

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480016233.5

[51] Int. Cl.

C01B 6/02 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

H05K 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344528C

[22] 申请日 2004.6.9

[21] 申请号 200480016233.5

[30] 优先权

[32] 2003.6.10 [33] JP [31] 164666/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/008370 2004.6.9

[87] 国际公布 WO2004/110925 日 2004.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.12

[73] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 平社英之 阿部启介 真田恭宏
角崎健太郎

[56] 参考文献

JP46-2162B1 1971.1.20

JP60-160192A 1985.8.21

Hydrogen in nanocrystalline Pd : a nuclear
magneticresonance study D. S. Sibirtsev et al, Sol-
id State Communications, Vol. 108 No. 8 1998

Hydrogen in nanocrystalline Pd : a nuclearmag-
neticresonance study D. S. Sibirtsev et al, Solid
State Communications, Vol. 108 No. 8 1998

Studies of copper hydride Nuala P. Fitzsi-
mons et al, J. Chem. Soc., Vol. 91 No. 4 1995

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

金属氢化物微粒及其制造方法、含有金属氢
化物微粒的分散液和金属质材料

[57] 摘要

本发明提供在大气中也不易被氧化的、保存稳定性好的、最适合用于形成金属质材料的、平均粒径小于等于 50nm 的铜、镍或钯的氢化物微粒及其制造方法此外,更进一步提供含有保存稳定性好的铜、镍或钯的氢化物微粒的分散液及将其涂布、烧结所得到的金属质材料。采用本发明得到的铜、镍或钯的氢化物微粒及其分散液,可以适用于各种用途,可以用于例如使用分散液的印刷配线等的形成・修复、半导体封装中的层间配线、印刷配线板和电子部件的接合等用途。

1. 分散液，其特征在于，所述分散液中，平均粒径小于等于50nm的氢化铜微粒以其表面用具有选自氨基、酰胺基、巯基、硫醚基、羟基、羧基、羰基和醚氧基的至少1个基团的碳原子数4~100的有机化合物覆盖的状态分散于水不溶性的有机液体中。

2. 金属质材料，其特征在于，所述金属质材料由权利要求1所述的分散液涂布在被涂布物上后烧结得到。

金属氢化物微粒及其制造方法、含有金属氢化物微粒的分散液和金属质材料

技术领域

本发明涉及在大气中也不易被氧化的、保存稳定性好的、最适合用于形成金属质材料的铜、镍或钯的氢化物微粒及其制造方法，更进一步涉及含有保存稳定性好的铜、镍或钯的氢化物微粒的分散液及将其涂布、烧结所得到的金属质材料。

背景技术

近年来，对使用将铜等金属微粒分散在液体中的分散液构成的墨水形成布图，通过加热处理，使金属微粒相互烧结，形成导电体的各种方法进行了研究。可以例举例如，如日本专利特开2002-324966号公报所揭示的、以喷墨印刷法完成印刷配线等的电路布图的形成和修复等的方法，如日本专利特开2002-126869号公报所揭示的、替代以往的锡焊方法的、接合金属的方法，如日本专利特开2002-334618号公报所揭示的、可以替代电子材料领域中的镀膜的、形成导电性金属膜的方法等。

上述的方法利用了一直以来公知的金属粒子的称作表面熔融现象的性质（J.Sol-Gel Science and Technology, (荷兰)Kluwer Academic Publishers, 2001年, 第22卷, p. 151-166）。已知金属粒子的表面熔融现象一般由位于粒子表面的原子的异常晶格振动引起，粒径越小，表面原子比例越高，则表面熔融温度越低。例如，铜的情况，已知铜块的熔点为1083℃，而直径10nm左右的微粒，从大约150℃开始产生表面熔融。该表面熔融现象由于取决于金属粒子的粒径，只要粒子之间不是完全固定，如果一个一个的金属微粒具有指定的粒径，即使是结合状态也会发生。

但是，除贵金属外，金属一般容易被氧化，如果变成粒径小于等于100nm的微粒，由于表面积变大，表面氧化的影响变得显著，因为形成导电体时金属微粒表面也被氧化，所以存在变得难以获得导电性的问题。

发明内容

本发明提供平均粒径小于等于50nm的铜、镍或钯（下称本金属）的氢化物微粒（下称本氢化物微粒）。

此外，本发明提供本氢化物微粒的制造方法，所述方法包括向本金属的水溶性化合物（下称本水溶性金属化合物）中加水，得到含有本金属的离子（下称本金属离子）的水溶液的步骤；向所述水溶液中加入酸，将pH调至小于等于3的步骤；向所述的pH调至小于等于3的水溶液中加入具有选自氨基、酰胺基、巯基（-SH）、硫醚基（-S-）、羟基、羧基、羰基和醚氧基的至少1个基团的碳原子数4~100的有机化合物（下称本保护剂）和水不溶性有机液体的步骤；接着，一边搅拌，一边加入还原剂，还原水溶液中的本金属离子，生成平均粒径小于等于50nm的本氢化物微粒的步骤。

此外，本发明的目的还在于提供将所得到的本氢化物微粒以其表面用本保护剂覆盖的状态分散于水不溶性的有机液体中的分散液，以及将所述分散液涂布在被涂布物上后烧结得到的金属质材料。

实施发明的最佳方式

本氢化物微粒以本金属的原子和氢原子结合的状态存在。因此，本氢化物微粒在空气氛围中，与本金属本身的微粒相比不易氧化，更稳定，保存性好，所以是理想的。作为本氢化物微粒，由于可以得到电阻值低的金属质材料，铜或镍的氢化物微粒是特别理想的。

本氢化物微粒具有在60~100℃下分解成本金属和氢的性质。因此，在将本氢化物微粒涂布到被涂布物上烧结时，与本金属本身的微粒不同，在微粒表面几乎不形成金属氧化物被膜。所以，由于因表面熔融现象的性质，本金属微粒之间熔融、结合，可以迅速形成金属质材料，因而是理想的。烧结温度较好为150~600℃。

本氢化物微粒的平均粒径小于等于50nm。由此，可以形成精细的配线，所以是理想的。由于本氢化物微粒的粒径越小，表面熔融温度越低，所以变得容易发生表面熔合，还可以形成致密的金属质材料，因此可以期待导电性的提高，因而是理想的。本氢化物微粒的平均粒径特别好为5~30nm。

本发明中，本氢化物微粒的平均粒径使用透射电子显微镜（TEM）或扫描电子显微镜（SEM）测定。本发明中，微粒的粒径是指观察的初级粒子的粒子直径，而平均粒径定义为观察到的微粒中随机选出的100个微粒的平均值。

本氢化物微粒较好是用湿式还原法制造。可以将作为原料的本水溶性金属化合物溶解于水中，制成含有本金属离子的水溶液，加酸调至小于等于pH3后，加入本保护剂和水不溶性的有机液体，然后，一边搅拌，一边加入还原剂，还原本金属离子，生成本氢化物微粒。

生成所述本氢化物微粒时，通过搅拌由含有本金属离子的水溶液构成的水层与由本保护剂和水不溶性的有机液体构成的油层，形成水相和有机相的悬浮液。在所述悬浮液的水相中，本金属离子在酸性条件下被还原剂还原，本氢化物微粒渐渐成长，从而得到平均粒径小于等于50nm的微粒。该所得到的本氢化物微粒立即被溶入有机相中的本保护剂覆盖其表面，进入有机相中稳定化。上述还原反应的温度较好为5~60℃，特别好为10~40℃。若反应温度超过60℃，则得到的本氢化物微粒有可能分解，所以是不理想的。

本氢化物微粒生成后，将所述悬浮液静置，分离成水层和油层2层。通过回收所述油层，可以作为分散于水不溶性有机液体中的本氢化物微粒的分散液得到。所述分散液可以直接、或通过适当加入其他的添加物作为用于形成金属质材料的墨水（以下简称墨水）使用。由于本氢化物微粒分散于水不溶性的有机液体中，因而得到的该分散液或墨水可以防止作为一直以来的问题的在大气中的保存所产生的金属的氧化，所以是理想的。此外，由于本氢化物微粒被本保护剂覆盖了其表面，因而含有本氢化物微粒的分散液中本氢化物微粒之间不易凝集，而稳定地分散，所以是理想的。

此外，本水溶性金属化合物可以例举本金属的硫酸盐化合物、硝酸盐、醋酸盐、氯化物、溴化物或碘化物等。本水溶性金属化合物较好是采用浓度为0.1~30质量%的水溶液。若本水溶性金属化合物的水溶液浓度未达0.1质量%，则需要大量的水，而且得到的本氢化物微粒的生产效率不高，所以是不理想的；若浓度超过30质量%，则得到的本氢化物微粒的凝集稳定性降低，所以是不理想的。

此外，用于调节pH的酸较好为柠檬酸、顺丁烯二酸、丙二酸、醋酸、丙酸、硫酸、硝酸、盐酸等，此外，由于与本金属离子形成稳定的配位体从而防止水合水吸附于本金属离子，所以柠檬酸、顺丁烯二酸、丙二酸是特别理想的。通过将其pH调至小于等于3，水溶液中的本金属离子因之后添加的还原剂的作用，

变得容易得到本氢化物微粒，所以是理想的。若pH超过3，则可能无法得到本氢化物微粒，而形成本金属微粒，所以是不理想的。由于可以在短时间内生成本氢化物微粒，所以pH特别好是在1~2。

本发明中，还原剂较好是添加相对于本金属离子1.5~10倍的当量。若还原剂的添加量相对于金属离子未满足1.5倍当量，则还原作用不充分，所以是不理想的；若超过10倍当量，则得到的本氢化物微粒的凝集稳定性下降，所以是不理想的。作为还原剂，由于具有较强的还原作用，较好为金属氢化物，可以列举例如氢化锂铝、硼氢化锂、硼氢化钠、氢化锂、氢化钾、氢化钙等。金属氢化物特别好为氢化锂铝、硼氢化锂、硼氢化钠。

此外，本发明中，加入还原剂前较好是在含有本金属离子的水溶液中加入本保护剂。通过加入本保护剂得到本氢化物微粒后，可覆盖而配位于本氢化物微粒的表面，所以是理想的。由此，具有分散液或墨水中的本氢化物微粒变得不易被氧化，而且防止本氢化物微粒之间凝集的效果，所以是理想的。

本保护剂的碳原子数为4~100。若碳原子数未满足4，得到的本氢化物微粒的分散液中的凝集稳定性可能变得不足，所以是不理想的。此外，若碳原子数超过100，则通过烧结得到金属质材料时，墨水堆积中残存碳，体积电阻率变得容易增加，所以是不理想的。此外，本保护剂任意是饱和的或不饱和的，较好是链状的，特别好是直链状。此外，本保护剂较好是碳原子数4~20，由此，具有热稳定性、蒸气压适度、处理方便，所以是理想的。本保护剂特别好为碳原子数8~18的。

此外，本保护剂具有选自氨基、酰胺基、巯基(-SH)、硫醚基(-S-)、羟基、羧基、羰基和醚氧基的至少1个基团。这些基团在分子内越多，可以越强地配位并覆盖本氢化物微粒，所以是理想的。此外这些基团可以在分子内的任意位置，特别好是位于末端。

此外，本保护剂必须在通常的保存环境的温度范围内不脱离本氢化物微粒，而在进行烧结时迅速从金属微粒表面脱离，所以沸点较好为60~300℃，特别好为100~250℃。

本保护剂，在含有氨基或酰胺基的有机化合物中可以例举辛胺、癸胺、十二烷胺、十四烷胺、十六烷胺、十八烷胺、油胺、苜胺、十八酰胺、油酰胺等。

含有巯基、硫醚基的有机化合物可以例举癸硫醇、十二硫醇、三甲基苄硫醇、丁基苄硫醇、二己基硫醚等。含有羟基、羧基、羰基和醚氧基的有机化合物可以例举十二烷二醇、十六烷二醇、十二烷酸、十八烷酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十二烷二酮、二苯酰甲烷、乙二醇一癸醚、二甘醇一癸醚、三甘醇一癸醚、四甘醇一癸醚、乙二醇单十二烷基醚、二甘醇单十二烷基醚、三甘醇单十二烷基醚、四甘醇单十二烷基醚、乙二醇单十六烷基醚、二甘醇单十六烷基醚等。其中，辛胺、癸胺、十二烷胺、十四烷胺、十六烷胺、十八烷胺、油胺和苄胺等具有氨基的化合物可以高效地从水层回收本金属离子至油层，所以是特别理想的，最好为癸胺、十二烷胺、十四烷胺和十六烷胺。

本保护剂根据所用墨水的用途适当选择，较好是对应100质量份本氢化物微粒添加5~300质量份。

本发明中，水不溶性有机液体（以下简称有机液体）在分散液中起到溶剂的作用，所以较好是与覆盖本氢化物微粒表面的本保护剂亲和性好、且极性小。另外，有机液体较好是具有热稳定性，使其在形成金属质材料时，涂布后通过加热较快地蒸发，不发生热分解。有机液体可以使用例如选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十四烷、癸烯、十二烯、十四烯、环己烷、环辛烷、双戊烯、萘烯、萘品醇、二甲苯、甲苯、乙苯和均三甲苯的至少1种。有机液体根据所用墨水的用途适当选择，较好是对应100质量份本氢化物微粒添加20~270质量份。

本发明中，使用分散液制作墨水时，根据其用途适当变化，所以不能一概而论，但本氢化物微粒的浓度相对于墨水较好为5~60质量%，特别好为10~50质量%。若本氢化物微粒的浓度未达5质量%，则烧结后的墨水堆积固化物会难以达到足够的厚度，得到的金属质材料的导电性会下降，所以是不理想的。此外，若浓度超过60质量%，则墨水的粘度、表面张力等墨水特性变差，难以用作墨水，所以是不理想的。在墨水中可以根据其用途适当加入添加剂、有机粘合剂等。

本发明中，用于形成金属质材料的墨水的涂布可以按以往公知的各种方法进行。涂布方法可以例举喷墨印刷、丝网印刷、辊筒涂布、吹拂涂布、刮刀涂布、绕线棒刮涂、凹版涂布、模压涂布、喷涂、斜板涂布（slide coating）

等方法。其中，使用喷墨印刷的方法特别理想。用喷墨印刷机印刷时，较好是墨水喷出孔为 $20\mu\text{m}$ 左右，墨水液滴直径在喷出后飞在空中时发生变化，达到附着物上后，在附着物上扩散。刚喷出的墨水直径大致为喷出孔直径，达到附着物后附着的墨水的直径扩大到 $5\sim 100\mu\text{m}$ 左右。因此，墨水中的微粒只要不影响墨水粘性等，允许发生凝集，这时的凝集直径较好为小于等于 $2\mu\text{m}$ 。

本发明中，涂布墨水后，用于得到金属质材料的烧结方法可以例举热风加热、热辐射等方法。加热温度和处理时间可以根据实际要求的重要特性适当决定。

本发明的金属质材料在烧结后，体积电阻率较好为小于等于 $100\mu\Omega\text{cm}$ 。若体积电阻率超过 $100\mu\Omega\text{cm}$ ，则会产生难以用作电子部件的导电电极的情况，所以是不理想的。

实施例

以下列举本发明的实施例（例1～6、例10和例11）和比较例（例7～9、例12）。本实施例所得的本氢化物微粒的平均粒径通过透射电子显微镜（日立制作所制，型号：H-9000）或扫描电子显微镜（日立制作所制，型号：S-900）测定。X射线衍射通过リガク机器公司制的RINT2500测定。

[例1]

在玻璃容器中，用150g蒸馏水溶解5g氯化铜（II）二水合物，得到含有铜离子的水溶液。这时，得到的水溶液的pH为3.4。向溶液中加入90g 40%柠檬酸水溶液（%表示质量%），稍稍搅拌后，得到的水溶液的pH变为1.7。向该水溶液中加入混合5g十二烷胺和10g环己烷的溶液，一边剧烈搅拌，一边缓缓滴入150g 3%硼氢化钠水溶液。滴加结束后，静置1小时，使其分离出水层和油层后，只回收油层，得到分散了微粒的黑色的墨水。将该墨水放置1天，墨水仍旧是黑色。回收该墨水中的微粒，用X射线衍射进行鉴定，确认为氢化铜。此外，对干燥该墨水得到的微粒粉末测定微粒的大小，平均粒径确认为大约10nm。墨水中氢化铜微粒的浓度为20%。将该放置1天后的墨水用喷墨印刷机喷出，干燥后，将形成的墨水堆积物在氮气气氛下于 500°C 加热处理1小时，形成厚 $4\mu\text{m}$ 的膜。测定该膜的体积电阻率，为 $15\mu\Omega\text{cm}$ 。此外，对该膜用X射线

衍射鉴定，确认为金属铜。以下，金属的鉴定均用X射线衍射。

[例2]

在例1中，除了用十二烷硫醇代替十二烷胺、用甲苯代替环己烷外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氢化铜，平均粒径为大约10nm。此外，与例1同样地形成膜，确认膜的体积电阻率为 $18\mu\Omega\text{cm}$ ，为金属铜。

[例3]

在例1中，除了用具有氨基、酰胺基和醚氧基的市场上销售的3%的高分子分散剂（BykCemie公司制，商品名：Anti-Terra-U，碳原子数60~70左右）代替十二烷胺、用十四烷代替环己烷外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氢化铜，平均粒径为大约10nm。此外，与例1同样地形成膜，确认膜的体积电阻率为 $20\mu\Omega\text{cm}$ ，为金属铜。

[例4]

在例1中，除了用54g 40%顺丁烯二酸水溶液代替柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氢化铜，平均粒径为大约12nm。墨水中的氢化铜微粒的浓度为14%。此外，与例1同样地形成膜，确认膜的体积电阻率为 $15\mu\Omega\text{cm}$ ，为金属铜。

[例5]

在例1中，除了用47g 40%丙二酸水溶液代替柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氢化铜，平均粒径为大约11nm。墨水中的氢化铜微粒的浓度为11%。此外，与例1同样地形成膜，确认膜的体积电阻率为 $15\mu\Omega\text{cm}$ ，为金属铜。

[例6]

在例1中，除了用21g 35%盐酸水溶液代替柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氢化铜，平均粒径为大约11nm。墨水中的氢化铜微粒的浓度为14

%。此外，与例1同样地形成膜，确认膜的体积电阻率为 $15\mu\Omega\text{cm}$ ，为金属铜。

[例7]

在例1中，除了不添加柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。将得到的墨水放置1天后，墨水变成黄色。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氧化亚铜(Cu_2O)，平均粒径为大约10nm。此外，与例1同样地形成膜，膜的体积电阻率由于电流不导通而无法测定。此外，对该膜用X射线衍射鉴定，确认为氧化亚铜(Cu_2O)。

[例8]

在例2中，除了不添加柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。将得到的墨水放置1天后，墨水变成黄色。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氧化亚铜(Cu_2O)，平均粒径为大约10nm。此外，与例1同样地形成膜，膜的体积电阻率由于电流不导通而无法测定。此外，对该膜用X射线衍射鉴定，确认为氧化亚铜(Cu_2O)。

[例9]

在例3中，除了不添加柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。将得到的墨水放置1天后，墨水变成黄色。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氧化亚铜(Cu_2O)，平均粒径为大约10nm。此外，与例1同样地形成膜，膜的体积电阻率由于电流不导通而无法测定。此外，对该膜用X射线衍射鉴定，确认为氧化亚铜(Cu_2O)。

[例10]

在例1中，将40%柠檬酸水溶液的使用量改为75g，制成含有铜离子的水溶液，得到的水溶液的pH为2.6。此外，除了在硼氢化钠水溶液滴加结束后、静置3小时使其分离出水层和油层之外，与例1同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氢化铜，平均粒径为大约10nm。此外，与例1同样地形成膜，确认膜的体积电阻率为 $15\mu\Omega\text{cm}$ ，为金属铜。

[例11]

在玻璃容器中，用150g蒸馏水溶解5g氯化镍(II)六水合物，得到含有镍离子的水溶液。这时，得到的水溶液的pH为3.6。向溶液中加入90g 40%柠檬

酸水溶液，稍稍搅拌后，得到的水溶液的pH变为1.9。向该水溶液中加入混合5g与例3同样的高分子分散剂和10g双戊烯的溶液，一边剧烈搅拌，一边缓缓滴加150g 3%硼氢化钠水溶液。滴加结束后，静置1小时，使其分离出水层和油层后，只回收油层，得到分散了微粒的黑色的墨水。将该墨水放置1天，墨水仍旧是黑色。回收该墨水中的微粒，用X射线衍射进行鉴定，确认生成氢化镍和微量的氧化镍（NiO）。此外，对干燥该墨水得到的微粒粉末测定微粒的大小，平均粒径确认为大约15nm。墨水中氢化镍微粒和微量的氧化镍微粒的浓度为12%。将该放置1天后的墨水用喷墨印刷机喷出，干燥后，将形成的墨水堆积物在氮气气氛下于500℃加热处理1小时，形成厚 $2.5\mu\text{m}$ 的膜。测定该膜的体积电阻率，为 $80\mu\Omega\text{cm}$ 。此外，对该膜用X射线衍射鉴定，确认为金属镍和微量的氧化镍（NiO）。

[例12]

在例11中，除了不添加柠檬酸水溶液外，同样地进行操作，得到分散了微粒的黑色的墨水。将得到的墨水放置1天后，墨水变成黑褐色。与例1同样地进行测定，确认得到的墨水中的微粒为氧化镍（NiO），平均粒径为大约10nm。

此外，与例11同样地形成膜，膜的体积电阻率由于电流不导通而无法测定。此外，对该膜用X射线衍射鉴定，确认为氧化镍（NiO）。

产业上利用的可能性

采用本发明得到的本氢化物微粒及其分散液可以适用于各种用途，可以用于例如使用分散液的印刷配线等的形成・修复、半导体封装中的层间配线、印刷配线板和电子部件的接合等用途。