

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成26年8月28日 (2014.8.28)

【公開番号】特開2014-88550(P2014-88550A)

【公開日】平成26年5月15日 (2014.5.15)

【年通号数】公開・登録公報2014-025

【出願番号】特願2013-201624(P2013-201624)

【国際特許分類】

C 0 8 L 55/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/08 (2006.01)

C 0 8 F 290/04 (2006.01)

C 0 9 D 5/24 (2006.01)

C 0 9 D 151/00 (2006.01)

C 0 9 D 133/06 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

H 0 1 B 1/22 (2006.01)

H 0 1 B 5/14 (2006.01)

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 55/00

C 0 8 K 3/08

C 0 8 F 290/04

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 151/00

C 0 9 D 133/06

C 0 9 D 7/12

H 0 1 B 1/22 A

H 0 1 B 5/14 Z

H 0 1 B 13/00 5 0 3 C

【手続補正書】

【提出日】平成26年7月15日 (2014.7.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

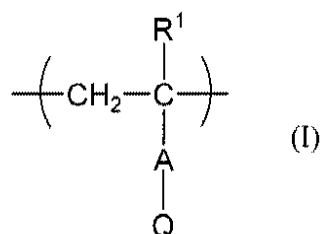
【請求項 1】

金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有し、

前記金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、亜鉛、及びゲルマニウムよりなる群から選択される 1 種以上を含む金属粒子であり、且つ、

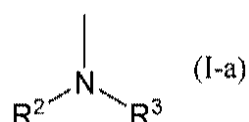
前記分散剤は、下記一般式 (I) で表される構成単位と、下記一般式 (I I) で表される構成単位とを有し、前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び下記一般式 (V) で表される酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種とが塩を形成したグラフト共重合体である、焼結膜形成用金属粒子分散体。

【化 1】



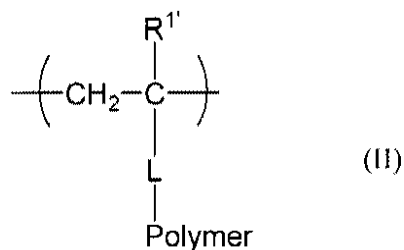
(一般式 (I) 中、A は、直接結合又は 2 価の連結基、 R^1 は、水素原子又はメチル基、Q は、下記一般式 (I-a) で表される基、又は、置換基を有していても良い、塩形成可能な含窒素複素環基を表す。)

【化 2】



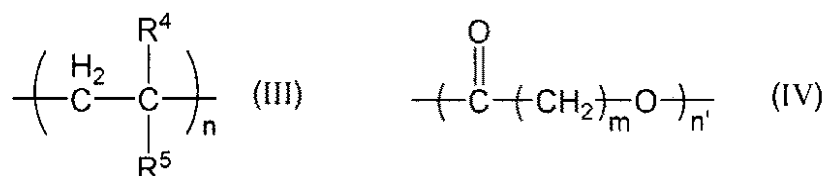
(一般式 (I-a) 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。)

【化 3】



(一般式 (II) 中、 $\text{R}^{1'}$ は、水素原子又はメチル基、L は、直接結合又は 2 価の連結基、Polymer は、下記一般式 (III) 又は一般式 (IV) で表される構成単位を少なくとも 1 種有するポリマー鎖を表す。)

【化 4】



(一般式 (III) 及び、一般式 (IV) 中、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 R^5 は炭化水素基、シアノ基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x\text{-R}^8$ 、 $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-R}^8$ 、 $-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-R}^8$ 、 $-\text{CO-O-R}^9$ 又は $-\text{O-CO-R}^{10}$ で示される 1 価の基である。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

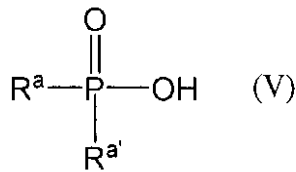
R^8 は、水素原子、炭化水素基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$ で示される 1 価の基であり、 R^9 は、炭化水素基、シアノ基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x\text{-R}^8$ 、 $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-R}^8$ 、又は $-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-R}^8$ で示される 1 価の基である。 R^{10} は、炭素数 1~18 のアルキル基であり、 R^{11} は水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基を示す。

上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

m は 1~5 の整数、n 及び n' は 5~200 の整数を示す。x は 1~18 の整数、y は

1～5の整数、zは1～18の整数を示す。)

【化5】

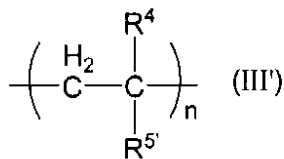


(一般式(V)中、 R^a 及び $\text{R}^{a'}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数が1～8のアルキル基、炭素数が7～11のアラルキル基、又は炭素数が6～12のアリール基である。)

【請求項2】

前記分散剤において、前記一般式(II)におけるPolymerは、下記一般式(III')で表される構成単位を少なくとも1種有するポリマー鎖を表す、請求項1に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体。

【化6】



(一般式(III')中、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{5'}$ は炭素数3～18の分岐アルキル基、又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^9$ で示される1価の基である。 R^9 は、炭素数3～18の分岐アルキル基である。 n は5～200の整数を示す。)

【請求項3】

前記金属粒子が、下記(i)と(ii)と(iii)とを含む金属化合物を含有する、請求項1又は2に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体。

(i) 銅、

(ii) インジウム、ガリウム、亜鉛、スズ、及びアルミニウムよりなる群から選択される1種以上、

(iii) 硫黄、セレン、及びテルルよりなる群から選択される1種以上

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物の塗膜が焼成されてなる、焼結膜。

【請求項5】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成処理する工程とを有する、焼結膜の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明に係る金属粒子分散体は、金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有し、

前記金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、亜鉛、及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上を含む金属粒子であり、且つ、

前記分散剤は、下記一般式(I)で表される構成単位と、下記一般式(II)で表され

る構成単位とを有し、前記一般式（Ⅰ）で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び下記一般式（Ⅴ）で表される酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも１種とが塩を形成したグラフト共重合体である、焼結膜形成用金属粒子分散体であることを特徴とする。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

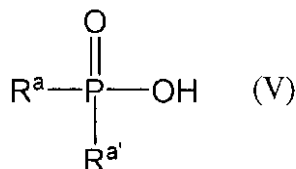
【補正対象項目名】００１７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１７】

【化５】



（一般式（Ⅴ）中、 R^a 及び $\text{R}^{a'}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数が１～８のアシル基、炭素数が７～１１のアラルキル基、又は炭素数が６～１２のアリール基である。）

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１９】

また、本発明は、前記本発明に係る焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物の塗膜が焼成されてなる、焼結膜を提供する。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１３６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１３６】

（実施例 ２、４、５、７、８、１０、１１ 及び参考例 ３、６、９ 金属粒子分散体 B～K の調製）

実施例 １において、分散剤溶液 A の代わりに、製造例 ２～１１で得られた分散剤溶液 B～K をそれぞれ用いた以外は、実施例 １と同様にして、実施例 ２、４、５、７、８、１０、１１ 及び参考例 ３、６、９の金属粒子分散体 B～K を得た。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１４２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１４２】

（評価）

<分散性評価>

金属粒子の分散性の評価として、各実施例、参考例及び比較例で得られた金属粒子分散体中の金属粒子の平均粒径とせん断粘度の測定を行った。平均粒径の測定には、日機装社製「ナノトラック粒度分布計 U P A - E X 1 5 0」を用い、粘度測定には、A n t o n

P a a r社製「レオメータM C R 3 0 1」を用いて、せん断速度が6 0 r p mのときのせん断粘度を測定した。結果を表1に示す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 3】

<沈降物評価>

各実施例、参考例及び比較例で得られた金属粒子分散体を、冷蔵で1週間静置し、静置後の金属微粒子分散体中の沈降物を目視で観察した。結果を表1に示す。

沈降物がなければ分散安定性に優れているといえる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 4】

<焼結評価>

(1) 導電性基板の作製

各実施例、参考例及び比較例で得られた金属粒子分散体を、ガラス基板（商品名：O A - 1 0 G、日本電気硝子社製、厚さ0. 7 m）上にワイヤーバーで塗布して、8 0 °Cで1 5分乾燥して、膜厚が2 μ mの塗膜とした。得られた塗布膜を、3 0 0 °C、水素3体積％／窒素9 7体積％の混合ガス雰囲気下で3 0分焼成し、導電性基板を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 5】

(2) シート抵抗値の測定

表面抵抗計（ダイアインスツルメンツ社製「ロレスタGP」、PSPタイププローブ）を用いて、上記（1）で得られた実施例1、2、4、5、7、8、1 0、1 1、参考例3、6、9、及び比較例1～5の基板の焼結膜に4探針を接触させ、4探針法によりシート抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

シート抵抗値が低ければ、低温焼結性に優れ、有機成分の残存が少ないといえる。なお、本測定法によるシート抵抗値の測定上限は1 0⁸ Ω／□であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 6】

【表 1】

表 1.

	顔料分散剤		分散性評価			シート抵抗値 ($\Omega/\square$)
	重合体	塩形成剤	粒径 (nm)	粘度 (mPa・s)	沈降物	
実施例 1	GP-1	フェニルホスホン酸	55	2.9	なし	0.55
実施例 2	GP-1	フェニルホスフィン酸	62	2.7	なし	0.39
参考例 3	GP-1	ベンゼンスルホン酸	54	2.5	なし	0.95
実施例 4	GP-1	ホスホン酸	52	2.5	なし	0.59
実施例 5	GP-1	ホスフィン酸	63	2.4	なし	0.62
参考例 6	GP-1	有機ホスホン酸 エステル化合物 1	65	2.5	なし	0.77
実施例 7	GP-2	フェニルホスフィン酸	60	2.8	なし	0.42
実施例 8	GP-3	フェニルホスフィン酸	65	2.9	なし	0.58
参考例 9	GP-1	塩化ベンジル	75	2.6	なし	0.88
実施例 10	GP-1	塩化アリル	47	2.5	なし	0.55
実施例 11	GP-1	臭化アリル	47	2.5	なし	0.42
比較例 1	GP-1	なし	68	4.0	あり	0.35
比較例 2	ソルスパス 71000		71	6.3	あり	over load
比較例 3	BYK-111		56	1.7	あり	over load
比較例 4	BYK-161		117	5.0	あり	over load
比較例 5	アジスパー PB821		58	4.0	あり	over load

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 7】

表 1 の結果から、分散剤として、一般式 (I) で表される構成単位と、一般式 (I I) で表される構成単位とを有し、前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び特定の酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種とが塩を形成したグラフト共重合体を用いた、実施例 1、2、4、5、7、8、10、11 の金属粒子分散体は、分散性、分散安定性に優れ、沈降物を生じることがなく、更に低温焼結に適していることが明らかとなった。一般式 (I) で表される構成単位と、一般式 (I I) で表される構成単位とを有するが、塩形成していない分散剤を用いた、比較例 1 の金属粒子分散体は、沈降物が生じ分散安定性が悪かった。また、その他の市販の分散剤を用いた比較例 2～5 の金属粒子分散体は、沈降物が生じ分散安定性が悪かった。また、比較例 2～5 は、シート抵抗値が高く、低温焼結性が悪いことが明らかとなった。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 8】

表 2 の結果の通り、分散剤として、一般式 (I) で表される構成単位と、一般式 (I I) で表される構成単位とを有し、前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び特定の酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種とが塩を形成したグラフト共重合体を用いた、金属粒子分散体は、金属粒子が銅以外であっても、分散性、分散安定性に優れ、沈降物を生じることがなかった。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0159

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0159】

(参考例18 熱線吸収フィルムの作製)

実施例17の金属粒子分散体Q4.81質量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート1.78質量部、イルガキュア814(BASF社製)0.10質量部を混合しインキを調製した。インキをPETフィルム上に10 μ mの膜厚となるように塗布し、70℃のオーブンで3分乾燥させた後、窒素雰囲気下で紫外線露光機により300mJ/cm²の紫外線を照射することで硬化塗膜を作製した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

(評価)

<透過率測定>

参考例18の硬化塗膜を、分光光度計(島津製作所社製UV3100)を用いて300～3000nmの波長領域の透過率を測定した。

表3に赤外線透過率(1200nmの透過率)及び可視光透過率(650nmの透過率)の測定結果を示す。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0161

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0161】

【表3】

表3

	透過率(%)	
	可視光 (650nm)	赤外光 (1200nm)
参考例18	85.4	39.8