

(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2005-298921

(P2005-298921A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 2 F 1/02

B 2 2 F 9/30

B 2 3 K 35/40

F I

B 2 2 F 1/02

B 2 2 F 9/30

B 2 3 K 35/40

Z N M B

Z

3 4 O F

テーマコード (参考)

4 K O 1 7

4 K O 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-118216 (P2004-118216)

(22) 出願日 平成16年4月13日 (2004. 4. 13)

(71) 出願人 591042447

中許 昌美

兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(74) 代理人 100076510

弁理士 掛樋 悠路

(74) 代理人 100086427

弁理士 小原 健志

(74) 代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合金属超微粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】分散安定性の高い複合金属超微粒子及びその効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】(1) 2種以上の金属からなる金属成分並びに(2) N及びOの少なくとも1種を含む有機成分からなり、且つ、平均粒子径が1～100nmであることを特徴とする複合金属超微粒子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(1) 2 種以上の金属からなる金属成分並びに (2) N 及び O の少なくとも 1 種を含む有機成分からなり、且つ、平均粒子径が 1 ~ 1 0 0 n m であることを特徴とする複合金属超微粒子。

【請求項 2】

中心部とその周囲の保護層から構成されており、中心部が金属成分からなり、保護層が有機成分からなる請求項 1 記載の複合金属超微粒子。

【請求項 3】

2 種以上の金属が、遷移金属である請求項 1 又は 2 記載の複合金属超微粒子。

10

【請求項 4】

2 種以上の金属が、S n、A g、C u、Z n、I n、B i、A u、N i 及び G e から選ばれる 2 種以上である請求項 1 又は 2 記載の複合金属超微粒子。

【請求項 5】

金属成分が、合金及び金属間化合物の少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の複合金属超微粒子。

【請求項 6】

金属成分の含有割合が 6 0 ~ 9 8 重量 % である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の複合金属超微粒子。

【請求項 7】

焼結温度が 3 0 0 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の複合金属超微粒子。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の複合金属超微粒子を含むはんだ材料。

【請求項 9】

金属塩を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が (1) 2 種以上の金属並びに (2) N 及び O の少なくとも 1 種を含む製造方法。

【請求項 1 0】

金属塩が、金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも 1 種を含む請求項 9 記載の製造方法。

30

【請求項 1 1】

出発原料が、脂肪酸をさらに含む請求項 9 又は 1 0 記載の製造方法。

【請求項 1 2】

出発原料に含まれる金属塩及び脂肪酸の合算重量の熱重量分析による重量減少率が 1 ~ 5 0 % となるように熱処理する請求項 1 1 記載の製造方法。

【請求項 1 3】

金属塩及びアミン化合物を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が 2 種以上の金属を含む製造方法。

【請求項 1 4】

金属塩が、金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも 1 種を含む請求項 1 3 記載の製造方法。

40

【請求項 1 5】

出発原料に含まれる金属塩及びアミン化合物の合算重量の熱重量分析による重量減少率が 1 ~ 5 0 % となるように熱処理する請求項 1 3 又は 1 4 記載の製造方法。

【請求項 1 6】

金属塩及び金属超微粒子を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が (1) 2 種以上の金属並びに (2) N 及び O の少なくとも 1 種を含む製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、複合金属超微粒子及びその製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

粒子径が100nm以下の金属超微粒子は、粒子径がそれよりも大きな金属微粒子と比べて融点及び焼結温度が大幅に低いという特異な性質を有している。例えば、粒子径10nm以下の金(Au)超微粒子は、焼結温度が200以下と低いことが知られている。このような金属超微粒子は、新材料としての応用展開が期待されている。

【 0 0 0 3 】

低温焼結可能な金属超微粒子は、電子部品の高速度化、高密度化の要求に即した配線形成用材料としての利用が特に注目されている。低温焼結ができれば、従来用いられているセラミックス、ガラス等の基材だけでなく、ポリイミド等の有機基板に対しても微細な電子回路形成が可能となるためである。

【 0 0 0 4 】

金属超微粒子の分野では、2種以上の金属元素を含む複合金属超微粒子の研究も盛んに行われている。例えば、金/銀、金/白金、白金/パラジウム、白金/ロジウムなど、貴金属元素を含む複合金属超微粒子が知られている(特許文献1等参照)。このような複合金属超微粒子の構造としては、コア・シェル構造、逆コア・シェル構造等がある。

【 0 0 0 5 】

現在、貴金属を含む複合金属超微粒子は、例えば、ポリビニルピロリドン等の高分子安定剤を大量に含む金属塩のアルコール溶液を加熱処理(アルコール還元)することにより製造されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、かかるアルコール還元は、金属塩の希薄溶液中での反応であり、複合金属超微粒子を大量生産するには不向きである。また、反応系に大量の高分子安定剤が含まれており、その分離・精製が困難という欠点もある。

【 0 0 0 7 】

近年、電子部品の実装に従来使用されているスズ・鉛共晶はんだの代替材料(鉛フリーはんだ材料)として、スズ/銀、スズ/銀/銅などの汎用金属を含む複合金属材料に関する研究も盛んに行われている。汎用金属を含む複合金属超微粒子については、前記した貴金属を含む複合金属超微粒子と比べて、未だ十分な知見が得られていないが、低温焼結性を有する複合金属超微粒子を効率的に生産できる製造方法の開発が切望されている。また、複合金属超微粒子をはんだ材料等に用いる場合を考慮して、分散安定性の高い複合金属超微粒子を効率的に製造することも開発課題の一つとなっている。

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 1 5 2 2 1 3 号 公 報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、分散安定性の高い複合金属超微粒子及びその効率的な製造方法を提供することを主な目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定成分を含む複合金属超微粒子、及び特定の金属塩を含む出発原料を熱処理する製造方法が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、下記の複合金属超微粒子及びその製造方法に係るものである。

1. (1) 2種以上の金属からなる金属成分並びに(2) N(窒素)及びO(酸素)の少なくとも1種を含む有機成分からなり、且つ、平均粒子径が1~100nmであることを特徴とする複合金属超微粒子。

10

20

30

40

50

2. 中心部とその周囲の保護層から構成されており、中心部が金属成分からなり、保護層が有機成分からなる上記項1記載の複合金属超微粒子。
3. 2種以上の金属が、遷移金属である上記項1又は2記載の複合金属超微粒子。
4. 2種以上の金属が、Sn、Ag、Cu、Zn、In、Bi、Au、Ni及びGeから選ばれる2種以上である上記項1又は2記載の複合金属超微粒子。
5. 金属成分が、合金及び金属間化合物の少なくとも1種である上記項1～4のいずれかに記載の複合金属超微粒子。
6. 金属成分の含有割合が60～98重量%である上記項1～5のいずれかに記載の複合金属超微粒子。
7. 焼結温度が300以下である上記項1～6のいずれかに記載の複合金属超微粒子。 10
8. 上記項1～7のいずれかに記載の複合金属超微粒子を含むはんだ材料。
9. 金属塩を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が(1)2種以上の金属並びに(2)N及びOの少なくとも1種を含む製造方法。
10. 金属塩が、金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも1種を含む上記項9記載の製造方法。
11. 出発原料が、脂肪酸をさらに含む上記項9又は10記載の製造方法。
12. 出発原料に含まれる金属塩及び脂肪酸の合算重量の熱重量分析による重量減少率が1～50%となるように熱処理する上記項11記載の製造方法。
13. 金属塩及びアミン化合物を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が2種以上の金属を含む製造方法。 20
14. 金属塩が、金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも1種を含む上記項13記載の製造方法。
15. 出発原料に含まれる金属塩及びアミン化合物の合算重量の熱重量分析による重量減少率が1～50%となるように熱処理する上記項13又は14記載の製造方法。
16. 金属塩及び金属超微粒子を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が(1)2種以上の金属並びに(2)N及びOの少なくとも1種を含む製造方法。

以下、本発明の複合金属超微粒子及びその製造方法について詳細に説明する。 30

【0011】

複合金属超微粒子

本発明の複合金属超微粒子は、(1)2種以上の金属からなる金属成分並びに(2)N及びOの少なくとも1種を含む有機成分からなり、且つ、平均粒子径が1～100nmであることを特徴とする。なお、Nは窒素原子を示し、Oは酸素原子を示す。

〔金属成分〕

金属成分は2種以上の金属からなる。金属の種類は特に限定されず、最終製品の用途等に応じて適宜設定できるが、特に遷移金属が好ましい。遷移金属としては、例えば、Sn、Ag、Cu、Zn、In、Bi、Au、Ni、Ge等が例示できる。この中でも、汎用金属のSn、Ag、Cu、Zn等は、複合金属超微粒子を、特にはんだ材料として用いる場合に好適である。 40

【0012】

複合金属超微粒子中において、2種以上の金属は、混合物(凝集体)、合金、金属間化合物等の状態で存在する。これらの状態は、1種又は2種以上で該当し得る。即ち、一つの複合金属超微粒子中に、合金と金属間化合物の両方の態様が含まれていてもよい。

【0013】

合金としては、例えば、Sn/Ag、Sn/Cu、Sn/Ag/Cu、Sn/Zn、Sn/Bi等の組み合わせが挙げられる。金属間化合物としては、例えば、Sn/Cu、Cu/Zn等の組み合わせが挙げられる。合金及び金属間化合物における各金属の含有割合は特に限定されず、最終製品の用途に応じて適宜設定できる。複合金属超微粒子中の金属 50

含有割合は、最終製品の用途、該超微粒子の粒子径等に応じて変わるが、通常60～98重量%、好ましくは75～98重量%程度である。

〔有機成分〕

金属以外の部分は、N及びOの少なくとも1種を含む有機成分から構成される。かかる有機成分を有するため、複合金属超微粒子の金属含有割合が大きくても（例えば、80重量%以上）、該超微粒子は有機溶媒等（アセトン、メタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ケロシン等、その他テルペン系溶剤等）に対して高い分散安定性を発揮する。

【0014】

複合金属超微粒子における有機成分の存在場所は特に限定されないが、複合金属超微粒子が中心部とその周囲の保護層から構成されており、中心部が金属成分からなり、保護層が有機成分からなるものが好ましい。

【0015】

有機成分としては、N及びOの少なくとも1種を含む限り特に限定されず、例えば、2-エチルヘキサン酸、2-ヘプタデカノン、プロピル2-エチルヘキサノエート、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、N-オクチルホルムアミド、ジオクチルアミン、オクチルアミン等が挙げられる。

【0016】

前記した金属成分及び有機成分からなる本発明の複合金属超微粒子の平均粒子径は、1～100nmであればよく、その範囲内において、最終製品の用途等に応じて適宜設定できる。低温焼結性の発現を考慮すると、1～50nmが好ましく、特に5～30nmが好ましい。特に5～30nmであれば、300以下の低温焼結性が発現し易い。なお、平均粒子径は、複合金属超微粒子の集合体のTEM観察像から任意に選択した粒子100個の直径を測定し、その算術平均値を平均粒子径としたものである。

【0017】

本発明の複合金属超微粒子の用途は限定されないが、高い分散安定性、低温焼結性等の特性を活かして、例えば、電子材料（プリント配線用接合材料、導電性材料、電極材料等）；磁性材料（磁気記録媒体、電磁波吸収体、電磁波共鳴器等）；触媒材料（高速反応触媒、センサー等）；構造材料（遠赤外材料、複合皮膜形成材等）；セラミックス・金属材料（ろう付材料、焼結助剤、コーティング材料等）；陶磁器用装飾材料；医療材料等、に好適に適用できる。

【0018】

上記の中でも、電子部品の実装工程で使用されているスズ・鉛共晶はんだに代わる鉛フリーはんだ材料（プリント配線用接合材料）として好適である。はんだ材料として用いる場合には、金属成分はSn/Ag、Sn/Ag/Cu等の組み合わせが好ましい。N及びOの少なくとも1種を含む有機成分は、アミン及び脂肪酸の少なくとも1種が好ましく、具体例は特に限定されないが、例えば、ジオクチルアミン、2-エチルヘキサン酸等が好適である。

【0019】

はんだ材料として用いる場合には、複合金属超微粒子の平均粒子径は、1～50nm程度が好ましく、5～30nm程度がより好ましい。特に5～30nmの場合には、300以下の低温焼結性が得られるため、はんだ温度を低くできる点で好ましい。はんだ温度を低くできれば、加熱処理による電子部品への悪影響を低減できる。また、複合金属超微粒子は、N及びOの少なくとも1種を含む有機成分を有しているため、該成分がはんだのフラックス成分としても機能する点、はんだ付けの際の温度で該物質は揮発除去されてフラックス残渣の洗浄工程を省ける点、さらには電子部品実装工程の簡略化に寄与できる点等からも好ましい。

【0020】

はんだ材料として用いる場合には、複合金属超微粒子を含むペーストであって、例えば、スクリーン印刷可能な粘度（特に電子部品実装工程に適用時）に調整したものを使用す

10

20

30

40

50

ればよい。ペースト調製方法は特に限定されないが、例えば、複合金属超微粒子、分散剤、増粘剤、溶剤等を混合することにより調製できる。

【0021】

複合金属超微粒子の製造方法

本発明の複合金属超微粒子の製造方法は、前記所定の複合金属超微粒子が得られる製造方法である限り特に限定されないが、例えば、下記1～3に示す製造方法により好適に製造できる。

1. 金属塩を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が(1)2種以上の金属並びに(2)N及びOの少なくとも1種を含む製造方法(以下「第1方法」と称する)。

2. 金属塩及びアミン化合物を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が2種以上の金属を含む製造方法(以下「第2方法」と称する)。

3. 金属塩及び金属超微粒子を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が(1)2種以上の金属並びに(2)N及びOの少なくとも1種を含む製造方法(以下「第3方法」と称する)。

【0022】

以下、これらの3種の製造方法について、詳細に説明する。

〔第1方法〕

第1方法は、金属塩を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が(1)2種以上の金属並びに(2)N及びOの少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0023】

金属塩としては特に限定されないが、例えば、金属の無機酸塩、金属の有機酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、例えば、硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、例えば、モノカルボン酸塩(特に脂肪酸塩)、ジカルボン酸塩等が挙げられる。これらの金属塩の中でも、炭酸塩及び脂肪酸塩の少なくとも1種が好ましい。

【0024】

モノカルボン酸塩(脂肪酸塩)としては、 $R-COOH$ (但し、Rは炭素数2以上、特に2～17であって置換基を有していてもよい飽和又は不飽和の炭化水素基を示す)で示されるものが好ましい。具体的には、酪酸塩、カプロン酸塩、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、ミリスチン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、リシノレン酸塩等である。

【0025】

ジカルボン酸塩としては、 $HOOC-R-COOH$ (但し、Rは炭素数2以上、特に2～17であって置換基を有していてもよい飽和又は不飽和の炭化水素基を示す)で示されるものが好ましい。具体的には、マロン酸塩、コハク酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、グルタル酸塩、アジピン酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、ピルビン酸塩等である。その他、炭化水素基を有さないジカルボン酸塩であるシュウ酸塩も使用できる。

【0026】

金属塩を構成する金属としては、複合金属超微粒子の項目で例示したものが使用でき、特に遷移金属を好適に使用できる。

【0027】

出発原料には、(1)2種以上の金属並びに(2)N及びOの少なくとも1種が含まれていればよい。2種以上の金属源としては、通常は金属種の異なる2種以上の金属塩を混合して用いればよく、特に金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも1種を好適に使用できる。

【0028】

10

20

30

40

50

N及びOの少なくとも1種は、金属塩に含まれていてもよく、別途加えてもよい。例えば、N及びOの少なくとも1種を含む脂肪酸を別途加えることにより、N及びOの少なくとも1種を出発原料に含めることができる。脂肪酸としては、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等が好ましい。脂肪酸の添加量は特に限定されないが、出発原料に含まれる金属成分：金属以外であってN及びOの少なくとも1種を含む成分の比率（モル比）が1：1程度になる量が好ましい。この場合には、特に複合金属超微粒子の製造効率を高めることができるため好ましい。

【0029】

熱処理は不活性雰囲気において行えばよく、特に有機溶媒等を使用しなくてもよい。不活性雰囲気は不活性ガス雰囲気を用いればよく、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等が使用できる。

10

【0030】

熱処理条件は、出発原料の熱分解により所定の複合金属超微粒子が得られる限り限定されず、出発原料の種類に応じて適宜設定できる。通常は50以上であって、出発物質が液状となる温度範囲から選択することが好ましい。熱処理時間は、使用する出発物質の種類、熱処理温度等に応じて適宜設定すればよいが、通常1～10時間、好ましくは3～8時間程度である。

【0031】

脂肪酸をさらに含む場合には、該金属塩と脂肪酸の合算重量の熱重量分析（TG分析）による重量減少率が1～50%、特に5～20%となるように熱処理することが好ましい。即ち、出発原料に含まれる当初の合算重量に対して上記割合で減量されるように熱処理温度及び熱処理時間を設定することが好ましい。

20

【0032】

このような熱処理により、出発原料は最終的に液状となって熱分解が進行し、その結果、（1）2種以上の金属からなる金属成分並びに（2）N及びOの少なくとも1種を含む有機成分からなり、平均粒子径が1～100nmである複合金属超微粒子が得られる。

【0033】

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は特に限定されないが、例えば、洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等の公知の精製方法が適用できる。

〔第2方法〕

30

第2方法は、金属塩及びアミン化合物を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が2種以上の金属を含むことを特徴とする。

【0034】

金属塩については、第1方法と同様である。出発原料に2種以上の金属を含めるため、通常は金属種の異なる2種以上の金属塩を混合して用いればよく、特に金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも1種を好適に使用できる。

【0035】

アミン化合物としては特に限定されないが、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。アミン化合物の添加量は特に限定されないが、出発原料に含まれる金属成分：金属以外であってN及びOの少なくとも1種を含む成分の比率（モル比）が1：1程度になる量が好ましい。この場合には、特に複合金属超微粒子の製造効率を高めることができるため好ましい。

40

【0036】

熱処理条件については、第1方法と同様であるが、金属塩とアミン化合物との合算重量の熱重量分析（TG分析）による重量減少率が1～50%、特に5～20%となるように熱処理することが好ましい。即ち、出発原料に含まれる当初の合算重量に対して上記割合で減量されるように熱処理温度及び熱処理時間を設定することが好ましい。

【0037】

50

このような熱処理により、出発原料は最終的に液状となって熱分解が進行し、その結果、(1) 2種以上の金属からなる金属成分並びに(2) N及びOの少なくとも1種を含む有機成分からなり、平均粒子径が1～100nmである複合金属超微粒子が得られる。

【0038】

熱処理後の精製条件については、第1方法と同様である。

〔第3方法〕

第3方法は、金属塩及び金属超微粒子を含む出発原料を、不活性雰囲気において熱処理する複合金属超微粒子の製造方法であって、出発原料が(1) 2種以上の金属並びに(2) N及びOの少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0039】

金属塩については、第1方法と同様である。出発原料に2種以上の金属を含めるため、通常は金属種の異なる2種以上の金属塩を混合して用いればよく、特に金属炭酸塩及び金属脂肪酸塩の少なくとも1種を好適に使用できる。勿論、金属種の異なる、金属塩と金属超微粒子とを組み合わせることにより、出発原料に2種以上の金属を含めるようにしてもよい。

【0040】

金属超微粒子としては特に限定されないが、遷移金属を含み、平均粒子径が1～100nmのものが好ましい。具体的には、銀超微粒子、銅超微粒子等が使用できる。この金属超微粒子は、金属成分のみから構成されてもよく、金属成分及び有機成分を含むもの(例えば、中心部が金属成分からなり、その周囲の保護層が有機成分からなるもの)であって

【0041】

熱処理条件は、第1方法と同様である。また、必要に応じて、アミン化合物及び脂肪酸の少なくとも1種を出発原料に添加してもよい。添加量は反応を促進できる量であれば特に限定されないが、出発原料に含まれる金属成分：金属以外であってN及びOの少なくとも1種を含む成分の比率(モル比)が1：1程度になる量が好ましい。この場合には、特に複合金属超微粒子の製造効率を高めることができるため好ましい。

【0042】

熱処理条件については、第1方法と同様であるが、金属塩及び金属超微粒子との合算重量(アミン化合物、脂肪酸等を添加する場合にはそれらも含む量)の熱重量分析(TG分析)による重量減少率が1～50%、特に5～20%となるように熱処理することが好ましい。即ち、出発原料に含まれる当初の合算重量に対して上記割合で減量されるように熱処理温度及び熱処理時間を設定することが好ましい。

【0043】

このような熱処理により、出発原料は最終的に液状となって熱分解が進行し、その結果、(1) 2種以上の金属からなる金属成分並びに(2) N及びOの少なくとも1種を含む有機成分からなり、平均粒子径が1～100nmである複合金属超微粒子が得られる。

【0044】

熱処理後の精製条件については、第1方法と同様である。

【発明の効果】

【0045】

本発明の複合金属超微粒子は、N及びOの少なくとも1種を含む有機成分を含むため、有機溶媒等に対して分散安定性が高い。また平均粒子径が1～100nmであり、特に平均粒子径が小さい場合には低温焼結性が得られる。特に5～30nmであれば、300以下の低温焼結性が発現し易い。このような本発明の複合金属超微粒子は、鉛フリーはんだ材料として好適である。

【0046】

はんだ材料として用いる場合には、低温焼結(はんだ温度低減)が可能であるため、有機基板、電子部品等の損傷を回避することができる。また、有機成分がはんだのフラックスとしても機能する上、はんだ処理熱によりフラックスは除去されるため、はんだ処理を効

10

20

30

40

50

率化することができる。

【0047】

本発明の複合金属超微粒子の製造方法は、金属塩を含む特定の出発原料を熱処理するという簡易な方法により、本発明の複合金属超微粒子を効率的に製造することができる。このような製造方法は、所望の複合金属超微粒子の大量生産にも適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

以下、実施例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明は実施例に限定されない。

【0049】

各実施例で得られた反応生成物（複合金属超微粒子）の各種物性の特定方法は、下記の通りである。

（１）定性分析（金属成分の同定・結晶子解析）

金属成分は、X線回折装置「RINT2500」（理学電機株式会社製）を用いた粉末X線回折分析により同定した。

（２）粒子形状・平均粒子径

粒子形状は、透過型電子顕微鏡（TEM）「JEM1200EX」（日本電子社製）観察像（以下「TEM観察像」と称する）から特定した。

【0050】

平均粒子径は、該TEM観察像から任意に選択した粒子100個の直径を測定し、その算術平均値を平均粒子径とした。

（３）金属成分の含有量

金属成分の含有量は、熱分析装置「SSC/5200」（セイコー電子工業製）を用いたTG/DTA分析により特定した。

（４）金属成分の同定・各金属の半定量

金属成分は、マイクロエレメントモニター「SEA5120」（セイコーインスツルメンツ株式会社製）を用いた蛍光X線分析により同定した。

【0051】

各金属の半定量は、バルクFP法により特定した。

（５）有機成分の同定

N及びOの少なくとも１種を含む有機成分は、FT-IR装置「GX I-RO」（パーキンエルマー社製）及びGC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析）装置「5973N network MSD」（ヒューレット パッカード社製）により同定した。

【0052】

実施例 1

2-エチルヘキサン酸スズ（4.01g）、ミリスチン酸銀（0.68g）及びステアリン酸銅（1.78g）の混合物を固体状態で三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下でフラスコ全体を170℃まで徐々に加熱した。170℃で4時間保持後、80℃まで放冷した。

【0053】

80℃まで放冷した反応生成物にメタノールを30mlずつ加えて3回洗浄後、2-プロパノールを加えて室温（20℃）下でさらに洗浄した。次いで、固形分を桐山ロートで別し、減圧乾燥して褐色粉末（複合金属超微粒子）を得た。

【0054】

褐色粉末を熱分析した結果、金属成分を70.5重量％含有し、有機成分を29.5重量％含有していることが分かった。

【0055】

褐色粉末をTEM観察した結果、複合金属超微粒子は球状粒子であり、粒子径は2～6nmの範囲に分布し、平均粒子径は3.9nmであった。褐色粉末のTEM観察像を図1に示し、粒子径分布グラフを図2に示す。図1からは、金属成分（黒色部分）どうしが密

10

20

30

40

50

着しておらず、金属成分の周りにN及びOの少なくとも1種を含む有機成分（白色部分）が保護層として存在することが分かる。

【0056】

褐色粉末の粉末X線回折分析結果を図3に示す。粉末X線回折分析は、結晶子の大きさが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の結晶性微粒子の解析に有効であり、結晶子が小さい（ $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 以下）場合には、平行な回折面の重なりが少なくなり、回折線（ピーク）の幅が増大するという特徴がある。図3のスペクトルは幅広いなだらかなピークを示しており、このことより、複合金属超微粒子の結晶子の大きさが小さいことが分かる。

【0057】

褐色粉末を蛍光X線分析した結果、金属成分としてスズ、銀及び銅が検出された。各金属の含有量（半定量）は、スズ30.2重量%、銀31.8重量%及び銅38.0重量%であった。

【0058】

褐色粉末に含まれる有機成分をGC/MS装置を用いて確認した結果、Oを含む有機成分として、2-エチルヘキサン酸（ $m/z = 144$ ）及び2-ヘプタデカノン（ $m/z = 254$ ）を検出した。その他、1-ヘプタデセン（ $m/z = 238$ ）も検出した。

【0059】

褐色粉末は、トルエン、ヘキサン、リグロイン、石油エーテル、ジエチルエーテル等の有機溶剤に対して高い分散安定性を示した。また、褐色粉末は、260℃で熱処理することにより焼結した。

【0060】

実施例2

2-エチルヘキサン酸スズ（9.1g）及び炭酸銀（0.13g）の混合物を固体状態で三つ口フラスコに仕込み、ジ（2-エチルヘキシル）アミン（5.6g）を添加後、窒素雰囲気下でフラスコ全体を120℃まで徐々に加熱した。120℃で4時間保持後、80℃まで放冷した。

【0061】

80℃まで放冷した反応生成物にメタノールを30mlずつ加えて3回洗浄後、2-プロパノールを加えて室温（20℃）下でさらに洗浄した。次いで、固形分を桐山ロートでろ別し、減圧乾燥して褐色粉末（複合金属超微粒子）を得た。

【0062】

褐色粉末を熱分析した結果、金属成分を89.0重量%含有し、有機成分を11.0重量%含有していた。

【0063】

褐色粉末をTEM観察した結果、複合金属超微粒子は球状粒子であり、粒子径は4～12nmの範囲に分布し、平均粒子径は8.3nmであった。褐色粉末の粒子径分布グラフを図4に示す。

【0064】

褐色粉末の粉末X線回折分析結果を図5に示す。図5のスペクトルは幅広いなだらかなピークを示しており、このことより、複合金属超微粒子の結晶子の大きさが小さいことが分かる。

【0065】

褐色粉末を蛍光X線分析した結果、金属成分としてスズ及び銀が検出された。各金属の含有量（半定量）は、スズ83.6重量%及び銀16.4重量%であった。

【0066】

褐色粉末に含まれる有機成分をGC/MS装置を用いて確認した結果、Oを含む有機成分として、プロピル2-エチルヘキサノエート（ $m/z = 186$ ）を検出した。Nを含む有機成分として、ジ（2-エチルヘキシル）アミン（ $m/z = 241$ ）を検出した。

【0067】

褐色粉末は、トルエン、ヘキサン、リグロイン、石油エーテル、ジエチルエーテル等の

10

20

30

40

50

有機溶剤に対して高い分散安定性を示した。また、褐色粉末は、300 で熱処理することにより焼結した。

【0068】

実施例 3

シュウ酸スズ(3.1g)及び炭酸銀(1.0g)の混合物を固体状態で三口フラスコに仕込み、オクチルアミン(2.4g)を添加後、窒素雰囲気下でフラスコ全体を160 まで徐々に加熱した。160 で6時間保持後、室温(20)まで放冷した。

【0069】

放冷後の反応生成物にメタノールを25ml加えて攪拌・静置・上澄み除去からなる洗浄操作を3回行った後、固形分を桐山ロートで別し、減圧乾燥して黒褐色粉末(複合金属超微粒子)を得た。

10

【0070】

黒褐色粉末を熱分析した結果、金属成分を70.0重量%含有し、有機成分を30.0重量%含有していた。

【0071】

黒褐色粉末をTEM観察した結果、複合金属超微粒子は球状粒子であり、粒子径は4~23nmの範囲に分布し、平均粒子径は12.7nmであった。黒褐色粉末のTEM観察像を図6に、粒子径分布グラフを図7に示す。

【0072】

黒褐色粉末を蛍光X線分析した結果、金属成分としてスズ及び銀が検出された。各金属の含有量(半定量)は、スズ72.0重量%及び銀28.0重量%であった。

20

【0073】

黒褐色粉末に含まれる有機成分をGC/MS装置を用いて確認した結果、O及びNを含む有機成分として、N-オクチルホルムアミド($m/z = 157$)を検出した。Nを含む有機成分としてジオクチルアミン($m/z = 241$)を検出した。

【0074】

黒褐色粉末は、トルエン、ヘキサン、リグロイン、石油エーテル、ジエチルエーテル等の有機溶剤に対して高い分散安定性を示した。また、黒褐色粉末は、220 で熱処理することにより焼結した。

【0075】

30

実施例 4

酢酸スズ(3.1g)及び炭酸銀(1.0g)の混合物を固体状態で三口フラスコに仕込み、オクチルアミン(2.2g)を添加後、窒素気流下でフラスコ全体を140 まで徐々に加熱した。140 で4時間保持後、室温(20)まで放冷した。

【0076】

放冷後の反応生成物にメタノールを25ml加えて攪拌・静置・上澄み除去からなる洗浄操作を3回行った後、固形分を桐山ロートで別し、減圧乾燥して黒褐色粉末(複合金属超微粒子)を得た。

【0077】

黒褐色粉末を熱分析した結果、金属成分を95.2重量%含有し、有機成分を4.8重量%含有していた。

40

【0078】

黒褐色粉末をTEM観察した結果、複合金属超微粒子は歪んだ球状粒子であり、粒子径は6~12nmの範囲に分布し、平均粒子径は9.0nmであった。粒子径分布グラフを図8に示す。

【0079】

黒褐色粉末の粉末X線回折分析結果を図9に示す。図9のスペクトルは幅広いなだらかなピークを示しており、このことより、複合金属超微粒子の結晶子の大きさが小さいことが分かる。

【0080】

50

黒褐色粉末を蛍光 X 線分析した結果、金属成分としてスズ及び銀が検出された。各金属の含有量（半定量）は、スズ 70.5 重量%及び銀 29.5 重量%であった。

【0081】

黒褐色粉末は、Nを含む成分として、オクチルアミン（ $m/z = 129$ ）を有していることを確認した。

【0082】

黒褐色粉末は、トルエン、ヘキサン、リグロイン、石油エーテル、ジエチルエーテル等の有機溶剤に対して高い分散安定性を示した。また、黒褐色粉末は、300 で熱処理することにより焼結した。

【0083】

実施例 5

シュウ酸スズ（7.5 g）及び炭酸銀（0.58 g）の混合物を固体状態で三口フラスコに仕込み、オクチルアミン（5.0 g）を添加後、窒素雰囲気下でフラスコ全体を 160 まで徐々に加熱した。160 で4時間保持後、80 まで放冷した。

【0084】

80 まで放冷した反応生成物にメタノールを 30 ml ずつ加えて3回洗浄後、固形分を桐山オートで別し、減圧乾燥して褐色粉末（複合金属超微粒子）を得た。

【0085】

褐色粉末を熱分析した結果、金属成分を 67.5 重量%含有し、有機成分を 32.5 重量%含有していた。

【0086】

褐色粉末を TEM 観察した結果、複合金属超微粒子は歪んだ球状粒子であり、粒子径は 2 ~ 5 nm の範囲に分布し、平均粒子径は 3.0 nm であった。粒子径分布グラフを図 10 に示す。

【0087】

黒褐色粉末を蛍光 X 線分析した結果、金属成分としてスズ及び銀が検出された。各金属の含有量（半定量）は、スズ 91.7 重量%及び銀 8.3 重量%であった。

【0088】

黒褐色粉末は、Nを含む成分として、オクチルアミン（ $m/z = 129$ ）を有していることを確認した。

【0089】

黒褐色粉末は、トルエン、ヘキサン、リグロイン、石油エーテル、ジエチルエーテル等の有機溶剤に対して高い分散安定性を示した。また、黒褐色粉末は、220 で熱処理することにより焼結した。

【0090】

実施例 6

2-エチルヘキサン酸スズ（5.0 g）及び銀超微粒子（平均粒子径 8.8 nm、銀含有率 96.6 重量%、3.4 重量%は有機成分、0.1 g）及び銅超微粒子（平均粒子径 3.0 nm、銅含有率 85.3 重量%、14.7 重量%は有機成分、0.02 g）の混合物を固体状態で三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下でフラスコ全体を 160 まで徐々に加熱した。160 で4時間保持後、80 まで放冷した。

【0091】

80 まで放冷した反応生成物に 1-プロパノールを 30 ml ずつ加えて3回洗浄後、固形分を桐山オートで別し、減圧乾燥して黄緑色粉末（複合金属超微粒子）を得た。

【0092】

黄緑色粉末を熱分析した結果、金属成分を 97.8 重量%含有し、有機成分を 2.2 重量%含有していた。

【0093】

褐色粉末を TEM 観察した結果、複合金属超微粒子は歪んだ球状粒子であり、粒子径は 27 ~ 106 nm の範囲に分布し、平均粒子径は 64.3 nm であった。黄緑色粉末の T

10

20

30

40

50

ＥＭ観察像を図１１に、粒子径分布グラフを図１２に示す。

【００９４】

黄緑色粉末を蛍光Ｘ線分析した結果、金属成分としてスズ、銀及び銅が検出された。各金属の含有量（半定量）は、スズ１１．０重量％、銀８６．２重量％及び銅２．８重量％であった。

【００９５】

黄緑色粉末は、Ｏを含む成分として、２－エチルヘキサン酸（ $m/z = 144$ ）を有していることを確認した。

【００９６】

黄緑色粉末は、トルエン、ヘキサン、リグロイン、石油エーテル、ジエチルエーテル等の有機溶剤に対して高い分散安定性を示した。また、黄緑色粉末は、２６０℃で熱処理することにより焼結した。

【図面の簡単な説明】

【００９７】

【図１】実施例１で得られた複合金属超微粒子のＴＥＭ観察像である。

【図２】実施例１で得られた複合金属超微粒子の粒子径分布を示すグラフである。

【図３】実施例１で得られた複合金属超微粒子の粉末Ｘ線回折分析結果である。

【図４】実施例２で得られた複合金属超微粒子の粒子径分布を示すグラフである。

【図５】実施例２で得られた複合金属超微粒子の粉末Ｘ線回折分析結果である。

【図６】実施例３で得られた複合金属超微粒子のＴＥＭ観察像である。

【図７】実施例３で得られた複合金属超微粒子の粒子径分布を示すグラフである。

【図８】実施例４で得られた複合金属超微粒子の粒子径分布を示すグラフである。

【図９】実施例４で得られた複合金属超微粒子の粉末Ｘ線回折分析結果である。

【図１０】実施例５で得られた複合金属超微粒子の粒子径分布を示すグラフである。

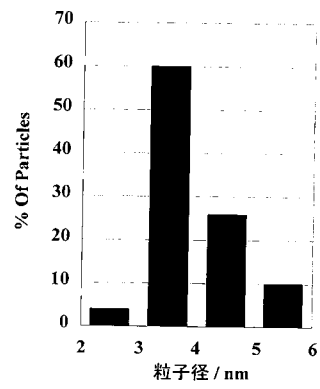
【図１１】実施例６で得られた複合金属超微粒子のＴＥＭ観察像である。

【図１２】実施例６で得られた複合金属超微粒子の粒子径分布を示すグラフである。

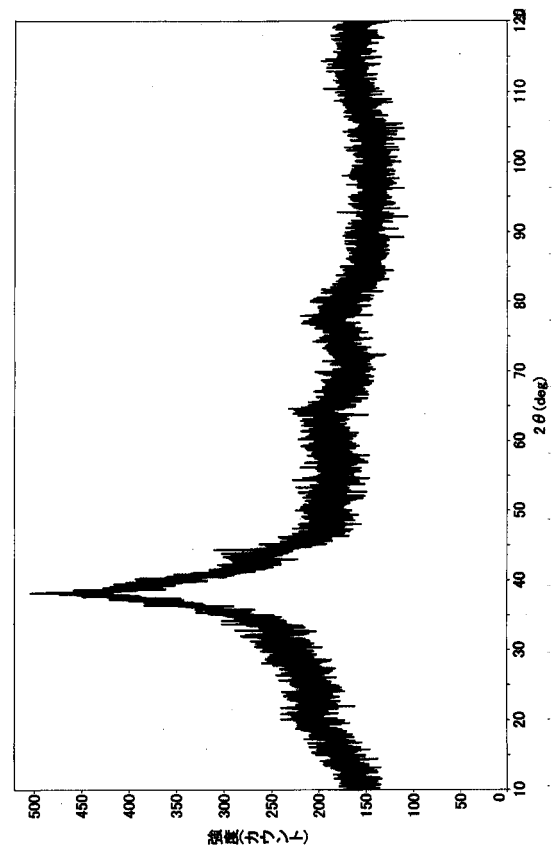
10

20

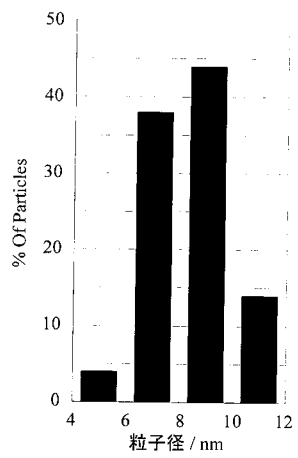
【図 2】



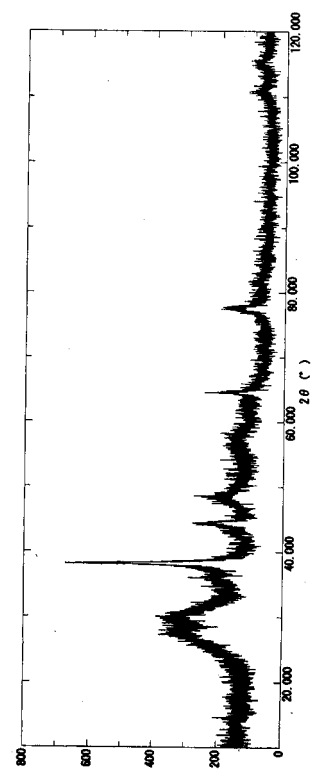
【図 3】



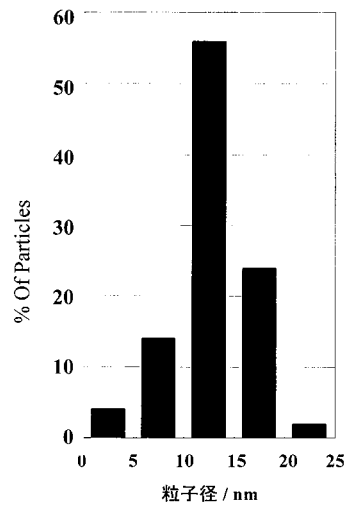
【図 4】



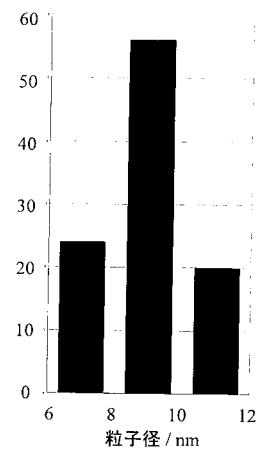
【図 5】



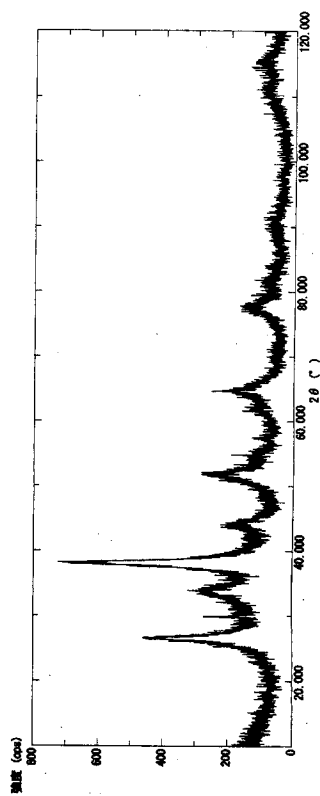
【 図 7 】



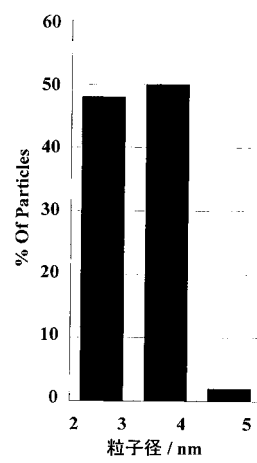
【 図 8 】



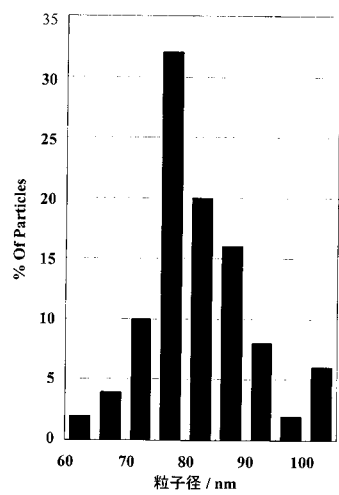
【 図 9 】



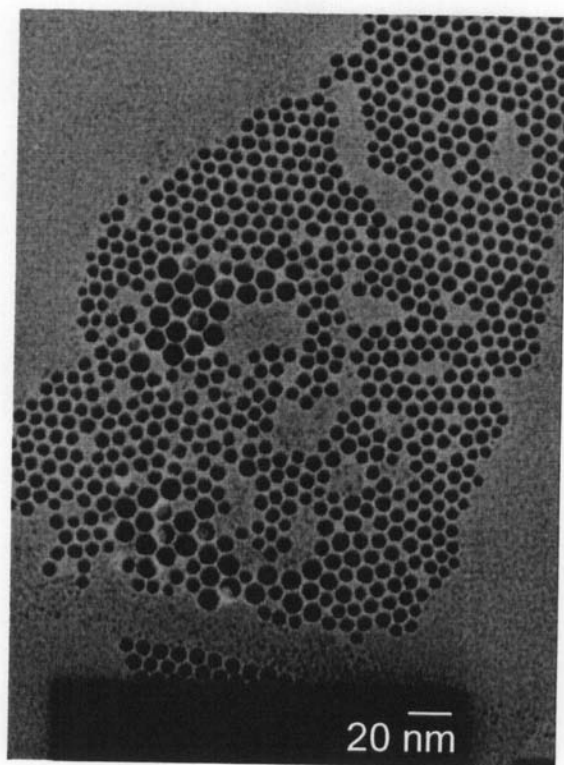
【 図 10 】



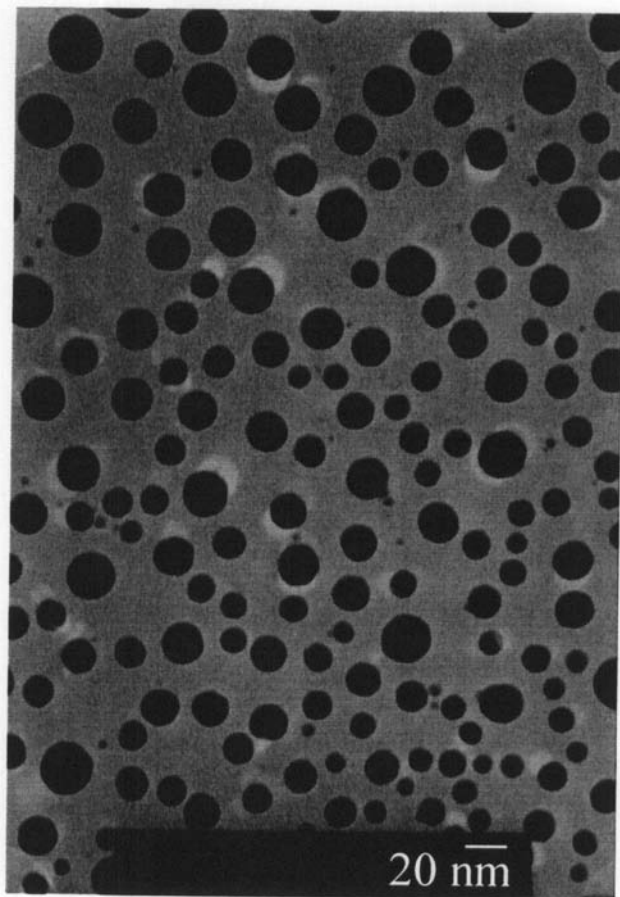
【図 12】



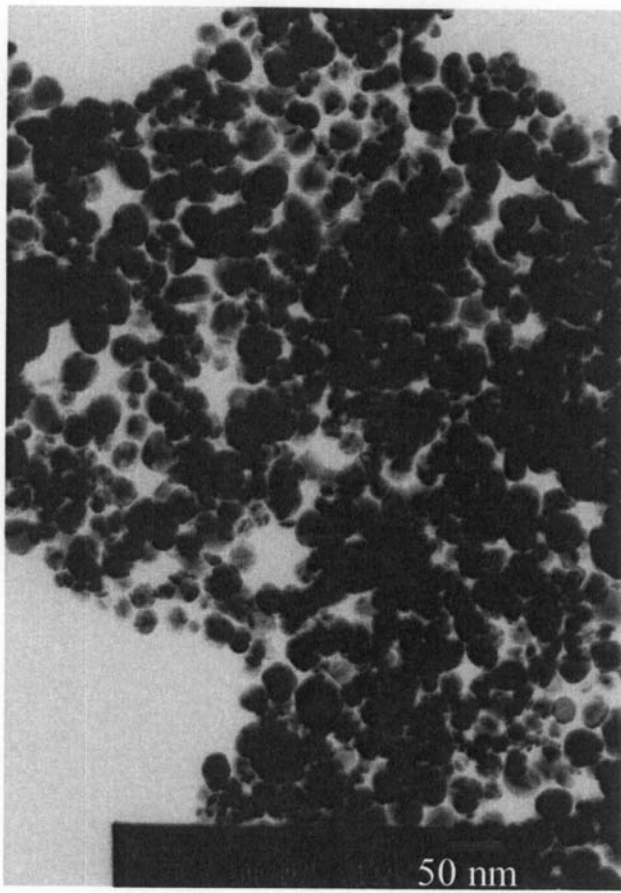
【図 1】



【図 6】



【図 11】



フロントページの続き

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 中許 昌美

兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

Fターム(参考) 4K017 AA02 BA01 BA02 BA03 BA05 BA10 CA08 EH15

4K018 BA01 BA02 BA04 BA10 BB05 BC29