

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-2394

(P2017-2394A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F</b> 9/24 (2006.01)	B 2 2 F	9/24	F	4 K O 1 7
<b>B 2 2 F</b> 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	K	4 K O 1 8
<b>B 2 2 F</b> 1/02 (2006.01)	B 2 2 F	1/02	B	5 G 3 0 1
<b>H O 1 B</b> 1/22 (2006.01)	H O 1 B	1/22	A	
<b>H O 1 B</b> 1/00 (2006.01)	H O 1 B	1/00	M	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-61397 (P2016-61397)	(71) 出願人	506334182 DOWAエレクトロニクス株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成28年3月25日 (2016.3.25)	(74) 代理人	100107548 弁理士 大川 浩一
(31) 優先権主張番号	特願2015-114691 (P2015-114691)	(72) 発明者	寺川 真悟 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(32) 優先日	平成27年6月5日 (2015.6.5)	(72) 発明者	樋之津 崇 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鳥越 太郎 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀微粒子分散液

## (57) 【要約】

【課題】極性溶媒を使用しても、銀微粒子の分散性が良好で、低温で焼成することができ、低抵抗の銀導電膜を作製することができる、銀微粒子分散液を提供する。

【解決手段】有機保護剤としてオクチルアミンなどの炭素数8~12のアミンで被覆された平均一次粒子径が100nmより大きく300nm以下の銀微粒子（銀微粒子分散液中の銀の含有量が30~95質量%）と、沸点が150~300の極性溶媒（5~70質量%）と、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少なくとも一方からなる分散剤などのアクリル系分散剤（銀微粒子に対して5質量%以下）とを含む銀微粒子分散液を製造する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒に、有機保護剤として炭素数 8 ~ 12 のアミンで被覆された平均一次粒子径が 100 nm より大きく 300 nm 以下の銀微粒子が、この銀微粒子に対して 5 質量% 以下のアクリル系分散剤とともに添加されていることを特徴とする、銀微粒子分散液。

**【請求項 2】**

前記アミンがオクチルアミンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の銀微粒子分散液。

**【請求項 3】**

前記 150 ~ 300 の極性溶媒がグリコールエーテル系溶剤またはテルピネオールであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の銀微粒子分散液。

**【請求項 4】**

グリコールエーテル系溶剤が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ジブチルエーテルまたはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートであることを特徴とする、請求項 3 に記載の銀微粒子分散液。

**【請求項 5】**

前記アクリル系分散剤がアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少なくとも一方からなる分散剤であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の銀微粒子分散液。

**【請求項 6】**

前記アクリル系分散剤がメタクリル酸ブチルエステルからなる分散剤であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の銀微粒子分散液。

**【請求項 7】**

前記銀微粒子分散液中の銀の含有量が 30 ~ 95 質量% であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の銀微粒子分散液。

**【請求項 8】**

前記銀微粒子分散液中の前記極性溶媒の含有量が 5 ~ 70 質量% であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の銀微粒子分散液。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、銀微粒子分散液に関し、特に、電子部品の微細な電極や回路などの形成に使用する銀微粒子分散液に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来、電子部品の微細な電極や回路などを形成するために、数 nm ~ 数十 nm 程度の粒径の銀微粒子（銀ナノ粒子）を分散媒中に分散させた導電性インクや、銀ナノ粒子をバインダ樹脂および溶剤と混合してペースト状にした導電性ペーストを、基板上に塗布した後、100 ~ 200 程度の低温で加熱して焼成することによって、銀微粒子同士を焼結させて銀導電膜を形成することが知られている。

**【0003】**

このような導電性インクや導電性ペーストに使用する銀微粒子は、非常に活性が高く、低温でも焼結が進み易く、そのままでは粒子として不安定である。そのため、銀微粒子同士の焼結や凝集を防止して、銀微粒子の独立性や保存安定性を確保するために、銀微粒子の表面を有機化合物からなる有機保護剤で被覆して溶媒中に分散させた銀微粒子分散液として保存することが知られている。

**【0004】**

このような銀微粒子分散液に使用することができる有機保護剤で表面が被覆された銀微粒子として、炭素数 6 ~ 12 の 1 級アミンからなる有機保護剤で被覆された平均粒子径 3

10

20

30

40

50

～ 20 nmの銀粒子が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-138242号公報（段落番号0011-0012）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1のように1級アミンのような有機保護剤で被覆された銀微粒子は、疎水性になるため、極性溶媒中で凝集体になり、極性溶媒に対する分散性が悪く、そのため、この銀微粒子を極性溶媒に分散させた銀微粒子分散液の粘度が高くなり、微細な電極や回路などを形成し難くなる。一方、このような有機保護剤で被覆された銀微粒子は、非極性溶媒に対する分散性は良好であるが、この銀微粒子を非極性溶媒に分散させた銀微粒子分散液と樹脂バインダを使用して導電性ペーストを作製すると、一般に非極性溶媒と樹脂バインダとの相溶性が悪く、樹脂バインダを溶解させることができないという問題がある。

10

【0007】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、極性溶媒を使用しても、銀微粒子の分散性が良好で、低温で焼成することができ、低抵抗の銀導電膜を作製することができる、銀微粒子分散液を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、沸点が150～300の極性溶媒に、有機保護剤として炭素数8～12のアミンで被覆された平均一次粒子径が100nmより大きく300nm以下の銀微粒子を、この銀微粒子に対して5質量%以下のアクリル系分散剤とともに添加することにより、極性溶媒を使用しても、銀微粒子の分散性が良好で、低温で焼成することができ、低抵抗の銀導電膜を作製することができる、銀微粒子分散液を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明による銀微粒子分散液は、沸点が150～300の極性溶媒に、有機保護剤として炭素数8～12のアミンで被覆された平均一次粒子径が100nmより大きく300nm以下の銀微粒子が、この銀微粒子に対して5質量%以下のアクリル系分散剤とともに添加されていることを特徴とする。

30

【0010】

この銀微粒子分散液において、アミンがオクチルアミンであるのが好ましい。また、沸点が150～300の極性溶媒は、グリコールエーテル系溶剤またはテルピネオールであるのが好ましく、グリコールエーテル系溶剤が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ジブチルエーテルまたはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートであるのが好ましい。また、アクリル系分散剤は、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少なくとも一方からなる分散剤であるのが好ましく、メタクリル酸ブチルエステルからなる分散剤であるのがさらに好ましい。また、銀微粒子分散液中の銀の含有量が30～95質量%であるのが好ましく、極性溶媒の含有量が5～70質量%であるのが好ましい。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、極性溶媒を使用しても、銀微粒子の分散性が良好で、低温で焼成することができ、低抵抗の銀導電膜を作製することができる、銀微粒子分散液を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

本発明による銀微粒子分散液の実施の形態は、沸点が150～300、好ましくは200～260の極性溶媒に、有機保護剤として炭素数8～12のアミンで被覆された平均一次粒子径が100nmより大きく300nm以下の銀微粒子が、この銀微粒子に対して5質量%以下のアクリル系分散剤とともに添加されている。

【0013】

炭素数8～12のアミンとして、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミンなどを使用することができ、オクチルアミンを使用するのが好ましい。このような1級アミンで銀微粒子を被覆することにより、銀微粒子間の焼結を防ぎ、銀微粒子間の距離を適度に保つことができる。1級アミンの炭素数が12よりも大きくなると、熱分解時に高い熱エネルギーが必要となり、一方、炭素数が8より小さくなると、銀微粒子を被覆する作用が弱くなり、銀微粒子を分散させるのが困難になり、凝集粒子になり易く、また、経時安定性が悪くなる。

10

【0014】

銀微粒子は、平均一次粒子径が100nmより大きく300nm以下であり、110～200nmであるのが好ましく、110～150nmであるのがさらに好ましい。平均一次粒子径が300nmよりも大きいと、銀微粒子として期待される低温焼結性が得られ難くなる。

【0015】

沸点が150～300の極性溶媒として、エーテル基を有するグリコールエーテル系溶剤またはテルピネオールを使用するのが好ましい。グリコールエーテル系溶剤として、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ジブチルエーテルまたはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートであるのが好ましい。なお、この極性溶媒は、溶解パラメータ(SP値)が8.0～12.0であるのが好ましく、8.5～11.5であるのがさらに好ましい。

20

【0016】

アクリル系分散剤の添加量は、銀微粒子に対して5質量%以下であり、0.1～3.0質量%であるのが好ましく、0.2～2.5質量%であるのがさらに好ましい。銀微粒子分散液中のアクリル系分散剤が5質量%を超えると、銀微粒子分散液を使用して形成した銀導電膜の比抵抗値が高くなるおそれがある。アクリル系分散剤は、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少なくとも一方からなる分散剤であるのが好ましい。

30

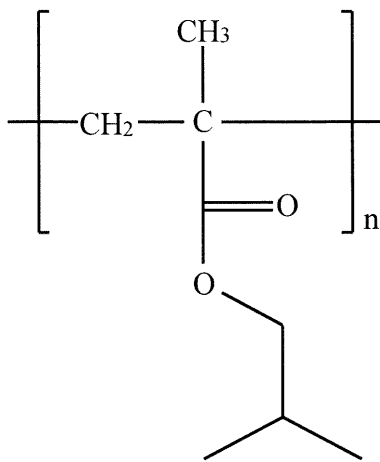
【0017】

メタクリル酸エステルからなる分散剤としては、以下の式[I]で示すメタクリル酸ブチルエステルを骨格とし、数万程度以下の低分子量であり、官能基を有しない化合物を含む分散剤を使用するのが好ましい。骨格にカルボキシル基を有すると、銀微粒子の表面のアミンと置換して、焼結性が悪くなる。また、分散剤の重量平均分子量は、数万程度より大きくなると、粘度が高くなり過ぎるので、好ましくは数万程度以下の低分子量であり、さらに好ましくは40,000以下であり、最も好ましくは25,000以下である。このようなメタクリル酸ブチルエステルを骨格とした分散剤として、積水化学工業株式会社製のM1400(ジエチレングリコールモノブチルエーテル溶剤中に固形分としてメタクリル酸ブチルエステル48.5質量%、重量平均分子量20,000)、M1200(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート溶剤中に固形分としてメタクリル酸ブチルエステル43質量%、重量平均分子量20,000)、M1000(テルピネオール溶剤中に固形分としてメタクリル酸ブチルエステル43質量%、重量平均分子量20,000)などを使用することができる。

40

【0018】

## 【化 1】



[ I ]

10

## 【 0 0 1 9 】

銀微粒子分散液中の銀の含有量は、30～95質量%であるのが好ましく、70～95質量%であるのがさらに好ましい。また、極性溶媒の含有量は、5～70質量%であるのが好ましく、7～15質量%であるのがさらに好ましい。

20

## 【 0 0 2 0 】

銀微粒子中の銀に対する有機保護剤の被覆量は、0.1～1質量%であるのが好ましく、0.15～0.8質量%であるのがさらに好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

本発明による銀微粒子分散液の実施の形態は、水中において、有機保護剤として炭素数8～12のアミンの存在下で、銀化合物を還元処理して、有機保護剤で被覆された銀微粒子を含む水スラリーを得た後、デカンテーションにより銀微粒子を沈降させ、上澄み液を除去して、得られたウエットな状態の銀微粒子をアクリル系分散剤とともに沸点が150～300の極性溶媒に添加した後、窒素雰囲気中において室温～100、好ましくは80以下の温度で12時間以上乾燥させて水分を除去することにより製造することができる。なお、乾燥温度が高過ぎると銀微粒子同士が焼結してしまうので好ましくない。

30

## 【 0 0 2 2 】

有機保護剤は、銀化合物の銀に対するモル比が0.05～6になるように添加するのが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

還元処理は、60より低い温度で行われるのが好ましく、10～50の温度で行われるのがさらに好ましい。60以上になると、銀微粒子同士が有機保護剤で保護されるより、銀微粒子同士が凝集して融着し易くなるので好ましくない。また、還元処理の反応時間は、30分以下であるのが好ましく、10分以下であるのがさらに好ましい。また、還元処理の反応時のpHが還元反応に大きく影響するので、反応時のpHを4.0～12.0に調整するのが好ましく、このpHの調整剤として、NaOH、NH<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>などを使用することができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

還元剤として、銀を還元することができれば、種々の還元剤を使用することができるが、酸性の還元剤の場合、カルボニル基を有する還元剤を使用すると、銀微粒子を得ることができるものの、一部が有機保護剤と反応してアミド結合してしまうので、塩基性の還元剤を使用するのが好ましく、ヒドラジンまたはNaBH<sub>4</sub>を使用するのがさらに好ましい。この還元剤は、銀化合物の銀に対するモル比が0.1～2.0になるように添加するのが好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

50

銀化合物として、銀塩または銀酸化物を使用するのが好ましく、硝酸銀を使用するのがさらに好ましい。この銀化合物は、反応水溶液中において銀イオン濃度が0.01~1.0モル/Lになるように添加するのが好ましく、0.03~0.2モル/Lになるように添加するのがさらに好ましい。

【0026】

また、得られた銀微粒子分散液を三本ロールミル、ビーズミル、湿式ジェットミル、超音波ホモジナイザーなどにより混練脱泡することによって銀微粒子混練物を作製し、基板上に塗布した後、100~200程度の低温で加熱して焼成することによって、銀微粒子同士を焼結させて銀導電膜を形成することができる。

【0027】

なお、銀微粒子の平均一次粒子径は、銀微粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)(日立ハイテクノロジー株式会社製のS-4700)により50,000倍で観察し、そのSEM画像上の100個以上の任意の銀微粒子について、画像解析ソフト(旭化成エンジニアリング株式会社製のA像くん(登録商標))により算出することができる。

【0028】

また、銀微粒子の平均二次粒子径は、銀微粒子分散液を三本ロールミルに通した後に混練脱泡を行って作製した銀微粒子混練物をブチルカルビトールで10,000倍に希釈し、超音波分散機で1分間分散させた後、動的光散乱式粒度分布測定装置(日機装株式会社製のNanotracer Wave-EX150)によって測定することができる。

【0029】

銀微粒子の平均一次粒子径( $D_{SEM}$ )に対する平均二次粒子径( $D_{50}$ )の比率( $D_{50}/D_{SEM}$ )は、銀微粒子の分散度合を示し、 $D_{50}/D_{SEM}$ が1に近いほど、分散性が優れているといえる。 $D_{50}/D_{SEM}$ は、1.0~1.5であるのが好ましく、1.0~1.3であるのがさらに好ましい。

【実施例】

【0030】

以下、本発明による銀微粒子分散液の実施例について詳細に説明する。

【0031】

[実施例1]

5Lの反応槽に反応媒体としての純水3422.0gを入れて40に調温した後、有機保護剤としてのオクチルアミン(和光純薬株式会社製の特級、分子量129.24、炭素数8)63.9g(Agに対する有機保護剤のモル比(オクチルアミンのモル数/銀のモル数)=2.5)と、還元剤としてのヒドラジン水和物(大塚化学株式会社の80%溶液)12.4g(Agに対する還元剤のモル比(ヒドラジン水和物のモル数/銀のモル数)=1)を添加し、大気中において、羽根を備えた攪拌棒を外部モータにより345rpmで回転させて攪拌した。次いで、銀化合物として硝酸銀結晶(東洋化学株式会社製)33.6gと25質量%のアンモニア水(高杉製薬株式会社製の工業用)61.8gを純水180.0gに溶かした水溶液を一挙に添加した後、2分間攪拌して、有機保護剤としてオクチルアミンで被覆された銀微粒子を含む水スラリーを得た。

【0032】

このようにして得られた水スラリー中の銀微粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)(日立ハイテクノロジー株式会社製のS-4700)により倍率50,000倍で観察し、そのSEM画像上の100個以上の任意の銀微粒子について、画像解析ソフト(旭化成エンジニアリング株式会社製のA像くん(登録商標))により、銀微粒子の平均一次粒子径( $D_{SEM}$ )を算出したところ、125nmであった。

【0033】

次に、得られた銀微粒子の水スラリーからデカンテーションにより銀微粒子を沈降させた後、上澄み液を除去し、ウェットな状態の銀微粒子を回収した。

【0034】

なお、このウェットな状態の銀微粒子中の銀濃度と有機保護剤としてのオクチルアミン

10

20

30

40

50

の被覆量を求めるために、ウエットな状態の銀微粒子を約 1 g 分取し、60 の温度で銀と有機保護剤以外の溶媒を揮発させた後、700 まで昇温して焼成して、有機保護剤を完全に分解させた。ウエットな状態の銀微粒子の重量を M1、溶媒を揮発させた後の重量を M2、分解後の重量を M3 とすると、銀濃度 =  $(M3 / M1) \times 100$  (質量%)、オクチルアミンの被覆量 =  $(1 - M3 / M2) \times 100$  (質量%) であり、銀濃度は 80.9 質量%、銀に対するオクチルアミンの被覆量は 0.46 質量%であった。

#### 【0035】

次に、回収したウエットな状態の(オクチルアミンで被覆された)銀微粒子 57.4 g (銀に対して 0.46 質量%のオクチルアミンで被覆された銀微粒子 80.9 質量%)を、アクリル系分散剤溶液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルにメタクリル酸ブチルエステルを溶解させた分散液(積水化学工業株式会社製の M1400、固形分 48.5%) 2.0 g とともに、沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点 230、溶解パラメータ(SP値) 9.5) 1.6 g に添加した後、窒素雰囲気中において室温で 24 時間乾燥させて水分を除去することにより、92.8 質量%の銀微粒子と 5.3 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 1.9 質量%のアクリル系分散剤溶液(M1400の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 2.0 質量%)を含む銀微粒子分散液を得た。

#### 【0036】

次に、得られた銀微粒子分散液を三本ロールミルに通し、混練脱泡を行って銀微粒子混練物を作製した。この銀微粒子混練物をブチルカルビトールで 10,000 倍に希釈し、超音波分散機で 1 分間分散させた後、動的光散乱式粒度分布測定装置(日機装株式会社製の Nanotracs Wave-EX150)によって、銀微粒子の平均二次粒子径( $D_{50}$ )を測定したところ、132.9 nm であった。したがって、銀微粒子の平均一次粒子径( $D_{SEM}$ )に対する平均二次粒子径( $D_{50}$ )の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.06$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

#### 【0037】

また、得られた銀微粒子分散液をメタルマスクにより 10 mm 四方の大きさと厚さ 30  $\mu\text{m}$  になるようにガラス基板上に塗布した後、熱風乾燥機(ヤマト科学株式会社製の DKM400)によって 130 で 30 分間焼成して銀微粒子を焼結させることにより、ガラス基板上に銀導電膜を形成した。この銀導電膜の比抵抗値を、表面抵抗測定装置(株式会社東洋精密製の SURFCOM1500DX)で測定した表面抵抗と膜厚測定器で得られた膜厚から算出したところ、6.1  $\mu \cdot \text{cm}$  であった。

#### 【0038】

##### [実施例 2]

沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を 1.8 g、アクリル系分散剤溶液の添加量を 1.7 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、92.9 質量%の銀微粒子と 5.4 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 1.7 質量%のアクリル系分散剤溶液(M1400の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 1.75 質量%)を含む銀微粒子分散液を得た。

#### 【0039】

得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径( $D_{50}$ )を測定したところ、152.8 nm であり、銀微粒子の平均一次粒子径( $D_{SEM}$ )に対する平均二次粒子径( $D_{50}$ )の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.22$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

#### 【0040】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例 1 と同様の方法により算出したところ、4.6  $\mu \cdot \text{cm}$  であった。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

## [ 実施例 3 ]

沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を 2.1 g、アクリル系分散剤溶液の添加量を 1.5 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、92.8 質量%の銀微粒子と 5.8 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 1.4 質量%のアクリル系分散剤溶液 (M1400 の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 1.5 質量%) を含む銀微粒子分散液を得た。

## 【 0042 】

得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) を測定したところ、132.9 nm であり、銀微粒子の平均一次粒子径 ( $D_{SEM}$ ) に対する平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.06$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

10

## 【 0043 】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例 1 と同様の方法により算出したところ、 $4.4 \mu \cdot \text{cm}$  であった。

## 【 0044 】

## [ 実施例 4 ]

沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を 2.6 g、アクリル系分散剤溶液の添加量を 1.0 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、92.8 質量%の銀微粒子と 6.2 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 1.0 質量%のアクリル系分散剤溶液 (M1400 の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 1.0 質量%) を含む銀微粒子分散液を得た。

20

## 【 0045 】

得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) を測定したところ、133.4 nm であり、銀微粒子の平均一次粒子径 ( $D_{SEM}$ ) に対する平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.07$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

## 【 0046 】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例 1 と同様の方法により算出したところ、 $4.3 \mu \cdot \text{cm}$  であった。

30

## 【 0047 】

## [ 実施例 5 ]

沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を 3.1 g、アクリル系分散剤溶液の添加量を 0.5 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、92.8 質量%の銀微粒子と 6.7 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 0.5 質量%のアクリル系分散剤溶液 (M1400 の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 0.5 質量%) を含む銀微粒子分散液を得た。

## 【 0048 】

得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) を測定したところ、133.1 nm であり、銀微粒子の平均一次粒子径 ( $D_{SEM}$ ) に対する平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.06$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

40

## 【 0049 】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例 1 と同様の方法により算出したところ、 $3.6 \mu \cdot \text{cm}$  であった。

## 【 0050 】

## [ 実施例 6 ]

沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル

50

の添加量を 3.3 g、アクリル系分散剤溶液の添加量を 0.2 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、92.9 質量%の銀微粒子と 6.9 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 0.2 質量%のアクリル系分散剤溶液 (M1400 の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 0.25 質量%) を含む銀微粒子分散液を得た。

【0051】

得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) を測定したところ、151.1 nm であり、銀微粒子の平均一次粒子径 ( $D_{SEM}$ ) に対する平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.21$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

10

【0052】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例 1 と同様の方法により算出したところ、 $3.9 \mu \cdot \text{cm}$  であった。

【0053】

[実施例 7]

オクチルアミンを添加した後に硝酸 (濃度 60%) 2.0 g を添加して pH の調整を実施した以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子の水スラリーを得た。この水スラリー中の銀微粒子の平均一次粒子径 ( $D_{SEM}$ ) を実施例 1 と同様の方法により算出したところ、188 nm であった。

【0054】

次に、得られた銀微粒子の水スラリーから、実施例 1 と同様の方法により、ウェットな状態の銀微粒子を回収し、銀濃度および銀に対するオクチルアミンの被覆量を求めたところ、銀濃度は 86.3 質量%、銀に対するオクチルアミンの被覆量は 0.31 質量%であった。

20

【0055】

次に、回収したウェットな状態の (オクチルアミンで被覆された) 銀微粒子 53.8 g (銀に対して 0.31 質量%のオクチルアミンで被覆された銀微粒子 86.3 質量%) を用いた以外は、実施例 5 と同様の方法により、92.8 質量%の銀微粒子と 6.7 質量%の沸点が 150 ~ 300 の極性溶媒と 0.5 質量%のアクリル系分散剤溶液 (M1400 の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して 0.5 質量%) を含む銀微粒子分散液を得た。

30

【0056】

得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) を測定したところ、224.0 nm であり、銀微粒子の平均一次粒子径 ( $D_{SEM}$ ) に対する平均二次粒子径 ( $D_{50}$ ) の比率  $D_{50} / D_{SEM} = 1.19$  になり、非常に優れた分散性の銀微粒子であった。

【0057】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例 1 と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例 1 と同様の方法により算出したところ、 $5.6 \mu \cdot \text{cm}$  であった。

【0058】

40

[比較例 1]

5 L の反応槽に反応媒体としての純水 3422.0 g を入れて 40 に調温した後、有機保護剤としてのオクチルアミン (和光純薬株式会社製の特級、分子量 129.24、炭素数 8) 63.9 g (Ag に対する有機保護剤のモル比 (オクチルアミンのモル数 / 銀のモル数) = 2.5) と、還元剤としてのヒドラジン水和物 (大塚化学株式会社の 80% 溶液) 6.2 g (Ag に対する還元剤のモル比 (ヒドラジン水和物のモル数 / 銀のモル数) = 0.5) を添加し、不活性ガスとして窒素ガスを 2 L / 分の流量で吹き込みながら、羽根を備えた攪拌棒を外部モータにより 345 rpm で回転させて攪拌した。次いで、銀化合物として硝酸銀結晶 (東洋化学株式会社製) 33.6 g を純水 180.0 g に溶かした水溶液を一挙に添加した後、2 分間攪拌して、有機保護剤としてオクチルアミンで被覆さ

50

れた銀微粒子を含む水スラリーを得た。

【0059】

このようにして得られた水スラリー中の銀微粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）（日立ハイテクノロジーズ株式会社製のS-4700）により倍率50,000倍で観察し、そのSEM画像上の100個以上の任意の銀微粒子について、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製のA像くん（登録商標））により、銀微粒子の平均一次粒子径（ $D_{SEM}$ ）を算出したところ、35.6nmであった。

【0060】

次に、得られた銀微粒子の水スラリーからデカンテーションにより銀微粒子を沈降させた後、上澄み液を除去し、ウェットな状態の銀微粒子を回収した。なお、このウェットな状態の銀微粒子中の銀濃度と有機保護剤としてのオクチルアミンの被覆量を実施例1と同様の方法により求めたところ、銀濃度は66.0質量%、銀に対するオクチルアミンの被覆量は1.5質量%であった。

10

【0061】

次に、回収したウェットな状態の（オクチルアミンで被覆された）銀微粒子64.4g（銀に対して1.5質量%のオクチルアミンで被覆された銀微粒子66.0質量%）を、アクリル系分散剤溶液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルにメタクリル酸ブチルエステルを溶解させた分散液（積水化学工業株式会社製のM1400、固形分48.5%）1.4gとともに、沸点が150~300の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点230、溶解パラメータ（SP値）9.5）5.5gに添加した後、窒素雰囲気中において室温で24時間乾燥させて水分を除去することにより、86.2質量%の銀微粒子と12.4質量%の沸点が150~300の極性溶媒と1.4質量%のアクリル系分散剤溶液（M1400の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して1.5質量%）を含む銀微粒子分散液を得た。

20

【0062】

得られた銀微粒子分散液から、実施例1と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径（ $D_{50}$ ）を測定したところ、63.4nmであり、銀微粒子の平均一次粒子径（ $D_{SEM}$ ）に対する平均二次粒子径（ $D_{50}$ ）の比率 $D_{50}/D_{SEM} = 1.78$ になり、分散性が悪く、凝集した銀微粒子であった。

30

【0063】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例1と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例1と同様の方法により算出したところ、 $5.6 \mu \cdot \text{cm}$ であった。

【0064】

[比較例2]

沸点が150~300の極性溶媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を6.0g、アクリル系分散剤溶液の添加量を0.9gとした以外は、比較例1と同様の方法により、86.2質量%の銀微粒子と13.0質量%の沸点が150~300の極性溶媒と0.8質量%のアクリル系分散剤溶液（M1400の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して0.9質量%）を含む銀微粒子分散液を得た。

40

【0065】

得られた銀微粒子分散液から、実施例1と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径（ $D_{50}$ ）を測定したところ、123.8nmであり、銀微粒子の平均一次粒子径（ $D_{SEM}$ ）に対する平均二次粒子径（ $D_{50}$ ）の比率 $D_{50}/D_{SEM} = 3.48$ になり、分散性が悪く、凝集した銀微粒子であった。

【0066】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例1と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例1と同様の方法により算出したところ、 $4.9 \mu \cdot \text{cm}$ であった。

【0067】

50

## [ 比較例 3 ]

5 Lの反応槽に反応媒体としての純水3691.7 gを入れて60 に調温した後、銀化合物として硝酸銀結晶（東洋化学株式会社製）34.3 gと純水100.0 gと硝酸銅三水和物0.0083 gを添加し、窒素雰囲気中において、羽根を備えた攪拌棒を外部モータにより475 rpmで回転させて攪拌した。次いで、25質量%のアンモニア水（高杉製薬株式会社製の工業用）49.1 gを添加し、3分後にポリエチレンイミン（和光純薬株式会社製、重量平均分子量600）0.55 gを添加した。さらに10分後に還元剤としてヒドラジン水和物（大塚化学株式会社の80%溶液）4.74 g（Agに対する還元剤のモル比（ヒドラジン水和物のモル数/銀のモル数）=0.375）を一挙に添加した後、10分間攪拌した後、有機保護剤としてオクチルアミン（和光純薬株式会社製の特級、分子量129.24、炭素数8）6.5 g（Agに対する有機保護剤のモル比（オクチルアミンのモル数/銀のモル数）=0.25）を添加して、オクチルアミンで被覆された銀微粒子を含む水スラリーを得た。この水スラリー中の銀微粒子の平均一次粒子径（ $D_{SEM}$ ）を実施例1と同様の方法により算出したところ、459 nmであった。

10

## 【0068】

次に、得られた銀微粒子の水スラリーから、実施例1と同様の方法により、ウエットな状態の銀微粒子を回収し、銀濃度および銀に対するオクチルアミンの被覆量を求めたところ、銀濃度は65.4質量%、銀に対するオクチルアミンの被覆量は0.38質量%であった。

## 【0069】

20

次に、回収したウエットな状態の（オクチルアミンで被覆された）銀微粒子72.5 g（銀に対して0.38質量%のオクチルアミンで被覆された銀微粒子65.4質量%）を用いた以外は、実施例5と同様の方法により、92.9質量%の銀微粒子と6.7質量%の沸点が150~300 の極性溶媒と0.5質量%のアクリル系分散剤溶液（M1400の固形分であるメタクリル酸ブチルエステルからなるアクリル系分散剤が銀微粒子に対して0.5質量%）を含む銀微粒子分散液を得た。

## 【0070】

得られた銀微粒子分散液から、実施例1と同様の方法により、銀微粒子混練物を作製し、銀微粒子の平均二次粒子径（ $D_{50}$ ）を測定したところ、1225 nmであり、銀微粒子の平均一次粒子径（ $D_{SEM}$ ）に対する平均二次粒子径（ $D_{50}$ ）の比率 $D_{50} / D_{SEM} = 2.67$ になり、分散性が悪く、凝集した銀微粒子であった。

30

## 【0071】

また、得られた銀微粒子分散液から、実施例1と同様の方法により形成した銀導電膜の比抵抗値を、実施例1と同様の方法により算出したところ、 $23.8 \mu \cdot cm$ であり、比抵抗も高かった。

## 【0072】

これらの実施例および比較例の結果を表1~表2に示す。

## 【0073】

【表 1】

	銀含有量 (質量%)	溶媒 (質量%)	分散剤 (質量%)
実施例 1	92.8	5.3	1.9
実施例 2	92.9	5.4	1.7
実施例 3	92.8	5.8	1.4
実施例 4	92.8	6.2	1.0
実施例 5	92.8	6.7	0.5
実施例 6	92.9	6.9	0.2
実施例 7	92.8	6.7	0.5
比較例 1	86.2	12.4	1.4
比較例 2	86.2	13.0	0.8
比較例 3	92.9	6.6	0.5

10

【 0 0 7 4 】

【表 2】

	D <sub>SEM</sub> (nm)	D <sub>50</sub> (nm)	D <sub>50</sub> /D <sub>SEM</sub>	比抵抗値 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例 1	125	132.9	1.06	6.1
実施例 2	125	152.8	1.22	4.6
実施例 3	125	132.9	1.06	4.4
実施例 4	125	133.4	1.07	4.3
実施例 5	125	133.1	1.06	3.6
実施例 6	125	151.1	1.21	3.9
実施例 7	188	224.0	1.19	5.6
比較例 1	35.6	63.4	1.78	5.6
比較例 2	35.6	123.8	3.48	4.9
比較例 3	459	1225	2.67	23.8

20

30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
B 2 2 F 9/20 (2006.01) B 2 2 F 9/20 Z

(72)発明者 紺野 慎一

東京都千代田区外神田 4 丁目 1 4 番 1 号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

Fターム(参考) 4K017 AA06 AA08 BA02 CA07 DA01 DA07 EH18 EJ01  
4K018 BA01 BB04 BC29 BD04 KA33  
5G301 DA03 DA42 DD01 DE01