

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成26年4月3日(2014.4.3)

【公開番号】特開2014-34602(P2014-34602A)

【公開日】平成26年2月24日(2014.2.24)

【年通号数】公開・登録公報2014-010

【出願番号】特願2012-175456(P2012-175456)

【国際特許分類】

C 0 9 D	11/00	(2014.01)
B 2 2 F	9/30	(2006.01)
B 2 2 F	9/00	(2006.01)
B 2 2 F	3/22	(2006.01)
H 0 1 B	1/22	(2006.01)
H 0 1 B	1/00	(2006.01)
H 0 1 B	5/14	(2006.01)
H 0 1 B	13/00	(2006.01)

【F I】

C 0 9 D	11/00	
B 2 2 F	9/30	Z
B 2 2 F	9/00	B
B 2 2 F	3/22	
H 0 1 B	1/22	Z
H 0 1 B	1/00	E
H 0 1 B	5/14	Z
H 0 1 B	13/00	5 0 3 Z

【手続補正書】

【提出日】平成26年1月10日(2014.1.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

シュウ酸銀とN,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンとを混練して得られた混練物に、ヘキシリアミン、ドデシリアミン及びオレイン酸を混練して銀錯体を形成し、この銀錯体を加熱攪拌して生成された、保護剤層に被覆された銀微粒子を、溶媒に分散してなる銀微粒子インクであって、

前記シュウ酸銀は、沸点60~230°の有機溶剤(含ハロゲン化合物を除く)により30~200w%の範囲で予め湿潤されたシュウ酸銀を銀原料としていて、  
基板に塗布して形成した銀膜を、室温で5分間乾燥後、100°で焼結させた際、加熱開始20分以内に60μ·cm以下の体積抵抗になる銀微粒子インク。

【請求項2】

請求項1において、

前記シュウ酸銀を湿潤させる有機溶剤は、アルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素類、アルコール類のいずれかもしくは2種類以上の混合液体からなることを特徴とする銀微粒子インク。

【請求項3】

請求項 1 又は 2 において、

インク中に含まれるヘキシリアミンとドデシリアミンの比率が 3 : 1 ~ 6 0 : 1 であり、インク中に含まれるオレイン酸量が銀重量に対して 0 . 0 2 5 ~ 0 . 3 0 m m o l / g である銀微粒子インク。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかにおいて、

前記溶媒は、沸点が 2 2 0 以下のアルカン、シクロアルカン、アルキルアルコール、シクロアルキルアルコールのいずれかもしくは 2 種類以上の混合液体からなる銀微粒子インク。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかにおいて、

常温常圧で保管した際、作製から 1 ヶ月経過したとき、銀沈殿が目視により、確認されない銀微粒子インク。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかにおいて、

スピンコートで基板に塗布後、1 0 0 での焼結体の体積抵抗率が 8 ~ 2 5  $\mu$  · cm であることを特徴とする銀微粒子インク。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 のいずれかにおいて、

基板に塗布して形成した銀膜を、室温で 0 乃至 5 分間乾燥後、1 0 0 で焼結させた際、1 2  $\mu$  · cm 以下の体積抵抗になる銀微粒子インク。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかにおいて、

塗布後に 1 0 0 で焼結して形成された銀微粒子焼結体の表面が鏡面となる銀微粒子インク。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれかの銀微粒子インクを塗布し、その後 1 0 0 で焼結してなり、表面が鏡面である銀微粒子焼結体。

【請求項 10】

沸点 6 0 ~ 2 3 0 の有機溶剤（含ハロゲン化合物を除く）により 3 0 ~ 2 0 0 w % の範囲で予め湿潤されたシュウ酸銀と N , N - ジメチル - 1 , 3 - ジアミノプロパンとを混練する第 1 工程と、

前記第 1 工程で得られた混練物に、ヘキシリアミン、ドデシリアミン及びオレイン酸を混練して銀錯体を形成する第 2 工程と、

前記銀錯体を加熱攪拌して銀微粒子を生成する第 3 工程と、

前記第 3 工程で得られた銀微粒子を溶媒に分散してインク化する分散工程と、  
を有する銀微粒子インクの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 0 において、

前記シュウ酸銀を予め 3 0 ~ 2 0 0 w % の溶媒により湿潤させておくことを特徴とする銀微粒子インクの製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 1 において、

前記シュウ酸銀は、沸点 6 0 ~ 2 3 0 の、ハロゲン化合物を含まない有機溶剤で 3 0 ~ 2 0 0 w % の範囲で湿らせたシュウ酸銀を銀原料として使用することを特徴とする銀微粒子インクの製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 0 乃至 1 2 のいずれかにおいて、

前記第 3 工程における加熱攪拌は、前記銀錯体が黒色に変化し、且つ、反応系から気泡が出なくなるまで継続することを特徴とする銀微粒子インクの製造方法。

**【請求項 1 4】**

請求項1 0乃至1 3のいずれかにおいて、

前記第3工程で生成された銀微粒子を含む母体にアルコールを加えて遠心沈殿させて、上澄み液を除去することにより銀微粒子に保護剤として吸着していないN,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、ヘキシリアミン、ドデシリアミン及びオレイン酸を分離する工程を少なくとも2回含む遠心分離工程を有することを特徴とする銀微粒子インクの製造方法。

**【手続補正2】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明は、シュウ酸銀とN,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンとを混練して得られた混練物に、ヘキシリアミン、ドデシリアミン及びオレイン酸を混練して銀錯体を形成し、この銀錯体を加熱攪拌して生成された、保護剤層に被覆された銀微粒子を、溶媒に分散してなる銀微粒子インクであって、前記シュウ酸銀は、沸点60～230の有機溶剤（含ハロゲン化合物を除く）により30～200w%の範囲で予め湿潤されたシュウ酸銀を銀原料としていて、基板に塗布して形成した銀膜を、室温で5分間乾燥後、100で焼結させた際、加熱開始20分以内に60μ·cm以下の体積抵抗になる銀微粒子インクにより上記課題を解決するものである。

**【手続補正3】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

又、製造方法の発明は、沸点60～230の有機溶剤（含ハロゲン化合物を除く）により30～200w%の範囲で予め湿潤されたシュウ酸銀とN,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンとを混練する第1工程と、前記第1工程で得られた混練物に、ヘキシリアミン、ドデシリアミン及びオレイン酸を混練して銀錯体を形成する第2工程と、前記銀錯体を加熱攪拌して銀微粒子を生成する第3工程と、前記第3工程で得られた銀微粒子を溶媒に分散してインク化する分散工程と、を有する銀微粒子インクの製造方法により上記課題を解決することができる。

**【手続補正4】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明の実施形態における第1工程では、予め30～200wt%の、デカン、メタノール等の有機溶剤によって湿潤されたシュウ酸銀と、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンからなるアルキルジアミンとを混練する。この混練の終了は、精製する錯化合物（銀錯体）がその構成成分に応じた色を呈することによって判断する。

**【手続補正5】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

シュウ酸銀を予め有機溶剤によって湿潤させておくと、シュウ酸銀とアルキルアミンの混練の際に、銀化合物の急激な分解反応やアルキルアミンの構成成分の蒸発を抑制することができる。有機溶剤が30wt%未満のときは抑制効果が不充分であり、200wt%を超えると抑制過剰となる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

本発明においては、シュウ酸銀がアルキルアミンと混合される前に、有機溶剤により湿潤されているので、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンと混合した際に、シュウ酸銀の分解反応及びアルキルアミンの構成成分の蒸発を十分に抑制することができ、反応が均一に進行しN,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン配位銀錯体が生成する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

第1工程では、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンを30~200wt%の有機溶剤により湿潤されたシュウ酸銀と共に混練し、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン配位銀錯体を形成した。第2工程では、第1工程の混合物に、ヘキシリルアミン(炭素数6)及びドデシリルアミン(炭素数12)と脂肪酸であるオレイン酸(炭素数19)を加えて混練した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

詳細には、第1工程で、シュウ酸銀は、硝酸銀とシュウ酸二水和物から合成して、これに有機溶剤を加えた。本実施例では、全アルキルアミンのモル数が概ねシュウ酸銀に対して4~6倍モル量になるようにアルキルアミンを添加した。シュウ酸銀分子内には2個の銀原子が存在するため、上記のアルキルアミンの量は、銀原子を基準にすると2~3倍モル量に相当する。具体的には、有機溶剤30wt%湿潤シュウ酸銀2.17g(Ag=10.0mmol)、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン0.78g(7.61mmol)とした。シュウ酸銀の投入後、室温でクリーム状になるまで混練することで、シュウ酸銀を白色の物質へと変化させ、当該変化が外見的に終了したと認められる時点で混練を終了した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

【表1】

	合成時の有機溶剤	インクの溶媒	添加量mmol	銀微粒子の生成	インクの安定性			
		ジアミン	ヘキシルアミン	ドデシルアミン	オレイン酸			
実験例1	メタノール	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例2	n-ヘキサン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例3	トルエン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例4	n-ブタノール	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例5	n-オクタン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例6	n-デカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例7	n-ドデカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例8	$\alpha$ -ターピネオール	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例9	n-ヘキサン	デカシブタノール2:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例10	n-デカン	デカシヘキサノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例11	n-ドデカン	オクタンペンタノール3:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例12	n-ヘキサン	オクタンヘキサノール4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	○	○
実験例13	n-デカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	0.47	0.15	○	○
実験例14	n-デカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.42	1.90	0.15	○	○
実験例15	n-デカン	オクタンブタノール4:1	7.61	22.85	0.95	0.15	○	○

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

【表2】

	合成分時の有機溶剤	インクの溶媒	添加量mmol			銀微粒子の生成	インクの安定性
			ジアミン	ヘキシルアミン	ドデシルアミン		
比較例1	無	オクタンブタノール4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○ ○
比較例2	クロロホルム	—	7.61	11.40	0.95	0.15	× —
比較例3	水	オクタンブタノール4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○ ×
比較例4	n-テトラデカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○ ○
比較例5	n-デカン	オクタンブタノール4:1	22.84	11.40	0.95	0.15	○ ×
比較例6	n-デカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.40	0.95	0.45	○ ○
比較例7	n-デカン	オクタンブタノール4:1	7.61	11.40	0.95	0.08	○ ×
比較例8	n-デカン	テトラデカンブタノール7:3	7.61	11.40	0.95	0.15	○ ○

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

実験例1～8及び比較例2～4は各種有機溶剤による湿潤あり、比較例1は湿潤なし、実験例9～12及び比較例8は、最終的に分散させる有機溶媒の種類を検討している。実験例13～15及び比較例5～7ではシュウ酸銀に対するN,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、ヘキシリルアミン、ドデシリルアミン、オレイン酸の添加量を検討し銀微粒子インクを作製したものである。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

一方で、シュウ酸銀を有機溶剤で湿潤させずに作製した比較例1では、安定な銀微粒子インクが出来るものの、P E T基板にスピンコート後、100℃で焼結したときの体積抵抗値が20分で、 $60 \mu\text{m}^3$ を上回り、湿潤で作製した場合よりも体積抵抗の下がりが遅い。また、120分加熱しても $25 \mu\text{m}^3$ を下回る体積抵抗にはならない。また、焼結後の銀膜面はくすんでいた。