

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4973186号
(P4973186)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 5/00 (2006. 01)

H O 1 B 5/00 E

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 1 Z

B 2 2 F 1/02 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 3 C

B 2 2 F 9/00 (2006. 01)

B 2 2 F 1/02 B

B 2 2 F 9/24 (2006. 01)

B 2 2 F 9/00 B

請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-510967 (P2006-510967)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月9日 (2005. 3. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/004119
 (87) 国際公開番号 W02005/088652
 (87) 国際公開日 平成17年9月22日 (2005. 9. 22)
 審査請求日 平成20年1月29日 (2008. 1. 29)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-68065 (P2004-68065)
 (32) 優先日 平成16年3月10日 (2004. 3. 10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 平社 英之
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 阿部 啓介
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属含有微粒子、金属含有微粒子分散液および導電性金属含有材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 5 0 ~ 2 1 0 の焼成温度での焼成に用いられる微粒子分散液に分散している金属含有微粒子であって、

前記焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の金属含有微粒子が、非水溶性の有機性液体中に分散している微粒子分散液。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の微粒子分散液を製造する製造方法であって、
 水溶性の金属含有化合物に水を添加して金属イオンを含有する水溶液を得る工程と、
 前記水溶液に、1 5 0 ~ 2 1 0 の焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とを溶解させた非水溶性の有機性液体を添加する工程と、

前記有機性液体添加後に、攪拌させながら還元剤を添加することで、前記金属イオンを還元し、前記焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子を生成する工程と
 を具備する微粒子分散液の製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の微粒子分散液を製造する製造方法であって、

10

20

クエン酸イオンおよび第二鉄イオンを含有する水溶液を得る工程と、

前記水溶液に、金、銀、白金、パラジウム、タングステン、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、スズ、チタンおよびアルミニウムからなる群より選択される一種以上の金属のイオンを含有する水溶液を、攪拌させながら添加することで、該金属イオンを還元し、金属含有微粒子を得る工程と、

前記金属含有微粒子を含む液に、150～210 の焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とを溶解させた非水溶性の有機性液体を攪拌させながら添加することで、前記焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子を生成する工程と
を具備する微粒子分散液の製造方法。

10

【請求項5】

請求項2に記載の微粒子分散液を被塗布物に塗布した後、150～210 の焼成温度で焼成することにより形成される導電性金属含有材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属含有微粒子、金属含有微粒子が分散した微粒子分散液および微粒子分散液の製造方法ならびに微粒子分散液により形成した導電性金属含有材料に関する。

【背景技術】

【0002】

20

近年、金属含有微粒子を液中に分散させた微粒子分散液を使用して、パターンを形成して加熱処理（以下、単に「焼成」ともいう。）することにより、金属微粒子同士を相互に焼結させて、導電体を形成する様々な方法が検討されている。この例としては、プリント配線等の回路パターンの形成および修復、半導体パッケージ内の層間配線の形成、プリント配線板と電子部品との接合等をインクジェット印刷法で形成する方法（例えば、特許文献1参照。）、従来のハンダ付け方法に代わる金属間を接合する方法（例えば、特許文献2参照。）、電子材料分野におけるメッキ膜と代替可能な導電性金属膜を形成する方法（例えば、特許文献3参照。）等が挙げられる。

【0003】

上述の方法は、従来より公知の金属粒子の表面融解現象という性質を利用している（例えば、非特許文献1参照。）。一般に、金属粒子の表面融解現象は、粒子表面原子の異常な格子振動によって起こり、粒子径が小さく、表面原子比率が高ければ高いほど表面融解温度が低下することが知られている。例えば、銀の場合、バルク体の融点は970 程度であるが、直径10 nm程度の微粒子（コロイド）の場合、およそ80 から表面融解が生じることが知られている。この表面融解現象は、金属粒子の粒子径に依存しているため、粒子同士が完全固着しない限り、一個一個の金属微粒子が所定の粒子径を有していれば、会合状態であっても起こる現象である。

30

【0004】

一般に、金属微粒子を液中に分散させる場合は、凝集を防止するために分散剤が用いられる。ここで、金属微粒子を有機溶媒中に良好に分散させるためには該微粒子表面に大きな立体障害を形成する必要がある。しかし、大きな立体障害を得ようとする、分散剤を高分子化する必要が生じたり、分散剤の添加量を多くする必要が生じたりする。また、金属微粒子を分散させた微粒子分散液を用いて導電体を形成しようとする場合、高分子化した分散剤を利用したり、分散剤の添加量を多くしたりすると、高温での焼成によらなければ分散剤を除去することができなくなり、導電性が得られにくくなるという問題を有している。

40

さらに、プリント配線板の配線における基板や半導体パッケージ内の配線における素子の耐熱性の問題から焼成温度は低いほど好まれている。

【0005】

【特許文献1】特開2002-324966号公報

50

【特許文献2】特開2002-126869号公報

【特許文献3】特開2002-334618号公報

【非特許文献1】「ジャーナルオブゾルゲルサイエンスアンドテクノロジー(J. Sol-Gel Science and Technology)」, (オランダ), クルーワーアカデミックパブリッシャーズ(Kluwer Academic Publishers), 2001年, 第22巻, p. 151-166

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、低温の焼成でも気化可能な分散剤によって表面被覆された、良好な分散安定性を有する金属含有微粒子、該金属含有微粒子が分散した微粒子分散液および該微粒子分散液を用いて形成される体積抵抗率に優れた導電性金属含有材料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】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、気化温度の異なる少なくとも2種の分散剤で表面被覆された金属含有微粒子が、良好な分散安定性を有し、該金属含有化合物が分散した微粒子分散液を用いた低温(150~210)の焼成により形成することができる導電性金属含有材料が、体積抵抗率に優れることを見出し、本発明を達成するに至った。すなわち、本発明は、下記の要旨を有することを特徴とする。

【0008】

(1) 150~210 の焼成温度での焼成に用いられる微粒子分散液に分散している金属含有微粒子であって、

前記焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子(第1の態様)。

(2) 上記(1)に記載の金属含有微粒子が、非水溶性の有機性液体中に分散している微粒子分散液(第2の態様)。

(3) 上記(2)に記載の微粒子分散液を製造する製造方法であって、
水溶性の金属含有化合物に水を添加して金属イオンを含有する水溶液を得る工程と、
前記水溶液に、150~210 の焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とを溶解させた非水溶性の有機性液体を添加する工程と、
前記有機性液体添加後に、攪拌させながら還元剤を添加することで、前記金属イオンを還元し、前記焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子を生成する工程と
を具備する微粒子分散液の製造方法(第3の態様(1))。

(4) 上記(2)に記載の微粒子分散液を製造する製造方法であって、
クエン酸イオンおよび第二鉄イオンを含有する水溶液を得る工程と、
前記水溶液に、金、銀、白金、パラジウム、タングステン、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、スズ、チタンおよびアルミニウムからなる群より選択される一種以上の金属のイオンを含有する水溶液を、攪拌させながら添加することで、該金属イオンを還元し、金属含有微粒子を得る工程と、

前記金属含有微粒子を含む液に、150~210 の焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とを溶解させた非水溶性の有機性液体を攪拌させながら添加することで、前記焼成温度未満で気化する分散剤と前記焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子を生成する工程と
を具備する微粒子分散液の製造方法(第3の態様(2))。

(5) 上記(2)に記載の微粒子分散液を被塗布物に塗布した後、150~210 の焼成温度で焼成することにより形成される導電性金属含有材料(第4の態様)。

【発明の効果】

【0009】

以下に説明するように、本発明によれば、低温の焼成でも気化可能な分散剤によって表面被覆された、良好な分散安定性を有する金属含有微粒子、該金属含有微粒子が分散した微粒子分散液および該微粒子分散液を用いて形成される体積抵抗率に優れた導電性金属含有材料を提供することができるため有用である。

【0010】

特に、本発明の第2の態様に係る微粒子分散液（以下、単に「本発明の微粒子分散液」ともいう。）をインクジェット印刷法のインクとして用いることにより、プリント配線等の回路パターン形成および修復、半導体パッケージ内の層間配線形成、プリント配線板と電子部品との接合が低温で可能となり、形成される材料も優れた導電性を有することから極めて有用である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の態様に係る金属含有微粒子（以下、単に「本発明の金属含有微粒子」ともいう。）は、150～210の焼成温度での焼成に用いられる微粒子分散液に分散している金属含有微粒子であって、該焼成温度未満で気化する分散剤（以下、単に「第1分散剤」ともいう。）と該焼成温度以上で気化する分散剤（以下、単に「第2分散剤」ともいう。）とで表面被覆された金属含有微粒子である。

【0012】

ここで、「焼成温度」とは、後述する本発明の第4の態様に係る導電性金属含有材料（以下、単に「本発明の導電性金属含有材料」ともいう。）を形成する際の焼成、具体的には、本発明の微粒子分散液を被塗布物に塗布した後に焼成する際の温度のことであり、所定の範囲に任意設定することが可能である。上述したように、プリント配線板の配線における基板や半導体パッケージ内の配線における素子の耐熱性の観点から、150～210の範囲であり、150～200の範囲であることがより好ましい。

20

なお、本発明において、焼成とは、金属含有微粒子の表面を被覆する分散剤を解離させ、かつ、分散剤解離後の金属含有微粒子同士を融着させる工程のことをいう。

【0013】

また、「被覆された」とは、金属含有微粒子の表面の少なくとも一部が、分散剤に被覆された状態のことをいう。具体的には、金属含有微粒子の表面の少なくとも一部に、金属含有微粒子に含有する金属元素と結合が可能な置換基として窒素、酸素もしくは硫黄原子を含有する置換基を有する有機化合物が結合した状態のことをいう。なお、分散剤による被覆は、後述する本発明の第3の態様に係る微粒子分散液の製造方法（以下、単に「本発明の微粒子分散液の製造方法」ともいう。）において、気化温度の低い（30～60程度）分散剤のみを用いた場合、分散剤を用いずに製造した場合または分散剤の代わりに金属元素と結合可能な置換基を有しない有機物を用いて製造した場合には、金属含有微粒子の表面に分散剤を効果的に被覆させることができず、金属含有微粒子が凝集してしまい安定した微粒子分散液を製造することができない。これに対し、本発明においては、金属含有微粒子が分散した微粒子分散液を製造できるという事実からも確認することができる。

30

【0014】

本発明の金属含有微粒子は、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、タングステン（W）、ニッケル（Ni）、タンタル（Ta）、ビスマス（Bi）、鉛（Pb）、インジウム（In）、スズ（Sn）、チタン（Ti）およびアルミニウム（Al）からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有している。なかでも、Au、Ag、CuもしくはNiを含有していることが特に好ましく、Cuを含有していることが最も好ましい。

40

【0015】

また、本発明において、「金属含有微粒子」とは、金属微粒子そのもの（例えば、Auコロイド、Agコロイド等）、および、水素化された金属微粒子（例えば、水素化銅（CuH）コロイド等）をともに包含する概念の文言である。

50

そのため、本発明の金属含有微粒子は、気化温度の異なる少なくとも2種の分散剤で表面被覆された、Auコロイド、Agコロイド等であってもよく、CuHコロイド等であってもよい。

【0016】

次に、分散剤について詳述する。

本発明の金属含有微粒子の表面を被覆する分散剤としては、上述したように、第1分散剤と第2分散剤とが挙げられる。これらは、金属含有微粒子に含有する金属元素と配位結合が可能な置換基として、窒素、酸素もしくは硫黄原子を含有する置換基を有する有機化合物である。

ここで、「第1分散剤」とは、気化温度を焼成温度未満に有する分散剤のことをいい、同様に「第2分散剤」とは、気化温度を焼成温度以上に有する分散剤のことをいう。なお、本発明において、気化温度とは、以下に示す測定条件で熱重量分析法を用いて測定した場合における、仕込み質量の50%が気化する際の温度のことをいう。

[測定条件]

- ・測定開始温度：25
- ・昇温速度：10 /分
- ・雰囲気：窒素中（流量：20 mL /分）
- ・仕込み重量：10 mg
- ・使用セル：アルミニウム製（5 μL）

【0017】

このような分散剤としては、上述したように、金属含有微粒子に含有する金属元素と配位結合が可能な置換基として窒素、酸素もしくは硫黄原子を含有する置換基を有する有機化合物であれば特に限定されず、炭素数が4～25であるものが好ましく、8～23であるものがより好ましい。炭素数の範囲がこの範囲であれば、熱的な安定性があり、蒸気圧も適度であり、ハンドリング性もよくなるため好ましい。さらに、炭素数の範囲がこの範囲であれば、低温での焼成でも十分に気化することができ、このような分散剤により表面被覆された金属含有微粒子の分散安定性も良好となるため好ましい。

【0018】

また、上記分散剤は、不飽和もしくは飽和のいずれであってもよく、直鎖状の長鎖（例えば、デシル基、ドデシル基等）を有していることが好ましい。

さらに、上記分散剤の気化温度は、125～235 であることが好ましい。

【0019】

具体的には、窒素原子を含有する置換基を有する有機化合物として、アミノ基、アミド基等の置換基を有する化合物が挙げられる。酸素原子を含有する置換基を有する有機化合物として、ヒドロキシ基、エーテル型のオキシ基（-O-）等の置換基を有する化合物が挙げられ、硫黄原子を含有する置換基を有する有機化合物として、スルファニル基（-SH）、スルフィド型のスルファンジイル基（-S-）等の置換基を有する化合物が挙げられる。

【0020】

より具体的には、アミノ基、アミド基等の置換基を有する化合物としては、オクチルアミン（155）、デシルアミン（170）、ドデシルアミン（180）、テトラデシルアミン（190）、ヘキサデシルアミン（200）、オクタデシルアミン（205）、メチルオクタデシルアミン（210）、ジメチルオクタデシルアミン（215）、オレイルアミン（205）、ベンジルアミン（140）、ラウリルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミド等が例示される。ヒドロキシ基、エーテル型のオキシ基（-O-）等の置換基を有する化合物としては、ドデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドデカン酸（200）、ステアリン酸（225）、オレイン酸（225）、リノール酸、リノレン酸、ドデカンジオン、ジベンゾイルメタン、エチレングリコールモノデシルエーテル（200）、ジエチレングリコールモノデシルエーテル、トリエチレングリコールモノデシルエーテル、テトラエチレングリコールモノデシルエーテル、エチレ

ングリコールモノドデシルエーテル(210)、ジエチレングリコールモノドデシルエーテル、トリエチレングリコールモノドデシルエーテル、テトラエチレングリコールモノドデシルエーテル、エチレングリコールモノセチルエーテル(225)、ジエチレングリコールモノセチルエーテル等が例示される。スルファニル基(-SH)、スルフィド型のスルファンジイル基(-S-)等の置換基を有する化合物としては、デカンチオール(190)、ドデカンチオール(205)、デトラデカンチオール(220)、トリメチルベンジルメルカプタン、ブチルベンジルメルカプタン、ヘキシルサルファイド等が例示される。なお、括弧内の数字は、上述した測定条件で測定した気化温度である。

【0021】

これらの分散剤のうち、本発明においては、これらの分散剤から第1分散剤および第2分散剤を適宜選択して(組み合わせて)用いることができる。

10

【0022】

例えば、焼成温度が150であれば、ベンジルアミンとオクチルアミンとの組み合わせ、ベンジルアミンとデシルアミンとの組み合わせ、ベンジルアミンとドデシルアミンとの組み合わせ等が例示される。焼成温度が180であれば、デシルアミンとテトラデシルアミンとの組み合わせ、オクチルアミンとテトラデシルアミンとの組み合わせ、オクチルアミンとドデカン酸との組み合わせ等が例示される。焼成温度が190であれば、ドデシルアミンとドデカン酸との組み合わせ、ドデシルアミンとテトラデシルアミンとの組み合わせ等が例示される。焼成温度が195であれば、テトラデシルアミンとドデカン酸との組み合わせ、テトラデシルアミンとヘキサデシルアミンとの組み合わせ等が例示される。焼成温度が200であれば、ドデシルアミンとオクタデシルアミンとの組み合わせ、ドデシルアミンとメチルオクタデシルアミンとの組み合わせ、テトラデシルアミンとジメチルオクタデシルアミンとの組み合わせ、ドデシルアミンとドデカンチオールとの組み合わせ等が例示される。焼成温度が210であれば、ヘキサデシルアミンとジメチルオクタデシルアミンとの組み合わせ、ドデカン酸とテトラデカンチオールとの組み合わせ、ヘキサデシルアミンとテトラデカンチオールとの組み合わせ等が例示される。

20

【0023】

また、本発明においては、焼成温度と第1分散剤の気化温度との差は25以内であることが好ましく、同様に、焼成温度と第2分散剤の気化温度との差も25以内であることが好ましい。さらに、第1分散剤と第2分散剤との気化温度の差は30以内であることが好ましい。

30

【0024】

このような分散剤による金属含有微粒子の表面被覆は、金属含有微粒子100質量部に対して、分散剤が合計で2~100質量部、好ましくは2~20質量部となるように添加させることによって行われることが好ましい。上記範囲であれば、得られる金属含有微粒子の分散安定性が良好となるため好ましい。

【0025】

具体的には、本発明の微粒子分散液の製造方法や後述する実施例にも示すように、湿式法を利用した還元により生じた金属含有微粒子と、分散剤を溶解させた非水溶性の有機性液体とを共存下で攪拌することで、金属含有微粒子の表面を分散剤で被覆する方法が好適に例示されるが、いわゆる乾式法を利用したものであってもよい。

40

【0026】

なお、用いる分散剤における、第1分散剤および第2分散剤の割合(仕込み質量比)は、分散剤の合計仕込み質量に対して、第1分散剤が60~95質量%、好ましくは70~90質量%であることが好ましい。

【0027】

このような分散剤により表面被覆された本発明の金属含有微粒子は、平均粒子径が1~100nm程度となり、該金属含有微粒子が分散した微粒子分散液を1月間もの間室温で放置しておいても、凝集するようなことはなく、すなわち分散安定性を良好に維持し、コロイド状態で安定に存在することができる。

50

【0028】

本発明において、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）または走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して得られる。なお、微粒子の粒子径とは、観測される1次粒子の粒子直径のことをいい、平均粒子径は、観測された微粒子のうち、無作為に抽出した100個の微粒子の粒子径の平均値をとったもので定義する。

【0029】

また、本発明の金属含有微粒子は、焼成により、表面を被覆している分散剤が解離され、分散剤解離後の金属含有微粒子同士が融着してバルク体を形成することができる。これにより、後述する本発明の導電性金属含有材料が導電性および耐熱性を示すことになる。

【0030】

本発明の第2の態様に係る微粒子分散液は、上述した本発明の第1の態様に係る金属含有微粒子が、非水溶性の有機性液体中に分散している微粒子分散液である。

【0031】

ここで、上記有機性液体は、上記金属含有微粒子の表面を被覆する分散剤と親和性の良好な極性の低いものが好ましい。また、後述する本発明の導電性金属含有材料を形成する際にも、塗布後の加熱により比較的速やかに蒸発し、熱分解を起こさない熱的安定性を有するものが好ましい。

【0032】

このような有機性液体としては、具体的には、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ドデセン、テトラデセン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン、テルピネオール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、ブチルベンゼン、アルファテルペン、ガンマテルペン、リモネン、AFソルベント（商品名、新日本石油製）等が挙げられる。これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

また、本発明の微粒子分散液は、その用途により適宜選択されるため特に限定されないが、上記金属含有微粒子100質量部に対して、有機性液体を20～500質量部添加させたものが好ましく、20～200質量部添加させたものがより好ましい。すなわち、本発明の微粒子分散液における上記金属含有微粒子の濃度は、上記有機性液体に対して15～80質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがより好ましい。

【0034】

金属微粒子の濃度がこの範囲であれば、得られる微粒子分散液を塗布し、焼成して得られる本発明の導電性金属含有材料の導電性を十分に確保することができる。また、得られる微粒子分散液の粘度、表面張力等の特性が良好となり、塗布しやすくなるため好ましい。

【0035】

さらに、本発明の微粒子分散液には、必要に応じて、添加剤（例えば、可塑剤、増粘剤など）、有機バインダ等を添加することができる。

【0036】

本発明の微粒子分散液の用途は、特に限定されないが、インクジェット印刷法にインクとして用いることにより、プリント配線等の回路パターンの形成および修復、半導体パッケージ内の層間配線の形成、プリント配線板と電子部品との接合が低温で可能となり、形成される材料も優れた導電性を有することから極めて有用である。

【0037】

本発明の第3の態様（1）に係る微粒子分散液の製造方法は、上述した本発明の第2の態様に係る微粒子分散液を製造する製造方法であって、水溶性の金属含有化合物に水を添加して金属イオンを含有する水溶液を得る工程と、該水溶液に、上記第1分散剤および第2分散剤を溶解させた非水溶性の有機性液体を添加する工程と、該有機性液体添加後に、攪拌させながら還元剤を添加することで、該金属イオンを還元し、上記第1分散剤および

10

20

30

40

50

第2分散剤で表面被覆された金属含有微粒子を生成する工程と、を具備する微粒子分散液の製造方法である。

【0038】

本発明の金属含有微粒子を生成させる際、金属イオンを含有する水溶液からなる水層と、上記第1分散剤および第2分散剤および有機性液体からなる油層とを撈拌することにより、水分と油分の懸濁液（エマルジョン）を形成させる。この懸濁液の水分中において、別添加する還元剤により金属イオンが還元され、表面が被覆される前の状態の金属含有微粒子が得られる。得られた微粒子は、油分中に溶解している上記第1分散剤および第2分散剤により直ちに表面を覆われることで、該分散剤により表面被覆された本発明の金属含有微粒子となり、油分中に取り込まれて安定化すると考えられている。

10

【0039】

このようにして金属含有微粒子が生成した後、上記懸濁液を放置すると、水層と油層の2層に分離する。分離した油層を回収することにより、非水溶性の有機性液体中に金属含有微粒子が分散した微粒子分散液を得ることができる。

【0040】

この微粒子分散液は、そのままか、またはその他の添加剤（例えば、可塑剤、増粘剤など）を適宜添加することにより、導電性金属含有材料を形成するためのいわゆるインクとして使用することができる。

【0041】

本発明の微粒子分散液の製造方法で用いられる水溶性の金属含有化合物としては、具体的には、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、臭化銅、ヨウ化銅、クエン酸銅、硝酸銅；酢酸銀、クエン酸銀、硝酸銀；塩化金酸ナトリウム、塩化金酸；臭化ニッケル、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル；等が好適に例示される。

20

【0042】

また、上記金属含有化合物は、濃度が0.1～30質量%となるように溶解させることが好ましい。金属含有化合物を溶解させた水溶液、すなわち金属イオンを含有する水溶液の濃度がこの範囲であれば、得られる金属含有微粒子の生成効率が良好となり、また、分散安定性も良好となるため好ましい。

【0043】

本発明の微粒子分散液の製造方法において、例えば、上述したCuコロイドを得るためには、金属イオンを含有する水溶液のpHを3以下に調整することが好ましい。具体的には、金属イオンを含有する水溶液に酸を添加することが好ましい。

30

【0044】

pHを3以下に調整するために添加される酸としては、具体的には、例えば、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、フタル酸、酢酸、プロピオン酸、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられる。pHを3以下にすることにより、水溶液中の金属イオンが、その後に添加される還元剤の作用により金属含有微粒子として得られやすくなる。

【0045】

還元剤としては、大きな還元作用があることから金属水素化物が好ましい。具体的には、例えば、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ジメチルアミンボラン等が挙げられる。これらのうち、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウムが、還元速度や安全性に優れるため好ましい。

40

【0046】

また、還元剤は、金属イオンに対して、1.5～10倍のモル当量となるように添加することが好ましい。還元剤の添加量がこの範囲であれば、還元作用が十分となり、得られる金属含有微粒子の分散安定性も良好となるため好ましい。

【0047】

一方、本発明の微粒子分散液は、クエン酸イオンおよび第二鉄イオンを含有する水溶液を得る工程と、該水溶液に、金、銀、白金、パラジウム、タングステン、タンタル、ビス

50

マス、鉛、インジウム、スズ、チタンおよびアルミニウムからなる群より選択される一種以上の金属の金属イオンを含有する水溶液を、攪拌させながら添加することで、該金属イオンを還元し、金属含有微粒子を得る工程と、該金属含有微粒子を含む液に、上記第1分散剤および第2分散剤を溶解させた非水溶性の有機性液体を攪拌させながら添加することで、上記第1分散剤および第2分散剤で表面被覆された金属含有微粒子を生成する工程と、を具備する製造方法（本発明の第3の態様（2））により製造してもよい。

【0048】

本発明の第4の態様に係る導電性金属含有材料は、上述した本発明の第2の態様に係る微粒子分散液を被塗布物に塗布した後、150～210の焼成温度で焼成することにより形成される、体積抵抗率が $60\mu\Omega\text{cm}$ 以下好ましくは $40\mu\Omega\text{cm}$ 以下、より好ましくは $20\mu\Omega\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下の導電性金属含有材料である。

10

【0049】

本発明において、体積抵抗率は、四探針式抵抗計を用いて測定した抵抗値と、触針式表面形状測定器を用いて測定した膜厚とから算出した値である。

【0050】

ここで、微粒子分散液を塗布する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ロールコート、エアナイフコート、ブレードコート、バーコート、グラビアコート、ダイコート、スプレーコート、スライドコート等が挙げられる。これらのうち、インクジェット印刷による塗布が、微細化への対応や印刷パターンの変更が容易であるため好ましい。

20

【0051】

また、インクジェット印刷による塗布では、インク吐出孔は $20\mu\text{m}$ 程度であり、インク液滴径は、吐出後空間飛翔時に変化し、被着布体に着弾した後、被着布体上で広がることが好ましい。吐出直後のインクの径は、吐出孔径程度であるが、被着布体着弾後には、 $5\sim100\mu\text{m}$ 程度まで変化する。したがって、本発明の微粒子分散液をインクとして用いる場合、インク中の微粒子の会合体は、インク粘性等に影響を与えない限り大きくしてもよく、会合凝集径としては $2\mu\text{m}$ 程度であってもよい。

【0052】

上記微粒子分散液を塗布する被塗布物は特に限定されず、その具体例としては、ガラス板、エポキシなどの樹脂基板等が挙げられる。

30

【0053】

焼成温度で焼成とは、上述したように、150～210の焼成温度で被塗布物に塗布した微粒子分散液を焼成することである。これにより、微粒子分散液中の金属含有微粒子が融着してバルク体を形成し、体積抵抗率が $60\mu\Omega\text{cm}$ 以下の導電性金属含有材料が形成される。

【0054】

本発明の導電性金属含有材料の体積抵抗率が低減する理由は詳細には明らかではないが、発明者らは、以下のように考えている。

第1に、単一の分散剤または複数の分散剤の全ての気化温度が焼成温度よりも高い場合は、焼成によっても十分に金属含有微粒子表面から分散剤を解離することができず、焼成により金属含有微粒子が融着する際に界面に分散剤が残存し、導電障害となって体積抵抗率が高くなると考えられる。第2に、単一の分散剤または複数の分散剤の全ての気化温度が焼成温度よりも低い場合は、焼成によって金属含有微粒子表面から分散剤が解離してしまうことから導電障害性の観点からは好ましい。しかし、融着の開始が金属含有微粒子の熱振動による効果しか期待できないことから、金属含有微粒子間の融着は進行しにくくなり、それにより体積抵抗率が高くなると考えられる。

40

【0055】

これに対し、本発明においては、焼成温度と関連付けた気化温度を有する複数の分散剤によって表面被覆しており、多量に存する気化温度の低い分散剤（第1分散剤）は、室温付近では分散安定性に寄与するが焼成前には気化するため導電障害とならない。これに対

50

し、少量存する気化温度の高い分散剤（第2分散剤）は、金属含有微粒子表面で表面張力等の効果により金属微粒子同士を近接させ、金属含有微粒子間の融着を促進させることができるため体積抵抗率が低減したと考えられる。なお、少量存する気化温度の高い分散剤は、焼成後において殆ど残存していないことから、金属微粒子同士を近接させつつ、多量に存する気化温度の低い分散剤とともに気化（共沸）していると考えられる。

【0056】

本発明の導電性金属含有材料の導電性をより向上させる目的で、焼成以外に、さらに加熱、紫外線照射、X線照射、電子線照射等をしてよい。

加熱としては、具体的には、例えば、温風加熱、熱輻射等が挙げられる。

紫外線照射としては、具体的には、例えば、254nmを主波長とする低圧UVランプや365nmを主波長とする高圧UVランプ等を用いることができる。

【実施例】

【0057】

以下に、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、気化温度は、熱重量分析装置（型式：H-9000、島津製作所製）を用いて以下の測定条件により測定した。体積抵抗率は、四探針式抵抗計（型式：Lorestai PMCP-T250、三菱油化社製）を用いて測定した抵抗値と、触針式表面形状測定器（型式：Dektak6M、veeco社製）を用いて測定した膜厚とから算出した。

〔測定条件〕

- ・測定開始温度：25
- ・昇温速度：10 / 分
- ・雰囲気：窒素中（流量：20mL / 分）
- ・仕込み重量：10mg
- ・使用セル：アルミニウム製（5μL）

【0058】

（実施例1-1から1-9、比較例1-11から1-19、参考例1-21から1-24：CuHコロイド）

ガラス容器内において、塩化銅（II）二水和物5gを蒸留水150gで溶解して水溶液を得た。この水溶液に、40%クエン酸水溶液90g（質量換算濃度、以下全て同様。）を添加し、さらにドデシルアミン0.08gとメチルオクタデシルアミン0.02gとをキシレン10gに溶解させた溶液を添加した。添加後の溶液を激しく攪拌しながら、3%水素化ホウ素ナトリウム水溶液150gをゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間静置して、水層と油層に分離させた後、油層のみを回収することで、CuHコロイドが分散した黒色の微粒子分散液が得られた。

【0059】

得られた微粒子分散液をガラス板に塗布し、乾燥させた後、形成された堆積物を、窒素雰囲気中で、200℃で1時間焼成したところ、光沢のある金属銅色の金属膜が形成された。この金属膜の体積抵抗率を測定したところ、5μΩcmであった。なお、ドデシルアミンの気化温度は180℃であり、メチルオクタデシルアミンの気化温度は210℃であった。

【0060】

同様にして、ドデシルアミンの代わりに分散剤1を用い、メチルオクタデシルアミンの代わりに分散剤2を用いて微粒子分散液を調製し、所定の焼成温度で1時間焼成して金属膜を形成し体積抵抗率を測定した。その結果、分散剤1および2ならびに焼成温度を下記表1（その1）に示す。また、比較例として1種類の分散剤を用いた例、および、参考例として2種類の分散剤を用いるが気化温度と焼成温度との関係から第4の態様における実施例に該当しない例について、実施例と同様に微粒子分散液を調製し、金属膜の体積抵抗率を測定した。その結果を下記表1（その2）および表1（その3）に示す。なお、下記表1（その2）および表1（その3）中、「×」は、測定不能を表す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

表 1 (その 1)

実施例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
1-1	ドデシルアミン 180°C	メチルオクタデシルアミン 210°C	200°C	5
1-2	テトラデシルアミン 190°C	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	200°C	7
1-3	ヘキサデシルアミン 200°C	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	210°C	9
1-4	ドデシルアミン 180°C	オクタデシルアミン 205°C	200°C	8
1-5	ドデシルアミン 180°C	ドデカン酸 200°C	190°C	15
1-6	ドデシルアミン 180°C	ドデカンチオール 205°C	200°C	7
1-7	テトラデシルアミン 190°C	ドデカン酸 200°C	195°C	10
1-8	ドデカン酸 200°C	テトラデカンチオール 220°C	210°C	11
1-9	ヘキサデシルアミン 200°C	テトラデカンチオール 220°C	210°C	9

10

20

【 0 0 6 2 】

【表 2】

表 1 (その 2)

比較例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
1-11	ドデシルアミン 180°C	—	200°C	×
1-12	テトラデシルアミン 190°C	—	200°C	500
1-13	ヘキサデシルアミン 200°C	—	210°C	750
1-14	ドデカン酸 200°C	—	210°C	1000
1-15	ドデシルアミン 180°C	—	150°C	150
1-16	テトラデシルアミン 190°C	—	180°C	70
1-17	ヘキサデシルアミン 200°C	—	180°C	80
1-18	ドデカン酸 200°C	—	190°C	110

30

40

【 0 0 6 3 】

【表 3】

表 1 (その 3)

参考例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
1-21	メチルオクタデシルアミン 210°C	ドデシルアミン 180°C	220°C	×
1-22	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	テトラデシルアミン 190°C	230°C	×
1-23	ヘキサデシルアミン 200°C	テトラデシルアミン 190°C	180°C	90
1-24	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	ヘキサデシルアミン 200°C	190°C	100

10

【0064】

(比較例 1-19)

ドデシルアミン 0.08 g とメチルオクタデシルアミン 0.02 g の代わりに、プロピルアミン (気化温度: 40) を 0.1 g 用いた以外は実施例 1-1 と同様の方法により微粒子分散液を調製した。

【0065】

このようにして調製した実施例 1-1 から 1-9、比較例 1-11 から 1-19、参考例 1-21 から 1-24 の各微粒子分散液を、窒素中・室温下で 1 月間静置した。その結果、実施例 1-1 から 1-9、比較例 1-11 から 1-18、参考例 1-21 から 1-24 で調製した微粒子分散液は、黒色のままであった。これに対し、比較例 1-19 で調製した微粒子分散液は、微粒子が凝集をおこして沈殿し、上澄み液の色が透明となった。これにより、実施例 1-1 から 1-9、比較例 1-11 から 1-18、参考例 1-21 から 1-24 で調製した微粒子分散液は、分散剤により金属含有微粒子が表面被覆されていると推測することができ、優れた分散安定性を有していることを確認することができた。

20

【0066】

また、上記表 1 に示す結果から、実施例 1-1 から 1-9 で調製した微粒子分散液は、焼成により体積抵抗率の低い金属膜を形成できることを確認した。

【0067】

(実施例 2-1 から 2-9、比較例 2-11 から 2-19、参考例 2-21 から 2-24 : Ag コロイド)

30

ガラス容器内において、クエン酸ナトリウム二水和物 14 g と硫化鉄 (II) 七水和物 10 g を蒸留水 60 g で溶解して水溶液を得た。この水溶液に、10% 硝酸銀水溶液 25 g (質量換算濃度、以下全て同様。) を添加し、生成した沈殿物を遠心分離した後、1 kg の蒸留水に分散させた。次に、この溶液 25 g に、ドデシルアミン 0.04 g とメチルオクタデシルアミン 0.01 g とをシクロヘキサン 2.5 g に溶解させた溶液を添加し、1 時間攪拌した。添加後の溶液を攪拌しながら、さらに塩化ナトリウム 2.5 g を添加した。その後、1 時間静置して、水層と油層に分離させた後、油層のみを回収することで、Ag コロイドが分散した黒色の微粒子分散液が得られた。

40

【0068】

得られた微粒子分散液をガラス板に塗布し、乾燥させた後、形成された堆積物を、窒素雰囲気中で、200 で 1 時間焼成したところ、光沢のある金属銀色の金属膜が形成された。この金属膜の体積抵抗率を測定したところ、5 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

【0069】

同様に、ドデシルアミンの代わりに分散剤 1 を用い、メチルオクタデシルアミンの代わりに分散剤 2 を用いて微粒子分散液を調製し、所定の焼成温度で 1 時間焼成して金属膜を形成し体積抵抗率を測定した。その結果、分散剤 1 および 2 ならびに焼成温度を下記表 2 (その 1) に示す。また、比較例として 1 種類の分散剤を用いた例、および、参考例として 2 種類の分散剤を用いるが気化温度と焼成温度との関係から第 4 の態様における実

50

施例に該当しない例について、実施例と同様に微粒子分散液を調製し、金属膜の体積抵抗率を測定した。その結果を下記表 2（その 2）および表 2（その 3）に示す。なお、下記表 2（その 2）および表 2（その 3）中、「×」は、測定不能を表す。

【 0 0 7 0 】

【表 4】

表 2（その 1）

実施例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
2-1	ドデシルアミン 180℃	メチルオクタデシルアミン 210℃	200℃	5
2-2	テトラデシルアミン 190℃	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	200℃	9
2-3	ヘキサデシルアミン 200℃	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	210℃	4
2-4	ドデシルアミン 180℃	オクタデシルアミン 205℃	200℃	7
2-5	ドデシルアミン 180℃	ドデカン酸 200℃	190℃	11
2-6	ドデシルアミン 180℃	ドデカンチオール 205℃	200℃	5
2-7	テトラデシルアミン 190℃	ドデカン酸 200℃	195℃	10
2-8	ドデカン酸 200℃	テトラデカンチオール 220℃	210℃	6
2-9	ヘキサデシルアミン 200℃	テトラデカンチオール 220℃	210℃	9

【 0 0 7 1 】

【表 5】

表 2（その 2）

比較例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
2-11	ドデシルアミン 180℃	—	200℃	×
2-12	テトラデシルアミン 190℃	—	200℃	×
2-13	ヘキサデシルアミン 200℃	—	210℃	1000
2-14	ドデカン酸 200℃	—	210℃	×
2-15	ドデシルアミン 180℃	—	150℃	250
2-16	テトラデシルアミン 190℃	—	180℃	65
2-17	ヘキサデシルアミン 200℃	—	180℃	80
2-18	ドデカン酸 200℃	—	190℃	130

【 0 0 7 2 】

【表 6】

表 2 (その 3)

参考例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
2-21	メチルオクタデシルアミン 210°C	ドデシルアミン 180°C	220°C	×
2-22	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	テトラデシルアミン 190°C	230°C	×
2-23	ヘキサデシルアミン 200°C	テトラデシルアミン 190°C	180°C	90
2-24	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	ヘキサデシルアミン 200°C	190°C	120

10

【0073】

(比較例 2-19)

ドデシルアミン 0.04 g とメチルオクタデシルアミン 0.01 g の代わりに、プロピルアミンを 0.05 g 用いた以外は実施例 2-1 と同様の方法により微粒子分散液を調製した。

【0074】

このようにして調製した実施例 2-1 から 2-9、比較例 2-11 から 2-19、参考例 2-21 から 2-24 の各微粒子分散液を、窒素中・室温下で 1 月間静置した。その結果、実施例 2-1 から 2-9、比較例 2-11 から 2-18、参考例 2-21 から 2-24 で調製した微粒子分散液は、黒色のままであった。これに対し、比較例 2-19 で調整した微粒子分散液は、微粒子が凝集をおこして沈殿し、上澄み液の色が透明となった。これにより、実施例 2-1 から 2-9、比較例 2-11 から 2-18、参考例 2-21 から 2-24 で調製した微粒子分散液は、分散剤により金属含有微粒子が表面被覆されていると推測することができ、優れた分散安定性を有していることを確認することができた。

20

また、上記表 2 に示す結果から、実施例 2-1 から 2-9 で調製した微粒子分散液は、焼成により体積抵抗率の低い金属膜を形成できることを確認した。

【0075】

(実施例 3-1 から 3-9、比較例 3-11 から 3-19、参考例 3-21 から 3-24 : Au コロイド)

30

ガラス容器内において、塩化金(III)酸 1.5 g を蒸留水 150 g で溶解して水溶液を得た。この水溶液を加熱し沸騰させながら、1%クエン酸水溶液 3 g (質量換算濃度、以下全て同様。)を添加した。90 秒後、液色は赤色に変色した。次に、この溶液 150 g に、ドデシルアミン 0.04 g とメチルオクタデシルアミン 0.01 g とを n-オクタン 5 g に溶解させた溶液を添加し、1 時間攪拌した。添加後の溶液を攪拌しながら、さらに塩化ナトリウム 2.5 g を添加した。その後、1 時間静置して、水層と油層に分離させた後、油層のみを回収することで、Au コロイドが分散した黒赤色の微粒子分散液が得られた。

【0076】

40

得られた微粒子分散液をガラス板に塗布し、乾燥させた後、形成された堆積物を、窒素雰囲気中で、200 で 1 時間焼成したところ、光沢のある金属金色の金属膜が形成された。この金属膜の体積抵抗率を測定したところ、6 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

【0077】

同様にして、ドデシルアミンの代わりに分散剤 1 を用い、メチルオクタデシルアミンの代わりに分散剤 2 を用いて微粒子分散液を調製し、所定の焼成温度で 1 時間焼成して金属膜を形成し体積抵抗率を測定した。その結果、分散剤 1 および 2 ならびに焼成温度を下記表 3 (その 1) に示す。また、比較例として 1 種類の分散剤を用いた例、および、参考例として 2 種類の分散剤を用いるが気化温度と焼成温度との関係から第 4 の態様における実施例に該当しない例について、実施例と同様に微粒子分散液を調製し、金属膜の体積抵抗

50

率を測定した。その結果を下記表3（その2）および表3（その3）に示す。なお、下記表3（その2）および表3（その3）中、「×」は、測定不能を表す。

【0078】

【表7】

表3（その1）

実施例	分散剤1 気化温度	分散剤2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
3-1	ドデシルアミン 180℃	メチルオクタデシルアミン 210℃	200℃	6
3-2	テトラデシルアミン 190℃	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	200℃	8
3-3	ヘキサデシルアミン 200℃	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	210℃	4
3-4	ドデシルアミン 180℃	オクタデシルアミン 205℃	200℃	8
3-5	ドデシルアミン 180℃	ドデカン酸 200℃	190℃	18
3-6	ドデシルアミン 180℃	ドデカンチオール 205℃	200℃	6
3-7	テトラデシルアミン 190℃	ドデカン酸 200℃	195℃	11
3-8	ドデカン酸 200℃	テトラデカンチオール 220℃	210℃	5
3-9	ヘキサデシルアミン 200℃	テトラデカンチオール 220℃	210℃	9

10

20

【0079】

【表8】

表3（その2）

比較例	分散剤1 気化温度	分散剤2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
3-11	ドデシルアミン 180℃	—	200℃	650
3-12	テトラデシルアミン 190℃	—	200℃	×
3-13	ヘキサデシルアミン 200℃	—	210℃	×
3-14	ドデカン酸 200℃	—	210℃	×
3-15	ドデシルアミン 180℃	—	150℃	550
3-16	テトラデシルアミン 190℃	—	180℃	170
3-17	ヘキサデシルアミン 200℃	—	180℃	210
3-18	ドデカン酸 200℃	—	190℃	350

30

40

【0080】

【表 9】

表 3 (その 3)

参考例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
3-21	メチルオクタデシルアミン 210℃	ドデシルアミン 180℃	220℃	800
3-22	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	テトラデシルアミン 190℃	230℃	×
3-23	ヘキサデシルアミン 200℃	テトラデシルアミン 190℃	180℃	110
3-24	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	ヘキサデシルアミン 200℃	190℃	230

10

【0081】

(比較例 3-19)

ドデシルアミン 0.04 g とメチルオクタデシルアミン 0.01 g の代わりに、プロピルアミンを 0.05 g 用いた以外は実施例 3-1 と同様の方法により微粒子分散液を調製した。

【0082】

このようにして調製した実施例 3-1 から 3-9、比較例 3-11 から 3-19、参考例 3-21 から 3-24 の各微粒子分散液を、窒素中・室温下で 1 月間静置した。その結果、実施例 3-1 から 3-9、比較例 3-11 から 3-18、参考例 3-21 から 3-24 で調製した微粒子分散液は、黒色のままであった。これに対し、比較例 3-19 で調整した微粒子分散液は、微粒子が凝集をおこして沈殿し、上澄み液の色が透明となった。これにより、実施例 3-1 から 3-9、比較例 3-11 から 3-18、参考例 3-21 から 3-24 で調製した微粒子分散液は、分散剤により金属含有微粒子が表面被覆されていると推測することができ、優れた分散安定性を有していることを確認することができた。

20

また、上記表 3 に示す結果から、実施例 3-1 から 3-9 で調製した微粒子分散液は、焼成により体積抵抗率の低い金属膜を形成できることを確認した。

【0083】

(実施例 4-1 から 4-9、比較例 4-11 から 4-19、参考例 4-21 から 4-24 : Ni コロイド)

30

ガラス容器内において、塩化ニッケル(II)二水和物 5 g を蒸留水 150 g で溶解して水溶液を得た。この水溶液に、40%クエン酸水溶液 90 g (質量換算濃度、以下全て同様。)を添加し、さらにドデシルアミン 0.08 g とメチルオクタデシルアミン 0.02 g とを n-ヘキサン 10 g に溶解させた溶液を添加した。添加後の溶液を激しく攪拌しながら、3%水素化ホウ素ナトリウム水溶液 150 g をゆっくり滴下した。滴下終了後、1 時間静置して、水層と油層に分離させた後、油層のみを回収することで、Ni コロイドが分散した黒色の微粒子分散液が得られた。

【0084】

得られた微粒子分散液をガラス板に塗布し、乾燥させた後、形成された堆積物を、窒素雰囲気中で、200℃で 1 時間焼成したところ、灰色の金属膜が形成された。この金属膜の体積抵抗率を測定したところ、23 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

40

【0085】

同様にして、ドデシルアミンの代わりに分散剤 1 を用い、メチルオクタデシルアミンの代わりに分散剤 2 を用いて微粒子分散液を調製し、所定の焼成温度で 1 時間焼成して金属膜を形成し体積抵抗率を測定した。その結果、分散剤 1 および 2 ならびに焼成温度を下記表 4 (その 1) に示す。また、比較例として 1 種類の分散剤を用いた例、および、参考例として 2 種類の分散剤を用いるが気化温度と焼成温度との関係から第 4 の態様における実施例に該当しない例について、実施例と同様に微粒子分散液を調製し、金属膜の体積抵抗率を測定した。その結果を下記表 4 (その 2) および表 4 (その 3) に示す。なお、下記

50

表 4 (その 2) および表 4 (その 3) 中、「×」は、測定不能を表す。

【 0 0 8 6 】

【表 1 0】

表 4 (その 1)

実施例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
4-1	ドデシルアミン 180°C	メチルオクタデシルアミン 210°C	200°C	23
4-2	テトラデシルアミン 190°C	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	200°C	30
4-3	ヘキサデシルアミン 200°C	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	210°C	29
4-4	ドデシルアミン 180°C	オクタデシルアミン 205°C	200°C	35
4-5	ドデシルアミン 180°C	ドデカン酸 200°C	190°C	22
4-6	ドデシルアミン 180°C	ドデカンチオール 205°C	200°C	27
4-7	テトラデシルアミン 190°C	ドデカン酸 200°C	195°C	24
4-8	ドデカン酸 200°C	テトラデカンチオール 220°C	210°C	31
4-9	ヘキサデシルアミン 200°C	テトラデカンチオール 220°C	210°C	29

10

20

【 0 0 8 7 】

【表 1 1】

表 4 (その 2)

比較例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
4-11	ドデシルアミン 180°C	—	200°C	×
4-12	テトラデシルアミン 190°C	—	200°C	350
4-13	ヘキサデシルアミン 200°C	—	210°C	×
4-14	ドデカン酸 200°C	—	210°C	1500
4-15	ドデシルアミン 180°C	—	150°C	1500
4-16	テトラデシルアミン 190°C	—	180°C	530
4-17	ヘキサデシルアミン 200°C	—	180°C	780
4-18	ドデカン酸 200°C	—	190°C	820

30

40

【 0 0 8 8 】

【表 1 2】

表 4 (その 3)

参考例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [°C]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
4-21	メチルオクタデシルアミン 210°C	ドデシルアミン 180°C	220°C	×
4-22	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	テトラデシルアミン 190°C	230°C	580
4-23	ヘキサデシルアミン 200°C	テトラデシルアミン 190°C	180°C	680
4-24	ジメチルオクタデシルアミン 215°C	ヘキサデシルアミン 200°C	190°C	800

10

【0089】

(比較例 4-19)

ドデシルアミン 0.08 g とメチルオクタデシルアミン 0.02 g の代わりに、プロピルアミン (気化温度: 40 °C) を 0.1 g 用いた以外は実施例 4-1 と同様の方法により微粒子分散液を調製した。

【0090】

このようにして調製した実施例 4-1 から 4-9、比較例 4-11 から 4-19、参考例 4-21 から 4-24 の各微粒子分散液を、窒素中・室温下で 1 月間静置した。その結果、実施例 4-1 から 4-9、比較例 4-11 から 4-18、参考例 4-21 から 4-24 で調製した微粒子分散液は、黒色のままであった。これに対し、比較例 4-19 で調整した微粒子分散液は、微粒子が凝集をおこして沈殿し、上澄み液の色が透明となった。これにより、実施例 4-1 から 4-9、比較例 4-11 から 4-18、参考例 4-21 から 4-24 で調製した微粒子分散液は、分散剤により金属含有微粒子が表面被覆されていると推測することができ、優れた分散安定性を有していることを確認することができた。

20

また、上記表 4 に示す結果から、実施例 4-1 から 4-9 で調製した微粒子分散液は、焼成により体積抵抗率の低い金属膜を形成できることを確認した。

【0091】

(実施例 5-1 から 5-9、比較例 5-11 から 5-19、参考例 5-21 から 5-24 : CuH コロイド)

30

ガラス容器内において、塩化銅 (II) 二水和物 5 g を蒸留水 150 g で溶解して水溶液を得た。この水溶液に、40 % クエン酸水溶液 90 g (質量換算濃度、以下全て同様。) を添加し、さらにドデシルアミン 0.08 g とメチルオクタデシルアミン 0.02 g とをトルエン 10 g に溶解させた溶液を添加した。添加後の溶液を激しく攪拌しながら、3 % 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 150 g をゆっくり滴下した。滴下終了後、1 時間静置して、水層と油層に分離させた後、油層のみを回収することで、CuH コロイドが分散した黒色の微粒子分散液が得られた。

【0092】

得られた微粒子分散液に AF ソルベント (新日本石油製) 10 g を添加し、室温下で真空ポンプを用いて減圧にすることによりトルエンを気化させて溶媒置換を行った。

40

このようにして得られた AF ソルベントを分散媒とした微粒子分散液をガラス板に塗布し、乾燥させた後、形成された堆積物を、窒素雰囲気中で、200 °C で 1 時間焼成したところ、光沢のある金属銅色の金属膜が形成された。この金属膜の体積抵抗率を測定したところ、7 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

【0093】

同様にして、ドデシルアミンの代わりに分散剤 1 を用い、メチルオクタデシルアミンの代わりに分散剤 2 を用いて微粒子分散液を調製し、所定の焼成温度で 1 時間焼成して金属膜を形成し体積抵抗率を測定した。その結果、分散剤 1 および 2 ならびに焼成温度を下記表 13 に示す。また、比較例として 1 種類の分散剤を用いた例、および、参考例として 2

50

種類の分散剤を用いるが気化温度と焼成温度との関係から第4の態様における実施例に該当しない例について、実施例と同様に微粒子分散液を調製し、金属膜の体積抵抗率を測定した。その結果を下記表14および表15に示す。なお、下記表14および表15中、「×」は、測定不能を表す。

【0094】

【表13】

実施例	分散剤1 気化温度	分散剤2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
5-1	ドデシルアミン 180℃	メチルオクタデシルアミン 210℃	200℃	8
5-2	テトラデシルアミン 190℃	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	200℃	7
5-3	ヘキサデシルアミン 200℃	ジメチルオクタデシルアミン 215℃	210℃	8
5-4	ドデシルアミン 180℃	オクタデシルアミン 205℃	200℃	9
5-5	ドデシルアミン 180℃	ドデカン酸 200℃	190℃	11
5-6	ドデシルアミン 180℃	ドデカンチオール 205℃	200℃	11
5-7	テトラデシルアミン 190℃	ドデカン酸 200℃	195℃	9
5-8	ドデカン酸 200℃	テトラデカンチオール 220℃	210℃	11
5-9	ヘキサデシルアミン 200℃	テトラデカンチオール 220℃	210℃	13

【0095】

【表14】

比較例	分散剤1 気化温度	分散剤2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
5-11	ドデシルアミン 180℃	—	200℃	×
5-12	テトラデシルアミン 190℃	—	200℃	400
5-13	ヘキサデシルアミン 200℃	—	210℃	650
5-14	ドデカン酸 200℃	—	210℃	900
5-15	ドデシルアミン 180℃	—	150℃	140
5-16	テトラデシルアミン 190℃	—	180℃	90
5-17	ヘキサデシルアミン 200℃	—	180℃	100
5-18	ドデカン酸 200℃	—	190℃	110

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

【表 1 5】

参考例	分散剤 1 気化温度	分散剤 2 気化温度	焼成温度 [℃]	体積抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]
5 - 2 1	メチルオクタデシルアミン 2 1 0℃	ドデシルアミン 1 8 0℃	2 2 0℃	×
5 - 2 2	ジメチルオクタデシルアミン 2 1 5℃	テトラデシルアミン 1 9 0℃	2 3 0℃	×
5 - 2 3	ヘキサデシルアミン 2 0 0℃	テトラデシルアミン 1 9 0℃	1 8 0℃	1 1 0
5 - 2 4	ジメチルオクタデシルアミン 2 1 5℃	ヘキサデシルアミン 2 0 0℃	1 9 0℃	1 2 0

10

【 0 0 9 7 】

(比較例 5 - 1 9)

ドデシルアミン 0 . 0 8 g とメチルオクタデシルアミン 0 . 0 2 g の代わりに、プロピルアミンを 0 . 1 g 用いた以外は実施例 5 - 1 と同様の方法により微粒子分散液を調製した。

【 0 0 9 8 】

20

このようにして調製した実施例 5 - 1 から 5 - 9、比較例 5 - 1 1 から 5 - 1 9、参考例 5 - 2 1 から 5 - 2 4 の各微粒子分散液を、窒素中・室温下で 1 月間静置した。その結果、実施例 5 - 1 から 5 - 9、比較例 5 - 1 1 から 5 - 1 8、参考例 5 - 2 1 から 5 - 2 4 で調製した微粒子分散液は、黒色のままであった。これに対し、比較例 5 - 1 9 で調製した微粒子分散液は、微粒子が凝集をおこして沈殿し、上澄み液の色が透明となった。これにより、実施例 5 - 1 から 5 - 9、比較例 5 - 1 1 から 5 - 1 8、参考例 5 - 2 1 から 5 - 2 4 で調製した微粒子分散液は、分散剤により金属含有微粒子が表面被覆されていると推測することができ、優れた分散安定性を有していることを確認することができた。

【 0 0 9 9 】

また、上記表 1 3 に示す結果から、実施例 5 - 1 から 5 - 9 で調製した微粒子分散液は、焼成により体積抵抗率の低い金属膜を形成できることを確認した。

30

【 0 1 0 0 】

上記表 1 ~ 1 5 に示す結果から分かるように、焼成温度以下で気化する分散剤と焼成温度以上で気化する分散剤とで表面被覆された金属含有微粒子 (Cu H コロイド、A g コロイド、A u コロイド、N i コロイド) が分散した微粒子分散液を用いて形成した金属膜は、体積抵抗率が著しく低くなることが分かった。

なお、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許願 2 0 0 4 - 6 8 0 6 5 号 (2 0 0 4 年 3 月 1 0 日に日本特許庁に出願) の全明細書の内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 1/22 (2006.01) B 2 2 F 9/24 F
H 0 1 B 1/22 Z

(72)発明者 真田 恭宏
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 3 5 6 6 3 0 (J P , A)
国際公開第 0 0 / 0 7 6 6 9 9 (W O , A 1)
特表 2 0 0 0 - 5 0 4 3 7 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01B 5/00
H01B 13/00
H01B 1/22
B22F 1/02
B22F 9/00
B22F 9/24