

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)



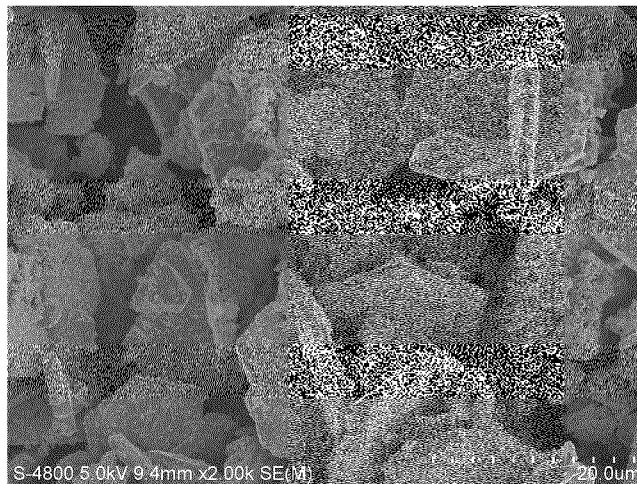
(10) 国際公開番号
WO 2016/031860 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/20 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074025
- (22) 国際出願日: 2015 年 8 月 26 日(26.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-174251 2014 年 8 月 28 日(28.08.2014) JP
特願 2015-081081 2015 年 4 月 10 日(10.04.2015) JP
- (71) 出願人: 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 井田 清信 (IDA Kiyonobu); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 渡辺 満 (WATANABE Mitsuru); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 友成 雅則 (TOMONARI Masanori); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号 石原産業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METALLIC COPPER PARTICLES, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 金属質銅粒子及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are: metallic copper particles exhibiting excellent low-temperature sintering properties at temperatures equal to or lower than 300°C; and a production method therefor. In these metallic copper particles, metallic copper fine particles are adhered to the surfaces of large-diameter metallic copper particles. With regard to the metallic copper particles to be produced, copper oxide and hypophosphoric acid and/or a salt thereof are mixed and reduced, preferably in the presence of 1-500 mass% of gelatin and/or collagen peptide. The reduction reaction temperature is preferably in the range of 20-100°C. The produced metallic copper particles have a volume resistivity value when heated to a temperature of 300°C under a nitrogen atmosphere of $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/031860 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

300℃以下での低温焼結性に優れた金属質銅粒子及びその製造方法を提供する。金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着した金属質銅粒子であって、生成する金属質銅粒子に対して、好ましくは1～500質量%のゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩を混合して還元する。還元反応温度は、20～100℃の範囲が好ましい。製造した金属質銅粒子は、窒素雰囲気下300℃の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：金属質銅粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属質銅粒子及びその製造方法に関する。また、その金属質銅粒子を配合した分散液及びその製造方法に関する。更に、金属質銅分散液を用いて形成した電極、配線パターン、塗膜、更にはその塗膜を形成した装飾物品、抗菌性物品、及びそれらに用いられる金属質銅含有膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属質銅粒子は良好な電気伝導性を有する廉価な材料であり、プリント配線基板の回路形成部材、各種電氣的接点部材、コンデンサー等の外部電極部材などの電氣的導通を確保するための材料として幅広く用いられ、近年、積層セラミックスコンデンサーの内部電極にも用いられている。

[0003] 金属質銅粒子を配合した分散液は、金属質銅粒子を溶媒に分散させ、必要に応じてバインダーや分散剤、粘度調整剤などの添加剤を更に配合した、一般にコーティング剤、塗料、ペースト、インキなどの組成物を含む総称である。このような分散液は、その金属質銅粒子の性質を活用して、例えば電氣的導通を確保するため、あるいは帯電防止、電磁波遮蔽又は金属光沢、抗菌性等を付与するためなどの種々の用途に用いられている。具体的には、金属質銅粒子の性質を活用して、液晶ディスプレイ等の透明性部材の電磁波遮蔽に適用されている。また、微細な電極、回路配線パターンを形成する技術が提案されている。これは、金属質銅粒子を配合した分散液を、スクリーン印刷、インクジェット印刷等の塗装手法で基板上に電極や回路配線のパターンを塗布した後、比較的低温で加熱して金属質銅粒子を融着させるもので、特に、プリント配線基板の製造に応用されつつある。更に、金属質銅粒子は穏やかな加熱条件下においても容易に粒子の融着が進行し金属光沢が発現するため、簡便な鏡面の作製技術が、意匠や装飾用途において注目されている。

近年では、パワー半導体などの高温で使用するデバイスにおいて接合材としての適用も検討されている。

[0004] 金属質銅粒子や金属質銅粒子を分散した分散液としては、例えば特許文献1は、錯化剤及び保護コロイドの存在下で、2価の銅酸化物と還元剤とを溶媒中で混合し還元して、金属質銅粒子を生成すること、得られた金属質銅粒子を分散媒に分散して流動性組成物とすることを開示しており、保護コロイドとしてゼラチンを例示し、還元剤として、例えば、ヒドラジンや、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、抱水ヒドラジン等のヒドラジン化合物等のヒドラジン系還元剤、水素化ホウ素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム、亜リン酸及び亜リン酸ナトリウム等のその塩、次亜リン酸及び次亜リン酸ナトリウム等のその塩等が挙げられている。

また、特許文献2は、ゼラチンを粒子表面に有する金属質銅粒子、高分子分散剤及び有機溶媒を含む分散液であって、前記のゼラチンは、アミン価と酸価の差（アミン価－酸価）が0以下であり、前記の高分子分散剤は、アミン価と酸価の差（アミン価－酸価）が0～50であることを記載している。

また、特許文献3には、ナノサイズ金属粒子をミクロンサイズ金属粒子の表面に吸着させる処理を行いつつ混合してナノサイズ金属粒子がミクロンサイズ金属粒子の表面に吸着した微粒子吸着混合体を形成することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2006/019144パンフレット

特許文献2：WO2010/024385パンフレット

特許文献3：特許第4848674号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記の特許文献 1、2 は、ゼラチンの存在下に銅酸化物をヒドラジンで還元した金属銅粒子が分散安定性に優れており、比較的低温で加熱溶融が可能であることから、還元性雰囲気下で焼成して、電気的導通を確保したり、あるいは帯電防止、電磁波遮蔽又は金属光沢、抗菌性等を付与するなどの種々の用途に好適に用いられたりすることを記載している。しかしながら、これらの特許文献に記載の方法では、還元性雰囲気下で焼成するには、密閉した焼成設備が必要になるなど簡便に製造できないという問題がある。また、特許文献 3 には、低温での熱処理で高い導電性を発現することを記載されているが、銅のように酸化し易い金属では抵抗を十分に低減することが困難であると考えられる。そのため、窒素等の非還元雰囲気下で焼成でき、しかも、より低温度での焼結性に優れ、充分低い体積抵抗値を示す金属質銅粒子が望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく、窒素雰囲気下 300℃の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となる金属質銅粒子を探索した結果、金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着した金属質銅粒子により上記課題が解決できること、及び、意外にも、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下で、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元すると、所望の窒素雰囲気下 300℃の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下になる金属質銅粒子が得られることなどを見出し、本発明を完成するに至った。なお、本発明において、金属質銅粒子とは、金属質銅大径粒子、金属質銅微細粒子及びその凝結体を包括する上位概念であって、金属質銅微粒子が混在している場合も含む。

[0008] すなわち、本発明の一実施態様は、(1) 金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着した金属質銅粒子であり、また、(2) ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元することにより製造される、窒素雰囲気下 300

℃の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である金属質銅粒子の製造方法である。

具体的には、以下の通りである。

(1) 金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着した金属質銅粒子。

(2) 金属質銅微細粒子の凝結体が金属質銅大径粒子の表面に付着した(1)に記載の金属質銅粒子(以下、(1)、(2)を複合粒子ということがある)。

(3) 更に、金属質銅微粒子を混在して含む金属質銅粒子(以下、前記の複合粒子に対して混在粒子ということがある)。

(4) 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、及び前記金属質銅微細粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在する(1)又は(2)に記載の金属質銅粒子。

(5) 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、前記金属質銅微細粒子及び前記金属質銅微粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在する(3)に記載の金属質銅粒子。

(6) 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、及び前記金属質銅微細粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、有機酸及び／又はその塩を含む(1)又は(2)又は(4)に記載の金属質銅粒子。

(7) 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、前記金属質銅微細粒子及び前記金属質銅微粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、有機酸及び／又はその塩を含む(3)又は(5)に記載の金属質銅粒子。

(8) 比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である(1)～(7)のいずれかに記載の金属質銅粒子。

(9) ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元することを含む、窒素雰囲気下 300°C の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以

下である金属質銅粒子の製造方法。

(10) 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが、製造される前記金属質銅粒子100質量部に対して1～500質量部存在する、(9)に記載の金属質銅粒子の製造方法。

(11) 前記還元反応が40～95℃の温度範囲で行われる、(9)又は(10)に記載の金属質銅粒子の製造方法。

(12) 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドとアミン錯化剤との存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元する、(9)～(11)のいずれかに記載の金属質銅粒子の製造方法。

(13) 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドと有機酸の存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元する、(9)～(12)のいずれかに記載の金属質銅粒子の製造方法。

(14) 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドとアミン錯化剤と有機酸の存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元する、(9)～(13)のいずれかに記載の金属質銅粒子の製造方法。

(15) 前記還元をpH3以下で行う、(9)～(14)のいずれかに記載の金属質銅粒子の製造方法。

(16) (1)～(8)のいずれかに記載の金属質銅粒子を含む金属質銅分散液。

発明の効果

[0009] 本発明の金属質銅粒子は、窒素等の非還元雰囲気下で焼成でき、しかも、より低温度での焼結性に優れ、低温加熱の場合でも充分低い体積抵抗値を示す。また、本発明の金属質銅粒子の製造方法によれば、低温焼結性に優れ、非還元雰囲気下で加熱しても充分低い体積抵抗値を示す金属質銅粒子を簡便に製造することができる。このため、本発明の金属質銅粒子を含む分散液を基材の表面に塗布したり、塗布後に非還元雰囲気下で加熱したりして、電気伝導性と金属色調に優れた金属質銅含有膜を簡便に製造することができ、ま

た、部材の接合にも用いることができる。更に、前記の非還元雰囲気下での加熱に代えてあるいは加熱と併用して、還元雰囲気下での加熱や光照射、プラズマ照射等を行うことによって、金属質銅含有膜を製造することができる。

このようなことから、本発明の金属質銅粒子、あるいはそれを含有した分散液は、電氣的導通を確保する材料、帯電防止、電磁波遮蔽、金属光沢、抗菌性等を付与する材料などに用いられ、特に、金属質銅含有膜の導電性を活用したプリント配線基板等の微細電極及び回路配線パターンの形成、チップや基板の接合、金属質銅含有膜の金属色調を活用した意匠や装飾用途等に用いられる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]実施例1で製造した試料AのX線回折チャートである。
- [図2]実施例1で製造した試料Aの電子顕微鏡写真である。
- [図3]実施例1で製造した試料Aの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図4]実施例2で製造した試料Bの電子顕微鏡写真である。
- [図5]実施例2で製造した試料Bの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図6]実施例3で製造した試料Cの電子顕微鏡写真である。
- [図7]実施例3で製造した試料Cの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図8]実施例4で製造した試料Dの電子顕微鏡写真である。
- [図9]実施例4で製造した試料Dの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図10]実施例5で製造した試料Eの電子顕微鏡写真である。
- [図11]実施例5で製造した試料Eの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図12]実施例6で製造した試料Fの電子顕微鏡写真である。
- [図13]実施例6で製造した試料Fの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図14]実施例7で製造した試料Gの電子顕微鏡写真である。
- [図15]実施例7で製造した試料Gの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。
- [図16]実施例8で製造した試料Hの電子顕微鏡写真である。
- [図17]実施例8で製造した試料Hの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図18]実施例9で製造した試料Iの電子顕微鏡写真である。

[図19]実施例9で製造した試料Iの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図20]実施例10で製造した試料Jの電子顕微鏡写真である。

[図21]実施例10で製造した試料Jの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図22]実施例11で製造した試料Kの電子顕微鏡写真である。

[図23]実施例11で製造した試料Kの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図24]実施例12で製造した試料Lの電子顕微鏡写真である。

[図25]実施例12で製造した試料Lの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図26]実施例13で製造した試料Mの電子顕微鏡写真である。

[図27]実施例13で製造した試料Mの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図28]実施例26で製造した試料Zの電子顕微鏡写真である。

[図29]実施例26で製造した試料Zの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図30]比較例1で製造した試料AEの電子顕微鏡写真である。

[図31]比較例1で製造した試料AEの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図32]比較例2で製造した試料AFの電子顕微鏡写真である。

[図33]比較例2で製造した試料AFの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図34]比較例3で製造した試料AGの電子顕微鏡写真である。

[図35]比較例3で製造した試料AGの電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

[図36]実施例17で製造した試料Qの大気中120℃加熱した金属質銅含有膜の断面の電子顕微鏡写真である。

[図37]実施例17で製造した試料Qの大気中120℃加熱した金属質銅含有膜の断面の電子顕微鏡写真（拡大写真）である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において、「金属質銅粒子」とは、粒子径が相対的に異なる二種の粒子が複合した複合粒子であり、本願では、このうち粒子径の大きい粒子を「金属質銅大径粒子」と称し、粒子径の小さい粒子を「金属質銅微細粒子」と称する。因みに、この「粒子径」は、必ずしも平均一次粒子径を意味するとは限らず、形状や分布等によって適宜定めるものである。具体的には、本

発明の金属質銅粒子は、少なくとも1個の金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着したものであり、金属質銅微細粒子と金属質銅大径粒子が単に混合したものではなく、複合したものである。金属質銅微細粒子の凝結体が金属質銅大径粒子の表面に付着したものが好ましい。本発明の金属質銅粒子は、前記複合粒子のほかに別種の「金属質銅微粒子」が混在している場合も含む。

[0012] 本発明において「金属質銅」とは、少なくとも金属銅、金属銅合金あるいは水素化銅を含有した金属質を有するものであり、金属銅であってもよく、金属銅を主成分とする、銅－スズ、銅－亜鉛、銅－ビスマス、銅－ニッケル、銅－鉛、銅－リン等の合金であってもよい。水素化銅は銅化合物に属するが加熱により金属銅になるため、ここでは金属質銅に含まれるものとする。また、金属質銅粒子は、その銅粒子の表面に銀、スズ等の金属や金属銅合金、シリカ、アルミナ等の金属酸化物を被覆したものであってもよく、用途に応じて差し支えない程度に金属質銅粒子の表面やその内部に不純物、銅化合物や銅合金、酸化安定化剤等を含んでいてもよい。例えば、金属質銅粒子には還元剤成分のリンが残留し易い。リンの含有量は、還元反応時の使用量、還元反応後の洗浄等で調整することができ、金属質銅粒子100質量部に対して好ましくは0～5質量部程度であり、より好ましくは0～2質量部、更に好ましくは0～1質量部である。保護コロイドとして作用するゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドも金属質銅粒子の表面等に残留するが、使用量に応じて、あるいは、還元反応後に除去することにより、含有量を調整することができる。また、錯化剤を使用する場合は、使用量に応じて錯化剤が金属質銅粒子に含まれる。

[0013] 本発明において「金属質銅大径粒子」とは、後述の金属質銅微細粒子と比較して粗大な粒子のことをいう。金属質銅大径粒子の形状には特に制限は無く、任意の形状のものを有することができ、例えば、球状、楕円状等の曲面で構成された形状を有する粒子、扁平状、粒状、直方体状、立方体状、ロッド状、針状粒子、ワイヤー状等の多面体で構成された形状を有する粒子、平

板同士が組み合わさったような形状の粒子、形状が特定されない不定形状粒子を用いることができ、それらが混在してもよい。平板同士が組み合わさったような形状の粒子は、例えば、図2、4、6などの電子顕微鏡写真で、そのような形態の粒子が一部存在することが確認できる。本発明の金属質銅粒子、金属質銅大径粒子、金属質銅微細粒子、その凝結体等の形状は、走査型電子顕微鏡（以降、「SEM」と記載することもある）により観察することができる。扁平状粒子とは、粒子の平面に対して厚みが薄いもののことをいう。加熱後の体積抵抗率の観点から、金属質銅大径粒子は平板同士が組み合わさったような形状の粒子、扁平状粒子又は粒状等の形状の粒子であると好ましい。

[0014] 金属質銅大径粒子の粒子径は、その用途（膜厚や膜幅等）に応じて適宜選択すればよい。粒子径が平均一次粒子径によって特定できる場合、平均一次粒子径は、一般的には0.1～100 μm であると好ましく、1.0～30 μm の範囲が更に好ましい。後述の金属質銅微細粒子と比較して、5倍以上の平均一次粒子径であると好ましい。平均一次粒子径は、SEM像から、無作為に選んだ100個以上の粒子の粒子径を測定し、その個数平均で求める。異方性の高い粒子であれば、その最大径を粒子径とする。例えば扁平状粒子であれば、粒子の平面の平均幅（平面の最長径の平均値）を平均一次粒子径とし、それが0.1～100 μm の範囲が好ましく、0.5～50 μm の範囲がより好ましく、1.0～30 μm の範囲が更に好ましい。扁平状粒子の平均厚みは適宜設定することができ、0.005～10 μm が好ましく、0.01～10 μm がより好ましく、0.05～5 μm が更に好ましい。粒状等の形状の粒子であれば、その平均一次粒子径（最大径の平均値）は0.1～100 μm の範囲が好ましく、0.5～50 μm の範囲がより好ましく、1.0～30 μm の範囲が更に好ましい。

[0015] 本発明において「金属質銅微細粒子」とは、前述の金属質銅大径粒子と比較して微細な（粒子径が小さな）粒子のことをいい、その成分組成は金属質大径粒子と同質の上述の金属質銅であってもよく、異質の金属質銅であって

もよい。金属質銅微細粒子の形状には特に制限は無く、任意の形状のものを
用いることができる。粒子径が平均一次粒子径によって特定できる場合、金
属質銅微細粒子の平均一次粒子径は、 $2 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、 5
 $\sim 300 \text{ nm}$ の範囲がより好ましく、 $10 \sim 250 \text{ nm}$ の範囲が更に好まし
い。金属質銅微細粒子の平均一次粒子径も、SEM像から、無作為に選んだ
 100 個以上の粒子のそれぞれの最大粒子径を測定し、その個数平均で求め
る。本発明の金属質銅微細粒子の少なくとも一部は後述の通り凝結体を形成
しているため、隣接する粒子との凝結界面では粒子形状が不明瞭な場合もあ
るが、粒子の輪郭から推定すればよい。

尚、粒子径が平均一次粒子径によって特定できる場合において、金属質銅
微細粒子の平均一次粒子径が、好ましい上記 $2 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内の例え
ば 400 nm であったとすると、前述の金属質銅大径粒子の平均一次粒子径
として一般的に好ましい範囲として前述した $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲は、
そのうちの $0.4 \mu\text{m}$ 超 $100 \mu\text{m}$ 以下（金属質銅微細粒子の平均一次粒子
径の 5 倍以上が好ましいことも考慮すると、 $2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ ）の範囲を
意味することになるし、金属質銅微細粒子の平均一次粒子径が例えば 10 nm
であれば、前述の金属質銅大径粒子の平均一次粒子径として一般的に好ま
しい範囲として述べた $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましいことを意味する
ことになる。尚、金属質銅微細粒子の平均一次粒子径は、金属質銅大径粒子
の平均一次粒子径の $1/5$ 以下であることが好ましく、 $1/7$ 以下がより好
ましく、 $1/10$ 以下が更に好ましい。

[0016] 金属質銅微細粒子は、複数の金属質銅微細粒子同士が凝結して凝結体を形
成しているのが好ましい。「凝結」とは、隣接する粒子同士が点で接触して
いる凝集とは異なり、隣接する粒子同士がネッキングや融着により結合した
状態や、隣接する粒子同士が面を共有している状態のことを言う。複数の金
属質銅微細粒子が凝結して凝結体を形成していることは、SEM像を観察す
ることで確認できる。粒子間に界面が観察される場合でも粒子同士が面を共
有している場合には凝結しているものと考えられる。複数の金属質銅微細粒

子同士が凝結して不定形状粒子を形成していてもよい。凝結体は金属質銅微細粒子が2個以上凝結したものであり、好ましくは3個以上、より好ましくは4個以上が凝結したものである。

[0017] 本発明の金属質銅粒子は、金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着した複合粒子であり、好ましくは金属質銅微細粒子が凝結して形成された凝結体が金属質銅大径粒子の表面に付着したものである。付着は凝結であっても吸着であってもその混在であってもよい。金属質銅微細粒子や該凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着していることはSEM像を観察することで確認できる。金属質銅大径粒子と金属質銅微細粒子とを単に混合したのみでは、付着した状態とはならず、しかも、複数の金属質銅微細粒子が凝結した状態にもならず、また、金属質銅大径粒子と金属質銅微細粒子が個別に存在するため、本発明の金属質銅粒子とは明確に区別ができる。なお、全ての金属質銅微細粒子が凝結体を形成している必要は無く、凝集体や単独粒子として金属質銅大径粒子表面に付着しているものがあってもよい。金属質銅大径粒子同士の凝結は少ないものが好ましい。このような金属質銅粒子を構成する扁平状粒子、粒状等の形状粒子、平板同士が組み合わさったような形状の粒子、不定形状粒子は、後述するとおり、還元反応時のゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドや錯化剤の使用量、還元反応の条件を調整することにより製造することができ、それらが混合した状態のものも製造することができる。

[0018] 本発明の金属質銅粒子の一実施態様は、前記の金属質銅粒子（複合粒子）とそれとは別種の金属質銅微粒子とを混在して含む混在粒子が好ましい。「金属質銅微粒子」とは、前記の金属質銅粒子（金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子）と混在している状態における、前記の複合粒子以外の粒子のことをいい、その成分組成は複合粒子と同質の上述の金属質銅であってもよく、異質の金属質銅であってもよい。金属質銅微粒子の粒子径は、前記の金属質銅大径粒子の粒子径と比べて小さい（換言すれば、前記の金属質銅大径粒子の粒子径の方が大きい。）のが好

ましい。粒子径が平均一次粒子径によって特定できる場合、金属質銅微粒子の平均一次粒子径は、例えば2～1000nmの範囲が好ましく、5～500nmの範囲がより好ましく、10～400nmの範囲が更に好ましい。金属質銅微粒子の平均一次粒子径も、SEM像から、無作為に選んだ100個以上の粒子のそれぞれの最大粒子径を測定し、その個数平均で求める。金属質銅微粒子の形状には特に制限は無く、任意の形状のものをを用いることができる。

前記の複合粒子と金属質銅微粒子とが混在している状態は、生成した前記の複合粒子に金属質銅微粒子を別途加える以外に、前記の複合粒子と金属質微粒子とを同時に生成することによっても得られる。このような態様とすることで、前記金属質銅粒子（複合粒子）を単独で用いるよりも、更に低温度での焼結性に優れ、低温加熱の場合でも一層低い体積抵抗値を示す。その理由は必ずしも明らかではないが、製膜の際、金属質銅粒子（複合粒子）の間隙に金属質銅微粒子が多く存在することになり、金属質銅粒子間の導通が高まるためと考えられる。金属質銅微粒子は、前記の金属質銅粒子とは独立して存在するのがよく、すなわち金属質銅大径粒子の表面に付着せずに、金属質銅粒子とは個別に存在する状態が好ましい。金属質銅微粒子の状態には特に制限は無く、単独粒子として存在していてもよく、金属質微粒子の複数個が集合して凝集体として存在していてもよく、前記の金属質銅微細粒子のように金属質銅微粒子の凝結体として存在していてもよく、これらが混在していてもよい。金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子との混在割合は、適宜設定することができ、金属質銅粒子（複合粒子）に対して金属質銅微粒子が1～50質量%の範囲が好ましく、2～30質量%の範囲がより好ましく、3～20質量%の範囲が更に好ましい。

[0019] 本発明の金属質銅粒子では、その体積抵抗値として該金属質銅粒子を窒素雰囲気下300℃の温度で加熱焼成して作製した金属質銅含有膜の体積抵抗値を指標とし、具体的には、後述の＜体積抵抗値の測定方法1＞で測定した体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

m以下であり、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。このように本発明の金属質銅粒子は、窒素雰囲気下 300°C の温度で加熱しても焼結するため、体積抵抗値が低く、高い導電性を有する。

＜体積抵抗値の測定方法1＞

金属質銅粉末10gとビヒクル（樹脂：20質量%エチルセルロースN200、溶媒：ターピネオール）3.5gとターピネオール6.5gを混合後、3本ロールで混練し銅ペーストを作製する。作製した銅ペーストをアルミナ基板に塗布し、雰囲気管状炉を用いて、窒素雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間で焼成して金属質銅含有膜を作製する。得られた金属質銅含有膜の比抵抗値を、三菱化学アナリテック社製MCPT610型ロレスタGPを用いて、直流4端子法により測定する。その後、走査型電子顕微鏡により断面観察を行い、膜厚を測定して、前記の比抵抗値に基づいて体積抵抗値を算出する。

[0020] 本発明の金属質銅粒子は、該金属質銅粒子を窒素雰囲気下 300°C の温度で加熱した際の体積抵抗値が低いことから、窒素、アルゴン等の非還元雰囲気下（即ち、不活性雰囲気下）で 300°C 以下でも体積抵抗値の低い銅含有膜や接合体を製造することができ、また、水素等の還元雰囲気下で 300°C 以下の温度でも体積抵抗値の低い銅含有膜や接合体を製造することができる。本発明の金属質銅粒子の加熱温度は、基材としてプラスチックを使用する場合にはより低温度が好ましく、例えば 200°C 以下がより好ましく、 150°C 以下が更に好ましい。更に、前記の非還元雰囲気下（不活性雰囲気下）あるいは還元雰囲気下での加熱に代えてあるいは加熱と併用して、光照射、プラズマ照射等を行うことによっても、体積抵抗値の低い銅含有膜を製造することができる。

[0021] このように本発明の金属質銅粒子は、窒素等の非還元雰囲気下で焼成でき、しかも、より低温度での焼結性に優れ、低温加熱の場合でも充分低い体積抵抗値を示す。その理由は必ずしも明らかではないが、金属質銅微細粒子の融点が優位に低いこと、また、金属質銅微細粒子が凝結体を形成する場合、凝結による融点上昇が意外にも小さいこと、凝結体を形成することで外気と

の接触面積が小さくなり、金属質銅微細粒子の酸化が抑制されると推察されること、更には、加熱の際に、バルク並の体積抵抗値を有する金属質銅大径粒子の間が、金属質銅微細粒子（及び／又はその凝結体）、あるいは混在する金属質銅微粒子によって効率的に接続されること等が、低温焼結性、体積低効率の低減に寄与していると考えられる。

[0022] 本発明の金属質銅粒子は、前述の通り、金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子であるか、或いは、金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子とともに、金属質銅微粒子が混在している混在粒子である。

本発明の金属質銅粒子は好ましくは、金属質銅粒子、金属質銅大径粒子、金属質銅微細粒子及び金属質銅微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子にゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドを有していてもよく、より好ましくは金属質銅粒子及び／又は金属質銅微細粒子の表面にゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドを有していてもよい。尚、「金属質銅微細粒子がゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドを有する」とは、凝結していない金属質銅微細粒子がゼラチン等を有することのみならず、凝結体としての金属質銅微細粒子がゼラチン等を有することも意味する。

つまり、本発明の金属質銅粒子は、金属質銅粒子（金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子）、この複合粒子を構成する金属質銅大径粒子及び金属質銅微細粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子にゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在していることが好ましく、この複合粒子に金属質銅微粒子が混在する混在粒子の場合には、前記金属質銅粒子（複合粒子）、前記金属質銅大径粒子、前記金属質銅微細粒子、及び前記金属質銅微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子にゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在していることが好ましい。その中でも複合粒子及び／又は複合粒子を構成する金属質銅微細粒子の表面にゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在していることがより好ましい。これにより、酸素存在下での金属質銅粒子の酸化を抑制できるため、加熱後の体

積抵抗率を更に低減できる。また、これらは保護コロイドとして水系溶媒中の金属質銅粒子の凝集を抑制できる。ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドは、金属質銅粒子等（即ち、そのゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドを有する前記の少なくとも一種の粒子）の100質量部に対して、0.1～15質量部程度の範囲で存在していれば、所望の効果が得られるので好ましく、更に好ましい範囲は0.1～10質量部程度である。用いることができるゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの詳細は製造方法の項で詳述する。ゼラチンの含有量は、金属質銅粒子のCHN分析を行い、用いたゼラチンのC、H、Nの比を満たしているC、H、Nの質量%の総和がゼラチン分に由来するものとして求める。

[0023] 本発明の金属質銅粒子は好ましくは、金属質銅粒子、金属質銅大径粒子、金属質銅微細粒子及び金属質銅微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子に有機酸及び／又はその塩を含んでいてもよい。尚、「金属質銅微細粒子が有機酸及び／又はその塩を含む」とは、凝結していない金属質銅微細粒子が有機酸等を含むことのみならず、凝結体としての金属質銅微細粒子が有機酸等を含むことも意味する。

つまり、本発明の金属質銅粒子は、金属質銅粒子（金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子）、この複合粒子を構成する金属質銅大径粒子及び金属質銅微細粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子に有機酸及び／又はその塩が存在していることが好ましく、この複合粒子に金属質銅微粒子が混在する混在粒子の場合には、前記金属質銅粒子（複合粒子）、前記金属質銅大径粒子、前記金属質銅微細粒子、及び前記金属質銅微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子に有機酸及び／又はその塩が存在していることが好ましい。有機酸及び／又はその塩は、金属質銅粒子と混合状態で存在していてもよく、金属質銅粒子の表面に吸着していてもよく、特に、表面に吸着していると好ましい。有機酸及び／又はその塩は、加熱の際に低温での金属質銅粒子同士の焼結を促進しているものと考えられ、低温で加熱したときの体積抵抗率をより一層低減できる。具体的には、金

属質銅粒子を大気雰囲気下 120℃の温度で加熱焼成して作製した金属質銅含有膜の体積抵抗値を指標とし、後述の＜体積抵抗値の測定方法 2＞で測定した体積抵抗値にて $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を達成でき、 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の体積抵抗値を示すものも得られる。有機酸及び／又はその塩としては、カルボン酸、アミノ酸、アミノカルボン酸、それらの塩が挙げられ、中でもカルボン酸が好ましく、ギ酸がより好ましい。金属質銅粒子等に有機酸及び／又はその塩を含む場合、その含有量は適宜設定することができるが、該金属質銅粒子等中、0.01～1 質量%とするのが好ましい。

[0024] 本発明の金属質銅粒子は、窒素吸着 BET 法で測定した比表面積が、0.1～10 m²/g 程度が好ましく、0.2～8 m²/g 程度がより好ましく、0.3～7 m²/g 程度が更に好ましく、1～6 m²/g 程度が一層好ましい。金属質銅粒子の比表面積は、金属質銅大径粒子と金属質銅微細粒子及び（金属質銅微粒子が混在する場合には）金属質銅微粒子の存在比率を反映していると考えられ、BET 比表面積が前記範囲であると、更に低温度での焼結性に優れ、低温加熱の場合でも一層低い体積抵抗値を示す。

[0025] 中でも、比表面積が 1～5 m²/g の範囲であると、大気雰囲気下 120℃の温度で加熱した際の金属質銅含有膜が導電性を示す。具体的には、体積抵抗値を指標とし、後述の＜体積抵抗値の測定方法 2＞で測定した体積抵抗値で $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 台を達成でき、 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を示すものも得られる。このように本発明の金属質銅粒子は、大気雰囲気下 120℃の温度で加熱しても焼結又は粒子同士の接触性が向上するため、体積抵抗値が低く、高い導電性を有する。そのため、耐熱温度の低い基材に対しても使用することができるようになり、幅広い用途に適用できる。また、大気中での焼成が可能となり、雰囲気制御という設備的な制約を回避できる。

＜体積抵抗値の測定方法 2＞

金属質銅粉末 5 g、フェノール樹脂（レジトップ：PL-5208（有効成分としてフェノール樹脂を 59 重量%含有）0.62 g）、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 0.26 g を、攪拌脱泡機を用いて混

合後、3本ロールで混練し銅ペーストを作製する。作製した銅ペーストをアルミナ基板に塗布し、自然対流式乾燥機中、 $120^{\circ}\text{C} \times 10$ 分間焼成して金属質銅含有膜を作製する。得られた金属質銅含有膜の比抵抗値を、三菱化学アナリテック社製MCPT610型ロレスタGPを用いて、直流4端子法により測定する。その後、走査型電子顕微鏡により断面観察を行い、膜厚を測定して、前記の比抵抗値に基づいて体積抵抗値を算出する。

[0026] 本発明の金属質銅粒子は、溶媒、樹脂などと配合して分散液としたときに、高濃度でも高い流動性を示す。一般に、ナノオーダーの金属粒子を含む分散液は、その濃度が高くなるとパサパサの状態となり流動性を失い易い。低温焼結性向上の手段として一般的手段である金属質銅粒子の微細化は、分散液の流動性とトレードオフの関係にあり、高濃度化が困難である。これに対し、本発明の金属質銅粒子を用いると、大気中 120°C 加熱でも焼結可能という優れた低温焼結性を有しながら、50質量%以上の金属質銅粒子濃度としても十分な流動性を維持する分散液を作製できる。この理由は明らかではないが、金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子に付着しているため、あるいは金属質銅微細粒子が凝結した状態で金属質銅大径粒子に付着しているため、溶媒等の取り込みを低減できているものと考えられる。この特徴から、本発明の金属質銅分散液は、高濃度の分散液が求められる接合材料等に好適に用いることができる。

[0027] 本発明の金属質銅粒子は、各種の分散液（コーティング剤、塗料、金属ペースト、インキなど）への適用が可能であり、中でも金属ペーストの用途に好適である。ここで、金属ペーストとは、金属質銅粒子、バインダー樹脂、溶媒などを主な成分として、これに界面活性剤、架橋剤、高分子分散剤等を適宜配合して、適度な流動性と粘性とを持たせたものである。金属ペーストは、各種の印刷に用いることができるが、特に製版印刷に好適に用いることができる。製版印刷としては、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷等が挙げられるが、厚膜形成の観点からはスクリーン印刷が好ましい。スクリーン印刷は、配線や電極パターンに対応する孔が形成されたスクリー

ン上にペーストを載せ、スキージでペーストを摺ることで、基板上に配線や電極パターンが印刷される手法である。このスクリーン印刷では数 μm ～数十 μm の厚膜印刷を容易に行うことができ、プリント配線板や電子部品、フラットパネルディスプレイの製造工程にしばしば利用される。尚、金属ペーストは、厚膜形成の点からはある程度の粘度を有していることが望ましく、一般的には $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度のものが用いられる。

[0028] 本発明の金属質銅粒子は、溶媒、樹脂などと配合して金属ペーストとした時のチクソトロピーインデックス値が、比較的高いという特徴を有する。ここで、チクソトロピーインデックス値（以下、 TI 値）とは、所定の低ずり速度で金属ペーストを攪拌したときの金属ペーストの粘度（ η_a ）と所定の高ずり速度で攪拌したときの粘度（ η_b ）との粘度比により算出される値であり、具体的には以下の式で算出される。

$$TI = \eta_a / \eta_b$$

TI 値の算出に必要な粘度 η_a 及び粘度 η_b の値の測定は、以下の条件で実施する。

<金属ペーストの作成方法>

金属質銅粉末 9 g とビヒクル（樹脂：20 質量%エチルセルロース N200、溶媒：ターピネオール）1 g とターピネオール 2 g とを混合し、3 本ロールで混練して金属ペースト（Cu 固形分 75 質量%）を作成する。

<金属ペーストの粘度の測定方法>

ブルックフィールド社製 B 型粘度計（型式 HB DV-1+）を用いて金属ペーストの粘度を測定する。測定温度は 20°C とし、コーンスピンドルには CPE-52 を用いる。ずり速度 $10 [1/\text{s}]\cdot\text{c}$ での粘度（ η_a ）と、ずり速度 $100 [1/\text{s}]\cdot\text{c}$ での粘度（ η_b ）とを測定し、 η_a と η_b とから上記式にて TI 値を算出する。

[0029] TI 値が高いということは、通常の状態ではペーストの粘度が適度に維持されるが、ペーストに高いせん断力が加わった場合に、ペーストの粘度が低くなり易いことを意味する。本発明の金属質銅粒子を用いた金属ペーストで

は、T I 値を優位に高くすることができ、具体的には、T I 値を 3.0 以上とすることができ、好ましくは 3.5 以上、より好ましくは 4.0 以上とすることができる。このため、例えばスクリーン印刷では、連続印刷時の金属ペーストの流動性がよくなり、基板へのパターンニング後は、厚膜の膜が得られる。また、クラック、断線、短絡、滲み等が抑制され、連続印刷時に再現性よく厚膜の膜が得られる。更に、インクジェット印刷など、金属ペーストに高いせん断力が作用する印刷において、孔からの金属ペーストの吐出を円滑にするとともに、印刷媒体への金属ペーストの定着を良好なものとする事が可能となる。

尚、本発明の一実施態様である金属質銅分散液（金属ペースト）の T I 値が高い理由は必ずしも明らかではないが、金属質銅大径粒子に付着した金属質銅微細粒子（及び／又は金属質銅微細粒子が凝結したもの）、あるいは（金属質銅微粒子が混在する場合には）金属質銅微粒子が、潤滑剤のような役割を果たすことで、T I 値の向上に寄与しているのではないかと考えられる。

[0030] 次に、本発明は金属質銅粒子の製造方法であって、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、銅化合物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元して金属質銅粒子を生成させる。本発明において、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドと銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを用いることが好ましい。この3つを用いることにより、窒素雰囲気下 300℃の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である金属質銅粒子を簡便に製造することができる。特にこの製造方法によると、金属質銅大径粒子と金属質銅微細粒子という平均粒子径の異なる粒子を一度の還元操作で製造することができ、平均粒子径の異なる粉末同士を混合するという煩雑な処理を行う必要が無くなる。また、金属質銅大径粒子表面に金属質銅微細粒子が付着した金属質銅粒子とすることもできる。更に、複数の金属質銅微細粒子の凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着した金属質銅粒子とすることもできる。更には、本発明の金属質銅粒子として、金属質銅微細

粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子と金属質銅微粒子とが混在している混在粒子を製造する際に、金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子という形態や粒子径の異なる粒子を一度の還元操作で簡易に製造することもできる。

[0031] ゼラチンとは、抽出したままの状態のゼラチンのみでなく、これを加水分解して低分子量化したもの（以下、コラーゲンペプチドという場合がある）、これらのゼラチンに対して化学修飾を施したもの（以下、修飾ゼラチンという場合がある）を含む。一般にゼラチンは、コラーゲンを親物質とする動物性タンパク質である。ゼラチンの製造工程において、牛骨、牛皮、豚皮等の原料から効率よく高品質のゼラチンを抽出するために、塩酸や硫酸などの無機酸もしくは石灰を用いて、原料の前処理を行うが、前者を酸処理ゼラチン、後者をアルカリ処理（もしくは石灰処理）ゼラチンと称する。ゼラチンの抽出工程中に、コラーゲン中の酸アミドは加水分解され、アンモニアを遊離してカルボキシル基に変化するため、ゼラチンの等イオン点は低下する。特にアルカリ処理ゼラチンは、石灰漬工程で100%近く脱アミドされているため、等イオン点は酸性域にあり、ほぼpH5程度である。これに対し、酸処理ゼラチンでは、原料処理期間が短く、脱アミド率が低いので、アルカリ域の等イオン点をもち、コラーゲンに近いpH8～9程度である。このようなことから、ゼラチンは塩基性基、水酸基をもつためアミン価を有し、酸性基をもつため酸価を有する。本発明においてゼラチンは金属質銅粒子の表面に存在するのが好ましく、より好ましくはアルカリ処理ゼラチンであり、後述の方法で測定したアミン価と酸価の差、すなわち（アミン価－酸価）が0以下であるものが好ましく、より好ましくは－50～0の範囲である。アルカリ処理ゼラチンは、酸処理ゼラチンに比べて、金属質銅粒子の保護コロイドとしての効果に優れており、好ましいものである。

[0032] また、コラーゲンペプチド（加水分解ゼラチン）は、動物の骨や皮に含まれるコラーゲン（コラーゲンタンパク質）を直接に、あるいはゼラチンを経て、酵素や酸、アルカリなどで加水分解して得られたものである。コラーゲ

ンペプチド（加水分解ゼラチン）を得るための加水分解方法としては、従来公知の方法が採用でき、例えば、酵素を用いる方法、酸やアルカリで化学的に処理する方法などによって加水分解を行うことができる。前記酵素としては、ゼラチンのペプチド結合を切断する機能を有する酵素であればよい。通常、タンパク質分解酵素あるいはプロテアーゼと呼ばれる酵素である。具体的には、例えば、コラゲナーゼ、チオールプロテアーゼ、セリンプロテアーゼ、酸性プロテアーゼ、アルカリ性プロテアーゼ、メタルプロテアーゼなどが挙げられ、これらを単独あるいは複数種類を組み合わせ使用することができる。前記チオールプロテアーゼとしては、例えば、植物由来のキモパパイニン、パパイニン、プロメラニン、フィシン、動物由来のカテプシン、カルシウム依存性プロテアーゼなどが挙げられる。前記セリンプロテアーゼとしては、トリプシン、カテプシンDなどが挙げられる。前記酸性プロテアーゼとしては、ペプシン、キモシンなどが挙げられる。酵素を用いる場合、加水分解処理前のゼラチン100質量部に対して0.01～5質量部用いることが好ましく、加水分解の温度条件としては30～70℃、処理時間としては0.5～24時間が好ましい。酵素により加水分解した場合には、処理後に酵素失活を行う。酵素失活は加熱により行うことができ、加熱温度としては、例えば、70～100℃である。

[0033] 酸又はアルカリを用いる場合、ゼラチン溶液をpH3以下又はpH10以上とすることが好ましく、加水分解の温度条件としては50～90℃、処理時間としては1～8時間が好ましい。前記酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。前記アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。酸やアルカリにより加水分解した場合には、中和剤による中和やイオン交換樹脂などによる脱塩を行う。前記加水分解処理を終えた段階では、加水分解ゼラチンは加水分解処理液中に溶解あるいは分散した状態である。この溶液に、通常採用される各種の精製処理を施すことができる。前記精製処理としては、特に限定されないが、例えば、活性炭を添加することにより色調、風味の改良、不純物除去を行ったり

、ろ過や遠心分離などの従来公知の固液分離処理を施して不純物除去を行ったりすることができる。

[0034] 修飾ゼラチンは、ゼラチンを化学修飾したもの、すなわち、ゼラチンが持つ各アミノ酸残基の側鎖や、末端アミノ基、末端カルボキシル基などが化学的に修飾されたものであってもよい。ゼラチンが持つアミノ酸残基の側鎖を化学修飾し、例えば、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、ニトリル基、イソニトリル基、ジイミド基、シアノ基、イソシアネート基、ニトロ基などの窒素元素を含む官能基、チオール基、スルホン基、スルフィド基、ジスルフィド基などの硫黄元素を含む官能基、チオイソシアネート基、チオアミド基などの窒素元素と硫黄元素の両方を含む官能基を導入することで、その官能基の種類や量により、得られる金属質銅粒子の平均粒子径を様々なに制御できる。

[0035] 一般的な化学修飾の手法として、例えば、ゼラチン水溶液に水溶性カルボジイミドを添加して、ゼラチンが持つカルボキシル基を活性化し、そこに任意のアミノ化合物を反応させてアミド化する方法が採用できる。この方法によって、例えば、メチオニンなどの硫黄元素を含有するアミノ酸やリジンなどの窒素元素を含有するアミノ酸を簡易に導入することができる。前記水溶性カルボジイミドとしては、例えば、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(EDC)、1-シクロヘキシル-3-(2-モルホリニル-4-エチル)カルボジイミド・p-トルエンスルホン酸塩(CMC)、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)などが挙げられる。本発明に適用できるゼラチンとしては、加水分解処理がなされ、かつ、化学修飾がなされたものであってもよいが、この場合、加水分解した後に化学修飾したものであってもよいし、化学修飾した後に加水分解したものであってもよい。

[0036] 本発明では、ゼラチンの平均分子量の大小を選択することにより金属質銅粒子の平均粒子径を制御することができるが、平均分子量の大小は、質量平均分子量や数平均分子量などの測定方法によらず、いずれを基準にしてもよ

い。具体的には、例えば、用いるゼラチンの質量平均分子量は2000～300000であることが好ましい。また、ゼラチンの数平均分子量は200～60000であることが好ましい。平均分子量が小さすぎると保護コロイドとしての機能が十分に果たせないおそれがあり、平均分子量が大きすぎると平均粒子径の制御が困難となるおそれや、また、保護コロイドの示す有機含有量が多くなりすぎるおそれがある。ゼラチンの質量平均分子量は、より好ましくは250000以下であり、更に好ましくは200000以下であり、特に好ましくは2000～200000である。また、ゼラチンの数平均分子量は、より好ましくは50000以下であり、更に好ましくは30000以下であり、特に好ましくは500～20000である。このように、加水分解により低分子量化された加水分解ゼラチンが好ましい理由は、このようなゼラチンを用いれば、得られる金属質銅粒子の粒子径分布のばらつきが小さくなり、また、金属質銅含有膜を作製する際により低温で焼結する可能性があるからである。

[0037] (ゼラチンの分子量の測定)

本発明における「平均分子量」は、「パギイ法」によって測定される値である。ここで「パギイ法」とは、高速液体クロマトグラフィーを用いたゲル濾過法によって、試料溶液のクロマトグラムを求め、分子量分布を推定する方法である。具体的には、以下の方法により測定した。試料2.0gを100ミリリットル容メスフラスコに取り、0.1モル／リットル リン酸二水素カリウムと0.1モル／リットル リン酸水素二ナトリウムの等量混合液からなる溶離液を加えて1時間膨張させた後、40℃で60分間加熱して溶かし、室温に冷却後、溶離液を正確に10倍に希釈して、得られた溶液を検液とした。前記検液のクロマトグラムを以下のゲル濾過法により求めた。カラム：ShodeX Asahipak GS 620 7Gを2本直列に装着したものをを用いた。流速：1.0ミリリットル／分、カラム温度：50℃、測定波長：230nm、分子量既知のプルラン（P-82、昭和電工社製）で溶出時間を求めて検量線を作成した。その後、ゼラチンを分析し、検

体の質量平均分子量と数平均分子量を下式から求めた。下式において、 S_i は各ポイントでの吸光度、 M_i は溶出時間 T_i での分子量である。

$$\text{質量平均分子量} = (\sum S_i \times M_i) / \sum S_i$$

$$\text{数平均分子量} = \sum S_i / (\sum S_i / M_i)$$

[0038] ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの使用量は、生成する金属質銅粒子 100 質量部に対して、1～500 質量部が好ましく、より好ましくは 5～500 質量部であり、更に好ましくは 5～300 質量部であり、最も好ましくは 5～200 質量部である。使用量が前記の範囲であれば、窒素雰囲気下 300℃の温度で加熱した際に所望の体積抵抗値を有する金属質銅粒子が製造できるため好ましい。なお、金属質銅粒子の体積抵抗値に問題ない範囲においてゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドに加えて、その他の保護コロイドを使用しても差し支えない。ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの使用量により金属質銅微細粒子の凝結の程度を制御することができ、使用量が少ないほうが金属質銅微細粒子は凝結し易くなる。

[0039] 次に、金属質銅粒子の原料として銅化合物を用いる。銅化合物として、銅酸化物等の難溶性（不溶性）銅化合物、硫酸銅、硝酸銅、ギ酸銅、酢酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等の水溶性銅化合物、これらの化合物から選ばれる一種又は二種以上を用いることができ、銅酸化物、硫酸銅、硝酸銅、ギ酸銅が好ましく、その中でも銅酸化物がより好ましい。銅酸化物は、酸化銅（酸化第二銅）、水酸化銅（水酸化第二銅）の 2 価の銅酸化物や亜酸化銅（酸化第一銅）、水酸化銅（水酸化第一銅）の 1 価の銅酸化物を使用すると所望の体積抵抗値を有する金属質銅粒子が製造できる。そのうち「2 価の銅酸化物」が「1 価の銅酸化物」に比べて好ましい。「2 価の銅酸化物」は、銅の原子価が 2 価（ Cu^{2+} ）であり、酸化第二銅、水酸化第二銅及びこれらの混合物を包含する。2 価の銅酸化物は、その他の金属、金属化合物や非金属化合物などの不純物を適宜含んでいてもよいが、1 価の銅酸化物は不可避の量以外は実質的に含有しないものが好ましい。また、2 価の銅酸化物として酸化第二銅に帰属する X 線回折ピークを有するものが好ましく用いられ、酸化

第二銅の（１１０）面のＸ線回折ピークから下式１を用いて算出した平均結晶子径が２０～５００ｎｍの範囲にあるものを用いるのがより好ましく、５０～２００ｎｍの範囲が更に好ましい。２価の銅酸化物の平均結晶子径が少なくとも前記の範囲であれば所望の金属質銅粒子が生成できるが、前記の範囲より小さいと、粒子径が小さく結晶性も低いので、酸化第二銅の溶解速度が速くなり、多量の錯化剤を用いないと、還元反応速度が制御し難く、一方、前記の範囲より大きいと、粒子径が大きく結晶性が良好となり、溶解速度が遅くなって、還元反応時間を長くしないと、金属質銅粒子中に未反応の酸化第二銅が残存し易くなるため、前記の範囲が好ましい。銅酸化物の製造方法には制限はなく、例えば、電解法、化成法、加熱酸化法、熱分解法、間接湿式法等で工業的に製造されたものを用いることができる。なお、金属質銅粒子の体積抵抗値に問題ない範囲において銅酸化物に加えて、その他の銅化合物を使用しても差し支えない。

$$\text{式 1 : } D_{HKL} = K * \lambda / \beta \cos \theta$$

D_{HKL} : 平均結晶子径 (Å)

λ : X線の波長

β : 回折ピークの半価幅

θ : Bragg's 角

K : 定数 (= 0.9)

[0040] 次に、還元剤として次亜リン酸（ホスフィン酸）及び／又はその塩を使用すると、ヒドラジン等の還元剤に比べて、窒素雰囲気下３００℃の温度で加熱した際に所望の体積抵抗値を有する金属質銅粒子が製造できる。次亜リン酸塩としては、ナトリウム、カリウム等の塩が挙げられ、次亜リン酸塩を用いる場合は、還元反応時のpHを酸性側に調整すると反応が進み易い。還元剤の使用量は、銅化合物を金属質銅粒子に還元できる量であれば適宜設定することができ、銅化合物中に含まれる銅１モルに対して０．３３～５モルの範囲であるのが好ましい。還元剤が前記範囲より少ないと反応が進み難く、金属質銅粒子が十分に生成せず、前記範囲より多いと反応が進みすぎ、所望

の金属質銅粒子が得られ難いことから、前記範囲が好ましい。より好ましい還元剤の使用量は、0.4～4モルの範囲であり、更に好ましくは0.5～4モルの範囲である。なお、金属質銅粒子の体積抵抗値に問題ない範囲において次亜リン酸及び／又はその塩に加えて、その他の還元剤を使用しても差し支えない。

[0041] 還元反応はpH3以下で行うことが好ましい。還元反応をpH3以下で行うとは、還元反応を常にpH3以下で行うことを意味するのではなく、pH3以下の状態を経ればよいことを意味する。特に、還元反応終了時及びその後の熟成をpH3以下で行うことが好ましい。難溶性である銅酸化物を少なくとも含む銅化合物を原料とし、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下で次亜リン酸及び／又はその塩を還元剤としてpH3以下の媒液中で還元することにより、銅イオンの溶出と銅の核生成や成長の速度が適度にバランスすると考えられ、金属質銅大径粒子に金属質銅微細粒子が付着した金属質銅粒子を製造することができ、複数の金属質銅微細粒子の凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着した本発明の特異的な金属質銅粒子を製造することができる。また、還元条件を選択することにより金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子が混在したものも製造することができる。

[0042] 次に、本発明において、還元反応の際に必要なに応じて錯化剤を添加してもよく、下記のアミン類やアルカノールアミン類等のアミン錯化剤を用いるのが好ましい。本発明において「錯化剤」は、銅化合物から銅イオンが溶出するか、又は銅化合物が還元されて金属銅が生成する過程で作用すると考えられる。本発明において「錯化剤」とは、これが有する配位子のドナー原子と銅イオン又は金属銅とが結合して銅錯体化合物を形成し得る化合物を言い、ドナー原子としては、例えば、窒素、酸素、硫黄等が挙げられる。具体的には、以下の（１）～（５）に記載のものが挙げられる。

（１） 窒素がドナー原子である錯化剤としては、（a）アミン類（例えば、ブチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等の１級アミン類、ジブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、及び、ピ

ペリジン、ピロリジン等のイミン類等の2級アミン類、トリブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の3級アミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミンの1分子内に1～3級アミンを2種以上有するもの等)、(b)窒素含有複素環式化合物(例えば、イミダゾール、ピリジン、ビピリジン等)、(c)ニトリル類(例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等)及びシアン化合物、(d)アンモニア及びアンモニウム化合物(例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等)、(e)オキシム類等が挙げられる。

(2) 酸素がドナー原子である錯化剤としては、(a)カルボン酸類(例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸等のオキシカルボン酸類、酢酸、ギ酸等のモノカルボン酸類、シュウ酸、マロン酸等のジカルボン酸類、安息香酸等の芳香族カルボン酸類等)、(b)ケトン類(例えば、アセトン等のモノケトン類、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等のジケトン類等)、(c)アルデヒド類、(d)アルコール類(1価アルコール類、グリコール類、グリセリン類等)、(e)キノン類、(f)エーテル類、(g)リン酸(正リン酸)及びリン酸系化合物(例えば、ヘキサメタリン酸、ピロリン酸、亜リン酸等)、(h)スルホン酸又はスルホン酸系化合物等が挙げられる。

(3) 硫黄がドナー原子である錯化剤としては、(a)脂肪族チオール類(例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、アリルメルカプタン、ジメチルメルカプタン等)、(b)脂環式チオール類(シクロヘキシルチオール等)、(c)芳香族チオール類(チオフェノール等)、(d)チオケトン類、(e)チオエーテル類、(f)ポリチオール類、(g)チオ炭酸類(トリチオ炭酸類)、(h)硫黄含有複素環式化合物(例えば、ジチオール、チオフェン、チオピラン等)、(i)チオシアナート類及びイソチオシアナート類、(j)無機硫黄化合物(例えば、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化水素等)等が挙げられる。

(4) 2種以上のドナー原子を有する錯化剤としては、(a)アミノ酸類(

ドナー原子が窒素及び酸素：例えば、グリシン、アラニン等の中性アミノ酸類、ヒスチジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸類、アスパラギン酸、グルタミン酸等の酸性アミノ酸類）、(b)アミノポリカルボン酸類（ドナー原子が窒素及び酸素：例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ニトリロトリ酢酸（NTA）、イミノジ酢酸（IDA）、エチレンジアミンジ酢酸（EDDA）、エチレングリコールジエチルエーテルジアミンテトラ酢酸（GEDA）等）、(c)アルカノールアミン類（ドナー原子が窒素及び酸素：例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）、(d)ニトロソ化合物及びニトロシル化合物（ドナー原子が窒素及び酸素）、(e)メルカプトカルボン酸類（ドナーが硫黄及び酸素：例えば、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酢酸、チオジプロピオン酸、メルカプトコハク酸、ジメルカプトコハク酸、チオ酢酸、チオジグリコール酸等）、(f)チオグリコール類（ドナーが硫黄及び酸素：例えば、メルカプトエタノール、チオジエチレングリコール等）、(g)チオン酸類（ドナーが硫黄及び酸素）、(h)チオ炭酸類（ドナー原子が硫黄及び酸素：例えば、モノチオ炭酸、ジチオ炭酸、チオン炭酸）、(i)アミノチオール類（ドナーが硫黄及び窒素：アミノエチルメルカプタン、チオジエチルアミン等）、(j)チオアミド類（ドナー原子が硫黄及び窒素：例えば、チオホルムアミド等）、(k)チオ尿素類（ドナー原子が硫黄及び窒素）、(l)チアゾール類（ドナー原子が硫黄及び窒素：例えばチアゾール、ベンゾチアゾール等）、(m)含硫黄アミノ酸類（ドナーが硫黄、窒素及び酸素：システイン、メチオニン等）等が挙げられる。

(5) 上記の化合物の塩や誘導体としては、例えば、クエン酸トリナトリウム、酒石酸ナトリウム・カリウム、次亜リン酸ナトリウム、エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム等のそれらのアルカリ金属塩や、カルボン酸、リン酸、スルホン酸等のエステル等が挙げられる。

[0043] このような錯化剤のうち、少なくとも1種を用いることができる。錯化剤の使用量は適宜設定することができ、銅化合物1000質量部に対して0.

0.1～500質量部の範囲に設定すると、本発明の効果が得られ易いので好ましい。前記範囲内で、錯化剤の使用量を少なくすると、金属質銅粒子の一次粒子を小さくすることができ、使用量を多くすると、一次粒子を大きくすることができる。より好ましい使用量は、0.1～500質量部の範囲であり、0.5～250質量部の範囲が更に好ましい。

[0044] 本発明では、窒素、酸素から選ばれる少なくとも1種をドナー原子として含む錯化剤であれば、本発明の効果が得られ易いので好ましい。具体的には、アミン類、窒素含有複素環式化合物、ニトリル類及びシアン化合物、カルボン酸類、ケトン類、リン酸及びリン酸系化合物、アミノ酸類、アミノポリカルボン酸類、アルカノールアミン類、又はそれらの塩又は誘導体から選ばれる少なくとも1種であればより好ましく、カルボン酸類の中ではオキシカルボン酸類が、ケトン類の中ではジケトン類が、アミノ酸類の中では塩基性及び酸性アミノ酸類が好ましい。更に、錯化剤が、ブチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、イミダゾール、クエン酸又はそのアルカリ金属塩、アセチルアセトン、次亜リン酸又はそのアルカリ金属塩、ヒスチジン、アルギニン、エチレンジアミンテトラ酢酸又はそのアルカリ金属塩、エタノールアミン、アセトニトリルから選ばれる少なくとも1種であれば好ましい。これらの酸素系又は窒素系の錯化剤の使用量は、前記のように銅化合物1000質量部に対して、0.01～500質量部の範囲が好ましく、0.1～500質量部の範囲がより好ましく、0.5～250質量部の範囲が更に好ましい。

[0045] 本発明では、特に酸素をドナー原子とする錯化剤を用いることが好ましく、中でも有機酸に該当する錯化剤を用いることがより好ましい。前述の通り還元反応はpHが3以下の領域で行うことが好ましいが、有機酸を錯化剤に用いると、初期の反応液のpHを下げることもできるとともに、還元反応時の銅イオンの溶出と銅の核生成や成長の速度に何らかの影響を及ぼすと考えられる。そのため、より効果的に、金属質銅大径粒子に金属質銅微細粒子が

付着した金属質銅粒子を製造することができ、複数の金属質銅微細粒子の凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着した本発明の特異的な金属質銅粒子を製造することができる。また、還元条件を選択することにより複合粒子と金属質銅微粒子が混在した混在粒子も製造することができ、部分的に凝結した金属質銅微細粒子が付着した金属質銅大径粒子と金属質銅微粒子との混合物（混在粒子）が得られ易い。また、金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子が混在した状態では、比表面積が $1 \sim 6 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲に入りやすく、この時、両粒子の割合は、低温焼結性に特に優れた金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子の割合になる。更に、製造された金属質銅粒子の表面には有機酸が吸着して残存していると推定され、加熱時に比較的低い温度でも有機酸が消失して金属質銅粒子同士の焼結が起こり易くなり、低温で加熱したときの体積抵抗率を著しく低減できる。有機酸としては、カルボン酸、アミノ酸、アミノカルボン酸が挙げられる。有機酸の中でもカルボン酸が更に好ましく、その中でギ酸が最も好ましい。

[0046] 本発明の製造方法の中でも、有機酸に該当する錯化剤を用いて製造した金属質銅粒子は、大気雰囲気下 120°C の温度で加熱焼成して作製した金属質銅含有膜の体積抵抗値を指標とし、前述の＜体積抵抗値の測定方法2＞で測定した体積抵抗値にて $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を達成でき、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗値を示すものも得られる。このように本発明の金属質銅粒子は、大気雰囲気下 120°C の温度で加熱しても焼結又は粒子同士の接触性が向上するため、体積抵抗値が低く、高い導電性を有する。そのため、耐熱温度の低い基材に対しても使用することができるようになり、幅広い用途に適用できる。また、大気中での焼成が可能となり、雰囲気制御という設備的な制約を回避できる。

[0047] 本発明では、銅化合物と還元剤とを混合する際に、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドと必要に応じて錯化剤が存在していれば、それぞれの原材料の添加順序には制限はなく、例えば、（１）ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドと必要に応じて錯化剤を含む溶媒に、銅化合物と還元剤とを同時

並行的に添加する方法、（２）ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチド、銅化合物、必要に応じて錯化剤を含む溶媒に、還元剤を添加する方法、（３）ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチド、銅化合物を含む溶媒に、還元剤と錯化剤とを同時並行的に添加する方法、（４）ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチド、銅化合物を含む溶媒に、還元剤と錯化剤との混合液を添加する方法、等が挙げられる。中でも（３）、（４）の方法が反応を制御し易いので好ましく、（４）の方法が特に好ましい。銅化合物、還元剤、錯化剤、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドは還元反応に用いる前に予め溶媒に懸濁あるいは溶解して用いてもよい。なお、「同時並行的添加」とは、反応期間中において銅化合物と還元剤、あるいは錯化剤と還元剤とをそれぞれ別々に同時あるいは反応期間中の同時期に添加する方法をいい、両者を反応期間中継続して添加する他に、一方あるいは両者を間欠的に添加することも含む。

[0048] 溶媒には、例えば、水系溶媒又はアルコール等の有機溶媒を、好ましくは水系溶媒を用いる。反応温度は、 10°C ～用いた溶媒の沸点の範囲であれば反応が進み易いので好ましく、 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ の範囲であれば微細な金属質銅粒子が得られるためより好ましく、 $30\sim95^{\circ}\text{C}$ の範囲が更に好ましく、 $40\sim95^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。前述のとおり、反応液のpHは、還元反応時にpHが3以下となればよい。還元剤に次亜リン酸を用いる場合は次亜リン酸の添加によりpHを下げるができるため、初期の反応液のpHには特に制限は無く、任意に設定してよい。還元剤に次亜リン酸塩を用いる場合には、任意の酸を加えて初期の反応液のpHを3以下に調整しておくのが好ましい。いずれの還元剤を用いる場合にも、前述のとおり、反応液に有機酸を添加しておくのが好ましい。なお、有機酸のみでpHを下げてよく、有機酸と還元剤としての次亜リン酸と併用してpHを3以下としてもよい。pH調整には次亜リン酸以外の無機酸、例えばリン酸、リン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩などを用いてもよい。特に、ピロリン酸をpH調整に用いることで、次亜リン酸（ホスフィン酸）及び／又はその塩を用いた銅酸化

物の還元反応を緩やかに進行させ、反応時の発熱を抑制することができる。ひいては、反応の速度を制御し易くすることで、粒子サイズの調整が容易となる。また反応中の発泡を抑制するため、消泡剤を用いてもよい。反応時間は、還元剤等の原材料の添加時間などで制御して設定することができ、例えば、10分～6時間程度が適当である。還元剤等の原材料の添加完了後、そのまま反応液を熟成してもよい。熟成の温度や時間は適宜設定することができる。熟成温度は前述の反応温度と同程度が適当であり、熟成時間も10分～6時間程度が適当である。

[0049] 扁平状粒子は、高分子のゼラチンを生成する金属質銅粒子に対して、10質量%以上添加すると生成し易くなり、また、還元反応温度が50℃以上であると生成し易くなる。粒状等の形状粒子は、コラーゲンペプチドを生成する金属質銅粒子に対して、10質量%以上添加すると生成し易くなる。また、粒状等の形状粒子は、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、還元反応温度を20～90℃とすると生成し易くなる。不定形状粒子は、還元反応温度を90℃以上とすることで生成し易くなる。反応温度や熟成温度によって金属質銅大径粒子の平均粒子径や金属質銅大径粒子と金属質銅微細粒子の存在比率も調整することができ、温度が高いほど金属質銅大径粒子が大きくなる。反応時間や熟成時間によっても金属質銅大径粒子の平均粒子径や形状、金属質銅大径粒子と金属質銅微細粒子の存在比率を調整することができる。また、反応時間や熟成時間によっても金属質銅微粒子の平均粒子径や形状を調整することができ、金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子の存在比率を調整することができる。

[0050] 本発明では、金属質銅粒子（具体的には、金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子）と金属質銅微粒子とを混在して含む混在粒子は前述の製造方法により、粒子の混合というプロセスを経ることなく一度に製造することができる。前述の製造方法では、金属質銅大径粒子、金属質銅微細粒子の大きさや粒子形状、金属質銅微粒子の大きさや粒子形状、それらの存在比率の異なる金属質銅粒子の製造が可能である。

また、金属質銅微粒子を混在して含む上記混在粒子は、前述の金属質銅粒子（具体的には、金属質銅微細粒子やその凝結体が金属質銅大径粒子表面に付着している複合粒子）と別途準備した金属質銅微粒子とを混合することでも得ることができる。

[0051] 前記の方法により、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドや必要に応じて錯化剤の存在下で金属質銅粒子を生成させた後、必要に応じて分別、洗浄を行う。また、反応後の溶媒に保護コロイド除去剤を添加して金属質銅粒子の表面に付着したゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドを分解させて金属質銅粒子を凝集させ、次いで、分別することもできる。「保護コロイド除去剤」は、保護コロイドを分解又は溶解して保護コロイドの作用を抑制する化合物であり、溶媒から保護コロイドを完全に除去できなくても一部でも除去できれば、本発明の効果が得られる。保護コロイド除去剤の種類は、用いる保護コロイドに応じて適宜選択する。具体的には、タンパク質系の保護コロイドに対しては、セリンプロテアーゼ（例えば、トリプシン、キモトリプシン等）、チオールプロテアーゼ（例えば、パパイン等）、酸性プロテアーゼ（例えば、ペプシン等）、金属プロテアーゼ等のタンパク質分解酵素を用いることができる。保護コロイド除去剤の添加量は金属質銅粒子を凝集させ分別できる程度に保護コロイドを除去できる量であればよく、その種類によって異なるが、タンパク質分解酵素であれば、タンパク質系保護コロイド1000質量部に対して、0.001～1000質量部の範囲が好ましく、0.01～200質量部がより好ましく、0.01～100質量部が更に好ましい。保護コロイド除去剤を添加する際の溶媒の温度は適宜設定することができ、還元反応温度を保持した状態でもよく、あるいは、10℃～用いた溶媒の沸点の範囲であれば、保護コロイドの除去が進み易いので好ましく、40～95℃の範囲であれば更に好ましい。保護コロイド除去剤を添加した後、その状態を適宜保持すれば保護コロイドを分解することができ、例えば10分～10時間程度が適当である。保護コロイドを除去して金属質銅粒子を凝集させた後、通常の方法で分別する。分別手段は特に制限はなく、重力濾過

、加圧濾過、真空濾過、吸引濾過、遠心濾過、自然沈降などの手段をとり得るが、工業的には加圧濾過、真空濾過、吸引濾過が好ましく、脱水能力が高く大量に処理できるので、フィルタープレス、ロールプレス等の濾過機を用いるのが好ましい。

[0052] 前記の方法の実施態様として、保護コロイド除去剤を添加した後、更に凝集剤を添加すると、収率がよりいっそう向上するので好ましい。凝集剤としては公知のものを用いることができ、具体的には、アニオン系凝集剤（例えば、ポリアクリルアミドの部分加水分解生成物、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アルギン酸ソーダ等）、カチオン系凝集剤（例えば、ポリアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ポリアミジン、キトサン等）、両性凝集剤（例えば、アクリルアミド-ジメチルアミノエチルアクリレート-アクリル酸共重合体等）等が挙げられる。凝集剤の添加量は、必要に応じた量を適宜設定することができ、金属質銅粒子 1000 質量部に対して、0.5～100 質量部の範囲が好ましく、1～50 質量部の範囲が更に好ましい。

[0053] あるいは、凝集剤の使用に替えて、アルカリを用いて溶媒の pH を 1～8 の範囲に調整し保護コロイド除去剤を添加しても同様の収率の改良効果が得られる。pH が 1 より低いと、金属質銅粒子が腐食したり、溶解したりするので、1～7 の範囲が好ましい pH 領域であり、1～6 の範囲とするとアルカリの使用量を減らせるので更に好ましい。

[0054] 金属質銅粒子を必要に応じて固液分離、洗浄した後、得られた金属質銅粒子の固形物を例えば水系溶媒又はアルコール等の有機溶媒に、好ましくは水系溶媒に分散して用いることができる。あるいは、金属質銅粒子の固形物を通常の方法により乾燥してもよく、更に乾燥した後、例えば水系溶媒又はアルコール等の有機溶媒に、好ましくは水系溶媒に分散して用いることもできる。金属質銅粒子は酸化され易いので、酸化を抑制するために、乾燥は窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で行うのが好ましい。乾燥後は、必要に応じて粉碎を行ってもよい。

[0055] 次に、本発明は、前記金属質銅粒子を含む金属質銅分散液である。分散媒には任意の水系溶媒及び／又は有機溶媒を用いることができ、必要に応じて高分子分散剤を用いてもよい。また必要に応じて、金属質銅粒子に銀、ニッケル、銅、スズ等のその他の金属粒子や、銅－スズ合金等の合金粒子を混在してもよい。金属粒子、合金粒子の混合割合は適宜設定することができる。

[0056] 本発明では、好適には、金属質銅粒子の表面にゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在しているが、前記のゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドは酸価が高いため、それが表面に存在した金属質銅粒子は、溶媒中で解離して電氣的に陰性となっており、有機溶媒中では凝集し易い。そのため、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの酸価の原因となる酸点を中和するために、高分子分散剤を混合するのが好ましい。高分子分散剤もゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドと同様に水酸基、酸性基、塩基性基等を有することから、アミン価、酸価を有するが、アミン価が $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であるものが好ましく、 $10 \sim 130 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $10 \sim 90 \text{ mg KOH/g}$ が更に好ましく、 $15 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましく、 $15 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ が最も好ましい。アミン価が前記の範囲であれば、有機溶媒中での金属質銅粒子の分散安定性に寄与することができるため好ましい。また、高分子化合物のもつアミン価、酸価は、金属質銅粒子の表面に存在するゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが有するアミン価と酸価を補償（中和）する程度以上のアミン価（塩基点）、酸価（酸点）をもつのが好ましく、アミン価と酸価の差、すなわち（アミン価－酸価）が $0 \sim 50$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 30$ の範囲である。高分子分散剤は、その塩基点、酸点を介して、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの酸点、塩基点と静電的に結合していてもよい。このようなことから、（高分子分散剤のもつアミン価×高分子分散剤の質量）－（ゼラチンのもつ酸価×ゼラチンの質量）が 0 以上であることが好ましいと考えられる。

[0057] 高分子分散剤は、ガラス転移点における比熱容量が $1.0 \sim 2.0 \text{ J/}$ （

g・K) であると、高分子分散剤の蓄熱量が少なく温度 1 K 上げるのに必要な熱量が少なくすみ、分解のために加える熱量が少なくすみため好ましく、1.2~1.9 J/(g・K) の範囲がより好ましく、1.3~1.8 J/(g・K) の範囲が更に好ましい。また、高分子分散剤のガラス転移点が-70~10℃の範囲であると、低温度でガラス転移が起こり分解のために加える熱量が少なくすみため好ましく、-70~7℃の範囲がより好ましく、-70~5℃の範囲が更に好ましく、-70~0℃の範囲が更に好ましい。このようなことから、本発明では、より好ましい高分子分散剤は、アミン価が10~90 mg KOH/g であり、ガラス転移点が-70~10℃の範囲であり、更に好ましい高分子分散剤は、アミン価が10~90 mg KOH/g であり、ガラス転移点が-70~10℃の範囲であり、ガラス転移点における比熱容量が1.0~2.0 J/(g・K) である。

(ガラス転移点における比熱容量の測定)

JIS K 7123-1987「プラスチックの比熱容量測定方法」に従い、TA Instruments 社製 DSC Q 100 型を用いて、比熱容量を測定した。昇温パターンは、-90℃で5分間保持した後、40℃まで5℃/分で昇温し、40℃で5分間保持した。解析ソフトには、TA Instruments 社製オプションソフトウェア“Thermal Specialty Library”を用いた。

(ガラス転移点の測定)

JIS K 7121-1987「プラスチックの転移温度測定方法」に従い、TA Instruments 社製 DSC Q 100 型を用いて、測定した。昇温パターンは、-90℃で5分間保持した後、40℃まで5℃/分で昇温し、40℃で5分間保持した。

[0058] 高分子分散剤は、例えば、第3級アミノ基、第4級アンモニウム、塩基性窒素原子を有する複素環基、ヒドロキシル基等の塩基性基を有する高分子や共重合体であり、カルボキシル基等の酸性基を有していてもよく、そのため、高分子分散剤のもつアミン価と酸価が相殺されて(アミン価-酸価)は0

であってもよい。高分子分散剤は、アミン価が酸価よりも高いものが好ましく、（アミン価－酸価）が0～50の範囲が好ましく、1～30の範囲がより好ましい。高分子分散剤の塩基性基又は酸性基は、ゼラチン被覆金属質銅粒子に対して親和性のある官能基となるため、高分子の主鎖及び／又は側鎖に1個以上もつものが好ましく、数個もつものがより好ましい。塩基性基、酸性基は、高分子の主鎖の片末端及び／又は側鎖の片末端に有していてもよい。高分子分散剤は、A－Bブロック型高分子等の直鎖状の高分子、複数の側鎖を有する櫛形構造の高分子等を用いることができる。高分子分散剤の質量平均分子量には制限がないが、ゲル浸透クロマトグラフィー法で測定した質量平均分子量が2000～1000000g／モルの範囲が好ましい。2000g／モル未満であると、分散安定性が充分ではなく、1000000g／モルを超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり易い。より好ましくは4000～1000000g／モルの範囲であり、更に好ましくは10000～1000000g／モルの範囲であり、より一層好ましくは1000～100000g／モルである。また、高分子分散剤にはリン、ナトリウム、カリウムの元素が少ないものが好ましく、それらの元素が含まれていないものがより好ましい。高分子分散剤にリン、ナトリウム、カリウムの元素が含まれていると、加熱焼成して電極や配線パターン等を作製した際に、灰分として残存するため、含まれないものが好ましい。このような高分子分散剤の1種又は2種以上を適宜選択して用いることができる。

[0059] 高分子分散剤としては具体的には、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、不飽和ポリカルボン酸ポリアミノアמיד、ポリアミノアמידのポリカルボン酸塩、長鎖ポリアミノアמידと酸ポリマーの塩などの塩基性基を有する高分子が挙げられる。また、アクリル系ポリマー、アクリル系共重合物、変性ポリエステル酸、ポリエーテルエステル酸、ポリエーテル系カルボン酸、ポリカルボン酸等の高分子のアルキルアンモニウム塩、アミン塩、アミドアミン塩などが挙げられ、直鎖型アクリル系ポリマー又は直鎖型アクリル系共重合物が好ましい。このような高分子分散剤としては、市販さ

れているものを使用することもできる。例えば、DISPERBYK（登録商標）-106、DISPERBYK-109、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-130、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-180、DISPERBYK-182、DISPERBYK-183、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2013、DISPERBYK-2163、DISPERBYK-2164、BYK-4512、BYK-P105、LPN-21854、LPC-22124（以上ビックケミー社製）、フローレンDOPA-15B、フローレンDOPA-15BHFS、フローレン17HF、フローレンDOPA-22、フローレンDOPA-33、フローレンDOPA-44（以上共栄社化学社製）、ED-212、ED-213（以上楠本化成社製）等を挙げることができる。

[0060] ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチド、高分子分散剤のアミン価は、遊離塩基、塩基の総量を示すもので、試料1gを中和するのに要する塩酸に対して等量の水酸化カリウムのmg数で表す。また、酸価は、遊離脂肪酸、脂肪酸の総量を示すもので、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表す。具体的には、アミン価、酸価は下記のJIS K 7700あるいはASTM D2074に準拠した方法で測定する。

（アミン価の測定方法）

ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチド、又は高分子分散剤5g、ブロモクレゾールグリーンエタノール溶液数滴を300mLのエタノールと純水の混合溶媒に溶解させ、ファクター（補正係数）を算出した0.1モルHClエタノール溶液を添加し、ブロモクレゾールグリーン指示薬の黄色が30秒続いた時の0.1モルHClエタノール溶液の滴定量からアミン価を算出する。

(酸価の測定方法)

ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチド、又は高分子分散剤 5 g、フェノールフタレイン液数滴を 300 ミリリットルの純水に溶解させ、ファクター（補正係数）を算出した 0.1 モル KOH エタノール溶液を添加する。フェノールフタレイン指示薬の薄紅色が 30 秒続いた時の 0.1 モル KOH エタノール溶液の滴定量から酸価を算出する。

- [0061] 有機溶媒は適宜選択することができ、具体的にはトルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ノルマルヘプタン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン等の炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール、IPA（イソプロピルアルコール）、ノルマルプロピルアルコール、2-ブタノール、TBA（ターシャリーブタノール）、ブタンジオール、エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、ターピネオール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、DIBK（ジイソブチルケトン）、シクロヘキサノン、DAA（ジアセトンアルコール）等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル系溶媒、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、MTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）、ブチルカルビトール等のエーテル系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール系溶媒、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のグリコールエーテル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、PMA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶媒から選ばれる少なくとも 1 種を用い

ることができる。有機溶媒は、金属質銅分散液の低粘度化に適応するために、低粘度のものが好ましく、 $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲のものが好ましい。このような有機溶剤としては、トルエン、ブチルカルビトール、ブタノール、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、ブチルセロソルブ、テトラデカン等が好適に用いられる。水系溶媒も適宜選択することができる、具体的には水、水及び水溶性溶媒を用いることができる。

[0062] ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドは、金属質銅粒子100質量部に対して0.1～15質量部程度の範囲で存在していれば、所望の効果が得られるので好ましく、更に好ましい範囲は0.1～10質量部程度である。高分子分散剤は金属質銅粒子100質量部に対して0.1～20質量部の範囲であれば所望の効果が得られるので好ましく、この範囲より少なすぎると本発明の効果が得られ難く、多すぎると電極材料用途では導電性を阻害し、装飾用途では白濁などを生じ仕上り外観が低下する場合があるので、前記の範囲が好ましい。より好ましい範囲は、0.1～10質量部である。分散液中の金属質銅粒子の濃度は適宜調整することができ、具体的には金属質銅粒子の濃度を10質量%以上に調整することができ、好ましくは10～99質量%であり、20～95質量%程度がより好ましい。

[0063] 本発明の金属質銅分散液は、金属質銅粒子濃度を50質量%以上としても十分な流動性を維持することができる。そのため、本発明の金属質銅分散液は、高濃度のペーストが求められる接合材料等に好適に用いることができる。また、本発明の金属質銅分散液は、金属質銅粒子が十分分散しているため高濃度であっても分散液の粘度を比較的低く調整することができ、例えば、分散液の粘度を好ましくは $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは $1 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とすることができる。また、本発明の分散液は、金属質銅粒子の濃度を15質量%以上の適切な濃度とすることで、インクジェット印刷、スプレー塗装等に用いることができる。

[0064] 本発明の金属質銅分散液には、前記の金属質銅粒子、水系溶媒及び／又は有機溶媒、必要に応じて高分子分散剤の他に、硬化性樹脂、増粘剤、可塑剤

、防カビ剤、界面活性剤、非界面活性型分散剤、表面調整剤（レベリング剤）等を必要に応じて適宜配合することもできる。硬化性樹脂は、塗布物と基材との密着性を一層向上させることができる。硬化性樹脂としては、低極性非水溶媒に対する溶解型、エマルジョン型、コロイダルディスパージョン型等を制限なく用いることができる。また、硬化性樹脂の樹脂種としては、公知のタンパク質系高分子、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース等を制限なく用いることができる。硬化性樹脂成分の配合量は、金属質銅粒子 100 質量部に対し 10 質量部以下が好ましく、より好ましい範囲は 8 質量部以下であり、5 質量部以下であれば更に好ましい。界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤が好ましく、水性溶媒中で解離して電氣的に陽性を示す部分が、界面活性能を有する化合物である。例えば、（１）４級アンモニウム塩（（a）脂肪族４級アンモニウム塩（ $[R N (CH_3)_3]^+ X^-$ 、 $[R R' N (CH_3)_2]^+ X^-$ 、 $[R R' R'' N (CH_3)]^+ X^-$ 、 $[R R' R'' R''']^+ X^-$ 等：ここでR、R'、R''、R'''は同種又は異種のアルキル基を、XはCl、Br、I等のハロゲン原子を表す、以下同じ）、（b）芳香族４級アンモニウム塩（ $[R_3 N (CH_2 A r)]^+ X^-$ 、 $[R R' N (CH_2 A r)_2]^+ X^-$ 等：ここでArはアリール基を表す）、（c）複素環４級アンモニウム塩（ピリジニウム塩（ $[C_5H_5 N - R]^+ X^-$ ）、イミダゾリニウム塩（ $[R - C N (C N R' R'')] C_2H_4]^+ X^-$ ）等）、（２）アルキルアミン塩（ $R H_2 N Y$ 、 $R R' H N Y$ 、 $R R' R'' N Y$ 等：ここでYは有機酸、無機酸等を表す）が挙げられ、これらを１種用いても２種以上用いてもよい。具体的には、脂肪族４級アンモニウム塩としては、塩化オクチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリステアリルメチルアンモニウム、塩化テトラオクチルアンモニウム等が挙げられる。芳香族４級アンモニウム

塩としては、塩化デシルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。複素環4級アンモニウム塩としては、塩化セチルピリジニウム、臭化アルキルイソキノリウム等が挙げられる。

アルキルアミン塩としては、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ヤシ油アミン、ジオクチルアミン、ジステアリルアミン、トリオクチルアミン、トリステアリルアミン、ジオクチルメチルアミン等を塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸や、酢酸等のカルボン酸等で中和した中和生成物が挙げられる。あるいは、金属質銅粒子表面のメルカプトカルボン酸及び／又はその塩とアルキルアミンを反応させて得られる中和生成物を、アルキルアミン塩として用いてもよい。

4級アンモニウム塩の中では、特に炭素数が8以上のアルキル基又はベンジル基を少なくとも1個有しているものが好ましく、そのような4級アンモニウム塩としては、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（アルキル基の炭素数：18）、塩化オクチルトリメチルアンモニウム（アルキル基の炭素数：8）、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム（アルキル基の炭素数：12）、塩化セチルトリメチルアンモニウム（アルキル基の炭素数：16）、臭化セチルトリメチルアンモニウム（アルキル基の炭素数：16）、臭化テトラオクチルアンモニウム（アルキル基の炭素数：8）、塩化ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウム（アルキル基の炭素数：14）、塩化ジステアリルジメチルベンジルアンモニウム（アルキル基の炭素数：18）、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム（アルキル基の炭素数：18）、塩化ベンザルコニウム（アルキル基の炭素数：12～18）が挙げられる。

また、アルキルアミン塩のアルキルアミンの中でも、炭素数が8以上のアルキル基を少なくとも1個有しているものが好ましく、そのようなアルキルアミンとしては、オクチルアミン（アルキル基の炭素数：8）、ラウリルアミン（アルキル基の炭素数：12）、ステアリルアミン（アルキル基の炭素数：18）、ジオクチルアミン（アルキル基の炭素数：8）、ジラウリルアミン（アルキル基の炭素数：12）、ジ

ステアリルアミン（アルキル基の炭素数：18）、トリオクチルアミン（アルキル基の炭素数：8）、トリラウリルアミン（アルキル基の炭素数：12）が挙げられる。また、表面調整剤は有機溶剤分散体の表面張力をコントロールして、ハジキ、クレーター等の欠陥を防止するものであり、アクリル系表面調整剤、ビニル系表面調整剤、シリコン系表面調整剤、フッ素系表面調整剤等が挙げられる。界面活性剤、表面調整剤の添加量は適宜調整することができ、例えば金属質銅粒子100質量部に対し2.0質量部以下が好ましく、0.2質量部以下がより好ましい。

更に、本発明の金属質銅分散液には、使用目的等に応じ、本発明の金属質銅粒子の特性を阻害しない範囲において、適宜、金属質銅以外の金属微粒子が配合されていてもよい。例えば、金、銀、ニッケル、スズなどの金属微粒子が、金属質銅分散液に配合されていてもよい。

[0065] 本発明の金属ペーストは、金属質銅粒子、バインダー樹脂、溶媒などを主な成分として、これに界面活性剤、架橋剤、高分子分散剤等を適宜配合したものである。金属ペーストは、上述の方法で測定したチクソトロピーインデックス（ T_I ）値が、比較的高いという特徴を有し、具体的には、 T_I 値を3.0以上とすることができ、好ましくは3.5以上、より好ましくは4.0以上とすることができる。実際に用いられる金属ペーストは、金属質銅粒子等を適宜配合して調製するが、厚膜形成の点からはある程度の粘度を有していることが望ましく、一般的には2000 mPa・s以上の粘度のものが好ましい。

[0066] 次に、本発明の一実施態様は、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、銅化合物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合し還元した後、固液分離し、次いで、得られた金属質銅粒子を水系溶媒及び／又は有機溶媒に混合して分散させる金属質銅分散液の製造方法である。また、好ましくは、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、水系溶媒中で銅化合物を還元した後、固液分離し、次いで、得られたゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドを粒子表面に有する金属質銅粒子と高分子分散剤を有機溶

媒に混合して分散させる金属質銅分散液の製造方法である。

[0067] 金属質銅粒子と水系溶媒及び／又は有機溶媒との混合方法としては湿式混合機を用い、例えば、攪拌機、らせん型混合機、リボン型混合機、流動化型混合機等の固定型混合機、円筒型混合機、双子円筒型混合機等の回転型混合機、サンドミル、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、サンドグラインダーミル等の湿式粉砕機、ペイントシェーカー等の振とう機、超音波分散機等の分散機などを用いることができる。これらの混合機等を適宜選定し、その混合条件、混合時間、使用する分散メディア量等を適宜設定する。このようにして、金属質銅粒子を有機溶媒に分散した金属質銅分散液が得られる。また、混合の前に必要に応じて、圧縮粉砕型、衝撃圧縮粉砕型、せん断粉砕型、摩擦粉砕型等の粉砕機を用いて、金属質銅粒子を粉砕してもよく、また、粉砕の際に同時に混合してもよい。

[0068] 次に、本発明の一実施態様である金属質銅分散液を用いた電極、配線パターン、意匠や装飾塗膜等の金属質銅含有膜について説明する。金属質銅含有膜は、基材上に金属質銅が固定したものである。なお、分散液に硬化性樹脂を添加すると金属質銅粒子がより強固に固定した金属質銅含有膜とすることができる。また、塗布膜に熱を加えたり、光を照射したりプラズマを照射したりすると金属質銅粒子が溶融接着してより一層強固に固定することができる。このような金属質銅含有膜は、厚み、大きさ、形状等は制限がなく、薄膜、厚膜であってもよく、基材全面又は一部を覆っていてもよい。あるいは、基材の一部に形成された微細な線状、大きな幅の線状であってもよく、微細な点状であってもよい。具体的な用途としては、金属質銅の導電性を利用して電極、配線パターンに用いることができ、金属質銅の色調や抗菌作用を利用して装飾用途、抗菌用途にも用いることができる。また、金属質分散液を接合用途に用いることもできる。

[0069] 本発明の一実施態様である装飾物品や抗菌性物品は、基材の表面の少なくとも一部に、前記の金属質銅含有膜を形成したものであって、金属質銅粒子の金属色調あるいは抗菌性を基材表面に付与したものである。基材表面の全

面にわたって着色し金属色調や抗菌性を付与することができるほか、基材表面の一部分に意匠、標章、ロゴマークを形成したり、その他の文字、図形、記号を形成したりすることもできる。基材としては、金属、ガラス、セラミック、岩石、コンクリートなどの無機質材料、ゴム、プラスチック、紙、木、皮革、布、繊維などの有機質材料、無機質材料と有機質材料とを併用あるいは複合した材料を用いることができる。それらの材質の基材を使用物品に加工する前の原料基材に金属質銅含有膜を形成して装飾を施し、抗菌性を付与することもでき、あるいは、基材を加工した後のあらゆる物品に装飾を施し、抗菌性を付与することもできる。また、それらの基材表面に予め塗装したものの表面に装飾を施し、抗菌性を付与することも含まれる。

装飾を施し、あるいは抗菌性を付与する物品の具体例としては、

- (1) 自動車、トラック、バスなどの輸送機器の外装、内装、バンパー、ドアノブ、サイドミラー、フロントグリル、ランプの反射板、表示機器等、
- (2) テレビ、冷蔵庫、電子レンジ、パーソナルコンピューター、携帯電話、カメラなどの電化製品の装飾、リモートコントロール、タッチパネル、フロントパネル等、
- (3) 家屋、ビル、デパート、ストア、ショッピングモール、パチンコ店、結婚式場、葬儀場、神社仏閣などの建築物の外装、窓ガラス、玄関、表札、門扉、ドア、ドアノブ、ショーウィンド、内装等、
- (4) 照明器具、家具、調度品、トイレ機器、仏壇仏具、仏像などの家屋設備、
- (5) 金物、食器などの什器、
- (6) 飲料水、タバコなどの自動販売機、
- (7) 合成洗剤、スキンケア、清涼飲料水、酒類、菓子類、食品、たばこ、医薬品などの容器、
- (8) 表装紙、ダンボール箱などの梱包用具、
- (9) 衣服、靴、鞆、メガネ、人口爪、人口毛、宝飾品などの衣装・装飾品、

(10) 野球のバット、ゴルフのクラブなどのスポーツ用品、つり具などの趣味用品、

(11) 鉛筆、色紙、ノート、年賀はがきなどの事務用品、机、椅子などの事務機器、

(12) 書籍類のカバーやオビ等、人形、ミニカーなどのおもちゃ、定期券などのカード類、CD、DVDなどの記録媒体、などが挙げられる。また、人間の爪、皮膚、眉毛、髪の毛などを基材とすることができる。

[0070] 次に、本発明の一実施態様では、前記の金属質銅分散液を用いることを特徴とする金属質銅含有膜の製造方法である。本発明の製造方法における工程(a)は、基材の表面に、前記の金属質銅分散液を付着させる工程である。工程(b)は、前記の工程(a)で作製した金属質銅含有膜を非還元性ガス雰囲気下又は還元性ガス雰囲気下で加熱する工程(b)からなる工程である。工程(c)は、前記の工程(a)の後に、その金属質銅含有膜の全領域又は一部領域に光を照射する工程である。また、工程(d)は、工程(a)の後に、その金属質銅含有膜の全領域又は一部領域にプラズマを照射する工程である。また、工程(e)は、前記の工程(c)又は(d)の後に照射を行わなかった領域の金属質銅含有膜を除去する工程である。更に、工程(f)は、前記の工程(a)～(d)で得られた金属質銅含有膜を別の基材に転写する工程である。前記の工程(a)でも金属質銅含有膜を作製することができ、その後の工程(b)～(f)は必要に応じて行う工程である。その工程(b)～(e)のいずれかを行うことにより、強固な金属質銅含有膜を作製することができ、また、工程(f)を行うことにより金属質銅含有膜を直接形成することが困難なものにも簡便に金属質銅含有膜を作製することができる。また、電極、配線パターンを製造する場合、前記の工程(a)以降は、工程(b)～(f)のいずれの工程を組み合わせ実施することも可能である。

[0071] 工程(a)

本発明の金属質銅分散液を基材に付着させる(以下では代表して「塗布す

る」と記載する)。金属質銅分散液の塗布には、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷又はオフセット印刷等の汎用の印刷方法や転写方法、スプレー、スリットコーター、カーテンコーター、バーコーター、刷毛、筆又はスピンコーター等を使用した汎用の塗装法を用いることができる。塗布層の厚みについては特に規制はなく、使用目的、用途に応じて適宜選択できるが、 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 70 \mu\text{m}$ がより好ましい。このときの塗布パターンは、基材の全面に塗布することも、パターン状や模様状に塗布することもできる。塗布方法や使用目的、用途に応じて、金属質銅粒子の粒径や高分子分散剤、有機溶媒及びその他配合物の種類を適宜選択できる。また、分散液の粘度や金属質銅濃度についても同様に適宜選択できる。

[0072] 基材としては、無アルカリガラス、石英ガラス、結晶化透明ガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、サファイアガラスなどのガラス類、 Al_2O_3 、 MgO 、 BeO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CaO 、GGG（ガドリウム・ガリウム・ガーネット）等の無機材料、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリイミド、フッ素樹脂、フェノキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ナイロン、スチレン系樹脂、ABS樹脂等の有機材料、その有機材料に直径数nmの無機粒子が分散された複合材料で形成される基板、シリコンウエハ、金属板等を用いることができる。用途に応じてこれらの材料から適宜選択して、フィルム状等の可撓性基材又は剛性のある基材とすることがきる。なお、その大きさには制限はなく、形状も円盤状、カード状、シート状などいずれの形状であってもよく、基材の表面も平面である必要はなく、凹凸又は曲面を有するものでもよい。

[0073] 前記基材上には、前記基材表面の平面性の改善、接着力の向上及び金属質銅含有膜の変質防止などの目的で、下地層が設けられていてもよい。該下地

層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸－メタクリル酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N－メチロールアクリルアミド、スチレン－ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル－塩化ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質、熱硬化性又は光若しくは電子線硬化樹脂、カップリング剤などの表面改質剤等が挙げられる。前記下地層の材料としては、基材と金属質銅含有膜の密着性に優れている材料が好ましく、具体的には、熱硬化性又は光若しくは電子線硬化樹脂、及びカップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ゲルマニウム系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤など）などの表面改質剤、コロイダルシリカ等が好ましい。

[0074] 前記下地層は、上記材料を適当な溶媒に溶解又は分散させて塗布液を調整し、該塗布液をスピコート、ディップコート、エクストルージョンコート、バーコートなどの塗布方法を利用して基材表面に塗布することにより形成することができる。前記下地層の層厚（乾燥時）は、一般に0.001～20 μm が好ましく、0.005～10 μm がより好ましい。

[0075] 必要に応じて、金属質銅分散液塗布後の膜を適当な温度で加熱して金属質銅含有膜中の有機溶媒または水系溶媒（種類によってはその他低沸点配合物を含む）を蒸発除去（以降、「加熱乾燥」と記載する）してもよい。加熱乾燥温度は適宜設定することができるが、金属銅の酸化を抑制するため150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。加熱時間も適宜設定することができる。雰囲気も適宜設定することができ、非還元性ガス雰囲気下（不活性ガス雰囲気下（窒素、アルゴンなど）、酸素ガス含有雰囲気下（大気中など））又は還元性ガス雰囲気下で実施することもできる。不活性ガスには窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等を用いることができる。なお、有機溶媒等の蒸発除去は、加熱乾燥に限定されるわけではなく、自然乾燥法

や減圧乾燥法を用いてもよい。減圧乾燥の場合は大気圧よりも低い圧力下で行い、具体的には真空圧下、超真空圧下で行ってもよい。

[0076] 工程（b 予備工程）

工程（a）の後、必要に応じて、金属質銅含有膜を適当な温度で加熱するのが好ましい。加熱によりゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドや高分子分散剤等の金属質銅含有膜に含まれる有機化合物を分解及び／又は気化させる（以降、「加熱酸化焼成」と記載する）ことができる。該加熱は、有機化合物の分解及び／又は気化促進のため酸素含有雰囲気下で行うことが好ましく、酸素含有ガス流中がより好ましい。雰囲気中の酸素濃度は10～10000ppmであると金属質銅粒子の酸化の進行がそれほど早くならないため好ましい。加熱酸化焼成温度は基材の種類などに応じて適宜設定できるが、100～500℃が好ましく、120～300℃がより好ましい。加熱時間も適宜設定でき、例えば、1分～48時間程度とすることができ、好ましくは、10分～48時間程度である。

[0077] 工程（b）

銅含有膜を非還元性ガス雰囲気下（不活性ガス雰囲気下、酸素ガス含有雰囲気下（大気中など））又は還元性ガス雰囲気下で適当な温度で加熱する（以降「加熱焼成」と記載する）。不活性ガス雰囲気下が好ましく、不活性ガスには窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等を用いることができる。本工程では、工程（b 予備工程）などの前工程で形成された金属質銅粒子同士の融着を起こさせ、必要に応じて銅化合物等の金属質銅への還元反応を起こさせる。これは、本発明の金属質銅粒子に含まれるナノサイズの粒子（金属質銅微細粒子又は金属質銅微粒子）はサイズ効果によりバルクよりも融点が下がるため、比較的低温域でも溶融するためである。これにより短時間の工程で電気抵抗の著しい低減及び金属色調の向上も図ることができる。還元性ガスには例えば水素ガス、一酸化炭素ガス等を用いることができ、安全性及び入手容易性から、水素ガスを0.1～5%程度含む窒素ガスが好ましい。加熱温度は基材の種類などに応じて適宜設定できるが、50～500℃が好

ましく、 $80\sim 300^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、工程（b 予備工程）の加熱温度～ 300°C とすると更に好ましい。加熱時間も適宜設定でき、例えば、1分～48時間程度とすることができ、好ましくは、10分～48時間程度である。この加熱工程により、得られた金属質銅含有膜の体積抵抗値を $1\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とすることができ、好ましくは $1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、より好ましくは $1\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $1\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とすることができる。

[0078] 必要に応じて行う有機溶媒を蒸発除去する工程と、加熱酸化焼成工程（b 予備工程）と、加熱焼成工程（b）は、個別に行っても、連続で行ってもよい。また、加熱乾燥工程後に加熱酸化焼成工程を行う場合に限定されることなく、加熱乾燥せずに自然乾燥又は減圧乾燥した後に加熱酸化焼成工程を行うことや、加熱酸化焼成工程で加熱乾燥工程を兼ねて有機溶媒を蒸発除去させることもでき、これらの工程を明確に区別する必要はない。

[0079] 工程（c）

工程（a）で作製した金属質銅含有膜の全領域又は一部領域に、光を照射する。光は、赤外線、可視光線、紫外線、X線（軟X線～硬X線）、光を増幅して放射するレーザー光や、太陽光でもよい。光を金属質銅含有膜に照射しながら、光源又は基材を移動させて基材上にパターンを描く。レーザー発振器で発振したレーザー光をレンズ集光し、照射径を適宜設定して金属質銅含有膜にレーザー光を照射しながら、レーザー搭載部又は基材を移動させて基材上にパターンを描くこともできる。光は金属質銅含有膜に吸収され、発生する熱でゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドや高分子分散剤等の有機化合物が分解及び／又は気化するとともに金属質銅粒子の融着が起き、結果、金属質銅含有膜の照射部の電気抵抗の低減や金属色調の向上を図ることができる。本発明のナノサイズの粒子（金属質銅微細粒子又は金属質銅微粒子）はサイズ効果によりバルクと比較して融点が下がるため、比較的低いエネルギーで、かつ高速で描画することができる。

[0080] 光の波長は、使用するゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドや高分子分

散剤、錯化剤などの種類や配合量等に応じ、金属質銅含有膜による吸収が可能な範囲で任意に選択することができ、紫外域、可視光域、赤外域等の波長の光が使い易く好ましい。光源は白熱発光、放電発光、電界発光等を照射する光源を用いることができ、白熱灯や、赤外線ランプ、可視光ランプ、紫外線ランプ、水銀灯、キセノンランプ等の放電による発光を利用した光源や、LED等の電圧を加えた際に発光する半導体素子（発光ダイオード）等を光源として用いることができる。代表的なレーザーとしては、GaN、GaAsAl、InGaAsP系などの半導体レーザー、ArF、KrF、XeClなどのエキシマレーザー、ローダミンなどの色素レーザー、He-Ne、He-Cd、CO₂、Arイオンなどの気体レーザー、自由電子レーザー、ルビーレーザー、Nd:YAGレーザーなどの固体レーザーなどが挙げられる。また、これらのレーザーの第二高調波、第三高調波などの高次高調波を利用してもよく、紫外域、可視光域、赤外域のいずれの波長のレーザー光を用いることができる。さらに、連続波の照射でも、パルス波の照射でもよい。光の照射径、走査速度、出力等の印加エネルギーに係る各条件は、金属質銅の酸化や金属質銅含有膜のアブレーション、ピーニングが起こらない範囲で適宜設定することができる。照射径は描画するパターンや模様にあわせて適宜設定できるが、10 μm～5 mmが好適である。走査速度も、その他のパラメータや必要精度、製造能力等に応じて適宜設定できる。

[0081] 光照射を行う雰囲気は、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気、酸素ガス含有雰囲気（大気雰囲気）等、適宜設定することができる。本発明の金属質銅分散液を用いると、ゼラチンの存在に起因すると推測されるが、酸素ガス含有雰囲気（大気雰囲気）下でも金属質銅含有膜中の銅が酸化することなく、低抵抗かつ金属色調に優れた金属質銅含有膜を形成することができる。具体的には、酸素ガス含有雰囲気（大気雰囲気）下において、赤外域の波長の連続波レーザー光を、1～500 mm/sの走査速度で、1～140 Wの出力範囲で照射することにより達成できる。このとき、レーザー光を照射した部分の金属質銅含有膜のX線回折における金属銅（111）面のメインピー

ク強度を100としたときにCu₂O(111)面のメインピーク強度が20以下となるようレーザー照射条件を調整する。レーザー光の出力を10~100Wとするとより好ましく、20~50Wの範囲とするとより一層好ましい。一般的に半導体レーザーは赤外域波長の連続レーザー光の照射に適するため好ましい。

[0082] 工程(d)

次いで、前記の工程(a)で作製した金属質銅含有膜の全領域又は一部領域にプラズマ照射を行い、金属質銅含有膜を作製する。この工程で、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドや高分子分散剤等の金属質銅含有膜に含まれる有機化合物を分解あるいは気化させるとともに、金属質銅粒子同士の融着を起こさせる。プラズマ照射は公知の方法を適宜選択することができる。例えば、金属質銅含有膜をプラズマ処理装置に入れ、ガスを導入し、エネルギーを加えると、ガスはイオン化され、プラズマ状態となる。ガスに供給される励起エネルギーは、放電、直流、無線周波数、マイクロ波又は電磁放射線等である。また、一般的には、2つの電極間に電圧を加えて電場を形成してもプラズマを発生することができる。プラズマ処理に好適なガスとしては、ヘリウム、アルゴン、水素、窒素、空気、亜酸化窒素、アンモニア、二酸化炭素、酸素等を挙げることができ、酸素ガス、水素ガス、酸素とヘリウム又はアルゴンの混合ガス、水素とヘリウム又はアルゴンの混合ガスがより好ましい。プラズマ処理は、大気条件で実施でき、あるいはプラズマを低圧又は真空条件に維持することのできる装置内で行ってもよい。圧力は、約10ミリトル〜760トル(約1.333~101325Pa)の範囲内が好ましい。

[0083] 具体的には次のような例で行うことができる。まず、金属質銅含有膜をプラズマ処理装置に入れ、必要に応じて基材を大気中で加熱する。加熱温度は、基材の材質に応じて設定することができるが、耐熱性の低いプラスチックを用いる場合180℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。下限値は20℃程度が実用的である。次に、低圧又は真空条件下にして加熱する

のが好ましく、加熱温度は180℃以下がより好ましく、120℃以下が更に好ましい。上記の加熱時間は適宜設定することができる。そして、引き続き加熱しながら、プラズマ処理装置内にガスを導入し、プラズマを発生させ、金属質銅含有膜の全領域又は一部領域に照射する。周波数2450MHzのマイクロ波エネルギーを供給してマイクロ波表面波プラズマを発生させるのが好ましい。一部領域にプラズマを照射する場合、マスクパターンを金属質銅含有膜の上に置き、プラズマが照射されないように保護することもできる。プラズマ照射時間は、適宜設定することができ、例えば、約0.01～30分程度であり、0.01～10分程度が適当である。プラズマ照射は二段階で行うことができ、一段目は酸素ガスの存在下でプラズマを照射してゼラチン等の有機化合物を分解し、その後、二段目に還元性ガスの存在下で照射して金属質銅粒子を焼結させることもできる。

[0084] 工程（e）

さらに、必要に応じて、金属質銅含有膜のうち不必要な部分、あるいは、前記工程（c）の光を照射していない部分又は工程（d）のプラズマ照射していない部分は適当な溶媒を用いるなどして除去してもよい。溶媒としては、アルコール系、グリコールエーテル系、芳香族系、など種々の溶媒を用いることができる。このような溶媒に基材を浸漬したり、溶媒を浸した布や紙で拭き取るなどしたりして除去することができる。

[0085] 工程（f）

次に、工程（a）又は工程（b）又は工程（c）又は工程（d）又は工程（e）の後に、基材上に作製した金属質銅含有膜の全領域又は一部領域を、別の基材に転写することもできる。

[0086] なお、工程（a）の後の工程（b）～（e）は任意に組み合わせて行うことができる。例えば、工程（a）の後に工程（b）を行い更に工程（c）を行うこともできるし、工程（a）の後に工程（c）、工程（d）又は工程（e）を行い更に工程（b）を行うこともできる。また、工程（b）のうち、工程（b予備工程）のみ又は、工程（b）のみを組み合わせて行うこともで

きる。例えば工程（a）の後に工程（c）を行い更に工程（b）を行うこともできる。

[0087] 本発明の（a）～（f）のいずれかの方法で作製した金属質銅含有膜は、全体が焼結していると抵抗値が低くなるため好ましく、そのために十分な時間、強さの加熱、光照射、プラズマ照射を行うのが好ましい。しかしながら、金属質銅含有膜の表面部だけが焼結し、内部は焼結していなくてもよく、表面部の一部だけが焼結していても差し支えなく、使用に必要な抵抗値等の性能が得られるのであればよい。金属質銅含有膜の体積抵抗値は、 $50\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $20\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $10\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が更に好ましい。このような金属質銅含有膜は、厚み、大きさ、形状等は制限がなく、薄膜、厚膜であってもよく、基材全面又は一部を覆っていてもよい。あるいは、基材の一部に形成された微細な線状、大きな幅の線状であってもよく、微細な点状であってもよい。例えば、厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。具体的な用途としては、金属銅の導電性を利用して電極、配線パターン、チップや基板の接合などに用いることができ、金属銅の色調や抗菌作用を利用して装飾用途、抗菌用途にも用いることができる。

実施例

[0088] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

[0089] 実施例 1

工業用酸化第二銅（エヌシーテック社製N-120）24 g、保護コロイドとしてゼラチン（アミン価23、酸価29、アミン価－酸価＝－6、質量平均分子量200000）9.55 gを150ミリリットルの純水に添加、混合し、80℃まで昇温した。昇温後、攪拌しながら、錯化剤としてアミノエタノール1.2 gと、50%次亜リン酸99 gを150ミリリットルの純水に混合した液を添加し、1時間かけて酸化銅と反応させ、2時間熟成し、ゼラチンで被覆した銅粒子を生成させた。その後、濾液比導電率が $100\ \mu$

S / c m 以下になるまで濾過洗浄し、窒素ガスの雰囲気中で 60℃ の温度で 10 時間かけて乾燥し、ゼラチンで被覆した金属質銅粒子（試料 A）を得た。

[0090] 実施例 2 ～ 5

実施例 1 において、ゼラチンの量を表 1 に記載の量に代えること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 B ～ E）を得た。

[0091] 実施例 6 ～ 7

実施例 1 において、反応温度 80℃ に代えて 60℃、70℃ とすること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 F ～ G）を得た。

[0092] 実施例 8

実施例 1 において、アミノエタノールを添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 H）を得た。

[0093] 実施例 9

実施例 1 において、アミノエタノールを 4.86 g 添加すること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 I）を得た。

[0094] 実施例 10

実施例 1 において、質量平均分子量 10000 のゼラチンを用いること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 J）を得た。

[0095] 実施例 11

実施例 1 において、質量平均分子量 10000 のゼラチン 19.11 g を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 K）を得た。

[0096] 実施例 12

実施例 1 において、質量平均分子量 5000 のコラーゲンペプチドを用いること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料 L）を得た。

[0097] 実施例 13

実施例 1 において、質量平均分子量 5000 のコラーゲンペプチド 19.

11 gを用いること以外は、実施例1と同様にして、本発明の金属質銅粒子（試料M）を得た。

[0098] 実施例14～15

実施例7において、熟成時間をそれぞれ1時間、3時間に変えたこと以外は、実施例7と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料N～O）を得た。

[0099] 実施例16～18

実施例7において、工業用酸化第二銅とゼラチンと純水の混合液に有機酸としてそれぞれクエン酸、ギ酸、乳酸を加えたこと以外は、実施例7と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料P～R）を得た。

[0100] 実施例19～20

実施例1において、次亜リン酸の添加時間をそれぞれ2時間、3時間に変えたこと以外は、実施例1と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料S～T）を得た。

[0101] 実施例21～24

実施例17において、ゼラチンの量を変えたこと以外は、実施例17と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料U～X）を得た。

[0102] 実施例25～27

実施例17において、有機酸の量を表1に記載の量に代えたこと以外は、実施例17と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料Y～AA）を得た。

[0103] 実施例28

実施例17において、反応温度を40℃とした以外は、実施例17と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料AB）を得た。

[0104] 実施例29

実施例17において、アミノエタノールを添加せず、実施例17と同様にして本発明の金属質銅粒子（試料AC）を得た。

[0105] 実施例30

実施例29において、工業用酸化第二銅とゼラチンと純水の混合液にpH調整剤としてピロリン酸9.62 gを添加した以外は実施例29と同様にし

て、本発明の金属質銅粒子（試料A D）を得た。

[0106] 比較例 1

実施例 1 において、ゼラチンを使用しないこと以外は、実施例 1 と同様にして、金属質銅粒子（試料A E）を得た

[0107] 比較例 2

工業用酸化第二銅（N-120：エヌシーテック社製）24 g、保護コロイドとしてゼラチン（アミン価23、酸価29、アミン価－酸価＝－6、質量平均分子量200,000）9.55 gを350ミリリットルの純水に添加、混合し、15%のアンモニア水を用いて混合液のpHを9に調整した後、30分かけて室温から90℃まで昇温した。昇温後、攪拌しながら、アミノエタノール1.2 gの溶液と、80%のヒドラジン－水和物38 gを15ミリリットルの純水に混合した液を60分かけて添加し、1時間かけて酸化第二銅と反応させ、銅粒子を生成させた。銅微粒子の生成後、保護コロイド除去剤としてセリンプロテアーゼ（プロテナーゼK：ワシントン・バイオ・ケミカル社製）5ミリリットルを添加して1時間保持した。その後、濾液比導電率が100 μ S/cm以下になるまで濾過洗浄し、窒素ガスの雰囲気下で60℃の温度で10時間かけて乾燥し、金属質銅粒子（試料A F）を得た。

[0108] 比較例 3

比較例 2 にて合成したゼラチンで被覆した平均粒子径500 nmの銅粒子10 g、エタノール30 g、ジルコンビーズ50 gを混合・懸濁し、ペイントシェーカーにて3時間振り、その後、ビーズを分離除去し、ろ過し、扁平化させた金属質銅粒子（試料A G）を得た。

[0109] 比較例 4

実施例 1 において酸化銅を硫酸銅に代えた以外は、実施例 1 と同様にして金属質銅粒子（試料A H）を得た。

[0110] 以上の製造条件を表 1 にまとめた。また、一部の試料について、還元剤添加前及び熟成後のpHを表 2 に示す。

[0111]

[表1]

	試料	ゼラチンの 質量平均 分子量	ゼラチン 量	錯化剤種	錯化 剤量 (g)	有機酸種	有機 酸量 (g)	還元剤量 (g)	反応 温度 [°C]
			(g)					(50wt% 次亜リン酸)	
実施例1	A	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例2	B	200000	4.78	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例3	C	200000	5.73	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例4	D	200000	14.33	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例5	E	200000	19.11	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例6	F	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	60
実施例7	G	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	70
実施例8	H	200000	9.55	なし	0	なし	0	99	80
実施例9	I	200000	9.55	アミノエタノール	4.86	なし	0	99	80
実施例10	J	10000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例11	K	10000	19.11	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例12	L	5000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例13	M	5000	19.11	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例14	N	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	70
実施例15	O	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	70
実施例16	P	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	クエン酸	11.5	99	70
実施例17	Q	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	ギ酸	3.1	99	70
実施例18	R	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	乳酸	5.4	99	70
実施例19	S	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例20	T	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
実施例21	U	200000	1.91	アミノエタノール	1.2	ギ酸	3.1	99	70
実施例22	V	200000	3.82	アミノエタノール	1.2	ギ酸	3.1	99	70
実施例23	W	200000	5.73	アミノエタノール	1.2	ギ酸	3.1	99	70
実施例24	X	200000	7.64	アミノエタノール	1.2	ギ酸	3.1	99	70
実施例25	Y	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	ギ酸	1.6	99	70
実施例26	Z	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	ギ酸	4.8	99	70
実施例27	AA	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	ギ酸	6.2	99	70
実施例28	AB	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	ギ酸	3.1	99	40
実施例29	AC	200000	9.55	なし	0	ギ酸	3.1	99	70
実施例30	AD	200000	9.55	なし	0	ギ酸	3.1	99	70
比較例1	AE	—	0	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80
比較例2	AF	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	ヒドラジン38g	90
比較例4	AH	200000	9.55	アミノエタノール	1.2	なし	0	99	80

[0112]

[表2]

	試料	初期pH	熟成後pH
実施例1	A	8.4	0.8
実施例16	P	3.5	0.7
実施例17	Q	3.4	0.7
実施例18	R	3.5	0.7
実施例25	Y	3.7	0.7
実施例26	Z	3.0	0.6
実施例27	AA	2.8	0.6
実施例30	AD	1.4	0.6
比較例1	AE	8.6	0.8
比較例2	AF	9.0	9.8

[0113] 実施例及び比較例で得た試料（A～AH）のX線回折の結果、いずれも金属銅のピークが確認され、いずれの試料も金属銅であることがわかった。試料AのX線回折チャートを図1に示す。また、それらの試料の比表面積（窒素吸着BET法）と含有するリン量（XRF分析）を表3に示す。実施例の試料はリンを0.2～0.4質量％程度含有していることがわかった。また、これらの電子顕微鏡写真から実施例の試料は、金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着しており、金属質銅大径粒子の表面に部分的に凝結した金属質銅微細粒子が付着していることがわかった。また、金属質銅粒子（複合粒子）と金属質銅微粒子が共存していることもわかった。一方、比較例の試料は一種の形状でほぼ大きさの揃った粒子が存在していることがわかった。一例として、試料（A～M、Z、AE、AF、AG）の電子顕微鏡（SEM）写真を図2～図35に示す。また、試料（A～AH）の平均一次粒子径を表3に示す。

[0114]

[表3]

	試料	比表面積 [m ² /g]	P量 [質量%]	微細粒子の平均 一次粒子径[nm]	大径粒子の平均 一次粒子径[μm]
実施例1	A	1.9	0.26	128	15.9
実施例2	B	1.9	0.27	47	13.2
実施例3	C	1.1	0.26	103	13.5
実施例4	D	1.7	0.25	154	15.1
実施例5	E	1.9	0.26	70	12.3
実施例6	F	5.3	0.32	88	4.1
実施例7	G	2.7	0.26	114	9.8
実施例8	H	1.8	0.24	111	9.8
実施例9	I	1.8	0.25	121	9.8
実施例10	J	1.5	0.25	123	2.3
実施例11	K	1.5	0.25	148	2.3
実施例12	L	1.2	0.25	161	6.3
実施例13	M	2.0	0.25	93	12.1
実施例14	N	4.2	0.21	179	6.26
実施例15	O	3.8	0.21	134	11.02
実施例16	P	3.2	0.25	45	3.7
実施例17	Q	3.3	0.24	186	4.5
実施例18	R	3.4	0.23	134	5.5
実施例19	S	3.2	0.25	125	5.5
実施例20	T	3.1	0.25	143	6.2
実施例21	U	2.9	0.21	164	16.9
実施例22	V	2.7	0.25	173	14.5
実施例23	W	3.8	0.25	202	9.1
実施例24	X	3.7	0.26	211	10.4
実施例25	Y	3.1	0.28	173	10.0
実施例26	Z	3.0	0.26	203	9.4
実施例27	AA	3.2	0.24	155	18.2
実施例28	AB	5.9	0.25	149	2.2
実施例29	AC	3.5	0.25	140	15.2
実施例30	AD	3.5	0.30	60	10.2
比較例1	AE	0.5	0.24	なし	3.8
比較例2	AF	1.5	—	なし	0.5
比較例3	AG	2.5	—	なし	2.4
比較例4	AH	3.1	0.25	129	なし

[0115] 試料N及びQの金属質銅粉末についてCHN分析を行い、ゼラチン量とギ酸を見積もった。具体的には、ゼラチンのCHNの成分割合からゼラチン量を算出し、残りの有機分をギ酸等として見積もった。結果を表4に示す。ギ酸を添加した試料Qでは、ギ酸等に由来する有機分が多くなっており、ギ酸が表面に吸着していることが示唆される。CHN分析は、粉体表面の有機物

成分を燃焼しガス化させ、カラムによる分離を行い、TCD (Thermal conductivity detector, 熱伝導度検出器) により、C、H、N量を分析できるエレメンタル社製Variol III型CHN元素分析装置を用いた。

[0116] [表4]

試料	ゼラチン[wt%]			ギ酸等[wt%]			全CHN量[wt%]		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
N	0.50	0.08	0.18	0.01	0.00	0.00	0.51	0.08	0.18
Q	0.37	0.06	0.13	0.14	0.02	0.00	0.51	0.08	0.13

[0117] 金属質銅含有膜の製造 1 (窒素雰囲気下、300℃加熱)

実施例及び比較例で得た試料 (A～AG) 10g とビヒクル (樹脂: 20 質量% エチルセルロース N200、溶媒: ターピネオール) 3.5g とターピネオール 6.5g を混合後、3本ロールで混練し銅ペーストを作製した。作製した銅ペーストを、アプリーケーターを用いてアルミナ基板に塗布し、雰囲気管状炉を用いて、窒素雰囲気下、300℃×1時間で焼成して金属質銅含有膜を作製した。得られた金属質銅含有膜の比抵抗値を、三菱化学アナリティック社製MCPT610型ロレスタGPを用いて、直流4端子法により測定した。その後、走査型電子顕微鏡により断面観察を行い、膜厚を測定して、体積抵抗値を算出した。これらの結果を表5に示す。実施例の試料ではいずれも体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、金属質銅微細粒子と金属質銅大径粒子の存在状態や割合、粒径、凝結状態などが影響していると推測している。また、金属質銅粒子 (複合粒子) と金属質銅微粒子の存在状態や割合、粒径、凝結状態などが影響していると推測している。あるいは、表面に存在するギ酸は低温で消失し易く、焼結が促進されたと推測している。一方、比較例の試料は $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

[0118]

[表5]

	試料	体積抵抗値	膜厚[μm]
		[$\Omega \cdot \text{cm}$]	
実施例1	A	9.20E-05	10.1
実施例2	B	2.40E-03	11.7
実施例3	C	5.70E-04	11.1
実施例4	D	4.40E-04	17.1
実施例5	E	1.00E-04	7.4
実施例6	F	2.10E-04	11.8
実施例7	G	1.50E-04	9.5
実施例8	H	6.60E-03	10.1
実施例9	I	1.60E-03	15.5
実施例10	J	6.10E-03	9.9
実施例11	K	7.40E-03	10.5
実施例12	L	3.70E-03	12.4
実施例13	M	3.90E-03	11.2
実施例14	N	4.50E-05	12.0
実施例15	O	6.52E-05	11.1
実施例16	P	1.10E-04	10.5
実施例17	Q	5.00E-05	11.3
実施例18	R	5.80E-05	11.8
実施例19	S	1.90E-03	10.5
実施例20	T	1.10E-04	8.5
実施例21	U	2.20E-05	9.8
実施例22	V	3.50E-05	11.6
実施例23	W	4.20E-05	11.4
実施例24	X	2.30E-05	11.5
実施例25	Y	1.10E-04	10.8
実施例26	Z	3.60E-05	10.2
実施例27	AA	5.10E-05	11.2
実施例28	AB	1.20E-04	11.0
実施例29	AC	8.00E-05	10.9
実施例30	AD	6.55E-05	11.2
比較例1	AE	8.60E+04	14.6
比較例2	AF	1.10E+04	15.1
比較例3	AG	5.50E+02	11.5

[0119] 次に、試料Wと試料Xを表6に示す比率で混合した金属質銅粒子を用いたこと以外は前記金属質銅含有膜の製造1と同様にして金属質銅含有膜を作製し、体積抵抗率を測定した。結果を表6に示す。試料Wと試料Xを表のように混合し、ペーストを作製することで体積抵抗値を更に下げることができる。

本発明の金属質銅粒子と市販の銅粉と混合しても同様の結果が期待できる。

[0120] [表6]

	試料W[g]	試料X[g]	体積抵抗値[$\Omega \cdot \text{cm}$]
実施例31	5	0	5.10E-05
実施例32	4	1	2.15E-05
実施例33	3	2	2.20E-05
実施例34	2	3	5.30E-05
実施例35	1	4	6.40E-05
実施例36	0	5	1.20E-04

[0121] 金属質銅含有膜の製造2（プラズマ焼結）

実施例で得た試料Aと比較例で得た試料AFを用いて、前述の方法で銅ペーストを作製した。それぞれの銅ペーストを、アプリケーターを用いてPETフィルムに塗布し、金属質銅含有膜を作製した。その後、（株）ニッシン製 MicroLabo-PSを用いて、次の条件でプラズマ処理を行い、金属質銅焼結膜を得た。

まず、金属質銅含有膜をプラズマ装置内の100℃に加熱したステージに置き、180秒又は30秒の所定時間加熱した。その後、装置内を60秒減圧し、3% H_2 -Heガスを装置内に30秒充填し、プラズマ照射を180秒間行った。プラズマ処理後、90秒、 N_2 ガスをパージすることで冷却し、金属質銅焼結膜（膜厚10 μm ）を得た。結果を表7に示す。本発明の金属質銅粒子を用いることにより、プラズマ処理でも低抵抗の金属質銅含有膜の製造が可能であることがわかる。

[0122] [表7]

	試料	処理基材	ヒーター温度	体積抵抗値[$\Omega \cdot \text{cm}$]
実施例1	A	PET	100℃	2.26E-04
比較例2	AF	PET	100℃	O.L.

※表中、O.L.は測定装置の測定上限以上を示す。膜厚にも依存するが、おおむね $1 \times 10^{+4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

[0123] 金属質銅含有膜の製造3（大気中、120℃加熱）

実施例及び比較例で得た試料（A～AH）5g、フェノール樹脂（レジト

ップ：PL-5208（有効成分としてフェノール樹脂を59重量%含有）
0.62g）、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート0.26
gを、攪拌脱泡機を用いて混合後、3本ロールで混練し銅ペーストを作製し
た。作製した銅ペーストを、アプリケーターを用いてアルミナ基板に塗布し
、自然対流式乾燥機中、120℃×10分間焼成して膜厚がほぼ25μmの
金属質銅含有膜を作製した。得られた金属質銅含有膜の比抵抗値を、三菱化
学アナリテック社製MCPT610型ロレスタGPを用いて、直流4端子法
により測定した。その後、走査型電子顕微鏡により断面観察を行い、膜厚を
測定して、前記の比抵抗値に基づいて体積抵抗値を算出した。結果を表8に
示す。120℃という低温での焼成でも低い体積抵抗値が得られていること
から、本材料が低温での焼結性に優れていることがいえる。また、実施例1
7で製造した試料Qの金属質銅含有膜の断面のSEM像を図36、37に示
す。これらのSEM像から、本発明の金属質銅粒子は大気中での120℃と
いう低温での焼成でも粒子同士が焼結していることが確認できる。

[0124]

[表8]

	試料	体積抵抗値
		[$\Omega \cdot \text{cm}$]
実施例1	A	1.90E-02
実施例2	B	5.00E-02
実施例3	C	8.20E-02
実施例4	D	7.50E-02
実施例5	E	9.80E-02
実施例7	G	1.30E-01
実施例8	H	2.50E-01
実施例9	I	2.50E-01
実施例10	J	3.10E-01
実施例11	K	9.50E-02
実施例12	L	9.20E-02
実施例13	M	8.30E-02
実施例14	N	4.40E+01
実施例15	O	5.90E-02
実施例16	P	4.80E-02
実施例17	Q	2.10E-03
実施例18	R	3.70E-01
実施例19	S	1.60E-01
実施例20	T	2.80E+00
実施例21	U	6.70E-02
実施例22	V	7.40E-03
実施例23	W	5.10E-03
実施例24	X	2.00E-03
実施例25	Y	2.00E-03
実施例26	Z	3.10E-03
実施例27	AA	5.00E-03
実施例29	AC	8.05E-03
実施例30	AD	1.20E-02
比較例1	AE	O.L.
比較例2	AF	O.L.
比較例3	AG	O.L.
比較例4	AH	O.L.

※表中、O. L. は測定装置の測定上限以上を示す。膜厚にも依存するが、おおむね $1 \times 10^{+4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

[0125] 金属ペーストの製造

実施例及び比較例で得た試料（A、C、E、J、N、Q、AB、AF、A

G) 9 g とビヒクル（樹脂：20 質量%エチルセルロース N200、溶媒：ターピネオール）1 g とターピネオール 2 g とを混合し、3 本ロールで混練して金属ペースト（Cu 固形分 75 質量%）を作製した。作成した各ペーストについて、ブルックフィールド社製 B 型粘度計（型式 HB DV-1+）にて、測定温度を 20℃ とし、コーンスピンドルに CPE-52 を用いて、金属ペーストの粘度を測定した。低ずり速度（10 [1/sec]）での粘度（ η_a ）と、高ずり速度（100 [1/sec]）での粘度（ η_b ）とを測定し、粘度（ η_a ）の値を粘度（ η_b ）の値で除して、チクソトロピーインデックス（TI）値を算出した。これらの結果を表 9 に示す。

本発明の各種実施例の金属質銅粒子を用いたペースト（金属ペースト）では、比較例に対して TI 値が優位に高くなっている（具体的には、TI 値が 3.0 以上である）。このため、例えばスクリーン印刷では、連続印刷時の金属ペーストの流動性がよくなり、基板へのパターンニング後は、厚膜の膜が得られる。また、クラック、断線、短絡、しみ等が抑制され、連続印刷時に再現性よく厚膜の膜が得られる。更に、インクジェット印刷など、金属ペーストに高いせん断力が作用する印刷において、孔からの金属ペーストの吐出が円滑となり、且つ、印刷媒体への金属ペーストの定着が良好となる。

[0126] [表9]

	試料	粘度 [mPa·s]		TI (η_a / η_b)
		η_a	η_b	
実施例 1	A	31500	6415	4.91
実施例 3	C	26500	6000	4.42
実施例 5	E	28500	5500	5.18
実施例 10	J	35146	5015	7.01
実施例 14	N	25152	7055	3.57
実施例 17	Q	22700	5159	4.40
実施例 28	AB	58260	10820	5.38
比較例 2	AF	23300	8200	2.84
比較例 3	AG	35688	12000	2.97

産業上の利用可能性

[0127] 本発明は、窒素等の非還元雰囲気下で焼成でき、しかも、より低温度での

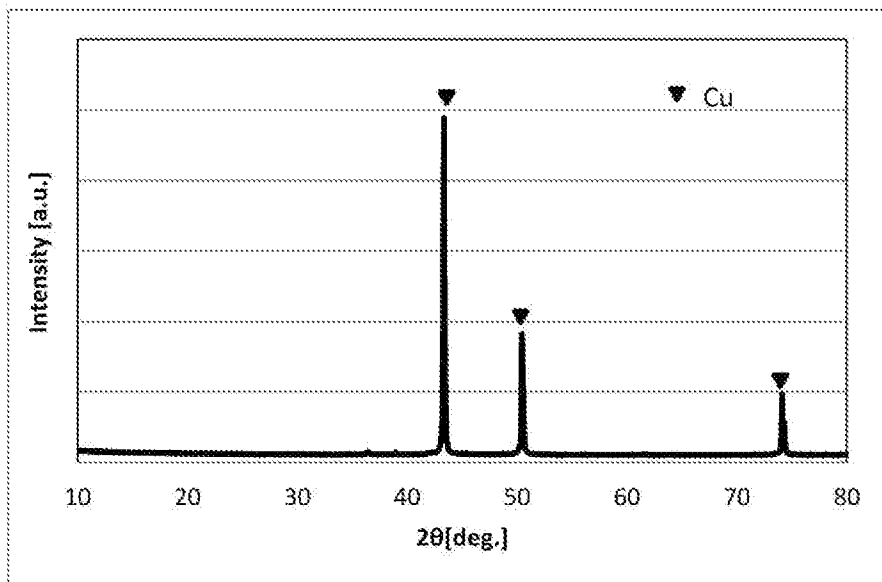
焼結性に優れた金属質銅粒子を簡便に製造することができ、電氣的導通を確保する材料、帯電防止、電磁波遮蔽、金属光沢、抗菌性等を付与する材料などに用いられ、特に、金属質銅含有膜の導電性を活用したプリント配線基板等の微細電極及び回路配線パターンの形成、チップや基板の接合、金属質銅含有膜の金属色調を活用した意匠や装飾用途等に用いられる。

請求の範囲

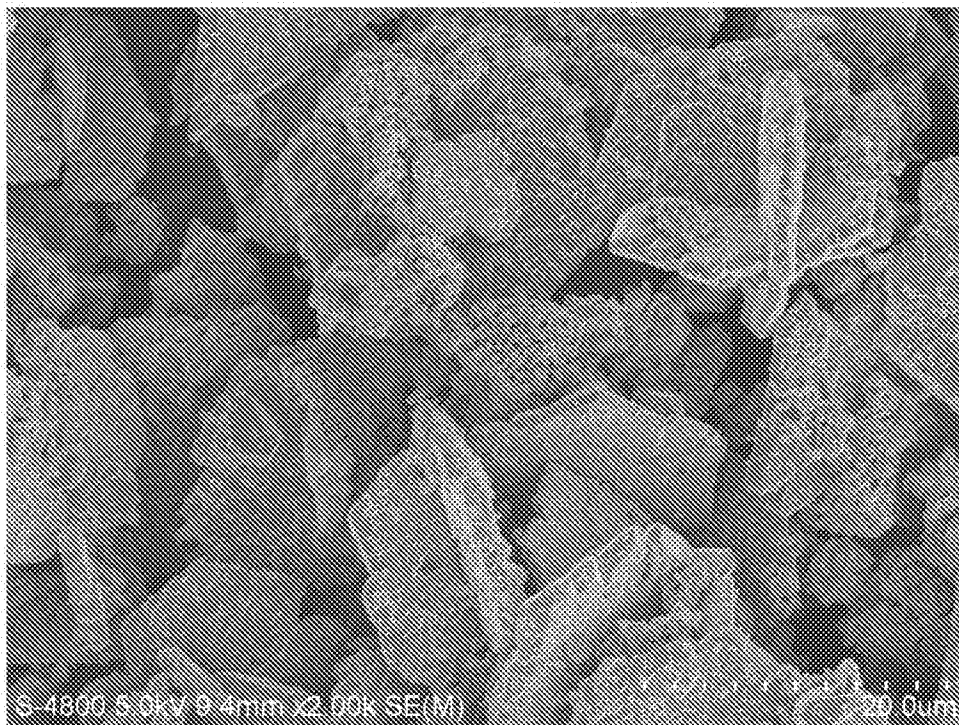
- [請求項1] 金属質銅微細粒子が金属質銅大径粒子の表面に付着した金属質銅粒子。
- [請求項2] 前記金属質銅微細粒子の凝結体が金属質銅大径粒子の表面に付着した請求項1に記載の金属質銅粒子。
- [請求項3] 更に、金属質銅微粒子を混在して含む、請求項1又は2に記載の金属質銅粒子。
- [請求項4] 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、及び前記金属質銅微細粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在する請求項1又は2に記載の金属質銅粒子。
- [請求項5] 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、前記金属質銅微細粒子、及び前記金属質銅微粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが存在する請求項3に記載の金属質銅粒子。
- [請求項6] 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、及び前記金属質銅微細粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、有機酸及び／又はその塩を含む請求項1、2又は4に記載の金属質銅粒子。
- [請求項7] 前記金属質銅粒子、前記金属質銅大径粒子、前記金属質銅微細粒子及び前記金属質銅微粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種の粒子に、有機酸及び／又はその塩を含む請求項3又は5に記載の金属質銅粒子。
- [請求項8] 比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1～7のいずれか一項に記載の金属質銅粒子。
- [請求項9] ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドの存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元することを含む、窒素雰囲気下 300°C の温度で加熱した際の体積抵抗値が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である金属質銅粒子の製造方法。

- [請求項10] 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドが、製造される前記金属質銅粒子100質量部に対して1～500質量部存在する、請求項9に記載の金属質銅粒子の製造方法。
- [請求項11] 前記還元反応が40～95℃の温度範囲で行われる、請求項9又は10に記載の金属質銅粒子の製造方法。
- [請求項12] 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドとアミン錯化剤との存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元する、請求項9～11のいずれか一項に記載の金属質銅粒子の製造方法。
- [請求項13] 前記ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドと有機酸の存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元する、請求項9～12のいずれか一項に記載の金属質銅粒子の製造方法。
- [請求項14] ゼラチン及び／又はコラーゲンペプチドとアミン錯化剤と有機酸の存在下、銅酸化物と次亜リン酸及び／又はその塩とを溶媒中で混合して還元する、請求項9～13のいずれか一項に記載の金属質銅粒子の製造方法。
- [請求項15] 前記還元をpH3以下で行う、請求項9～14のいずれか一項に記載の金属質銅粒子の製造方法。
- [請求項16] 請求項1～8のいずれか一項に記載の金属質銅粒子を含む金属質銅分散液。

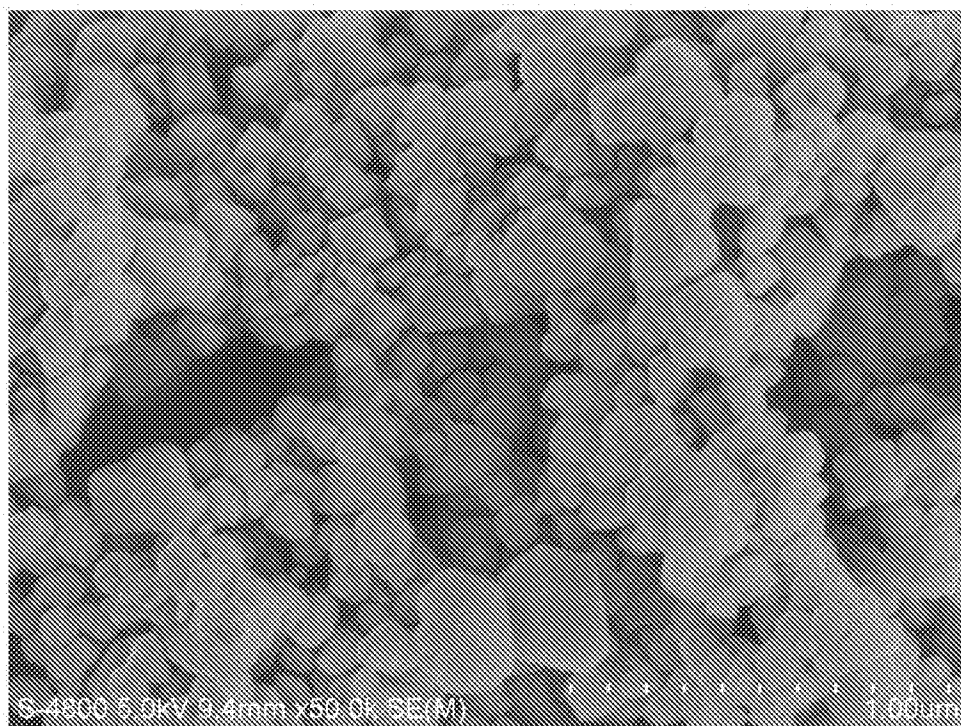
[図1]



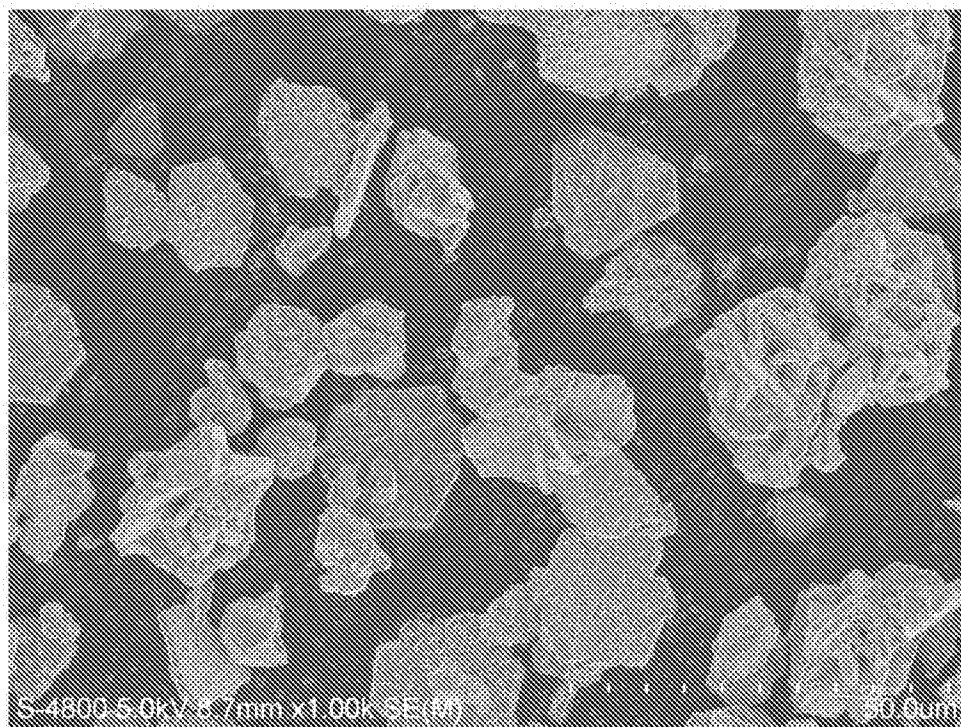
[図2]



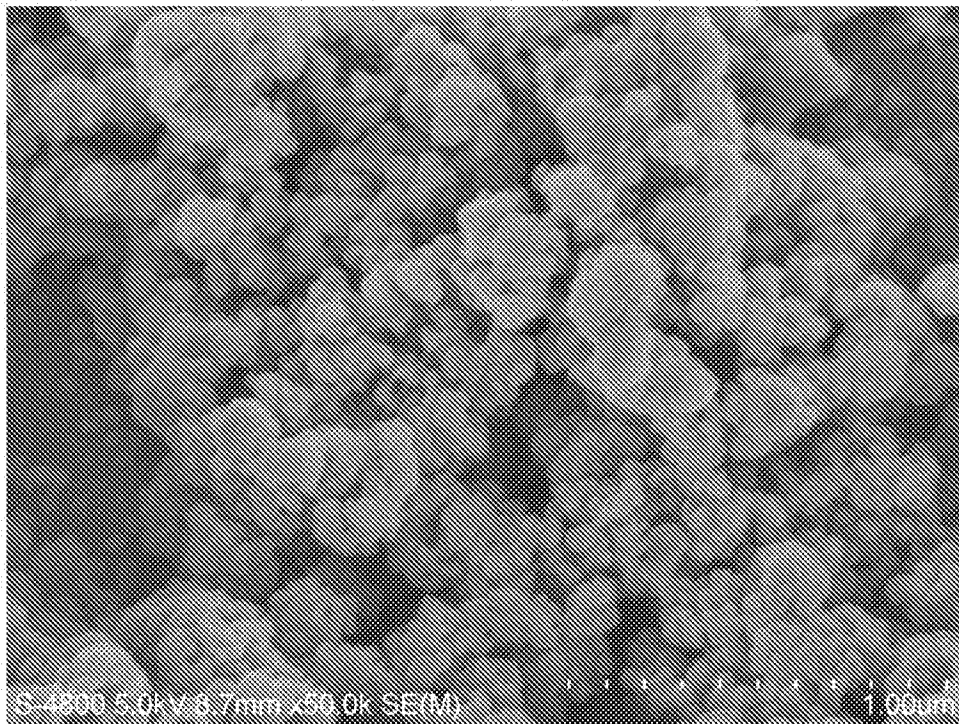
[図3]



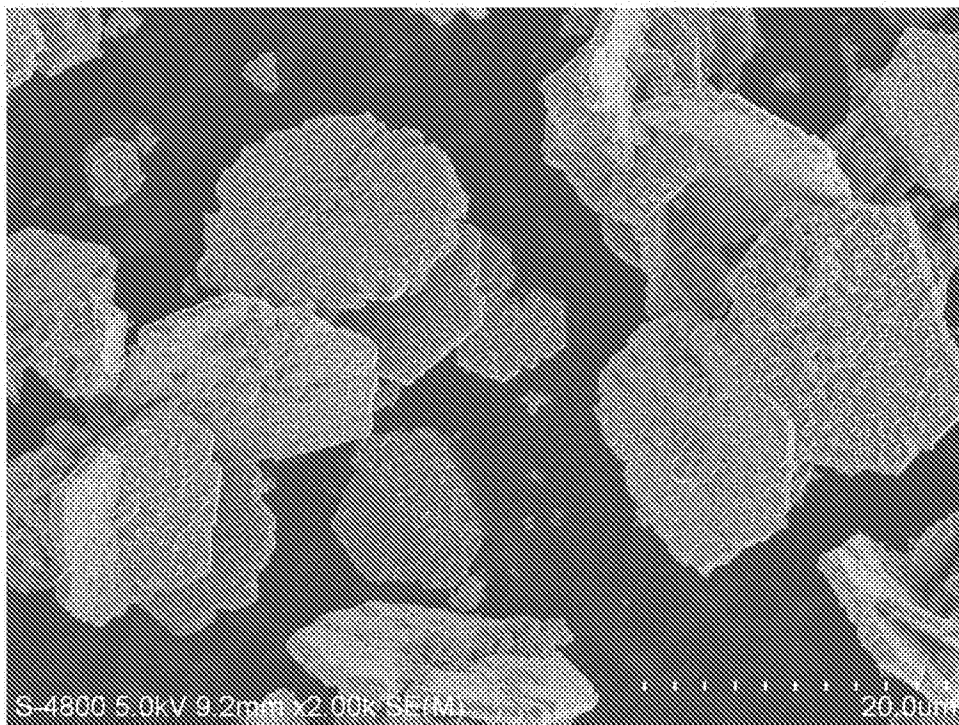
[図4]



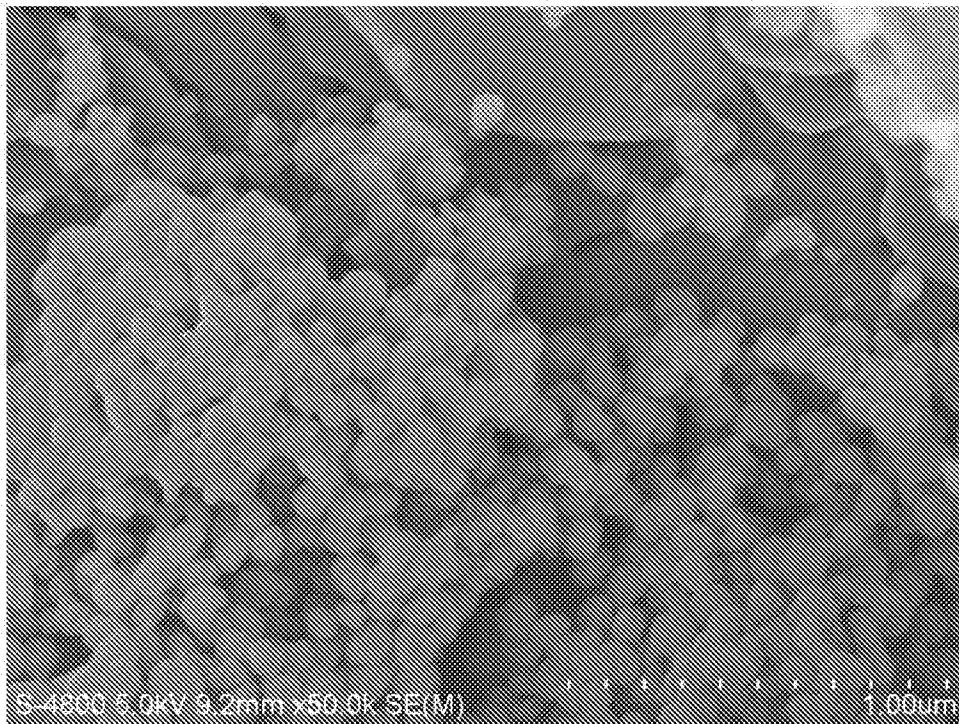
[図5]



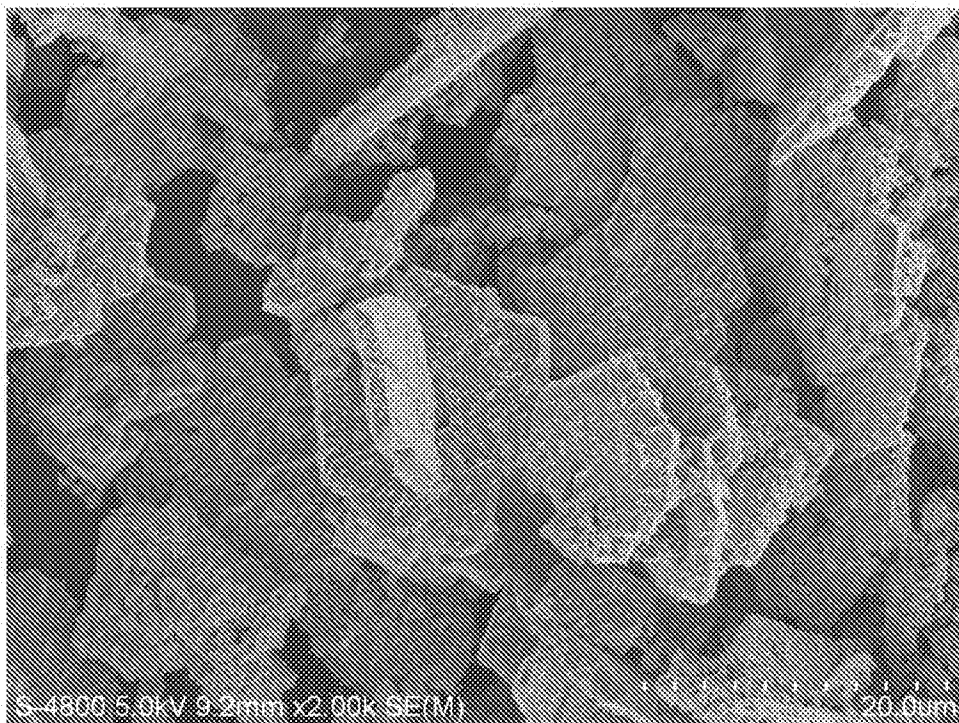
[図6]



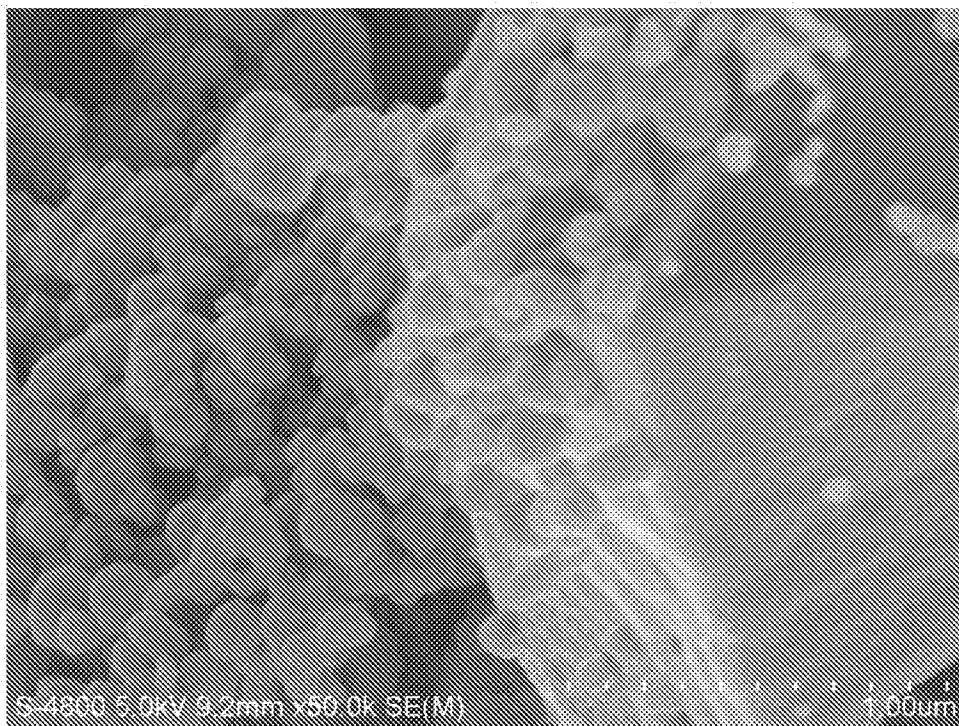
[図7]



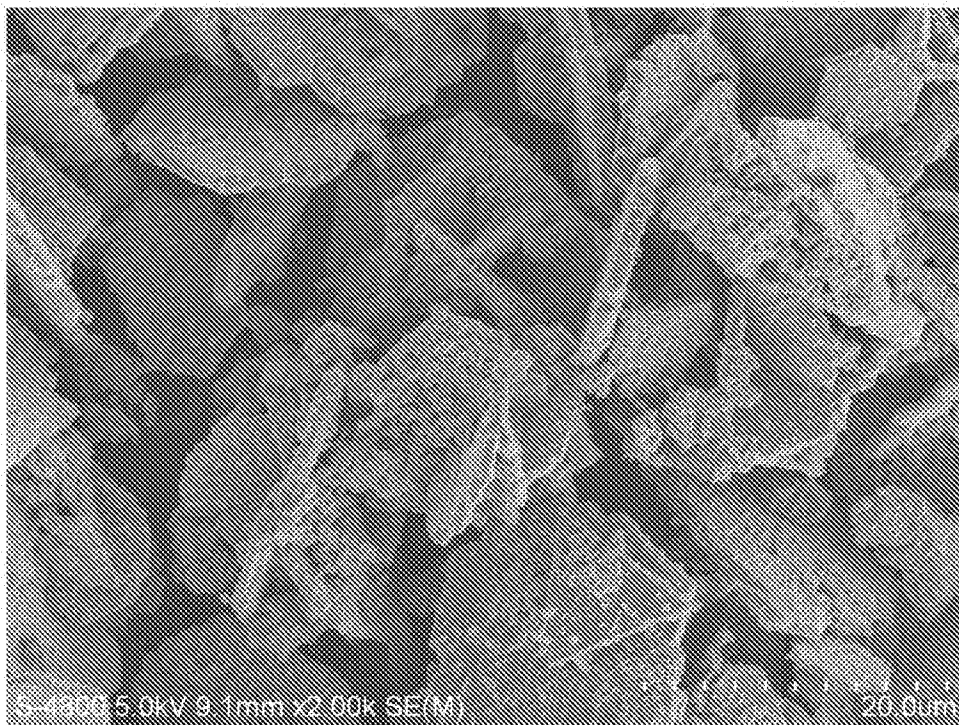
[図8]



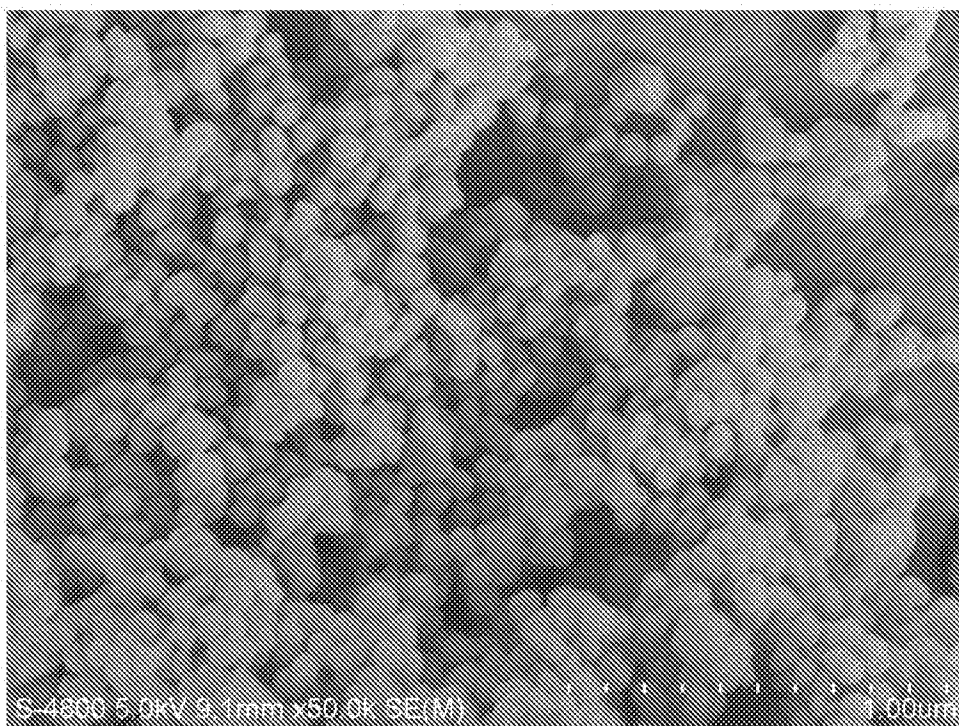
[図9]



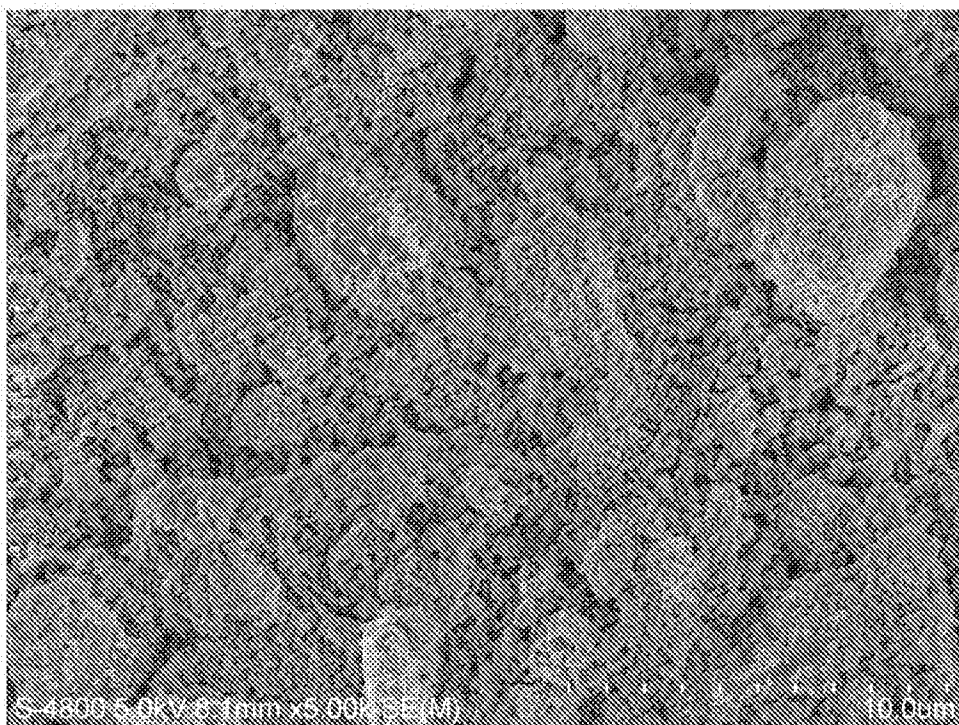
[図10]



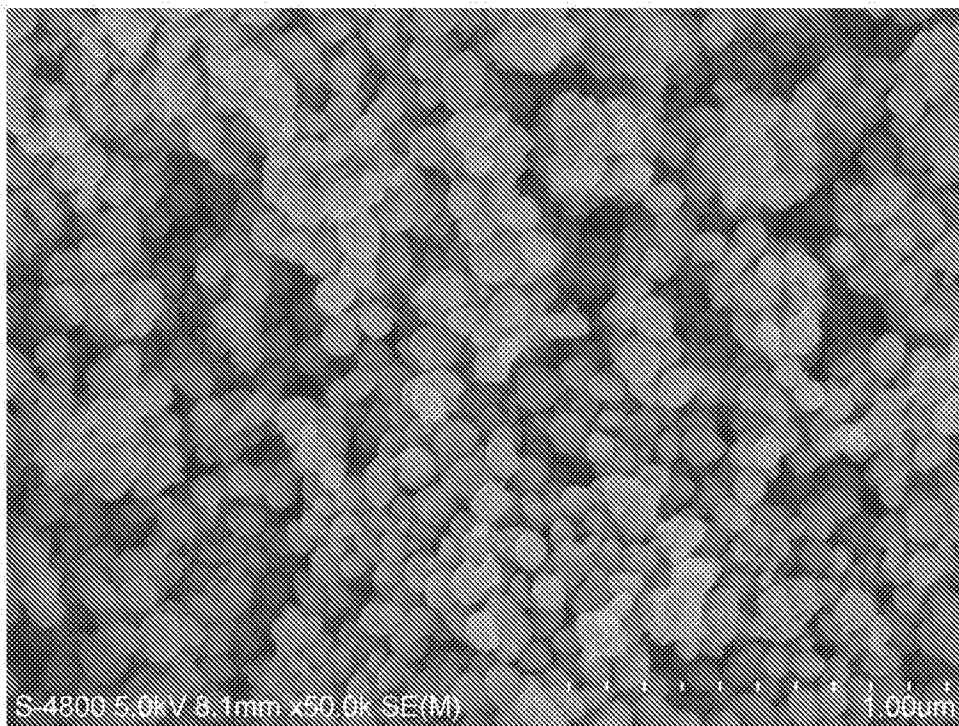
[図11]



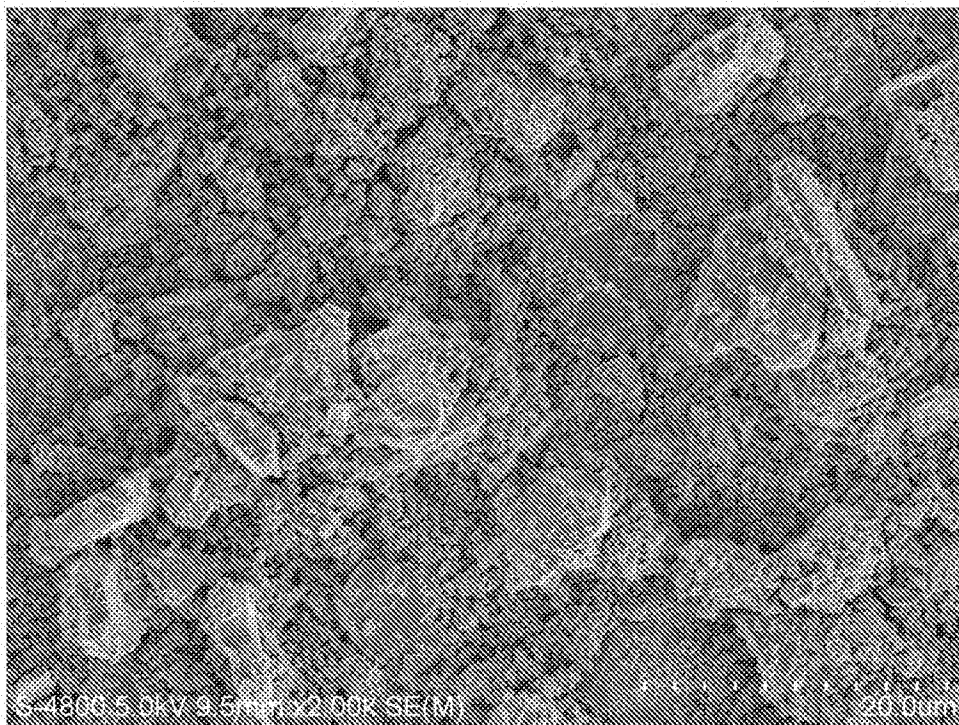
[図12]



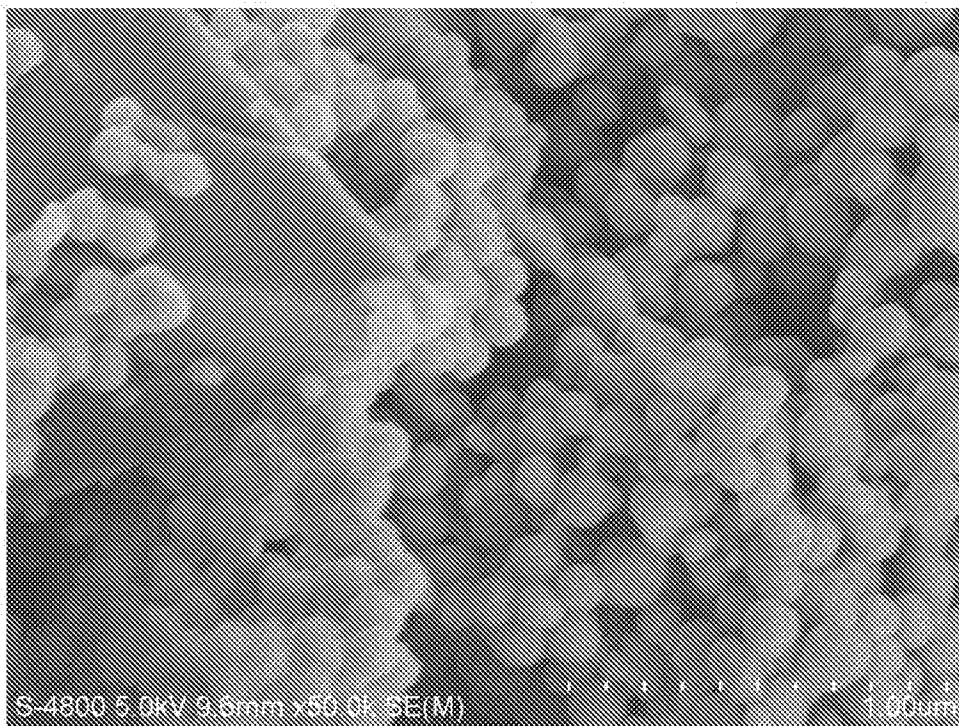
[図13]



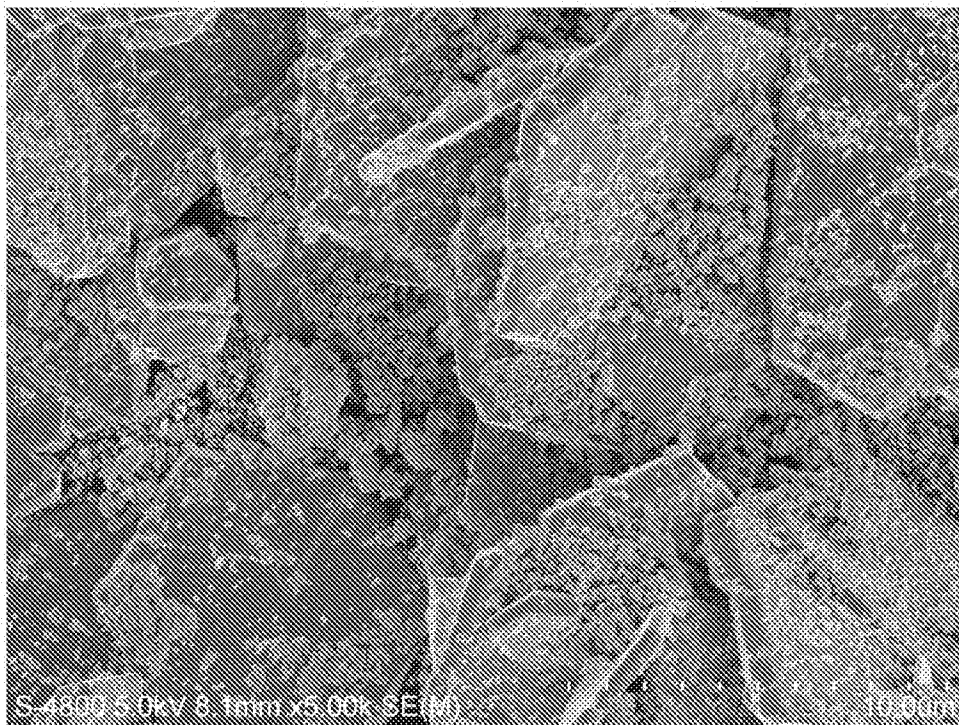
[図14]



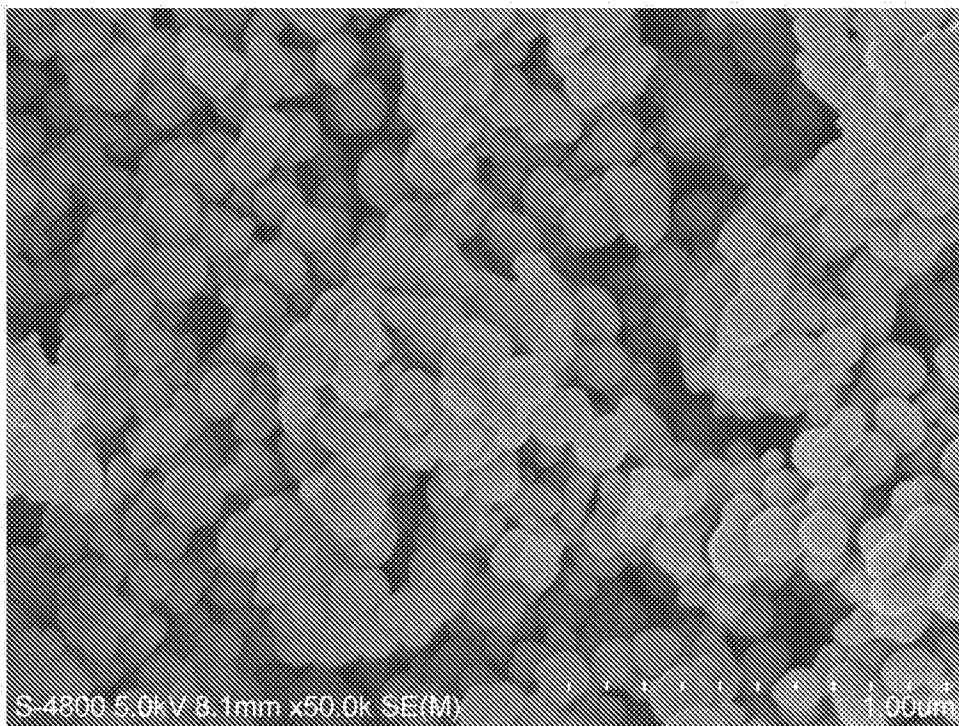
[図15]



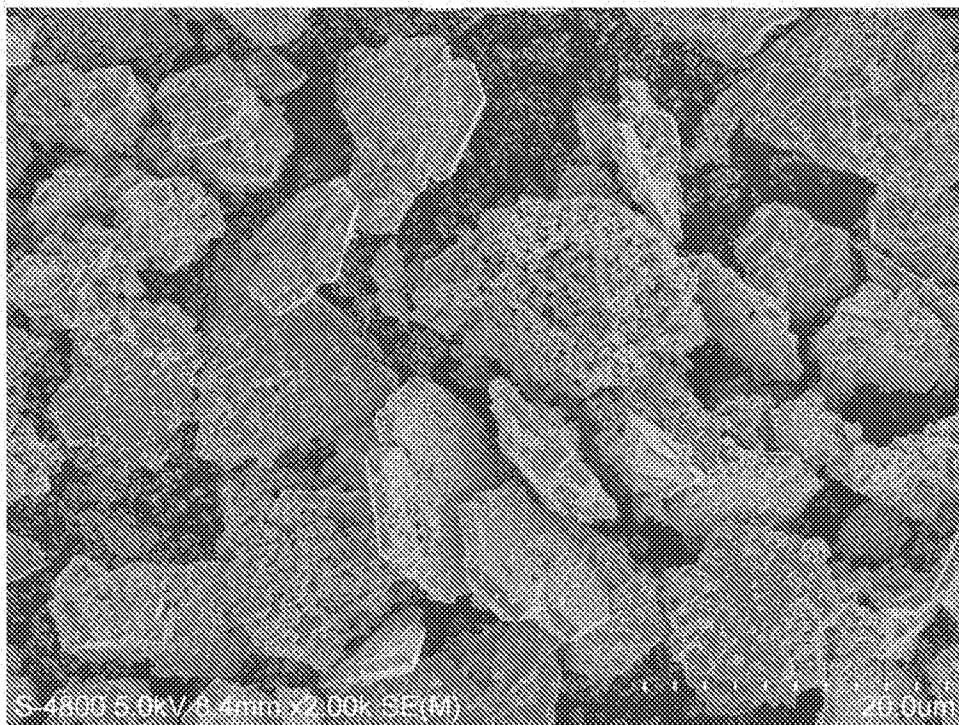
[図16]



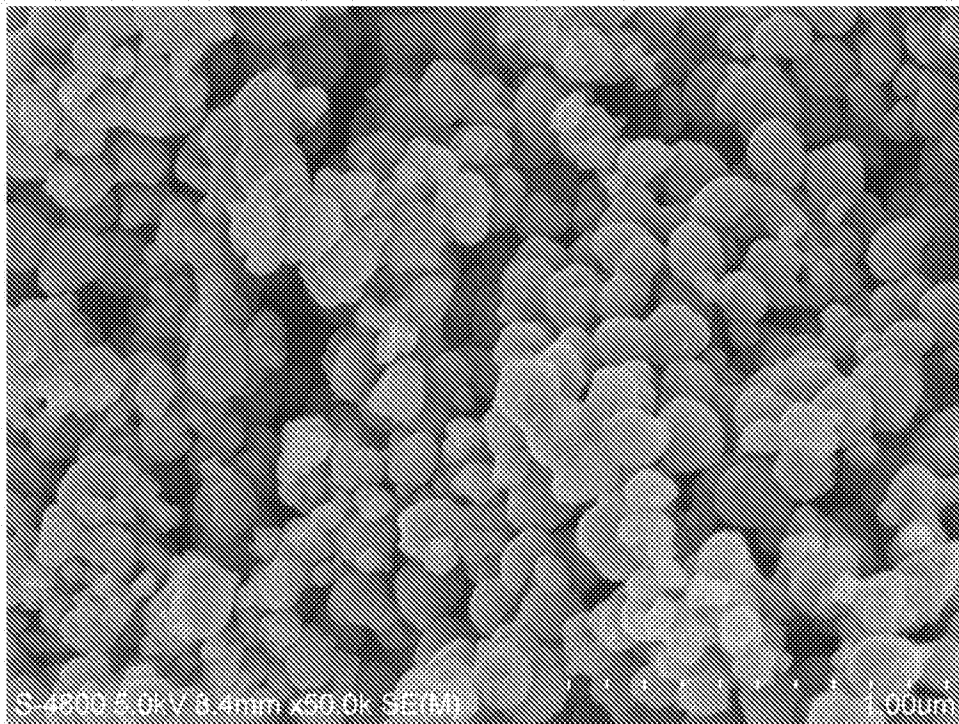
[図17]



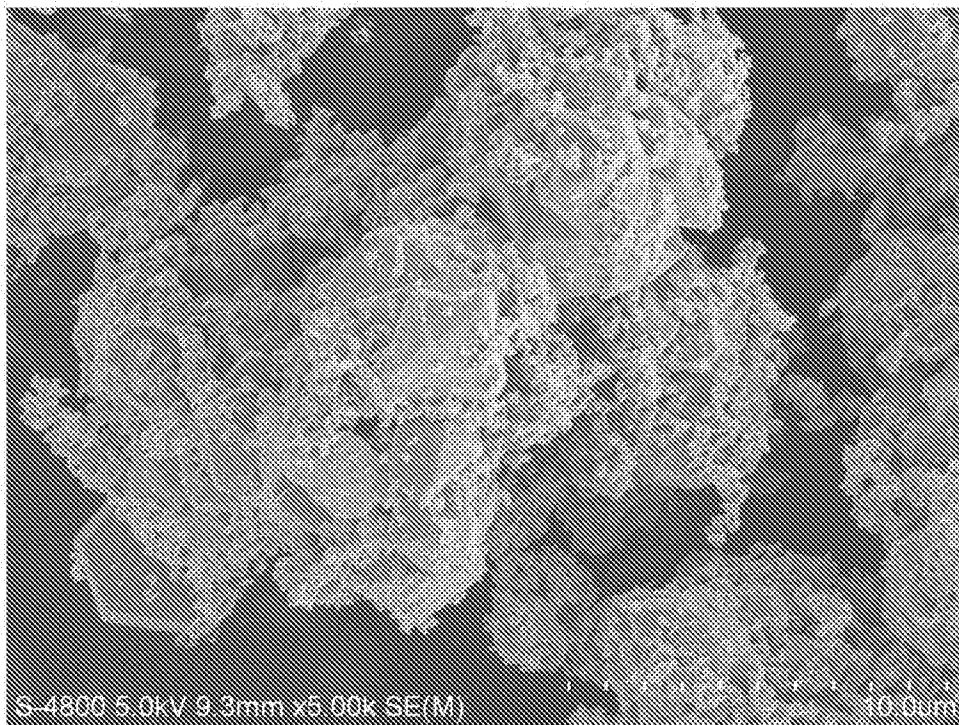
[図18]



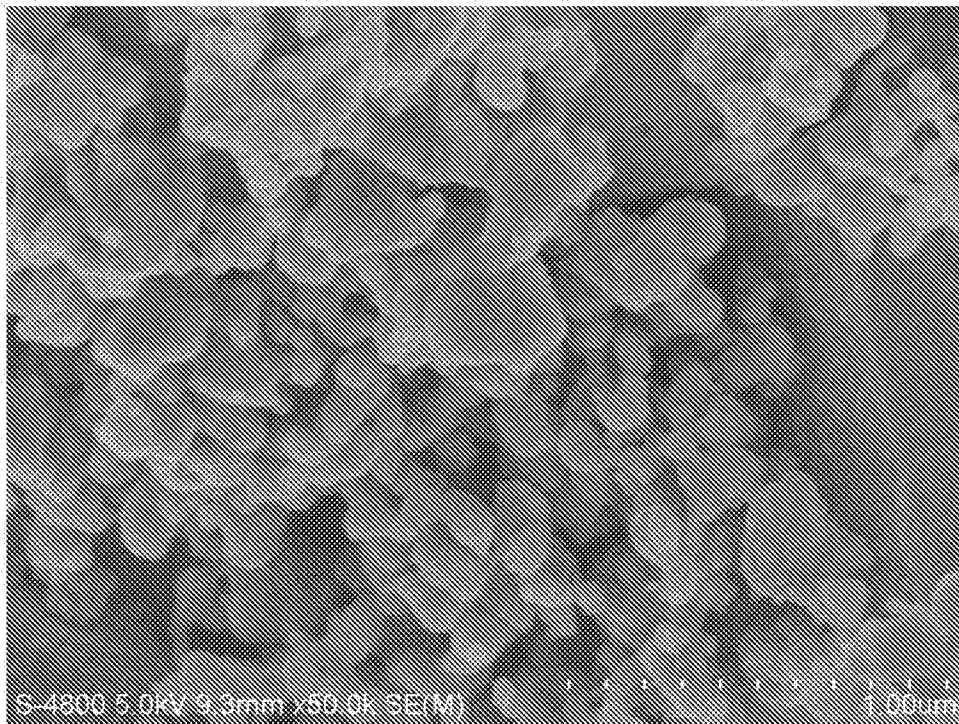
[図19]



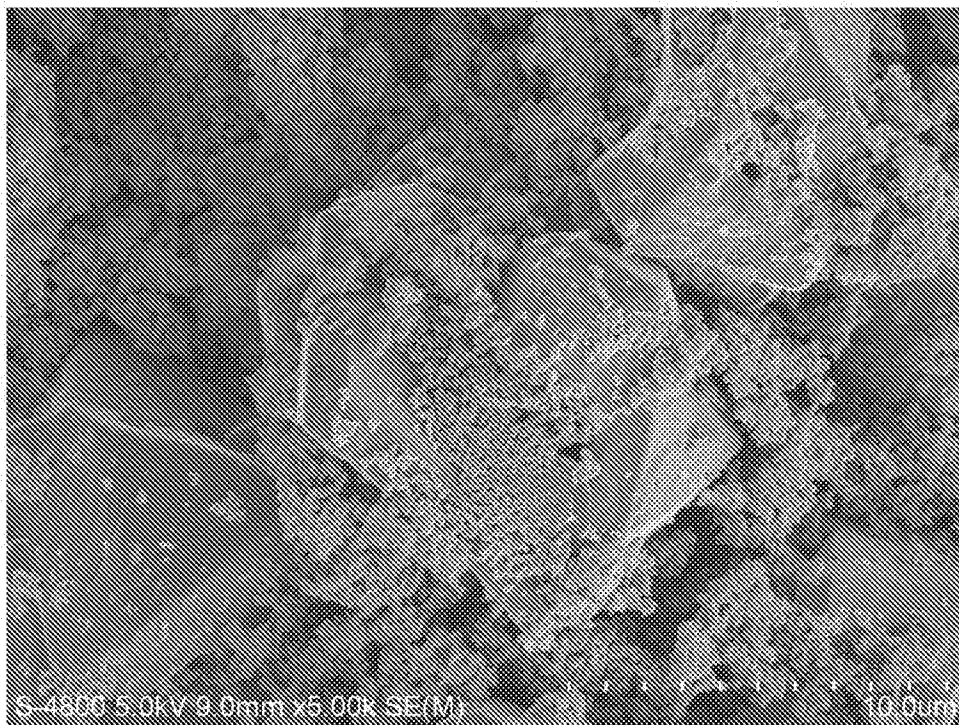
[図20]



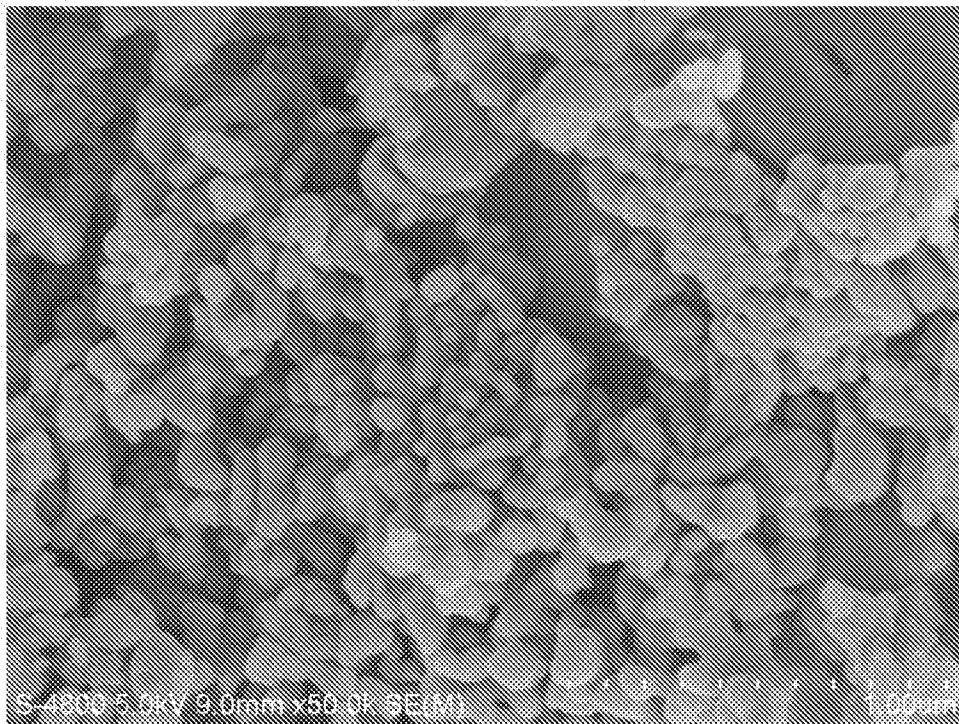
[図21]



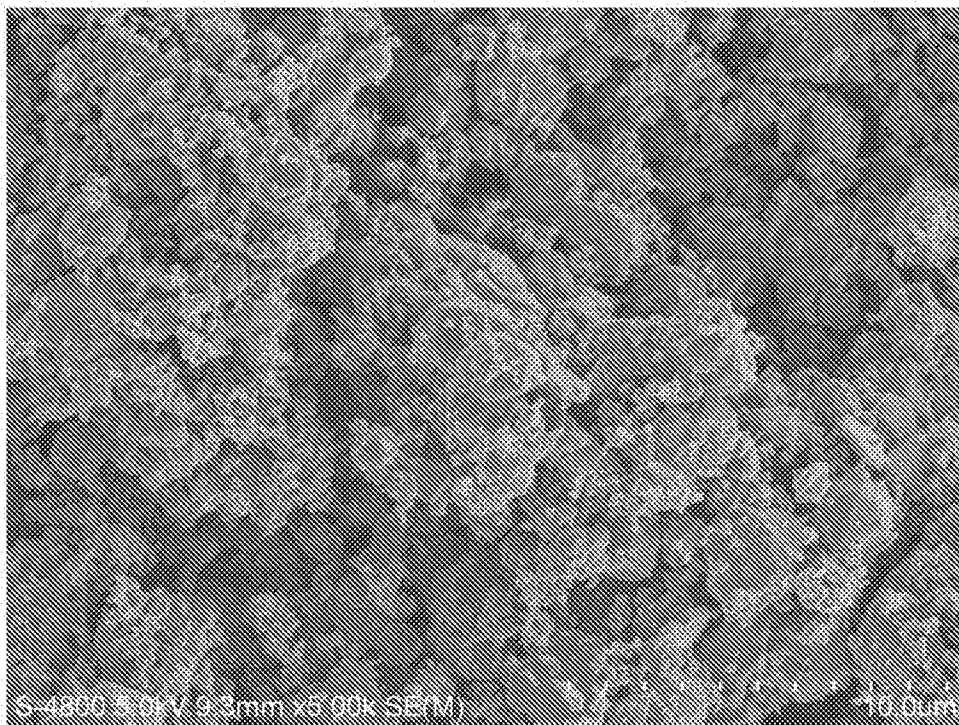
[図22]



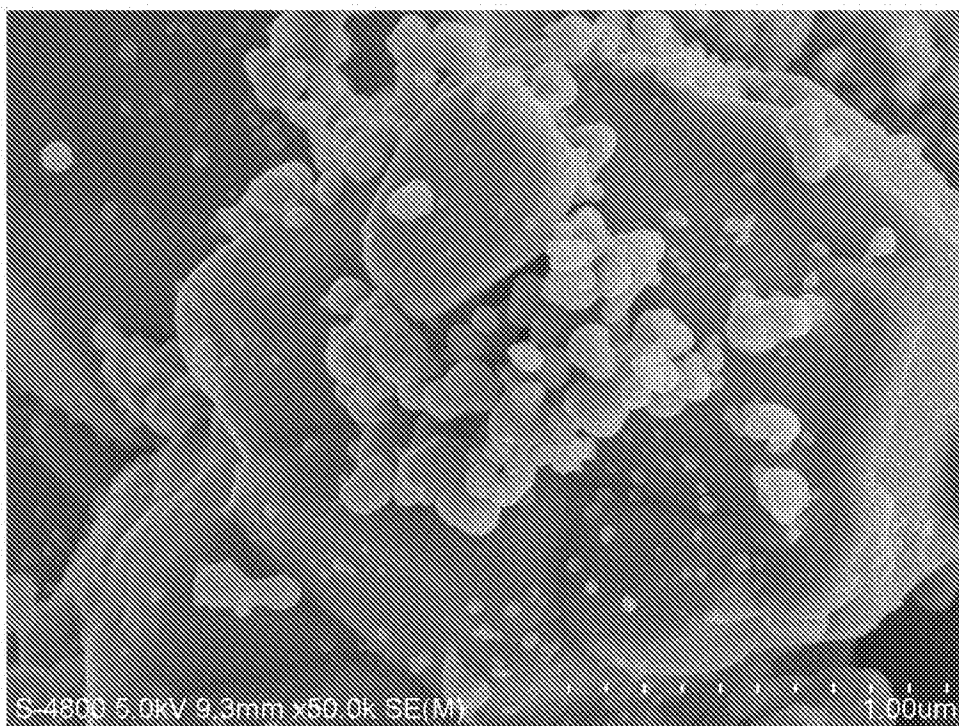
[図23]



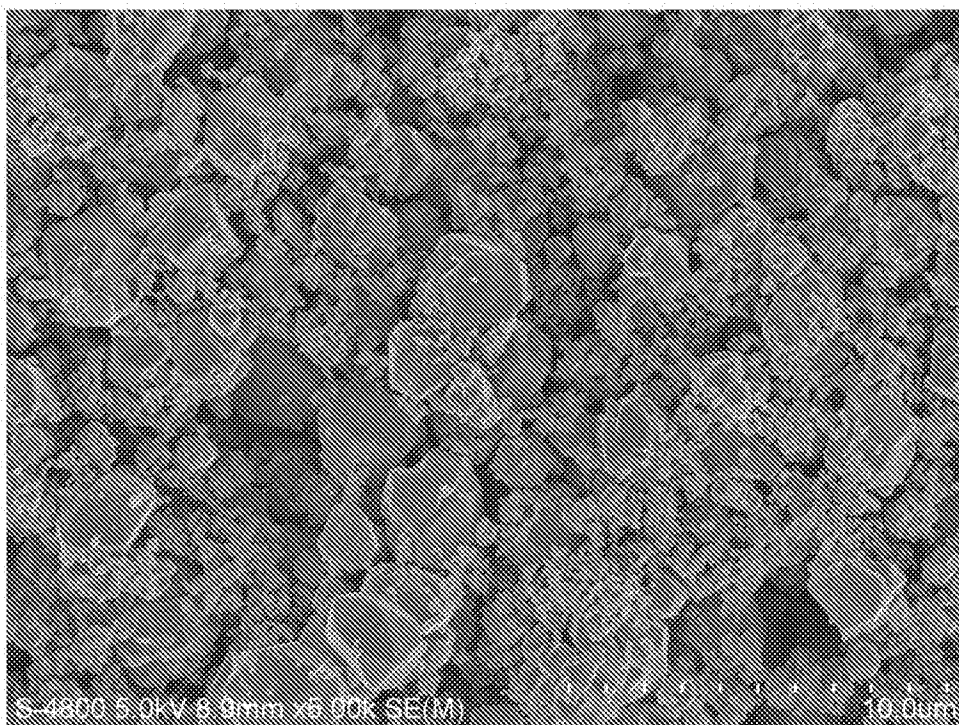
[図24]



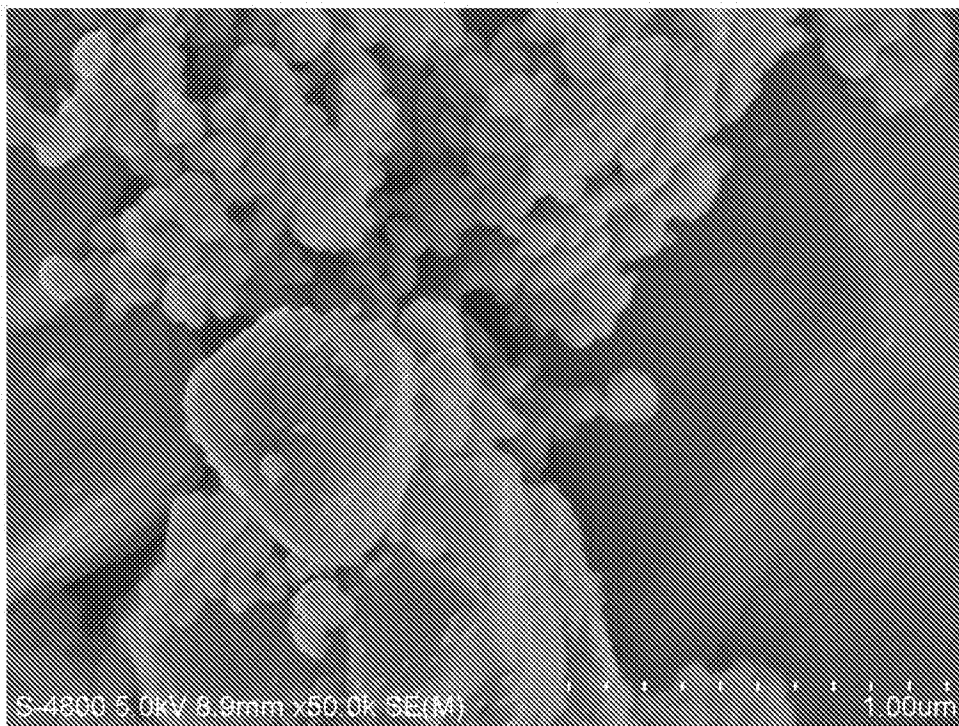
[図25]



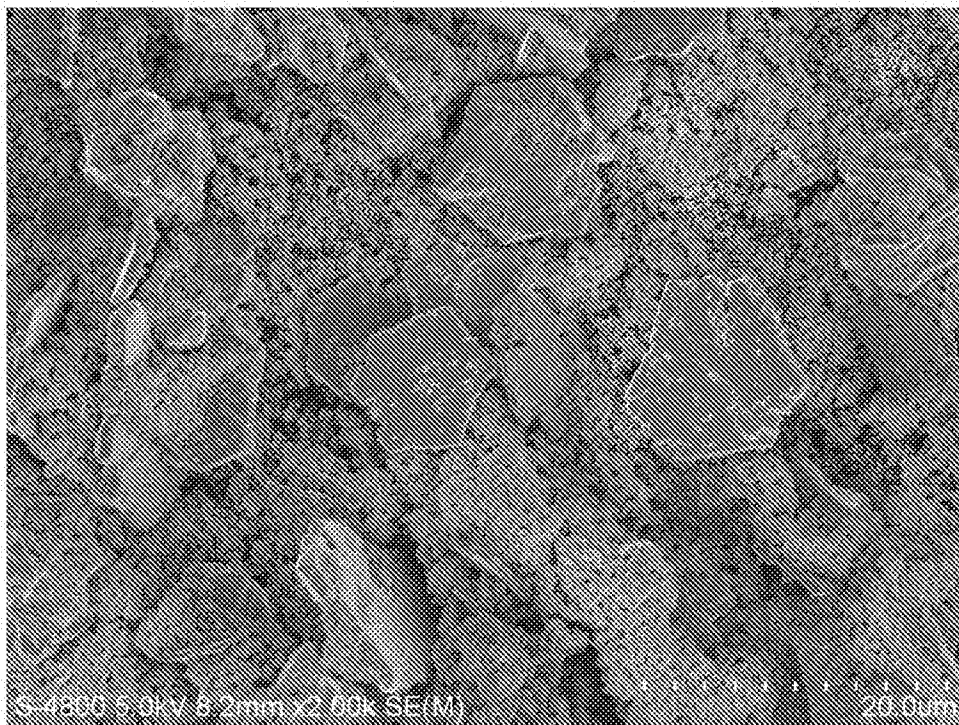
[図26]



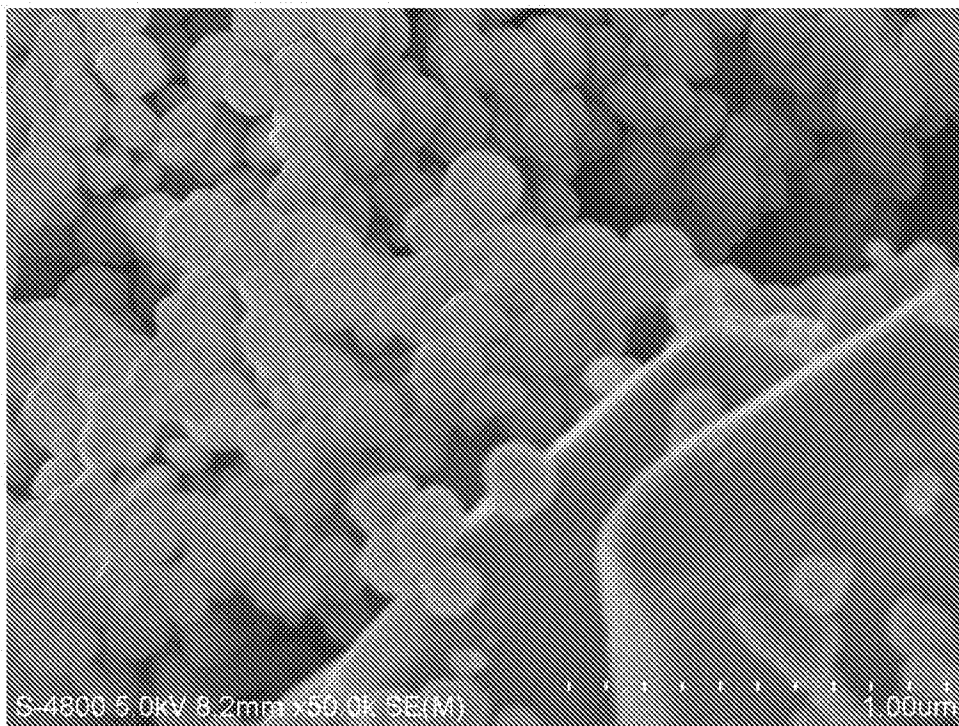
[図27]



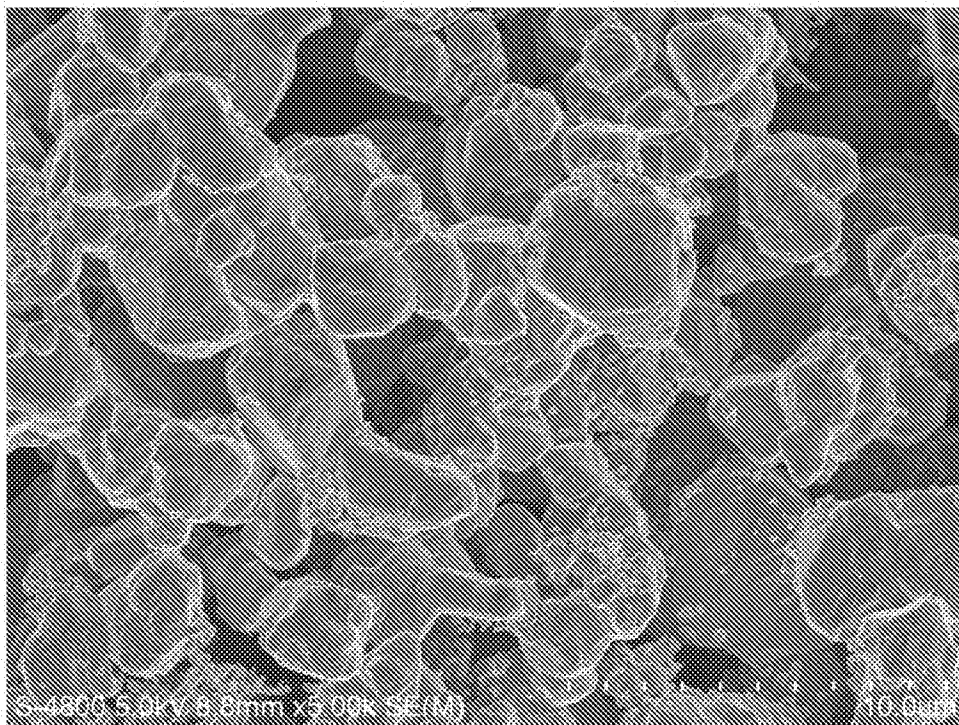
[図28]



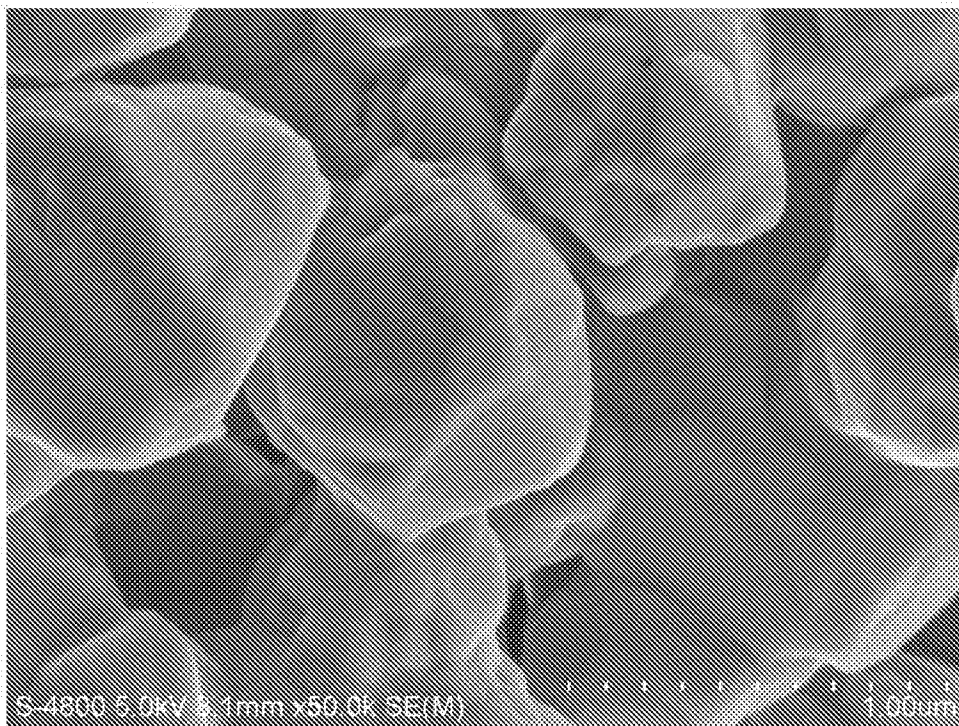
[図29]



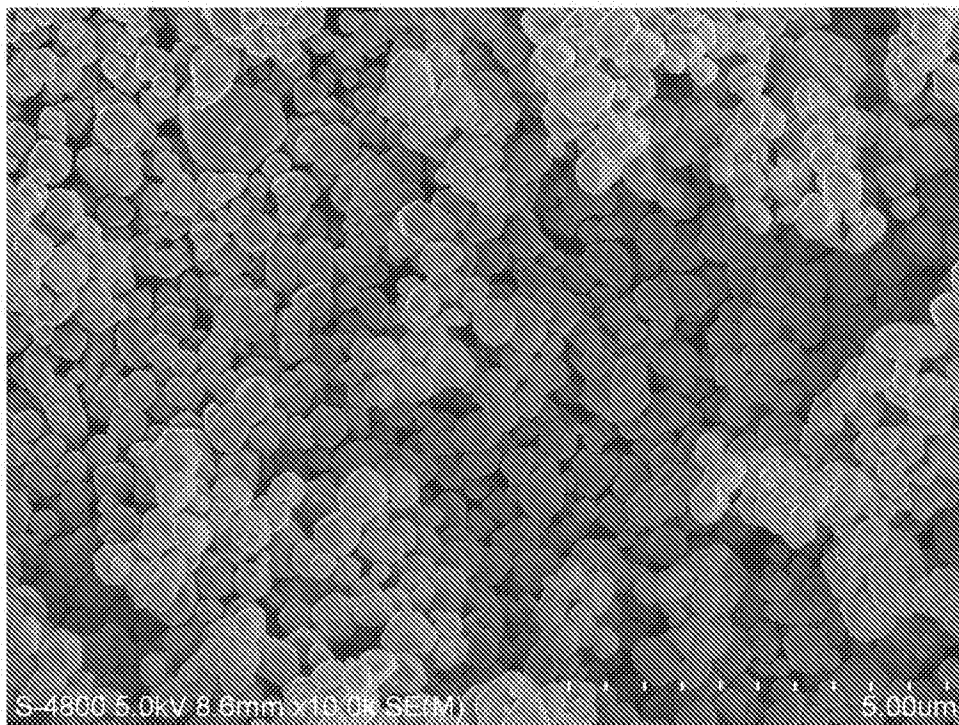
[図30]



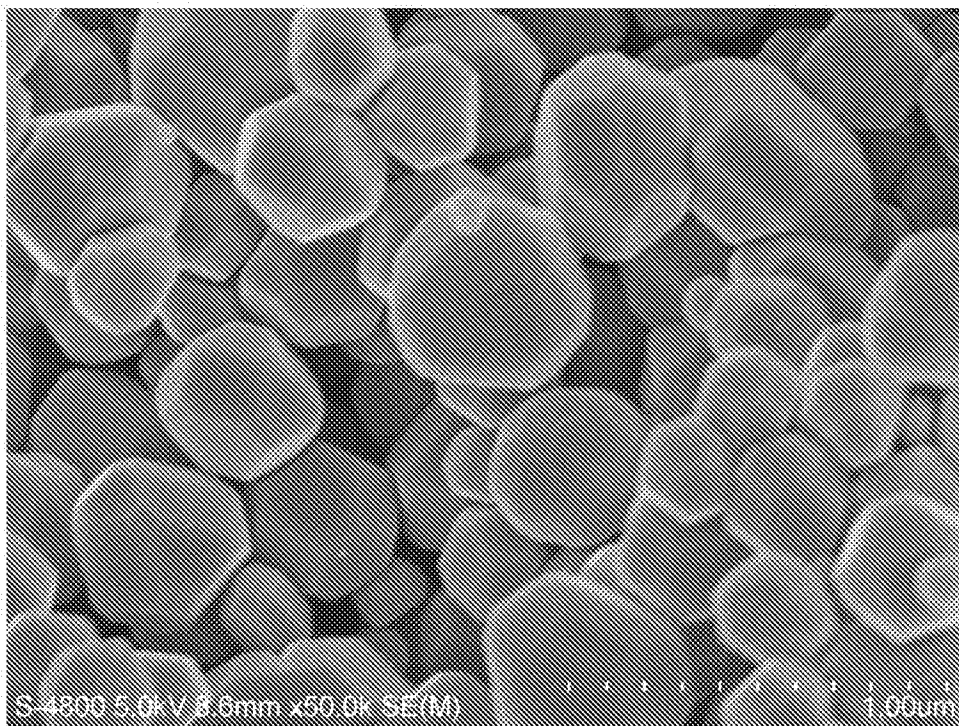
[図31]



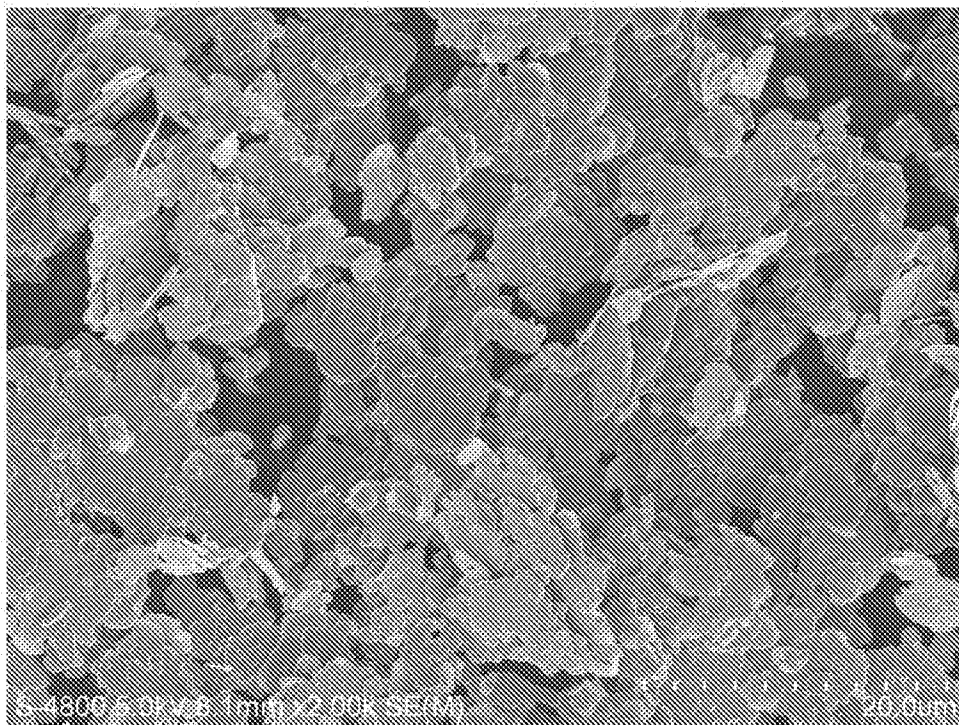
[図32]



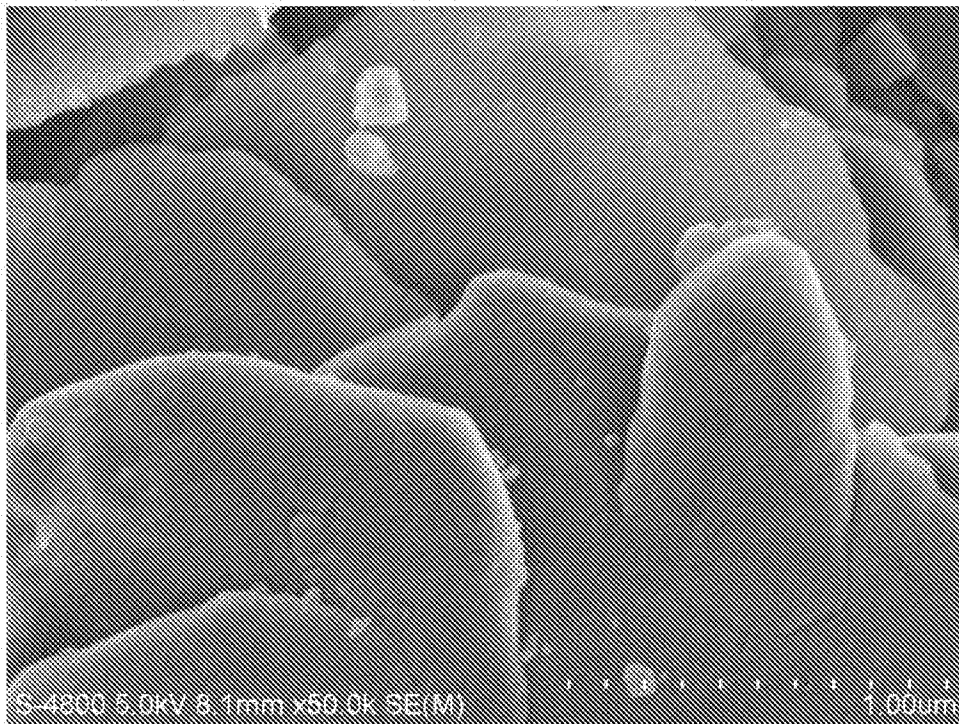
[図33]



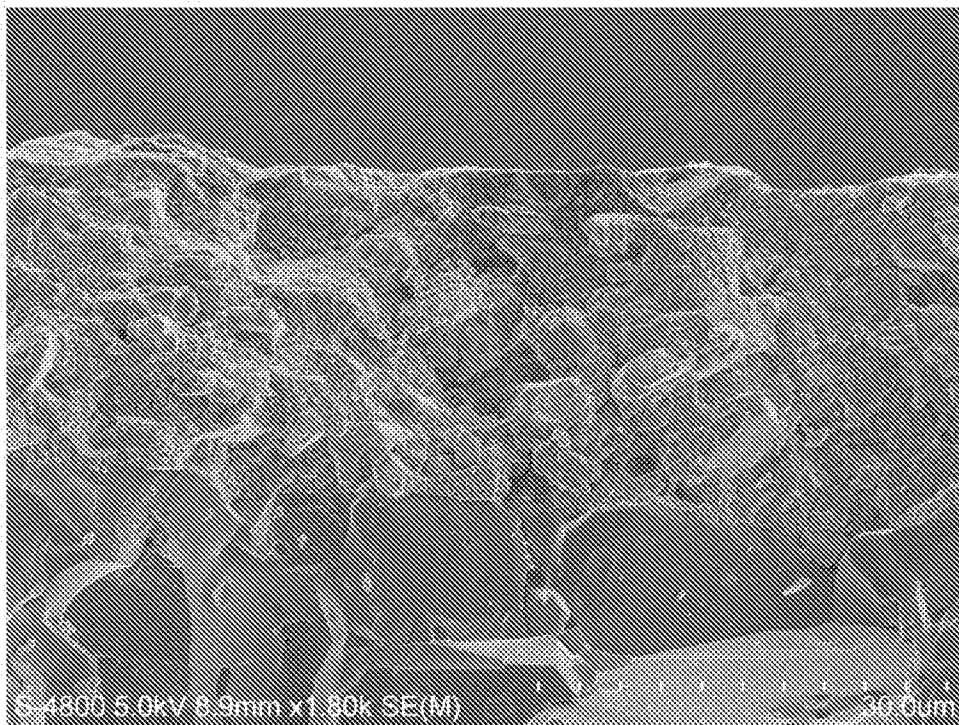
[図34]



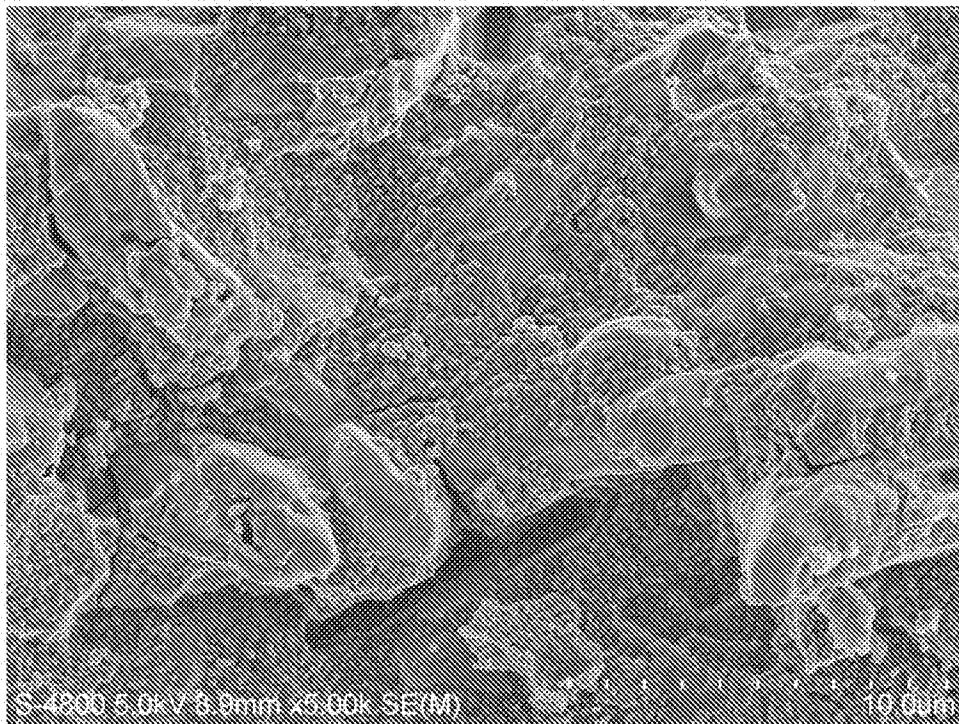
[図35]



[図36]



[図37]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/20(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F9/20, B22F1/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/116349 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims 1, 6 to 9; paragraphs [0002] to [0005], [0011], [0018] to [0035] & TW 200946446 A	1-3, 6-8, 16 4-5
X Y	WO 2010/032841 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0006], [0012] to [0031] & TW 201022152 A	1-3, 6-8, 16 4-5
X Y	WO 2012/161201 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0040] to [0058] & CN 103582918 A & KR 10-2014-0038413 A & TW 201301303 A	1-3, 6-8, 16 4-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November 2015 (16.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/024385 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claim 7; paragraphs [0020] to [0027], [0051], [0062] to [0063] & JP 5355577 B2 & US 2011/0155432 A1 claim 7; paragraphs [0091] to [0094]; table 8 & EP 2319643 A1 & CA 2735151 A & CN 102137728 A & KR 10-2011-0052657 A	9-15 4-5
X Y	JP 2013-64191 A (Fujifilm Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims 1 to 14; paragraphs [0030], [0062], [0073] & EP 2564954 A1 claim 8; example 10 & KR 10-2013-0024771 A	9-15 4-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B22F9/20(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B22F9/20, B22F1/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B13/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	WO 2009/116349 A1（旭硝子株式会社）2009.09.24, 請求項 1, 6-9, 段落 0002-0005, 0011, 0018-0035 & TW 200946446 A	1-3, 6-8, 16 4-5	
X Y	WO 2010/032841 A1（旭硝子株式会社）2010.03.25, 請求項 1-5, 段落 0006, 0012-0031 & TW 201022152 A	1-3, 6-8, 16 4-5	
X Y	WO 2012/161201 A1（旭硝子株式会社）2012.11.29, 請求項 1-4, 段落 0040-0058 & CN 103582918 A & KR 10-2014-0038413 A & TW 201301303 A	1-3, 6-8, 16 4-5	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 6 . 1 1 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 4 . 1 1 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 高木 康晴 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5	4 K 9 2 7 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/024385 A1 (石原産業株式会社) 2010.03.04, 請求項 7, 段落 0020-0027, 0051, 0062-0063 & JP 5355577 B2 & US 2011/0155432 A1, 請求項 7, 段落 0091-0094, 表 8 & EP 2319643 A1 & CA 2735151 A & CN 102137728 A & KR 10-2011-0052657 A	9-15 4-5
X Y	JP 2013-64191 A (富士フイルム株式会社) 2013.04.11, 請求項 1-14, 段落 0030, 0062, 0073 & EP 2564954 A1, 請求項 8, 実施例 10 & KR 10-2013-0024771 A	9-15 4-5