	銅
(ii) 粒子径	(nm)	20~300	20~300	20~300	20~300	20~300
(iii) 被覆物(C)						
(ii-1)無機化合物(C1)	—	—	—	—	—	—
金属微粒子(P1)中の無機化合物(C1)の含有量	(質量%)	—	—	—	—	—
(ii-2)有機化合物(C2)	—	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン	ホリビニルピロリドン
金属微粒子(P1)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	0.1	0.1	0.1	1.2	0.8
(2) 低融点金属粉(P2)の成分、組成						
(i) 低融点金属種	—	100%Sn	100%Sn	100%Sn	100%Sn	100%Sn
(ii) 融点	(°C)	232	232	232	232	232
(iii) 粒子径	(μm)	5	5	5	5	5
(iv) 有機化合物(C2)	—	—	—	ホリビニルピロリドン	4-(ジフェニルホスフィノ)ステレン	ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド
低融点金属粉(P2)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	—	—	0.1	0.3	0.2
(3) 活性化剤(A)の成分						
ノナン酸	—	○	—	—	—	—
オレイン酸	—	—	○	○	○	○
アビエチン酸	—	○	○	○	○	○
アジピン酸	—	—	—	—	—	—
フマル酸	—	—	—	—	—	—
シュウ酸	—	—	—	—	—	—
モノグリセリンカプリレート	—	—	—	—	—	—
ポリグリセリン	—	—	—	—	—	—
(4) 有機溶媒(S)						
(i) 有機溶媒(S1)	—	—	—	—	—	—
(ii) 有機溶媒(S2)	—	—	—	—	—	—
(2) 板材接合の評価結果						
(i) 焼成条件	加熱温度	(°C)	350	350	350	400
	昇温速度	(°C/分)	50	50	50	50
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	窒素
(ii) 板材の金属種	—	銅	銅	銅	銅	銅
(iii) 接合体の引張強度	(N/mm ²)	25	38	45	85	85
(iv) ろう付部の空隙率	(体積%)	15	14	10.2	5.6	5.8
(3) テップ接合の評価結果						
(i) 焼成条件	加熱温度	(°C)	300	300	300	350
	昇温速度	(°C/分)	10	10	10	10
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	窒素
(ii) ダイシエア強度	(N/mm ²)	20	30	35	52	50

[0205]

[表4]

比較例番号		比較例5-1	比較例5-2	比較例5-3	比較例5-4	
(サンプルを調製した比較例番号)		(比較例1)	(比較例2)	(比較例3)	(比較例4)	
[1] 金属微粒子分散液						
(1) 金属微粒子(P1)の成分、組成						
(i) 金属元素(M)	—	銅	銅	銅	銅	
(ii) 粒子径	(nm)	20～200	20～200	20～200	550～900	
(iii) 被覆物(C)						
(iii-1)無機化合物(C1)	—	—	酸化銅(I)	酸化銅(I)	—	
金属微粒子(P1)中の無機化合物(C1)の含有量	(質量%)	—	70	70	—	
(iii-2)有機化合物(C2)	—	ポリビニルピロリドン	ポリビニルピロリドン	ポリビニルピロリドン	ポリビニルピロリドン ポリアクリルアミド	
金属微粒子(P1)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	0.1	0.1	0.1	9.5	
(2) 低融点金属粉(P2)の成分、組成						
(i) 低融点金属種	—	100%Sb	100%Sn	100%Sn	100%Zn	
(ii) 融点	(℃)	631° C	232	232	420	
(iii) 粒子径	(μm)	5	5	5	—	
(iv) 有機化合物(C2)	—	—	—	—	—	
低融点金属粉(P2)中の有機化合物(C2)の含有量	(質量%)	—	—	—	—	
(3) 活性化剤(A)の成分						
ノナン酸	—	—	—	—	—	
オレイン酸	—	—	—	—	—	
アビエチン酸	—	○	—	—	—	
アジピン酸	—	—	—	—	—	
フマル酸	—	—	—	—	—	
シュウ酸	—	—	○	—	—	
モノグリセリンカプリレート	—	—	—	—	—	
ポリグリセリン	—	—	—	—	○	
(4) 有機溶媒(S)						
(4) 有機溶媒(S1)	—	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	
(5) 有機溶媒(S2)	—	ジエチレングリコールモノ エチルエーテル	—	—	—	
[2] 板材接合の評価結果						
(i) 焼成条件	加熱温度	(℃)	300	300	300	500
	昇温速度	(℃/分)	50	50	50	50
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	窒素
(ii) 板材の金属種		—	銅	銅	銅	銅
(iii) 接合体の引張強さ		(N/mm ²)	0.5	2.1	1	1.3
(iv) ろう付部の空隙率		(体積%)	32	22	25	40
[3] チップ接合評価結果						
(i) 焼成条件	加熱温度	(℃)	250	250	250	450
	昇温速度	(℃/分)	10	10	10	10
	加熱雰囲気	—	窒素	窒素	窒素	窒素
(ii) ダイシエア強度		(N/mm ²)	0.5	9	5	8

請求の範囲

- [請求項1] 被覆物（C）で表面の少なくとも一部又は全部が覆われていて一次粒子の粒子径が1～500nmである、バルクの融点が420℃超の金属元素（M）からなる金属微粒子（P1）と、バルクの融点が420℃以下の金属または合金からなる低融点金属粉（P2）と、金属微粒子（P1）表面から被覆物（C）を分解除去させる活性化剤（A）とを有することを特徴とする、金属微粒子含有組成物。
- [請求項2] 前記金属元素（M）が銅、銀、金、及びニッケルの中から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の金属微粒子含有組成物。
- [請求項3] 前記低融点金属粉（P2）の一次粒子の粒子径が0.5～50μmであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の金属微粒子含有組成物。
- [請求項4] 前記低融点金属粉（P2）が、スズ、又は銅、銀、亜鉛、リン、アルミニウム、及びビスマスの中から選択される1種もしくは2種以上がスズと固溶しているスズ合金、であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。
- [請求項5] 前記被覆物（C）が、無機化合物（C1）、有機化合物（C2）、又は無機化合物（C1）と有機化合物（C2）、からなる混在物であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。
- [請求項6] 前記無機化合物（C1）が、金属元素（M）の酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、及び硫化物、から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項5に記載の金属微粒子含有組成物。
- [請求項7] 前記金属微粒子（P1）中の無機化合物（C1）の割合（[無機化合物（C1）／金属微粒子（P1）]×100（質量%））が0.1～70質量%であることを特徴とする、請求項5又は6に記載の金属

微粒子含有組成物。

[請求項8] 前記有機化合物（C 2）が、有機リン化合物、有機硫黄化合物、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、2-ピロリドン、及びアルキル-2-ピロリドン、から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項5に記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項9] 前記有機化合物（C 2）の沸点又は分解点が低融点金属粉（P 2）のバルクの融点以上であることを特徴とする、請求項5に記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項10] 前記金属微粒子（P 1）中の有機化合物（C 2）の割合（[有機化合物（C 2）／金属微粒子（P 1）] × 100（質量%））が0.1～30質量%であることを特徴とする、請求項5、8又は9に記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項11] 前記活性化剤（A）が、1又は2以上のカルボキシル基又はエステル基を有していることを特徴とする、請求項1から10のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項12] 前記活性化剤（A）が、1又は2以上のエーテル結合を有していることを特徴とする、請求項1から11のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項13] 前記活性化剤（A）の沸点又は分解点が低融点金属粉（P 2）の融点以上であることを特徴とする、請求項1から12のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項14] 前記低融点金属粉（P 2）の表面の少なくとも一部又は全部が有機化合物（C 2）で覆われていることを特徴とする、請求項1から13のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項15] 活性化剤（A）が可溶な有機溶媒（S）を含有し、
前記有機溶媒（S）に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアルコール類（S 1）が含まれていて、アルコール類（S 1）がメタノ

ール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、及び1, 2, 4-ブタントリオールの中から選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1から14のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

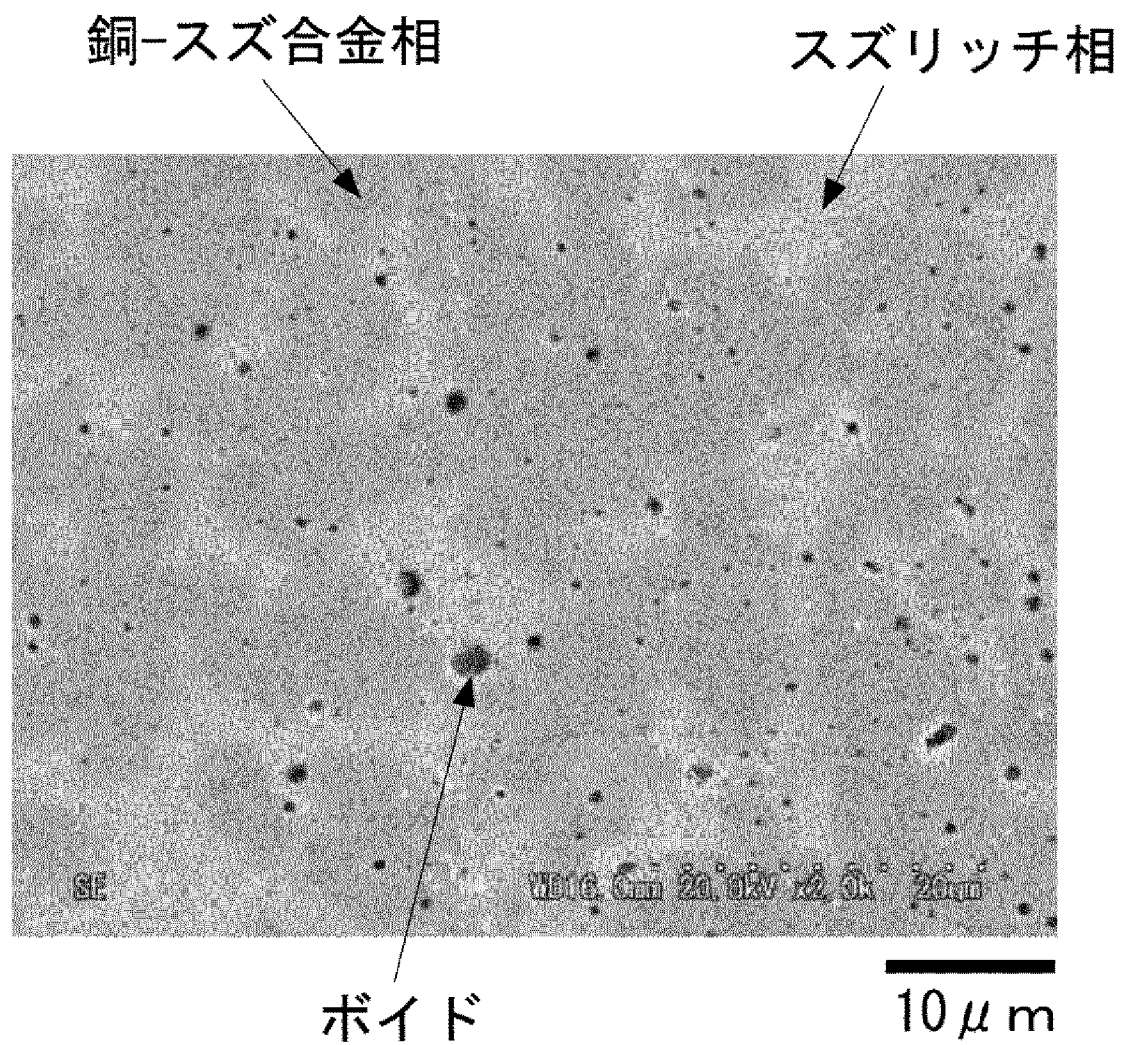
[請求項16] 前記有機溶媒（S）に、少なくとも末端がアルキル基であるエーテル結合を有するグリコールモノアルキルエーテル類（S2）が含まれていることを特徴とする、請求項1から15のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項17] 前記有機溶媒（S）の常圧における沸点が100℃以上500℃以下であることを特徴とする、請求項1から16のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[請求項18] 一次粒子の粒子径が500nmを超え50μm以下である金属元素（

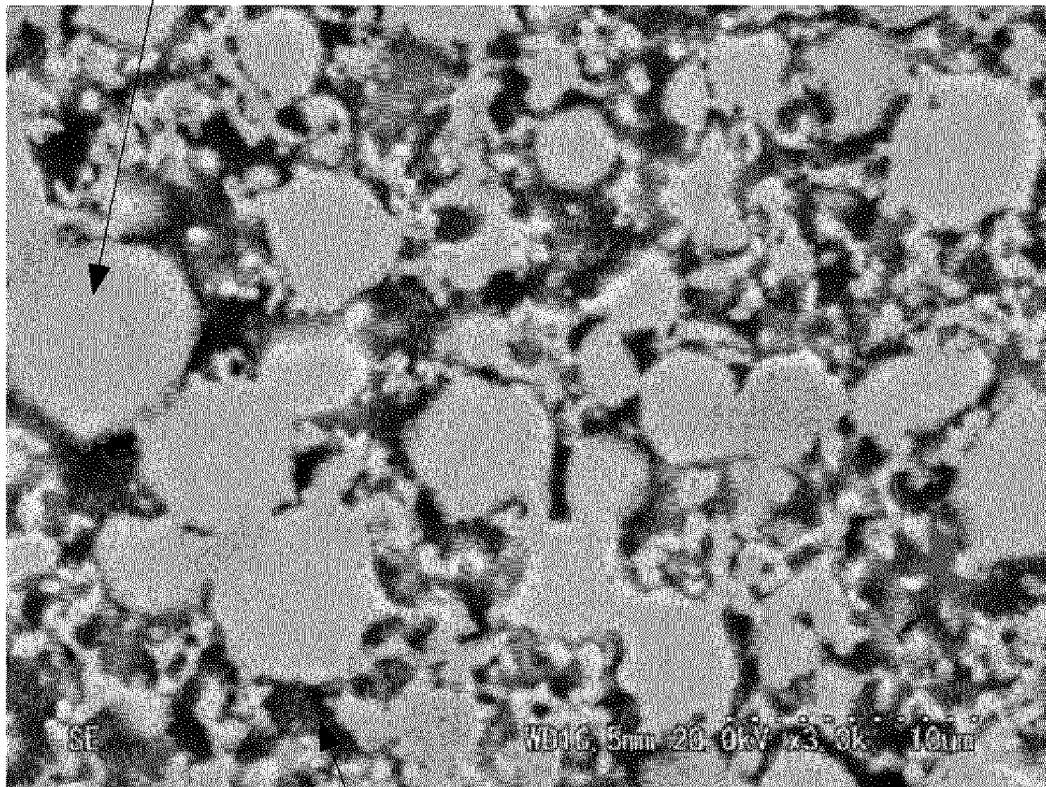
M) からなる高融点金属粉 (P 3) を有することを特徴とする、請求項 1 から 1 7 のいずれかに記載の金属微粒子含有組成物。

[図1]



[図2]

スズリッチ相



ボイド

10 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K35/22(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)n, C22C12/00(2006.01)n, C22C18/00(2006.01)n

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)

B23K35/22, B22F1/02, B23K35/26, C22C13/00, H01B1/00, H01B1/22, B23K35/28, C22C12/00, C22C18/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-212524 A (Koki Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), (Family: none)	1-18
A	WO 2014/168027 A1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), & JP 5962939 B2 & US 2016/0158897 A1 & EP 3000555 A1 & CN 105283267 A & TW 201446389 A & KR 10-2015-0139584 A	1-18
A	JP 2013-154353 A (TDK Corp.), 15 August 2013 (15.08.2013), (Family: none)	1-18

☐ 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
03 October 2016 (03.10.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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（IPC））

Int.Cl. B23K35/22(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, B23K35/28(2006.01)n, C22C12/00(2006.01)n, C22C18/00(2006.01)n

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. B23K35/22, B22F1/02, B23K35/26, C22C13/00, H01B1/00, H01B1/22, B23K35/28, C22C12/00, C22C18/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2013-212524 A（株式会社弘輝）2013.10.17,（ファミリーなし）	1-18
A	WO 2014/168027 A1（千住金属工業株式会社）2014.10.16, & JP 5962939 B2 & US 2016/0158897 A1 & EP 3000555 A1 & CN 105283267 A & TW 201446389 A & KR 10-2015-0139584 A	1-18
A	JP 2013-154353 A（TDK株式会社）2013.08.15,（ファミリーなし）	1-18

❑ 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

03.10.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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）

川村 裕二

4 K

3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3435