

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7304199号  
(P7304199)

(45)発行日 令和5年7月6日(2023.7.6)

(24)登録日 令和5年6月28日(2023.6.28)

(51)国際特許分類

B 2 2 F	9/00 (2006.01)	B 2 2 F	9/00	B
B 2 2 F	1/00 (2022.01)	B 2 2 F	1/00	K
B 2 2 F	1/0545(2022.01)	B 2 2 F	1/0545	
B 8 2 Y	30/00 (2011.01)	B 8 2 Y	30/00	
B 8 2 Y	40/00 (2011.01)	B 8 2 Y	40/00	

請求項の数 17 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-86393(P2019-86393)  
 (22)出願日 平成31年4月26日(2019.4.26)  
 (65)公開番号 特開2020-105624(P2020-105624)  
 A)  
 (43)公開日 令和2年7月9日(2020.7.9)  
 審査請求日 令和4年3月24日(2022.3.24)  
 (31)優先権主張番号 特願2018-245002(P2018-245002)  
 (32)優先日 平成30年12月27日(2018.12.27)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番  
 10号  
 (74)代理人 110002620  
 弁理士法人大谷特許事務所  
 (72)発明者 吉田 友秀  
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王  
 株式会社研究所内  
 審査官 岡田 隆介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属微粒子の分散体

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

金属微粒子の分散体であって、  
 ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールを含有し、  
 該金属微粒子のキュムラント平均粒径が0.01μm以上0.1μm以下である、金属  
 微粒子の分散体。

## 【請求項2】

金属微粒子がポリマーbで分散されてなり、該ポリマーbが側鎖にカルボキシ基を有す  
 る、請求項1に記載の金属微粒子の分散体。

## 【請求項3】

金属微粒子がポリマーbで分散されてなり、該ポリマーbが非イオン性ポリマーであり  
 、該非イオン性ポリマーがビニルピロリドンに由来する構造を有するポリマーである、請  
 求項1に記載の金属微粒子の分散体。

## 【請求項4】

ヒドロキシアセトンと金属との質量比 [ヒドロキシアセトン / 金属] が0.005以上  
 5以下である、請求項1～3のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

## 【請求項5】

プロピレングリコールと金属との質量比 [プロピレングリコール / 金属] が0.01以  
 上20以下である、請求項1～4のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

## 【請求項6】

10

20

更に炭素数 1 以上 2 4 以下のカルボン酸を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

【請求項 7】

更に炭素数 1 以上 2 4 以下のモノカルボン酸を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

【請求項 8】

前記モノカルボン酸と金属との質量比 [ モノカルボン酸 / 金属 ] が 0 . 0 0 5 以上 1 . 5 以下である、請求項 7 に記載の金属微粒子の分散体。

【請求項 9】

金属濃度が 2 質量 % 以上 8 5 質量 % 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

10

【請求項 10】

金属微粒子を構成する金属が金、銀及び銅から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

【請求項 11】

ポリマー b 及び金属の合計量に対するポリマー b の質量比 [ ポリマー b / ( ポリマー b + 金属 ) ] が 0 . 0 1 以上 0 . 3 以下である、請求項 2 ~ 1 0 のいずれかに記載の金属微粒子の分散体。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の金属微粒子の分散体を含有する、インク。

20

【請求項 13】

請求項 1 2 に記載のインクを印刷媒体上に塗布し、金属膜が形成された印刷物を得る、印刷物の製造方法。

【請求項 14】

前記インクの印刷媒体上への塗布方法がインクジェット印刷法である、請求項 1 3 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 2 に記載のインクから形成されてなる、R F I D タグ用アンテナ。

【請求項 16】

請求項 1 5 に記載の R F I D タグ用アンテナを含む、R F I D タグ。

30

【請求項 17】

請求項 1 2 に記載のインクから形成されてなる内部電極層を含む、積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、金属微粒子の分散体、及び該金属微粒子の分散体を含有するインクに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

金属微粒子は、金属をナノサイズに微細化して用いることにより発現する機能及び物性の多様性から、多岐にわたる工業的応用の展開が期待されている。

40

金属微粒子の工業的利用を促進するため、種々の金属微粒子の分散体が検討されている。例えば、金属原子（微粒子）を生成させる化学法として、液中で金属化合物から溶出する金属イオンを還元する方法、金属錯体の熱分解により金属原子を取り出す方法等の湿式法が知られている。金属錯体を用いる方法では高温下での熱処理を必要とし、金属錯体の還元に用いる還元液には残留有機物等の除去に関する問題があり、工業的に実用性の高い金属微粒子の分散体の検討がなされてきた。

【0 0 0 3】

例えば、特許文献 1 には、加熱・焼結する際に、突沸が発生するのを抑制可能な導電性ペースト等の提供を目的として、金属微粒子（P）、及び分散媒（D）を含み、それぞ

50

の含有量 (P / D) (質量%) が 50 ~ 90 / 50 ~ 10 の導電性ペーストであって、該分散媒 (D) が有機溶媒 (S) 及び突沸抑制溶媒 (T) からなる有機分散媒 (D1) であり、該有機溶媒 (S) が、所定のアルコール及び / もしくは多価アルコールからなる有機溶媒 (S1)、又は該有機溶媒 (S1) 及びアミド基を有する有機溶媒 (SA) からなる (S2) であり、突沸抑制溶媒 (T) がヒドロキシル基及びカルボニル基を有する所定の化合物であり、有機分散媒 (D1) 中の突沸抑制溶媒 (T) の割合 (T / D1) が 2 ~ 25 質量% である導電性ペースト等が記載されている。

特許文献 2 には、還元力の強い還元剤を使用しても、貴金属イオンのような容易に還元される金属イオンから、導電性材料として使用可能な低温焼結性を発現する金属ナノ粒子を得る方法の提供を目的として、金属コロイド用保護剤 (1) と金属化合物を含む混合物と、金属コロイド用保護剤 (2) と還元剤を含む混合物を混合させる金属ナノ粒子の製造方法が記載されている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2013-69475 号公報

特開 2010-209366 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

金属微粒子の機能や物性は粒径に大きく依存するため、粒径 0.1 μm 超の粗大な金属微粒子は機能及び物性低下の原因となる。また、金属微粒子の粒径が大きくなると沈降速度が大きくなり、金属微粒子の分散安定性を低下させ、十分な保存安定性が得られない。一方で、金属微粒子の粒径が小さいと分散系内のエネルギーが高くなり、金属微粒子の分散状態が不安定になる。特許文献 1 の技術では金属微粒子の粒径が大きい。また、特許文献 2 の技術では金属微粒子の分散安定性が十分でない。そのため、これら特許文献の技術では、金属微粒子分散体を高温下で長期間保存した際の保存安定性を確保することができない。20

本発明は、金属微粒子のキュムラント平均粒径が 0.1 μm 以下であり、かつ高温下における保存安定性に優れる金属微粒子の分散体、及び該金属微粒子の分散体を含有するインクを提供することを課題とする。30

【0006】

本発明者は、金属微粒子の分散体において、ヒドロキシアセトンとプロピレングリコールとを含有することにより、金属微粒子の分散安定性が向上することに着目し、金属微粒子のキュムラント平均粒径が 0.1 μm 以下であっても、高温下における保存安定性に優れることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、次の [1] ~ [6] を提供する。

[1] 金属微粒子の分散体であって、

ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールを含有し、

該金属微粒子のキュムラント平均粒径が 0.01 μm 以上 0.1 μm 以下である、金属微粒子の分散体。40

[2] 前記 [1] に記載の金属微粒子の分散体を含有する、インク。

[3] 前記 [2] に記載のインクを印刷媒体上に塗布し、金属膜が形成された印刷物を得る、印刷物の製造方法。

[4] 前記 [2] に記載のインクから形成されてなる、RFID タグ用アンテナ。

[5] 前記 [4] に記載の RFID タグ用アンテナを含む、RFID タグ。

[6] 前記 [2] に記載のインクから形成されてなる内部電極層を含む、積層セラミックコンデンサ。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【0008】

本発明によれば、金属微粒子のキュムラント平均粒径が0.1μm以下であり、かつ高温下における保存安定性に優れる金属微粒子の分散体、及び該金属微粒子の分散体を含有するインクを提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

## [金属微粒子分散体]

本発明の金属微粒子の分散体（以下、「金属微粒子分散体」又は「分散体」ともいう）は、ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールを含有し、該金属微粒子のキュムラント平均粒径が0.01μm以上0.1μm以下である。

本発明において金属微粒子分散体は、金属微粒子がヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールを含む媒体中に分散されてなるものである。

## 【0010】

本発明によれば、金属微粒子のキュムラント平均粒径が0.1μm以下であり、微細な金属微粒子を含有し、かつ高温下における保存安定性（以下、単に「保存安定性」ともいう）に優れる金属微粒子分散体が得られる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明の金属微粒子分散体は、ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールを含有する。ヒドロキシアセトンは分子中にカルボニル基とヒドロキシ基を含み、プロピレングリコールは分子中に2つのヒドロキシ基を含み、これらの官能基によりヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールが金属微粒子に配位及び吸着するため、キレート効果により該金属微粒子の分散安定性が向上すると考えられる。また、ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールは低分子であるため、立体障害が小さく、金属微粒子表面に密に配位及び吸着することができると考えられる。さらに、ヒドロキシアセトン（モノヒドロキシアセトン）は、カルボニル基の両側に疎水性のメチル基及び親水性のヒドロキシメチル基を有するため、親疎水のバランスに優れ、通常金属微粒子の分散安定性が悪化するような高温保管時においても金属微粒子表面から脱離し難く分散安定性を向上させることができると考えられる。その結果、高温保管という厳しい条件下においても保存安定性に優れる金属微粒子分散体を得ることができると考えられる。

## 【0011】

## &lt;金属微粒子&gt;

本発明に係る金属微粒子を構成する金属（金属原子）は、チタン、ジルコニウム等の第4族の遷移金属、バナジウム、ニオブ等の第5族の遷移金属、クロム、モリブデン、タンゲステン等の第6族の遷移金属、マンガン、テクネチウム、レニウム等の第7族の遷移金属、鉄、ルテニウム等の第8族の遷移金属、コバルト、ロジウム、イリジウム等の第9族の遷移金属、ニッケル、パラジウム、白金等の第10族の遷移金属、銅、銀、金等の第11族の遷移金属、亜鉛、カドミウム等の第12族の遷移金属、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の第13族の金属、ゲルマニウム、スズ、鉛等の第14族の金属などが挙げられる。金属微粒子を構成する金属は、1種を単独金属として用いてもよく、2種以上を併用して合金として用いてもよい。中でも、好ましくは第4族～第11族で第4周期～第6周期の遷移金属であり、より好ましくは銅や金、銀、白金、パラジウム等の貴金属であり、更に好ましくは金、銀、銅及びパラジウムから選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくは金、銀及び銅から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくは銀である。金属の種類は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法により確認することができる。

## 【0012】

金属微粒子分散体中の金属微粒子のキュムラント平均粒径は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、0.01μm以上であり、好ましくは0.015μm以上、より好ましくは0.017μm以上、更に好ましくは0.02μm以上であり、そして、金属微粒子の微細化の観点から、0.1μm以下であり、好ましくは0.08μm以下、より好ましくは0.06μm以下、更に好ましくは0.04

10

20

30

40

50

$\mu\text{m}$  以下である。前記キュムラント平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

【0013】

<分散剤B>

本発明において金属微粒子は、分散剤Bにより分散されてなることが好ましい。該分散剤Bは、界面活性剤、ポリマー等の金属微粒子を分散させる機能を有するものであれば特に制限はない。

金属微粒子は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、分散剤Bとしてポリマーbで分散されてなることが好ましい。ポリマーbは、親水性基を含むものが好ましく、該ポリマーbの側鎖に親水性基を有するものがより好ましい。

該親水性基としては、カルボキシ基(-COOM)、スルホン酸基(-SO<sub>3</sub>M)、リン酸基(-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)等の解離して水素イオンが放出されることにより酸性を呈する基、又はそれらの解離したイオン形(-COO<sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>M)等のアニオン性基；ヒドロキシ基、アミド基、オキシアルキレン基等の非イオン性基；1級、2級、又は3級アミノ基のプロトン酸塩、及び第4級アンモニウム基等のカチオン性基などが挙げられる。前記化学式中、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示す。

【0014】

ポリマーbは、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、非イオン性基を有するポリマー、アニオン性基を有するポリマーが好ましく、アニオン性基を有するポリマーがより好ましい。

非イオン性ポリマーとしては、ポリビニルピロリドン等のビニルピロリドンに由来する構造を有するポリマー、ポリアクリルアミド等のアクリルアミドに由来する構造を有するポリマー、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド鎖を有するポリマー等が挙げられる。

アニオン性基を有するポリマーとしては、カルボキシ基を有するものが好ましい。カルボキシ基を有するポリマーの基本構造としては、ポリエステル、ポリウレタン等の縮合系ポリマー；アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、アクリルシリコーン系樹脂等のビニル系ポリマー等が挙げられる。

【0015】

ポリマーbは、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは該ポリマーbの側鎖にカルボキシ基を有するものであり、該カルボキシ基は、カルボキシ基を有するモノマー(b-1)によりポリマー骨格に導入されてなるものがより好ましい。すなわち、ポリマーbは、カルボキシ基を有するモノマー(b-1)由来の構成単位を含有するものがより好ましい。中でも、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、カルボキシ基を有するモノマー(b-1)由来の構成単位、疎水性モノマー(b-2)由来の構成単位、及びポリアルキレングリコールセグメントを有するモノマー(b-3)由来の構成単位を含むビニル系ポリマーが好ましい。ポリマーbは、モノマー(b-1)、モノマー(b-2)及びモノマー(b-3)を含む原料モノマーを共重合させて得ることができる。ポリマーbは、ブロッキ共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれでもよい。

【0016】

(カルボキシ基を有するモノマー(b-1))

モノマー(b-1)に含まれるカルボキシ基は前述のとおりである。

モノマー(b-1)としては、具体的には、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸などが挙げられる。なお、前記不飽和ジカルボン酸は無水物であってもよい。

モノマー(b-1)は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いてもよい。

モノマー(b-1)は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向

10

20

30

40

50

上させる観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸及びマレイン酸から選ばれる少なくとも1種である。

本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種を意味する。以下における「(メタ)アクリル酸」も同義である。

【0017】

〔疎水性モノマー(b-2)〕

モノマー(b-2)は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、ポリマーbのモノマー成分として用いることが好ましい。

本発明において「疎水性」とは、モノマーを25のイオン交換水100gへ飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が10g未満であることをいう。モノマー(b-2)の前記溶解量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下である。

モノマー(b-2)としては、好ましくは芳香族基含有モノマー及び脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種である。

本発明において、「(メタ)アクリレート」とはアクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である。以下における「(メタ)アクリレート」も同義である。

【0018】

芳香族基含有モノマーは、好ましくは、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6以上22以下の芳香族基を有するビニルモノマーであり、より好ましくは、スチレン系モノマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上である。芳香族基含有モノマーの分子量は、500未満が好ましい。

スチレン系モノマーとしては、スチレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-ビニルトルエン(4-メチルスチレン)、ジビニルベンゼン等が挙げられるが、スチレン、-メチルスチレンが好ましい。

芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましく、ベンジル(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0019】

脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートは、好ましくは炭素数1以上22以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有するものである。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレート；イソプロピル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソドデシル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の分岐鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式アルキル基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、より好ましくは炭素数6以上10以下のアルキル基を有するものである。

モノマー(b-2)は、1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

【0020】

モノマー(b-2)は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは芳香族基含有モノマーであり、より好ましくはスチレン系モノマーであり、更に好ましくはスチレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレン及び4-ビニルトルエン(4-メチルスチレン)から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはスチレン及び-メチルスチレンから選ばれる少なくとも1種である。

【0021】

〔ポリアルキレングリコールセグメントを有するモノマー(b-3)〕

10

20

30

40

50

モノマー (b - 3) は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、ポリマー b のモノマー成分として用いることが好ましい。

モノマー (b - 3) は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、ポリマー b の側鎖としてポリアルキレングリコールセグメントを導入することできるモノマーが好ましい。該モノマーとしては、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシアルキレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。モノマー (b - 3) は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いてもよい。

#### 【0022】

モノマー (b - 3) は、好ましくは、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート及びアルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはアルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートである。該アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートのアルコキシ基の炭素数は、好ましくは1以上8以下、より好ましくは1以上4以下である。

該アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートとしては、メトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、プロポキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、オクトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0023】

モノマー (b - 3) のポリアルキレングリコールセグメントは、好ましくは炭素数2以上4以下のアルキレンオキシド由来の単位を含む。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。

前記ポリアルキレングリコールセグメント中のアルキレンオキシド由来の単位数は、好ましくは2以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上であり、そして、好ましくは100以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは50以下である。

前記ポリアルキレングリコールセグメントは、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、エチレンオキシド由来の単位とプロピレンオキシド由来の単位を含む共重合体であることが好ましい。エチレンオキシド単位 (EO) とプロピレンオキシド単位 (PO)とのモル比 [EO / PO] は、好ましくは60 / 40以上、より好ましくは65 / 35以上、更に好ましくは70 / 30以上であり、そして、好ましくは90 / 10以下、より好ましくは85 / 15以下、更に好ましくは80 / 20以下である。

エチレンオキシド由来の単位とプロピレンオキシド由来の単位を含む共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

#### 【0024】

商業的に入手しうるモノマー (b - 3) の具体例としては、新中村化学工業株式会社のNKエステルAM-90G、同AM-130G、同AMP-20GY、同230G、M-20G、同40G、同90G、同230G等、日油株式会社のブレンマーPE-90、同200、同350等、PME-100、同200、同400、同1000、同4000等、PP-500、同800、同1000等、AP-150、同400、同550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAP-E-600B等が挙げられる。

#### 【0025】

(原料モノマー中における各モノマーの含有量又はポリマー b 中における各構成単位の含有量)

ポリマー b 製造時における、モノマー (b - 1) ~ (b - 3) の原料モノマー中における含有量 (未中和量としての含有量。以下同じ) 又はポリマー b 中におけるモノマー (b - 1) ~ (b - 3) 由来の構成単位の含有量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

モノマー (b - 1) の含有量は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%

10

20

30

40

50

以上、更に好ましくは 15 モル%以上であり、そして、好ましくは 40 モル%以下、より好ましくは 35 モル%以下、更に好ましくは 30 モル%以下である。

モノマー (b-2) の含有量は、好ましくは 50 モル%以上、より好ましくは 60 モル%以上、更に好ましくは 65 モル%以上であり、そして、好ましくは 90 モル%以下、より好ましくは 85 モル%以下、更に好ましくは 80 モル%以下である。

モノマー (b-3) の含有量は、好ましくは 1 モル%以上、より好ましくは 5 モル%以上、更に好ましくは 7 モル%以上であり、そして、好ましくは 30 モル%以下、より好ましくは 20 モル%以下、更に好ましくは 15 モル%以下である。

#### 【0026】

ポリマー b は、モノマー (b-1) として (メタ) アクリル酸及びマレイン酸由来の構成単位、モノマー (b-2) としてスチレン系モノマー由来の構成単位、及びモノマー (b-3) としてアルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート由来の構成単位を含むことが好ましい。

ポリマー b は、公知の方法で合成したものを用いてよく、市販品を用いてもよい。ポリマー b の市販品としては、B Y K 社製の D I S P E R B Y K - 190、同 2015 等が挙げられる。

#### 【0027】

ポリマー b の数平均分子量は、好ましくは 1,000 以上、より好ましくは 2,000 以上、更に好ましくは 3,000 以上であり、そして、好ましくは 100,000 以下、より好ましくは 50,000 以下、更に好ましくは 30,000 以下、より更に好ましくは 10,000 以下、より更に好ましくは 7,000 以下である。ポリマー b の数平均分子量が前記の範囲であれば、金属微粒子への吸着力が十分であり分散安定性を発現することができる。前記数平均分子量は、実施例に記載の方法により測定される。

#### 【0028】

ポリマー b の酸価は、好ましくは 5 mg KOH / g 以上、より好ましくは 10 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 15 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは 200 mg KOH / g 以下、より好ましくは 100 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 50 mg KOH / g 以下、より更に好ましくは 30 mg KOH / g 以下である。

ポリマー b の酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

#### 【0029】

金属微粒子分散体中のポリマー b の存在形態は、金属微粒子にポリマー b が吸着している形態、金属微粒子をポリマー b が含有している金属微粒子内包 (カプセル) 形態、及び金属微粒子にポリマー b が吸着していない形態がある。金属微粒子の分散安定性の観点から、金属微粒子をポリマー b が含有する形態が好ましく、金属微粒子をポリマー b が含有している金属微粒子内包状態がより好ましい。

#### 【0030】

金属微粒子分散体におけるポリマー b 及び金属の合計量に対するポリマー b の質量比 [ポリマー b / (ポリマー b + 金属) ] は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.03 以上、更に好ましくは 0.05 以上であり、そして、好ましくは 0.3 以下、より好ましくは 0.2 以下、更に好ましくは 0.15 以下である。

前記質量比 [ポリマー b / (ポリマー b + 金属) ] は、示差熱熱重量同時測定装置 (T G / D T A) を用いて実施例に記載の方法により測定されるポリマー b 及び金属の質量から算出される。

#### 【0031】

##### <ヒドロキシアセトン>

本発明の金属微粒子分散体は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、ヒドロキシアセトンを含有する。

金属微粒子分散体中のヒドロキシアセトンの含有量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 0.05 質量%以上、より

10

20

30

40

50

好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である。

【0032】

金属微粒子分散体におけるヒドロキシアセトンと金属との質量比 [ヒドロキシアセトン / 金属] は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上であり、そして、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下、より更に好ましくは1以下、より更に好ましく0.5以下、より更に好ましくは0.1以下である。

金属微粒子分散体中のヒドロキシアセトンの含有量及び上記質量比 [ヒドロキシアセトン / 金属] は、実施例に記載の方法により測定及び算出される。

10

【0033】

<プロピレングリコール>

本発明の金属微粒子分散体は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、プロピレングリコールを含有する。

金属微粒子分散体中のプロピレングリコールの含有量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは75質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下である。

20

本発明においてプロピレングリコールは金属微粒子分散体の分散媒としてもよい。この場合には、金属微粒子分散体中のプロピレングリコールの含有量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

【0034】

金属微粒子分散体におけるプロピレングリコールと金属との質量比 [プロピレングリコール / 金属] は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.05以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より更に好ましくは4以下、より更に好ましくは3以下である。

30

【0035】

金属微粒子分散体中のヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールの合計含有量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは75質量%以下である。

40

金属微粒子分散体におけるヒドロキシアセトンとプロピレングリコールとの質量比 [ヒドロキシアセトン / プロピレングリコール] は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.01以上、より更に好ましくは0.015以上であり、そして、好ましくは5.5以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは4以下、より更に好ましくは3以下、より更に好ましくは2以下、より更に好ましくは1以下である。

金属微粒子分散体中のプロピレングリコールの含有量、ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールの合計含有量及び上記の各質量比は、実施例に記載の方法により測定及び算出される。

【0036】

50

## &lt;カルボン酸&gt;

本発明の金属微粒子分散体は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、更に、好ましくは炭素数1以上24以下の(ポリ)カルボン酸を含有し、より好ましくは炭素数1以上24以下のモノカルボン酸(以下、単に「モノカルボン酸」ともいう)を含有する。前記カルボン酸は、カルボキシ基以外の官能基を有していてもよい。該官能基としては、例えば、ハロゲン原子を含む官能基、ヒドロキシ基、チオール基等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む官能基等の金属微粒子に対して配位性を有する官能基が挙げられる。

## 【0037】

モノカルボン酸の炭素数は、好ましくは1以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは8以下、より更に好ましくは6以下である。

モノカルボン酸は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは飽和脂肪族モノカルボン酸である。

飽和脂肪族モノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸等が挙げられ、中でも、好ましくはギ酸、酢酸及びプロピオン酸から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは酢酸及びギ酸から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは酢酸及びギ酸の併用である。

## 【0038】

金属微粒子分散体中にモノカルボン酸を含有する場合、金属微粒子分散体中のモノカルボン酸の含有量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下である。

## 【0039】

金属微粒子分散体中にモノカルボン酸を含有する場合、金属微粒子分散体におけるモノカルボン酸と金属との質量比[モノカルボン酸/金属]は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.02以上、より更に好ましくは0.03以上であり、そして、好ましくは1.5以下、より好ましくは1以下、更に好ましくは0.5以下、より更に好ましくは0.1以下である。

金属微粒子分散体中のモノカルボン酸の含有量及び上記質量比[モノカルボン酸/金属]は、実施例に記載の方法により測定及び算出される。

## 【0040】

金属微粒子分散体の金属濃度は、例えば、該分散体を用いたインクの調製を容易にする観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上であり、そして、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは85質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、より更に好ましくは40質量%以下である。

なお、金属微粒子分散体の金属濃度は、実施例に記載の方法により測定及び算出される。

## 【0041】

(金属微粒子分散体の製造)

本発明の金属微粒子分散体は、公知の方法により予め調製した金属微粒子に分散媒を添加及び混合する方法(i)、金属原料化合物A、分散剤B及び還元剤Cを混合して、該金属原料化合物Aを還元する方法(ii)等により得ることができる。中でも、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点から、下記工程1を含む方法(ii)が好ましい。

10

20

30

40

50

工程 1：金属原料化合物 A、分散剤 B、及び還元剤 C を混合する工程

上記工程 1 により金属原料化合物 A が還元剤 C により還元され、分散剤 B で分散した金属微粒子が形成される。工程 1 において、金属原料化合物 A、分散剤 B、及び還元剤 C は公知の方法で混合することができ、混合順序に特に制限はない。

【 0 0 4 2 】

還元反応の温度は、好ましくは 10 以上、より好ましくは 20 以上、更に好ましくは 30 以上であり、そして、好ましくは 70 以下、より好ましくは 60 以下、更に好ましくは 50 以下の範囲で行うことが好ましい。還元反応は、空気雰囲気下であってもよく、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下であってもよい。

【 0 0 4 3 】

< 金属原料化合物 A >

金属原料化合物 A としては、前述の金属を含む化合物であれば特に制限はなく、無機酸又は有機酸の金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属ハロゲン化物等が挙げられる。前記金属塩としては、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、過塩素酸塩等の無機酸の金属塩；酢酸塩等の有機酸の金属塩などが挙げられる。金属原料化合物 A は、1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。中でも、好ましくは無機酸又は有機酸の金属塩及び金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種であり、より好ましくは硝酸の金属塩及び金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種であり、更に好ましくは金属酸化物である。金属原料化合物 A が金属酸化物の場合には、得られる分散体に金属イオンの対イオンが不純物として含まれず、透析等の精製を要することなく、金属微粒子分散体を得ることができる。

金属酸化物としては、好ましくは第 4 族～第 11 族で第 4 周期～第 6 周期の遷移金属の酸化物であり、より好ましくは銅や金、銀、白金、パラジウム等の貴金属の酸化物であり、更に好ましくは金、銀、銅及びパラジウムから選ばれる少なくとも 1 種の酸化物であり、より更に好ましくは酸化金、酸化銀及び酸化銅から選ばれる少なくとも 1 種、より更に好ましくは酸化銀及び酸化金から選ばれる少なくとも 1 種である。

【 0 0 4 4 】

< 還元剤 C >

還元剤 C は、特に限定されず、無機還元剤、有機還元剤のいずれも用いることができる。

有機還元剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類；アスコルビン酸、クエン酸等の酸類及びその塩；エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン(2-(ジメチルアミノ)エタノール)、N,N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン等のアルカノールアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の(ポリ)アルキレンポリアミン等の脂肪族アミン；ピペリジン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、モルホリン等の脂環族アミン；アニリン、N-メチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン；ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等のアラルキルアミンなどが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

無機還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素アンモニウム等の水素化ホウ素塩；水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム等の水素化アルミニウム塩；ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等のヒドラジン類；水素ガス等が挙げられる。

なお、還元剤 C は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

還元剤 C は、好ましくは有機還元剤であり、より好ましくはアルコール類及びアミン類から選ばれる少なくとも 1 種であり、更に好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、及び炭素数 2 以上 6 以下のアルカノールアミンから選ばれる少なくとも 1 種であり、より更に好ましくはプロピレングリコール及び N, N - ジメチルエタノールアミンから選ばれる少なくとも 1 種である。

還元剤 C としてプロピレングリコールを用いる場合、還元反応の際にプロピレングリコールが酸化されてヒドロキシアセトンが生成するため、還元反応の条件を調整することにより金属微粒子分散体中のヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールの含有量を調整することができ、またプロピレングリコールは金属微粒子分散体の分散媒としての機能も有するため、別途分散媒を添加する工程を要する事なく、製造容易性の観点から好ましい。また、金属微粒子分散体が更にモノカルボン酸を含有する態様の場合、還元剤 C としてプロピレングリコールを用いて還元反応の条件を調整することにより、還元反応の際に前述のヒドロキシアセトンが更に酸化されギ酸と酢酸が生成するため、別途モノカルボン酸を添加する工程を要する事なく、製造容易性の観点から好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

還元剤 C としてプロピレングリコール以外の還元剤を用いる場合には、工程 1 は下記工程 1 - 1 及び工程 1 - 2 を含むことが好ましい。

工程 1 - 1 : 金属原料化合物 A、及び分散剤 B を含有する混合物と、還元剤 C とを混合して、金属微粒子の分散液を得る工程

工程 1 - 2 : 工程 1 - 1 で得られた分散液にプロピレングリコールを添加後、ヒドロキシアセトンを添加する工程

#### 【 0 0 4 8 】

工程 1 - 1 で用いる金属原料化合物 A 及び分散剤 B は前述と同様のものが挙げられ、金属原料化合物 A は、好ましくは硝酸の金属塩であり、より好ましくは硝酸銀である。

工程 1 - 1 では、更に水系溶媒 D を用いてもよい。用いる水系溶媒 D は、水を主成分とするものが好ましく、更に有機溶媒を含有してもよい。該有機溶媒としては、エタノール、2 - プロパノール等の炭素数 1 以上 4 以下の脂肪族アルコール、アセトン等の炭素数 3 以上 8 以下のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられる。

水系溶媒 D 中の水の含有量は、環境性の観点から、好ましくは 60 質量 % 以上、より好ましくは 70 質量 % 以上、更に好ましくは 90 質量 % 以上、より更に好ましくは 95 質量 % 以上である。

工程 1 - 1 で水系溶媒 D を用いる場合、該水系溶媒 D は得られる金属微粒子分散体の分散媒としてもよい。また、工程 1 - 2 において、工程 1 - 1 で得られる分散液にプロピレングリコールを添加した後、水系溶媒 D を留去してもよい。

#### 【 0 0 4 9 】

##### ( 各成分の仕込み量 )

金属微粒子分散体を製造する際の金属原料化合物 A、分散剤 B 及び還元剤 C の合計仕込み量に対する各成分の仕込み量は、金属微粒子の分散安定性を向上させ、分散体の保存安定性を向上させる観点、及び生産性の観点から、以下のとおりである。

金属原料化合物 A、分散剤 B 及び還元剤 C の合計仕込み量に対する金属原料化合物 A の仕込み量は、好ましくは 10 質量 % 以上、より好ましくは 20 質量 % 以上、更に好ましくは 30 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 60 質量 % 以下、より好ましくは 50 質量 % 以下、更に好ましくは 40 質量 % 以下である。

金属原料化合物 A、分散剤 B 及び還元剤 C の合計仕込み量に対する分散剤 B の仕込み量は、好ましくは 0.2 質量 % 以上、より好ましくは 0.5 質量 % 以上、更に好ましくは 1 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 10 質量 % 以下、より好ましくは 7 質量 % 以下、更に好ましくは 5 質量 % 以下である。

金属原料化合物 A、分散剤 B 及び還元剤 C の合計仕込み量に対する還元剤 C の仕込み量は、好ましくは 25 質量 % 以上、より好ましくは 40 質量 % 以上、更に好ましくは 50 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 95 質量 % 以下、より好ましくは 90 質量 % 以下、

10

20

30

40

50

更に好ましくは 85 質量 % 以下である。

【0050】

水系溶媒 D を用いる場合、金属原料化合物 A、分散剤 B 及び還元剤 C の合計仕込み量 100 質量部に対する水系溶媒 D の仕込み量は、好ましくは 10 質量部以上、より好ましくは 20 質量部以上、更に好ましくは 30 質量部以上であり、そして、好ましくは 60 質量部以下、より好ましくは 50 質量部以下、更に好ましくは 40 質量部以下である。

【0051】

本発明においては、未反応の還元剤、金属微粒子の分散に寄与しない余剰のポリマー b 等の不純物を除去する観点から、更に工程 1 で得られる金属微粒子分散体又は工程 1-1 で得られる金属微粒子の分散液を精製する工程を有してもよい。

10

金属微粒子分散体又は金属微粒子の分散液を精製する方法は、特に制限はなく、透析、限外濾過等の膜処理；遠心分離処理等の方法が挙げられる。中でも、不純物を効率的に除去する観点から、膜処理が好ましく、透析がより好ましい。透析に用いる透析膜の材質としては、再生セルロースが好ましい。

透析膜の分画分子量は、不純物を効率的に除去する観点から、好ましくは 1,000 以上、より好ましくは 5,000 以上、更に好ましくは 10,000 以上であり、そして、好ましく 100,000 以下、より好ましくは 70,000 以下である。

【0052】

本発明の金属微粒子分散体は、金属微粒子の分散安定性に優れ、高温下における保存安定性に優れるため、該金属微粒子分散体を用いて形成される金属膜の物性及び機能に優れ、幅広い用途に用いることができる。該用途としては、例えば、各種インク；配線材料、電極材料、MLCC（積層セラミックコンデンサ、以下、「MLCC」ともいう）等の導電性材料；はんだ等の接合材料；各種センサー；近距離無線通信を用いた自動認識技術（RFID（radio frequency identifier）、以下、「RFID」ともいう）タグ等のアンテナ；触媒；光学材料；医療材料などが挙げられる。

20

【0053】

[インク]

本発明のインクは、金属微粒子分散体を含有する。該金属微粒子分散体は、金属微粒子のキュムラント平均粒径が 0.1  $\mu\text{m}$  以下であり、微細な金属微粒子を含有するため、金属膜を形成する際に膜表面の凹凸を低減することができる。また、ヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールは低分子であるため、該インクを用いて金属膜を形成する際の乾燥工程で金属膜表面から脱離し易く、金属微粒子同士が近接するため、いわゆるプラスモニ色が消色しやすく、金属本来の光沢を発現し、金属膜の光沢質が向上すると考えられる。

30

また、該金属微粒子分散体に含まれるヒドロキシアセトン及びプロピレングリコールは低分子であるため、該インクを用いて金属膜を形成する際の焼結工程で金属膜表面から脱離し易く、金属微粒子同士のネッキングが速やかに進行し、高い導電性を有する金属膜を形成することができる。

【0054】

前記インクは、作業環境及び自然環境への負担低減の観点からは、該金属微粒子分散体と水とを混合して得られる水系インク（以下、「水系インク」ともいう）が好ましい。

40

本発明において「水系インク」とは、インクに含まれる媒体中で、水が最大割合を占めているインクを意味する。

【0055】

前記インクは、保存安定性の観点から、好ましくは有機溶媒を含有する。該有機溶媒は、沸点 90 以上 の有機溶媒を 1 種以上含むことが好ましい。該有機溶媒の沸点の加重平均値は、好ましくは 150 以上、より好ましくは 180 以上であり、そして、好ましくは 240 以下、より好ましくは 220 以下、更に好ましくは 200 以下である。

前記有機溶媒としては、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等が挙げられる。中でも、多価アルコール及び多価アルコールアルキルエーテルから選ばれる 1 種以上が好ましく、エチレングリコ-

50

ル、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコールジエチルエーテル及びジエチレングリコールモノイソブチルエーテルから選ばれる1種以上がより好ましい。

なお、プロピレングリコールは前述の金属微粒子分散体由来のものであってもよい。

#### 【0056】

前記インクは、更に必要に応じて、インクに通常用いられる、ポリマー粒子の分散体等の定着助剤、保湿剤、湿潤剤、浸透剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等の各種添加剤を添加し、更にフィルター等による濾過処理を行うことができる。前記インクの各成分の含有量及び物性は、以下のとおりである。

10

#### 【0057】

##### (インク中の各成分の含有量)

前記インク中の金属の含有量は、印刷濃度の観点、及び導電性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、金属膜の光沢質を向上させる観点、及び、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは17質量%以下、より更に好ましく15質量%以下、より更に好ましくは13質量%以下、より更に好ましくは11質量%以下である。

前記インク中の金属の含有量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

20

前記インク中の金属とポリマーbとの合計含有量は、印刷濃度の観点、及び導電性を向上させる観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上であり、そして、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは55質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは22質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは17質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは13質量%以下である。

前記インク中の金属とポリマーbとの合計含有量は、実施例に記載の方法により算出されるインク中の金属の含有量及び質量比 [ポリマーb / (ポリマーb + 金属)] より算出することができる。

30

前記インク中の有機溶媒の含有量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは18質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましく40質量%以下である。

前記インク中の水の含有量は、作業環境及び自然環境への負担を低減する観点、並びにインクの保存安定性を向上させる観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは60質量%以上であり、そして、印刷濃度の向上の観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

前記インクにおける全固形分中の金属の質量比 [金属 / (インクの全固形分)] は、印刷濃度の向上の観点、及び導電性を向上させる観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.7以上、より更に好ましくは0.8以上であり、そして、インクの保存安定性及び金属膜の光沢質を向上させる観点から、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.96以下、更に好ましくは0.94以下である。

40

前記質量比 [金属 / (インクの全固形分)] は、実施例に記載の方法により測定することができる。

#### 【0058】

##### (インクの物性)

前記インク中の金属微粒子のキュムラント平均粒径は、金属微粒子分散体のキュムラント平均粒径と同じであることが好ましく、好ましい該平均粒径の態様も、金属微粒子分散

50

体のキュムラント平均粒径の好ましい態様と同じである。

前記インクの32の粘度は、保存安定性の観点から、好ましくは2mPa·s以上、より好ましくは3mPa·s以上、更に好ましくは4mPa·s以上であり、そして、好ましくは12mPa·s以下、より好ましくは9mPa·s以下、更に好ましくは7mPa·s以下である。前記インクの粘度は、E型粘度計を用いて測定できる。

前記インクの20のpHは、保存安定性の観点から、好ましくは7.0以上、より好ましくは7.2以上、更に好ましくは7.5以上である。また、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、pHは、好ましくは11以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは9.5以下である。前記インクのpHは、常法により測定できる。

#### 【0059】

10

##### [インクジェット印刷方法]

本発明において、前記インクを印刷媒体上に塗布し、金属膜が形成された印刷物を得ることができる。

前記インクは、膜表面の凹凸が低減された、金属光沢を有する金属調意匠に優れる金属膜を形成することができ、高温下における保存安定性に優れるため、特にフレキソ印刷用インキ、グラビア印刷用インキ、スクリーン印刷用インキ、又はインクジェット記録用インクとしてメタリック印刷に好適に用いることができる。また、前記インクは、高い導電性を発現する金属膜を形成することができる。前記インクは、特に微細な金属微粒子を含有するため、吐出性の観点から、インクジェット記録用インクとして用いることがより好ましい。すなわち、前記インクの印刷媒体上への塗布方法としては、インクジェット印刷法が好ましい。

20

前記インクをインクジェット記録用インクとして用いる場合、該インクを公知のインクジェット記録装置に装填し、インク液滴として印刷媒体に吐出して画像等を形成することができる。

インクジェット記録装置としては、サーマル式及びピエゾ式があるが、本発明の水系顔料分散体を含有するインクは、ピエゾ式のインクジェット記録用インクとして用いることがより好ましい。

#### 【0060】

30

前記インクの印刷に用いる印刷媒体としては、普通紙、低吸水性のコート紙、非吸水性の樹脂フィルムが挙げられる。コート紙としては、汎用光沢紙、多色フォームグロス紙等が挙げられる。中でも、金属膜の光沢質の観点、及び導電性を発現する金属膜の用途の観点から、樹脂フィルムが好ましい。該樹脂フィルムとしては、好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びポリエチレンフィルムから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリエステルフィルムである。当該樹脂フィルムは、コロナ処理された基材を用いてもよい。

一般的に入手できる樹脂フィルムとしては、例えば、ルミラーT60(東レ株式会社製、ポリエステル)、テオネックスQ51-A4(帝人フィルムソリューション株式会社製、ポリエチレンナフタレート)、PVC80B-P(リンテック株式会社製、ポリ塩化ビニル)、DGS-210WH(ローランドディージー株式会社製、ポリ塩化ビニル)、透明塩ビRE-137(株式会社ミマキエンジニアリング製、ポリ塩化ビニル)、カイナスKEE70CA(リンテック株式会社製、ポリエチレン)、ユポSG90PAT1(リンテック株式会社製、ポリプロピレン)、FOR、FOA(いずれもフタムラ化学株式会社製、ポリプロピレン)、ボニールRX(興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン)、エンブレムONBC(ユニチカ株式会社製、ナイロン)等が挙げられる。

40

#### 【0061】

##### (インクジェット印刷条件)

インクジェットヘッドのヘッド温度は、金属光沢を向上させる観点、及び導電性を向上させる観点から、好ましくは15以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは25以上であり、そして、好ましくは45以下、より好ましくは40以下、更に好ま

50

しくは 35 以下である。

インクジェットヘッドのヘッド電圧は、印刷の効率性等の観点から、好ましくは 5 V 以上、より好ましくは 10 V 以上、更に好ましくは 15 V 以上であり、そして、好ましくは 40 V 以下、より好ましくは 35 V 以下、更に好ましくは 30 V 以下である。

ヘッドの駆動周波数は、印刷の効率性等の観点から、好ましくは 1 kHz 以上、より好ましくは 5 kHz 以上、更に好ましくは 10 kHz 以上であり、そして、好ましくは 50 kHz 以下、より好ましくは 40 kHz 以下、更に好ましくは 35 kHz 以下である。

#### 【0062】

インクの吐出液滴量は、金属光沢を向上させる観点、及び導電性を向上させる観点から、1滴あたり好ましくは 5 pL 以上、より好ましくは 10 pL 以上であり、そして、好ましくは 30 pL 以下、より好ましくは 20 pL 以下である。

印刷媒体へのインクの付与量は、固形分として、好ましくは 0.5 g / m<sup>2</sup> 以上、より好ましくは 1 g / m<sup>2</sup> 以上、更に好ましくは 2 g / m<sup>2</sup> 以上であり、そして、好ましくは 20 g / m<sup>2</sup> 以下、より好ましくは 15 g / m<sup>2</sup> 以下、更に好ましくは 10 g / m<sup>2</sup> 以下である。

解像度は、好ましくは 200 dpi 以上、より好ましくは 300 dpi 以上であり、そして、好ましくは 1,000 dpi 以下、より好ましくは 800 dpi 以下、更に好ましくは 600 dpi 以下である。ここで、本明細書における「解像度」とは、印刷媒体に形成される 1 インチ (2.54 cm)あたりのドットの数をいう。例えば「解像度が 600 dpi」とは、ノズル列の長さあたりのノズル孔の個数が 600 dpi (ドット / インチ) 配置されたラインヘッドを用いて、印刷媒体上にインク液滴を吐出すると、それに対応する 1 インチあたり 600 dpi のドットの列が、印刷媒体の搬送方向と垂直な方向に形成され、そして、印刷媒体を搬送方向に移動させながらインク液滴を吐出すると、印刷媒体上には搬送方向にも 1 インチあたり 600 dpi のドットの列が形成されることをいう。本明細書では、印刷媒体の搬送方向に対して垂直な方向の解像度と、搬送方向の解像度は同じ値として表される。

#### 【0063】

##### (加熱処理)

本発明においては、金属光沢を向上させる観点、及び導電性を向上させる観点から、前記インクを印刷媒体上に塗布した後、印刷媒体上のインク被膜を加熱処理することが好ましい。

該加熱処理により、インク被膜中の媒体を蒸発乾燥させて金属光沢が発現し、さらに金属微粒子を焼結させて導電性を発現する金属膜を形成することができる。

加熱処理の方法は、特に制限はなく、印刷媒体上のインク被膜面に熱風を付与して加熱する方法、印刷媒体上のインク被膜面にヒーターを近づけて加熱する方法、印刷媒体のインク被膜が形成された表面と反対側の面にヒーターを接触させて加熱する方法、常圧又は高圧で高温蒸気を用いる蒸気養生によって加熱する方法等が挙げられる。

加熱処理温度は印刷媒体が変形する温度未満であることが好ましい。

#### 【0064】

光沢質を向上させる観点からは、加熱処理は、常圧下、好ましくは 40 以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 55 以上であり、そして、好ましくは 90 以下、より好ましくは 80 以下、更に好ましくは 70 以下で行うことが好ましい。この場合の加熱処理時間は、好ましくは 1 分以上であり、そして、好ましくは 30 分以下、より好ましくは 20 分以下、更に好ましくは 10 分以下、より更に好ましくは 5 分以下である。

#### 【0065】

また、導電性を向上させる観点からは、加熱処理温度は、好ましくは 130 以上、より好ましくは 150 以上、更に好ましくは 170 以上であり、そして、好ましくは 300 以下、より好ましくは 250 以下、更に好ましくは 230 以下であり、加熱処理圧力は、好ましくは 3 kPa 以上、より好ましくは 5 kPa 以上、更に好ましくは 7 kPa 以上であり、そして、好ましくは 50 kPa 以下、より好ましくは 30 kPa 以下、

10

20

30

40

50

更に好ましくは 10 kPa 以下である。この場合の加熱処理時間は、好ましくは 10 分以上、より好ましくは 30 分以上、更に好ましくは 50 分以上であり、そして、好ましくは 6 時間以下、より好ましくは 4 時間以下、更に好ましくは 2 時間以下である。

#### 【0066】

金属膜の膜厚は、好ましくは 0.1 μm 以上、より好ましくは 0.3 μm 以上、更に好ましくは 0.5 μm 以上であり、そして、好ましくは 5 μm 以下、より好ましくは 4 μm 以下、更に好ましくは 3 μm 以下である。

金属膜の体積固有抵抗値は、好ましくは  $5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$  以下、より好ましくは  $4 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$  以下、更に好ましくは  $3 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$  以下、より更に好ましくは  $2 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  以下であり、そして、印刷物の生産容易性の観点から、好ましくは  $2 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  以上、より好ましくは  $4 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  以上、更に好ましくは  $6 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  以上である。

前記体積固有抵抗値は、実施例に記載の方法で測定される。

#### 【0067】

前記インクから形成される金属膜は、高い導電性を発現するため、各種電子電気機器の導電性部材として用いることができる。該導電性部材は、RFID タグ；MLCC 等のコンデンサ；電子ペーパー；液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の画像表示装置；有機EL 素子；有機トランジスタ；プリント配線板、フレキシブル配線板等の配線板；有機太陽電池；フレキシブルセンサー等のセンサー；はんだ等の接合剤などに用いることが好ましい。これらの中でも、インクジェット印刷法による製造容易性の観点から、RFID タグ、MLCC に用いることが好ましい。

#### 【0068】

##### 【RFID タグ】

本発明の RFID タグは、前記インクから形成されてなる金属膜を RFID タグ用アンテナとして含むものが好ましい。該 RFID タグ用アンテナは、前記インクを基材上に塗布し、該インク中に含まれる金属微粒子を焼結させることにより得ることができる。

前記 RFID タグ用アンテナの基材としては、前述の印刷媒体が挙げられる。

#### 【0069】

前記 RFID タグ用アンテナを形成する場合の前記インクの塗布方法は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、ディスペンサー印刷、スロットダイコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピニコーティング、ドクターブレーディング、ナイフエッジコーティング、バーコーティング等が挙げられる。これらの中でも、アンテナパターンの形成容易性の観点から、インクジェット印刷法が好ましい。該インクジェット印刷法における印刷条件は、前述のとおりである。

#### 【0070】

前記 RFID タグは、前記 RFID タグ用アンテナに半導体チップ等の通信回路を実装し、該アンテナと通信回路とを電気的に接続することにより得ることができる。具体的には、前記 RFID タグ用アンテナ上の半導体チップ実装部に例えば異方性導電接着剤 (ACP) 等を塗布し、半導体チップを配置した後、熱圧着装置を用いて実装することができる。

前記 RFID タグは、RFID タグ用アンテナの導電性の低下を抑制する観点から、さらに接着剤や粘着剤を介して樹脂フィルムや紙等の貼合又は樹脂の塗布による被覆により、半導体チップを実装した RFID タグ用アンテナを封入した構造を有してもよい。

前記 RFID タグの形状は、RFID タグ用アンテナと通信回路からなるインレイ型、ラベル型、カード型、コイン型、スティック型等が挙げられ、用途に応じて適宜選択して加工することができる。

前記 RFID タグのアンテナパターン形状及びサイズは用途に応じて適宜選択することができる。また、該アンテナパターン形状及びサイズにより RFID タグの通信距離を選択することができる。

10

20

30

40

50

## 【0071】

## [積層セラミックコンデンサ]

本発明の積層セラミックコンデンサ（MLCC）は、前記インクから形成されてなる金属膜を内部電極層として含むものが好ましい。前記インクは微細な金属微粒子を含有するため、MLCCの内部電極層を薄層化することができ、MLCCを小型化することができる。

## 【0072】

前記MLCCは、誘電体層と前記インクにより形成される内部電極層とが交互に積層されるように多層積層シートを得た後、該多層積層シートを焼成し、コンデンサ本体となるコンデンサ焼成体を得ることにより製造できる。

多層積層シートは、誘電体層形成用セラミックスラリー及び前記インクを印刷媒体上に交互に積層印刷する印刷法；誘電体層形成用セラミックスラリーにより形成される未焼成のセラミックグリーンシート上に前記インクを塗布したものを複数枚用意し、これらを誘電体層と内部電極層とが交互になるように積層するシート法等により製造することができる。

誘電体層形成用セラミックスラリーは、例えば、チタン酸バリウム等のセラミックの原料粉末に、ポリビニルブチラール等の有機バインダー及び溶剤を加えたものを用いることができる。

多層積層シートは、所定サイズのチップに切断した後、加熱処理してポリマー等の有機物を燃焼除去させた後、還元性ガス雰囲気下にて焼成し、コンデンサ焼成体となる。

有機物の燃焼除去は、例えば180以上400以下の温度で0.5時間以上24時間以下行なうことが好ましい。

多層積層シートの焼成は、例えば700以上1400以下の温度で0.5時間以上8時間以下行なうことが好ましい。

得られたコンデンサ焼成体の両端に一対の外部電極を形成し、該外部電極と内部電極層とが電気的に接続されることにより、MLCCが得ることができる。

## 【0073】

前記MLCCにおける内部電極層の厚みは、特に限定されないが、内部電極層の薄層化及びMLCCの小型化の観点から、好ましくは5μm以下、より好ましくは3μm以下、更に好ましくは1μm以下であり、MLCCの製造容易性の観点から、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.3μm以上、更に好ましくは0.5μm以上である。

前記MLCCにおける誘電体層の厚みは、特に限定されないが、誘電体層の薄層化及びMLCCの小型化の観点から、好ましくは5μm以下、より好ましくは3μm以下、更に好ましくは1μm以下であり、そして、MLCCの製造容易性の観点から、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.3μm以上、更に好ましくは0.5μm以上である。

内部電極層及び誘電体層の厚みは走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定することができる。

## 【実施例】

## 【0074】

以下の実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。

## 【0075】

## (1) 金属微粒子のキュムラント平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム「ELS-8000」（大塚電子株式会社製）を用いてキュムラント解析を行い、キュムラント平均粒径を測定した。測定条件は、温度25、入射光と検出器との角度90°、積算回数100回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（1.333）を入力した。測定サンプルの濃度は、 $5 \times 10^{-3}\%$ （固体分濃度換算）を行った。

## 【0076】

## (2-1) 金属微粒子分散体中の各成分の含有量の測定

10

20

30

40

50

金属微粒子分散体中のヒドロキシアセトン、プロピレングリコール、ポリマー分散剤、低分子カルボン酸等の各成分の含有量は、下記の<sup>1</sup>H - NMRを用いる方法により定量した。

(測定条件)

測定器: FT - NMR Mercury - 400 (VARIAN社製)

測定核: <sup>1</sup>H

測定サンプル: 金属微粒子分散体0.2gと下記内部標準を含む重水1.0gとを混合したもの用いた。

磁場強度: 14.09637[T]

スキャン回数: 16回

10

測定温度: 30

緩和時間: 45秒

(内部標準を含む重水の調製)

100mLメスフラスコにTSP(3-(トリメチルシリル)(プロピオン酸ナトリウム-2,2,3,3-d4))を0.1g秤量した後、重水で100mLまでメスアップし、一晩かけて完全に溶解させて、TSP内部標準を含む重水を調製した。

(金属微粒子分散体中の各成分の含有量の定量)

得られた<sup>1</sup>H - NMRスペクトルより、各成分のプロトンのシグナルの積分値から定量した。該定量には、TSPを0ppmとして、4.1ppmの積分値(ヒドロキシアセトンのメチレンプロトン)、1.1ppmの積分値(プロピレングリコールのメチルプロトン)、1.8ppmの積分値(酢酸のアセチルプロトン)、7.9ppmの積分値(ギ酸のホルミルプロトン)を用いた。他の成分の定量に用いた積分値については後述する。

20

(2-2) 金属微粒子分散体中の各成分の定性分析

金属微粒子分散体中の各成分の定性は、ガスクロマトグラフ(GC)を用いた分析により行った。測定条件は以下のとおりである。

GC: Agilent Technology 6890N Network GC

水素発生装置: GL Science HG26S

GC温度条件: 40で5分保持した後、40から240まで10/minで昇温し、5分保持した。

30

測定サンプル: 金属微粒子分散体0.1gとアセトン9.9gを混合し、25で10時間、マグネチックスターラーで攪拌し、シリンジフィルター(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm、アドバンテック株式会社製)で濾過したものを用いた。

標準サンプルの検出時間: ヒドロキシアセトン10.03min、ギ酸5.87min、酢酸11.47min、アセトン2.48min

【0077】

(3) ポリマーbの重量平均分子量及び数平均分子量の測定

N,N-ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムプロマイドをそれぞれ60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲル浸透クロマトグラフィー法(東ソー株式会社製GPC装置(HLC-8320GPC)、東ソー株式会社製カラム(TSKgel Super AWM-H、TSKgel Super AW 3000、TSKgel guard column Super AW-H)、流速: 0.5mL/min)により、標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンキット(PS t Quick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PS t Quick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)、東ソー株式会社製)を用いて測定した。

40

測定サンプルは、ガラスバイアル中にポリマーb 0.1gを前記溶離液10mLと混合し、25で10時間、マグネチックスターラーで攪拌し、シリンジフィルター(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm、アドバンテック株式会社製)で濾過したもの用いた。

50

## 【0078】

## (4) ポリマーbの酸価の測定

ポリマーbの酸価は、JIS K 0070の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみJIS K 0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン=4:6（容量比））に変更した。

## 【0079】

## (5) 金属微粒子分散体又はインク中の固形分濃度の測定

30mLのポリプロピレン製容器（幅=40mm、高さ=30mm）にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム10.0gを量り取り、そこへサンプル約1.0gを添加して、混合させた後、正確に秤量し、105で2時間維持して、揮発分を除去し、更に室温（25）のデシケーター内で更に15分間放置したのちに、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

10

## 【0080】

## (6) 質量比[ポリマーb / (ポリマーb + 金属)]の算出

得られた金属微粒子分散体又はインクをドライチャンバー（東京理化器械株式会社製、型式：DRC-1000）を付属した凍結乾燥機（東京理化器械株式会社製、型式：FDU-2110）を用いて、乾燥条件（-25 1時間凍結、-10 9時間減圧、25 5時間減圧。減圧度5Pa）にて凍結乾燥することにより、ポリマーbを含む金属乾燥粉を得た。

20

この金属乾燥粉について、示差熱熱重量同時測定装置（TGA/DTA）（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、商品名：STA7200RV）を用いて、試料10mgをアルミパンセルに計量し、10/分の昇温速度で35から550まで昇温し、50mL/分の空気フロード下で質量減少を測定した。35から550までの質量減少をポリマーbの質量、550での残質量を金属の質量として、質量比[ポリマーb / (ポリマーb + 金属)]を算出した。

## 【0081】

## (7) 金属微粒子分散体又はインクの金属濃度の算出

上記（6）で得られた質量比[ポリマーb / (ポリマーb + 金属)]及び上記（5）で得られた金属微粒子分散体又はインクの固形分濃度から、金属微粒子分散体又はインクの金属濃度、すなわち金属微粒子分散体又はインク中の金属の含有量を算出した。

30

## 【0082】

## &lt;金属微粒子分散体の製造及び評価&gt;

## 実施例1-1

## (工程1)

100mLのなす型フラスコに、金属原料化合物Aとして酸化銀（富士フィルム和光純薬株式会社、特級）を10g、ポリマーbとしてアクリル酸/マレイン酸/スチレン/アルコキシ（ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール）アクリレート（アルキレンオキシド単位数：32モル、モル比[EO/PO]=75/25）共重合体（固形分40%の該共重合体水溶液（BYK社製、商品名：DISPERBYK-190）を絶乾状態にしたもの）（数平均分子量：4,500、酸価：20mgKOH/g）（以下、「BYK-190dry」ともいう）を0.8g、還元剤Cとしてプロピレングリコール（富士フィルム和光純薬株式会社、特級）（以下、「PG」ともいう）を20g投入し、常温でマグネチックスターラーにて1時間攪拌した。その後、該フラスコ内の内温が40となるように40のウォーターバスに浸漬し、内温が40に到達後1時間攪拌して還元処理を行い、次いで空冷し、金属微粒子分散体D1を得た。

40

得られた金属微粒子分散体D1の質量比[ポリマーb / (ポリマーb + 金属)]及び金属濃度を前述の方法により測定及び算出し、キュムラント平均粒径を測定した。

また、得られた金属微粒子分散体D1中の各成分をGCにより定性し、ヒドロキシアセトン、酢酸、及びギ酸が生成していることを確認した。金属微粒子分散体D1中の各成分

50

の含有量は、前述の<sup>1</sup>H-NMRにより確認し、該含有量から各質量比を算出した。ただし、金属微粒子分散体D1中のBYK-190dryの含有量は、前述の方法により得られる金属微粒子分散体D1の質量比[ポリマーb/(ポリマーb+金属)]及び金属微粒子分散体の固体分濃度から求めた。

これらの結果を表1に示す。

#### 【0083】

実施例1-2

(工程1-1)

100mLのガラスピーカー中に、金属原料化合物Aとして硝酸銀を14g、ポリマーbとしてBYK-190dryを0.8g、水系溶媒Dとしてイオン交換水を14g投入し、常温で、マグネチックスターラーにより透明になるまで攪拌して混合物を得た。次いで、100mLの滴下ロートに還元剤CとしてN,N-ジメチルエタノールアミン(DMAE)を23g入れ、前記混合物に30分かけて滴下した。その後、40のウォーターバスにつけ、5時間攪拌を行い、その後空冷し、濃茶色の金属微粒子の水分散液(2)を得た。1時間静置した。

(精製工程)

工程1-1で得られた金属微粒子の水分散液(2)を、再生セルロース製透析チューブ(スペクトラポア社製 プペクトラポア6MWCO=50K)に投入し、チューブ上下をクローサーにて密封した。このチューブを、5Lガラスピーカー中の5Lのイオン交換水につけ、1時間攪拌した。その後イオン交換水を1時間ごとに全量交換する作業を3回繰り返した後、24時間攪拌し、透析を完了し、精製した金属微粒子の水分散液(2')を得た。

(工程1-2)

精製した金属微粒子の水分散液(2')にPG22gを添加して混合した後、水が除去されなくなるまで80減圧(40kPa)下で濃縮を行い、PGを分散媒とする金属微粒子分散体(d2)を得た。更に、ヒドロキシアセトン(東京化成工業株式会社製、特級試薬)、酢酸(東京化成工業株式会社製、特級試薬)、及びギ酸(東京化成工業株式会社製、特級試薬)を、マグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、表1に示す金属微粒子分散体中の各成分の含有量(%)の金属微粒子分散体D2を得た。

また、得られた金属微粒子分散体D2の質量比[ポリマーb/(ポリマーb+金属)]及び金属濃度を前述の方法により測定及び算出し、キュムラント平均粒径を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0084】

実施例1-3、1-4

実施例1-2において、工程1-2で添加するヒドロキシアセトンの量を変更し、金属微粒子分散体中の各成分の含有量(%)を表1に示すように変更した以外は同様にして、金属微粒子分散体D3、D4を得た。

#### 【0085】

実施例1-5、1-6

実施例1-2において、工程1-2で添加するPGを、実施例1-5ではPGとエチレングリコール(東京化成工業株式会社製、特級試薬)(以下、「EG」ともいう)との併用に変更し、実施例1-6ではPGの量を変更し、金属微粒子分散体中の各成分の含有量(%)を表1に示すように変更した以外は同様にして、金属微粒子分散体D5、D6を得た。EGの定量には、<sup>1</sup>H-NMRの3.7ppmの積分値(EGのエチレンプロトン)を用いた。

#### 【0086】

実施例1-7~1-10

実施例1-2において、工程1-2で添加するカルボン酸の種類及び量を変更し、金属微粒子分散体中の各成分の含有量(%)を表1に示すように変更した以外は同様にして、金属微粒子分散体D7~D10を得た。

10

20

30

40

50

なお、酢酸及びギ酸に代えて他のカルボン酸として、実施例1-8ではフマル酸を、実施例1-9ではプロピオン酸を用いた。フマル酸の定量には、<sup>1</sup>H-NMRの6.6 ppmの積分値（フマル酸のオレフィンプロトン）を、プロピオン酸の定量には、<sup>1</sup>H-NMRの2.4 ppmの積分値（プロピオン酸のメチレンプロトン）を用いた。

【0087】

実施例1-11

実施例1-1において、金属原料化合物Aを酸化金(III)（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）に変更した以外は同様にして、表1に示す金属微粒子分散体D11を得た。

【0088】

実施例1-12

実施例1-2において、工程1-2で添加するPGを、PGとEGとの併用に変更し、金属微粒子分散体中の各成分の含有量(%)を表1に示すように変更した以外は同様にして、金属微粒子分散体D12を得た。

【0089】

実施例1-13

実施例1-2において、工程1-2で添加するヒドロキシアセトン及びPGの量を変更し、金属微粒子分散体中の各成分の含有量(%)を表1に示すように変更した以外は同様にして、金属微粒子分散体D13を得た。

【0090】

実施例1-14

実施例1-2において、ポリマーbとしてBYK-190dryに代えてポリビニルピロリドン（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬、重量平均分子量：10,000）を用いた以外は同様にして、表1に示す金属微粒子分散体D14を得た。ポリビニルピロリドンの定量には、<sup>1</sup>H-NMRの3.5 ppmの積分値（ポリビニルピロリドンのN原子に結合するピロリドン環のメチレンプロトン）を用いた。

【0091】

比較例1-1

実施例1-2において、ヒドロキシアセトンを添加しなかった以外は同様にして、表1に示す金属微粒子分散体DC1を得た。

【0092】

比較例1-2

実施例1-2において、PGの代わりにEGを用いた以外は同様にして、表1に示す金属微粒子分散体DC2を得た。

【0093】

（保存安定性）

実施例及び比較例で得られた各金属微粒子分散体10gを30mLガラス製バイアルに入れ、80°の恒温槽で7日間（1週間）加温し、保存した。その後常温にて1日静置し、キュムラント平均粒径を前記と同様に測定した。キュムラント平均粒径比[保存後のキュムラント平均粒径/保存前のキュムラント平均粒径]により保存安定性を評価した。該平均粒径比が1に近いほど保存安定性が高いことを示す。結果を表1に示す。

【0094】

10

20

30

40

50

【表1】

種類	金属	金属微粒子分散体中の各成分の含有量(質量%)						質量比 [ヒドロキシ アセトン /金属]	質量比 [PG /金属]	質量比 [王ガルホン酸 /金属]	質量比 [ヒドロキシ アセトン /王ガルホン酸 + 金属]	金属微粒子の キュムラント平均 粒径(μm)	保存前 80°C 1週間 保存後	保存性 評価		
		ヒドロキシ アセトン	PG	EG	b	ポリマー b	酢酸									
1-1	D1	31.7	1.7	62.6	0.0	2.7	1.0	0.3	0.0	0.054	2.0	0.041	0.08	0.025	0.025	
1-2	D2	31.0	1.7	63.2	0.0	2.8	1.0	0.3	0.0	0.055	2.0	0.042	0.08	0.021	0.022	
1-3	D3	31.8	0.2	63.7	0.0	2.8	1.1	0.4	0.0	0.006	2.0	0.047	0.08	0.022	0.030	
1-4	D4	23.4	26.2	47.2	0.0	2.1	0.8	0.3	0.0	1.120	2.0	0.047	0.08	0.022	0.028	
1-5	D5	31.2	1.6	0.5	62.6	2.8	1.0	0.3	0.0	0.051	0.016	0.042	0.08	0.024	0.033	
1-6	D6	15.8	0.8	81.3	0.0	1.4	0.5	0.2	0.0	0.051	5.1	0.044	0.08	0.023	0.029	
1-7	D7	32.6	1.6	63.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.049	1.9	0.000	0.08	0.021	0.022	
1-8	D8	29.9	1.6	64.4	0.0	2.8	0.0	0.0	1.4 (フマル酸)	0.054	2.2	0.047	0.09	0.024	0.034	
1-9	D9	29.8	1.6	64.4	0.0	2.8	0.0	0.0	1.4 (フロピオノン酸)	0.054	2.2	0.047	0.09	0.025	0.027	
1-10	D10	31.4	1.6	63.9	0.0	2.8	0.3	0.0	0.0	0.051	2.0	0.0096	0.08	0.024	0.026	
1-11	D11	29.9	1.6	64.8	0.0	2.6	1.0	0.3	0.0	0.054	2.2	0.043	0.08	0.021	0.023	
1-12	D12	8.7	0.4	21.5	68.3	0.8	0.3	0.1	0.0	0.046	2.5	0.046	0.08	0.022	0.025	
1-13	D13	80.3	3.6	5.4	0.0	7.2	2.7	0.9	0.0	0.045	0.1	0.045	0.08	0.030	0.040	
1-14	D14	31.3	1.8	62.9	0.0	2.7	1.0	0.3	0.0	0.058	2.0	0.042	0.08	0.032	0.037	
比 較 例	1-1	DC1	31.6	0.0	64.3	0.0	2.7	1.0	0.3	0.0	0.000	2.0	0.041	0.08	0.022	0.052
	1-2	DC2	31.9	1.6	0.0	62.4	2.8	1.0	0.3	0.0	0.050	0.0	0.041	0.08	0.025	0.051

表1

## 【0095】

表1より、実施例1-1～1-14の金属微粒子分散体は、比較例1-1～1-2と比べて、金属微粒子のキュムラント平均粒径が0.1μm以下であるにもかかわらず、80度1週間保管した場合であっても保存安定性に優れることがわかる。

## 【0096】

＜インクの製造及び印刷物の作製、並びに評価＞  
(インクの製造)

実施例2-1

実施例1-1と同様の操作を行い、金属微粒子分散体D1を得た。得られた金属微粒子

分散体 D 1 全量が入ったなす型フラスコにマグネチックスターラーで攪拌しながらイオン交換水を加えて攪拌し、インク中の金属の含有量を 10 % に調整した。その後、5  $\mu\text{m}$  のメンプランフィルター（ザルトリウス社製、商品名：ミニザルト）を取り付けた容量 25 mL の針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過し、インクを得た。粘度は 5.4 mPa · s (32) 、pH は 8.3 (20) であった。

#### 【0097】

実施例 2-2 ~ 2-14、比較例 2-1 及び 2-2

実施例 2-1 において金属微粒子分散体 D 1 を、実施例 1-2 ~ 1-14、比較例 1-1 及び 1-2 と同様の操作で得られた金属微粒子分散体 D 2 ~ D 14、DC 1 及び DC 2 に変更した以外は実施例 2-1 と同様に行い、各インク（金属の含有量：10 %）を得た。

10

#### 【0098】

（インクジェット印刷による光沢質評価用印刷物の作製）

実施例及び比較例で得られた各インクを用いて下記の印刷条件による方法で印刷を行い、下記に示す方法により印刷媒体上に形成した金属膜の光沢質の評価を行った。結果を表 2 に示す。

温度 25  $\pm$  1 、相対湿度 30  $\pm$  5 % の環境で、インクジェットヘッド（京セラ株式会社製、KJ4B-QA06NTB-STDV、ピエゾ式、ノズル数 2,656 個）を装備したインクジェット印刷評価装置（株式会社トライテック製）にインクを充填した。

ヘッド電圧 26 V、ヘッドの駆動周波数 20 kHz、吐出液滴量 18 p1、ヘッド温度 32 、解像度 600 dpi、吐出前フラッシング回数 200 発、負圧 -4.0 kPa を設定し、印刷媒体の長手方向と搬送方向が同じになる向きに、印刷媒体を搬送台に減圧で固定した。前記印刷評価装置に印刷命令を転送し、Duty 100 % で、印刷媒体にインクを吐出して付着させた後、ホットプレート上にて 60 で 2 分間、印刷媒体上のインクを加熱乾燥し、金属膜を形成し、光沢質評価用印刷物 1 ~ 14 及び C 1 ~ C 2 を得た。

20

なお、印刷媒体は、ポリエチルフィルム（東レ株式会社製、ルミラー T60、厚み 7.5  $\mu\text{m}$ ）を用いた。

#### 【0099】

〔金属膜の光沢質の評価〕

上記で得られた光沢質評価用印刷物を、積分球方式分光測色計（コニカミノルタ株式会社製 CM-700d）にて SCI モード（全光線モード）にて b\* を測定した。b\* 値が 0 に近いほど金属本来の光沢が発現し、金属膜の光沢質が向上していることを示す。結果を表 2 に示す。

30

#### 【0100】

40

50

【表2】

表2

種類	金属微粒子分散体		インク			
	金属濃度 (質量%)	金属膜の光沢質の評価				
		金属膜のb*値				
実施例	2-1	D1	31.7	-0.3		
	2-2	D2	31.0	-0.5		
	2-3	D3	31.8	-14.0		
	2-4	D4	23.4	-11.0		
	2-5	D5	31.2	-9.0		
	2-6	D6	15.8	-13.0		
	2-7	D7	32.6	-15.0		
	2-8	D8	29.9	-8.0		
	2-9	D9	29.8	-12.0		
	2-10	D10	31.4	-14.0		
	2-11	D11	29.9	-1.1		
	2-12	D12	8.7	-4.0		
	2-13	D13	80.3	-2.0		
	2-14	D14	31.3	-0.7		
比較例	2-1	DC1	31.6	-26.0		
	2-2	DC2	31.9	-21.0		

## 【0101】

表2より、実施例2-1～2-14のインクは、比較例2-1～2-2と比べて、金属本来の光沢が発現し、金属膜の光沢質に優れることがわかる。

## 【0102】

(インクジェット印刷による導電性評価用印刷物の作製)

実施例2-1のインクを用い、前述の光沢質評価用印刷物の作製において、印刷媒体をポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム(帝人フィルムソリューション株式会社製、テオネックスQ51-A4)(縦210mm×横297mm、厚み25μm)に変更した以外は、同様の印刷条件にてベタ画像のインク被膜を形成した。その後、真空乾燥機(アズワン社製、AVO-200NB)で190、8kPaの条件で1時間加熱を行い、金属膜を形成し、導電性評価用印刷物1を得た。

## 【0103】

[導電性の評価]

上記で得られた導電性評価用印刷物を用いて、下記の方法で体積固有抵抗値を測定し、金属膜の導電性を評価した。

上記で得られた導電性評価用印刷物を用い、低抵抗 抵抗率計(株式会社三菱ケミカルアーナリテック製、ロレスタGP-MCP-T610)にASPプローブを接続し、JIS K7194「導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法」に準じて、4端子4探針法によって10箇所の抵抗値の測定を行い、その平均値を体積固有抵抗値とした。

なお、体積固有抵抗値の測定に用いる金属膜の厚みは、ステンレス製剃刀(フェザー安全剃刀株式会社製、76カミソリ通常用、刃の厚さ76μm)で切り出した金属膜の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)(日立株式会社製、装置名:S-4800)によって測定した厚みを入力した。

導電性評価用印刷物1の体積固有抵抗値は $1.6 \times 10^{-5}$ (·cm)であり、十分な

10

20

30

40

50

導電性を示した。

【0104】

< R F I D タグの製造 >

(インクジェット印刷による R F I D タグ用アンテナの作製)

実施例 2 - 1 のインクを用い、前述の光沢質評価印刷物の作製において、印刷媒体を前記 P E N フィルム ( 縦 210 mm × 横 297 mm 、厚み 25 μm ) に変更した以外は同様の印刷条件にて、 U H F 帯の R F I D タグ用アンテナとして動作するアンテナパターン ( 外形サイズ 95 mm × 8 mm ) を形成した。その後、上記真空乾燥機にて 190 、 8 kPa の条件で 1 時間加熱を行い、 R F I D タグ用アンテナ 1 を得た。

【0105】

(通信回路の表面実装)

上記で作製した R F I D タグ用アンテナ 1 上に、導電ペースト ( 化研テック株式会社製、商品名 : T K ペースト C R - 2800) を用いて U H F 帯の R F I D 用半導体チップ ( エイリアンテクノロジーズ社製、 Alien - Higgs3) を実装し、 R F I D タグ 1 を得た。同様にして R F I D タグ 1 を合計 100 個得た。

【0106】

(U H F 帯 R F I D の評価)

U H F 帯 R F I D リーダライタ本体 ( 株式会社東北システムズ・サポート製、 D O T R - 2100) 及びソフト ( 株式会社東北システムズ・サポート製、 R F I D - B O X ) を用い、通信距離 20 cm で通信し、書き込み、読み出しを行った。上記で得られた 100 個の R F I D タグ 1 で通信を行ったところ、 100 個全ての R F I D タグで通信が可能であり、不良率は 0 % であった。

【0107】

< M L C C の製造 >

(誘電体層形成用セラミックスラリーの調製)

誘電体層を形成する材料として、チタン酸バリウム ( 富士フィルム和光純薬株式会社製、特級 ) を 100 部、ポリビニルブチラール ( 積水化学工業株式会社製、商品名 : エスレック B M - 2 ) 7 部、フタル酸ジオクチル ( 東京化成工業製、特級 ) 3 部、メチルエチルケトン ( 富士フィルム和光純薬株式会社製、特級 ) 30 部、エタノール ( 富士フィルム和光純薬株式会社製、特級 ) 20 部、及びトルエン ( 富士フィルム和光純薬株式会社製、特級 ) 20 部を、ジルコニアビーズ ( 株式会社ニッカトー社製、型番 : Y T Z - 1 ) 600 部と共に、磁製ボールミル ( 日陶科学株式会社製、外径 120 mm 、容量 900 mL ) に投入し、 200 rpm で 20 時間混合し、誘電体層形成用セラミックスラリー 1 を得た。

【0108】

(インクジェット印刷による多層積層シートの作製)

前述の光沢質評価印刷物の作製において、印刷媒体を前記 P E N フィルム ( 縦 210 mm × 横 297 mm 、厚み 25 μm ) に変更した以外は同様の印刷条件にて、誘電体形成層セラミックスラリー 1 及び内部電極層形成用インクとして実施例 2 - 1 のインクを用いて、該印刷媒体上に誘電体層と内部電極層とが交互に積層されるように印刷した後、該印刷媒体を剥離して多層積層シート 1 を得た。多層積層シート 1 の積層数は、誘電体層及び内部電極層の合計で 256 層であった。

【0109】

( M L C C の作製 )

得られた多層積層シート 1 を小型ボックス炉 ( 光洋サーモシステム株式会社製、型番 : K B F 333 N 1 ) で 190 、 1 分間加熱処理することで溶剤を乾燥除去した。

次に、加熱処理された多層積層シート 1 をダイシングにより予め定められたカットラインに沿ってチップ状 ( サイズ 32 mm × 16 mm ) に切断し、切断されたチップを上記小型ボックス炉で N<sub>2</sub> 霧囲気中、 350 で 3 時間加熱し、ポリマー等の有機物を燃焼除去させた後、上記小型ボックス炉で還元性ガス雾囲気中、 900 で 2 時間焼成し、コンデンサ本体となるコンデンサ焼成体 1 を得た。

10

20

30

40

50

次に、コンデンサ焼成体1の両端面にガラスフリットを含有する銀ペースト（アズワン株式会社社製、型番：TDPAG-TS1002-80）を塗布し、上記小型ボックス炉でN<sub>2</sub>雰囲気中、800で焼き付けて外部電極を形成し、該外部電極と内部電極層とが電気的に接続されたMLCC1を得た。

【0110】

【MLCCの観察評価】

MLCC1の断面を上記SEMにて観察し、誘電体層及び内部電極層の積層状態を評価した。誘電体層及び内部電極層の各層の厚みは0.6μmであり、50箇所を観察したが厚みのばらつきはなく、厚み精度の高いMLCCが得られることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明によれば、高温下における保存安定性に優れる金属微粒子分散体を得ることができる。また、本発明は、該金属微粒子分散体を含有するインクを用いることにより、金属光沢に優れ、高い導電性を発現する金属膜が形成された印刷物を得ることができる。そのため、該金属微粒子分散体及び該該金属微粒子分散体を含有するインクは、様々な分野に好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

	F I		
C 0 8 K 3/08 (2006.01)	C 0 8 K	3/08	
C 0 8 K 5/053(2006.01)	C 0 8 K	5/053	
C 0 8 K 5/07 (2006.01)	C 0 8 K	5/07	
C 0 8 K 5/09 (2006.01)	C 0 8 K	5/09	
C 0 8 L 101/08 (2006.01)	C 0 8 L	101/08	
C 0 9 D 11/30 (2014.01)	C 0 9 D	11/30	
C 0 9 D 11/52 (2014.01)	C 0 9 D	11/52	
H 0 1 B 1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/22	A
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 C

## (56)参考文献

特開2013-082967 (JP, A)  
 特開2013-069475 (JP, A)  
 特開2014-127337 (JP, A)  
 特開2014-088603 (JP, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 9 / 0 0  
 B 2 2 F 9 / 2 4  
 B 2 2 F 1 / 0 5 4 5  
 B 2 2 F 1 / 1 0 - 1 / 1 0 7  
 B 8 2 Y 3 0 / 0 0  
 B 8 2 Y 4 0 / 0 0  
 C 0 7 C 3 1 / 2 0  
 C 0 8 K 5 / 0 0  
 C 0 9 D 1 1 / 0 0  
 H 0 1 B 1 / 2 2  
 H 0 1 B 1 3 / 0 0  
 H 0 5 K 3 / 0 0