



(21)申請案號：113124867

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl. :

B22F1/054	(2022.01)	B22F1/0545	(2022.01)
B22F1/10	(2022.01)	B22F9/24	(2006.01)
B82Y30/00	(2011.01)	B82Y40/00	(2011.01)

(30)優先權：2023/08/03 世界智慧財產權組織 PCT/JP2023/028440

(71)申請人：日商豐田自動車股份有限公司 (日本) TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：山田麗未 YAMADA, REIMI (JP)；村井盾哉 MURAI, JYUNYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 47 頁

(54)名稱

金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體

(57)摘要

本發明為提供一種效率良好地製造金屬粒子之方法、藉由該製造方法所得之金屬粒子、用以實施該製造方法之製造裝置，及包含藉由該製造方法所得之金屬粒子的分散體。本發明係關於一種方法，其係包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，包含(i)調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液之步驟，與(ii)步驟，其係一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟，對於反應液之微波的吸收電力 E(單位：W/mL)與壓力 P(單位：MPa)的關係滿足以下之式 1

$E \times P \geq 20$ (式 1)。

指定代表圖：



【圖 9】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體

【中文】

本發明為提供一種效率良好地製造金屬粒子之方法、藉由該製造方法所得之金屬粒子、用以實施該製造方法之製造裝置，及包含藉由該製造方法所得之金屬粒子的分散體。本發明係關於一種方法，其係包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，包含(i)調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液之步驟，與(ii)步驟，其係一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟，對於反應液之微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式1 $E \times P \geq 20$ (式1)。

【指定代表圖】圖9

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體

【技術領域】

【0001】本發明係關於金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體。

【先前技術】

【0002】具有與塊狀材料不同的性質之金屬奈米粒子，在例如觸媒、油墨的材料、電子零件構件等各式各樣的用途，正被使用・研究。

【0003】例如，專利文獻1係揭示關於製造鉻奈米粒子之方法，其係於包含50mL之作為溶媒的1-癸醇及5mmol之作為鉻奈米粒子原料的六羰基鉻(chromium carbonyl)粉末之原料溶液，於40℃照射頻率50kHz、150W之超音波，藉由熱分解鉻奈米粒子原料而製造平均粒子徑為5.6nm之鉻奈米粒子。

【0004】專利文獻2係揭示關於金屬微粒子之製造方法，其係使含有金屬前驅物質之反應液流通在流通管內，並且在遍及該流通管的長度方向，均勻且集中地將電磁波朝向流通管內照射，並將流通管內之電磁波照射空間在遍及流通方向均勻加熱，而生成金屬微粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2015-129327號公報

[專利文獻2]日本特開2011-137226號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】 在電子產品實裝領域，為了使用金屬奈米粒子，期望縮小金屬奈米粒子的粒徑。

【0007】 然而，為了藉由照射微波之方法，製造平均粒徑為奈米規模之金屬奈米粒子，為了抑制核生成的不均或粒成長，高微波強度及高合成溫度為必要。

【0008】 因此，本發明係以提供一種效率良好地製造金屬粒子之方法、藉由該製造方法所得之金屬粒子、用以實施該製造方法之製造裝置，及包含藉由該製造方法所得之金屬粒子的分散體作為課題。

[用以解決課題之手段]

【0009】 本發明者們進行研究各種用以解決前述課題之手段的結果，發現在對反應液照射微波，製造金屬粒子之方法中，藉由將對於反應液之微波的吸收電力及施加於反應液的壓力定為一定以上，可縮短反應時間，進而，可製造粒徑小，且成為雜質之作為分散劑之有機物的含量少

之金屬粒子，所得之金屬粒子具有低體積收縮率，而完成本發明。

【0010】亦即，本發明之要旨係如以下。

(1)一種方法，其係包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，其包含：

(i)調製包含金屬粒子前驅物質與作為分散劑之有機物與溶媒之反應液之步驟，與

(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟，

對於前述反應液之前述微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式1

$$E \times P \geq 20 \text{ (式 1)}。$$

(2)如(1)所記載之方法，其中，在(i)之步驟，相對於作為前述金屬粒子前驅物質之金屬的全重量，前述反應液中之前述有機物的含量為0.1重量%~2重量%。

(3)如(1)或(2)所記載之方法，其中，在(ii)之步驟，對於前述反應液之前述微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式2

$$E \times P \geq 30 \text{ (式 2)}。$$

(4)一種金屬粒子，其係包含有機物之金屬粒子，

前述有機物的含量相對於前述金屬粒子的全重量，為0.1重量%~2重量%，

藉由TEM之中位徑(D50)為20nm以下。

(5)一種金屬粒子分散體，其係包含金屬粒子，與作為前述金屬粒子之分散劑的有機物，與溶劑之金屬粒子分散

體，

前述金屬粒子的含量相對於前述金屬粒子分散體的全重量，為1重量%~95重量%，

前述有機物的含量相對於前述金屬粒子的全重量，為0.1重量%~2重量%，

前述金屬粒子之藉由TEM之中位徑(D50)為20nm以下。

(6)一種金屬奈米粒子之製造裝置，其係藉由對反應液照射微波，生成金屬粒子之製造裝置，

前述製造裝置係具備：

壓送前述反應液之泵浦，與

於從前述泵浦壓送，流通反應管內之前述反應液，與前述反應管一起照射前述微波之照射裝置，與

在前述反應管的下游，調整前述反應管內之前述反應液的壓力之壓力調整裝置，與

在前述泵浦與前述反應管之間，攪拌從前述泵浦壓送之前述反應液之攪拌裝置。

(7)如(6)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述攪拌裝置配置在前述泵浦與前述反應管之間，且通過前述攪拌裝置之前述反應液的攪拌流在前述反應管內持續的位置。

(8)如(6)或(7)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述攪拌裝置係具有：流通前述反應液之直線狀的配管，與固定在前述配管內，於前述配管的繞軸扭曲之扭曲葉

片。

(9)如(8)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述扭曲葉片係沿前述配管之軸方向，將前述繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件交替配置之葉片。

(10)如(8)或(9)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述扭曲葉片係由非導電性材料所構成。

[發明效果]

【0011】藉由本發明，提供一種效率良好地製造金屬粒子之方法、藉由該製造方法所得之金屬粒子、用以實施該製造方法之製造裝置，及包含藉由該製造方法所得之金屬粒子的分散體。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]表示本發明之製造裝置的一實施形態的概略之圖。

[圖2]示意性表示在本發明之製造裝置的攪拌裝置之一實施形態之圖。

[圖3]在比較例1以及實施例1及4之銀粒子的TEM影像。

[圖4]表示在實施例1之銀粒子的粒度分布之圖表。

[圖5]表示對於反應液之微波的吸收電力 $E(W/mL)$ 乘以施加在反應液的壓力 $P(MPa)$ 之值 $(E \times P)$ 與D50的關係之圖

表。

[圖6]表示在實施例及比較例之有機物量與D50的關係之圖表。

[圖7]表示有機物量與在120℃、2小時之體積收縮率的關係之圖表。

[圖8]示意性表示以往技術或E×P未滿20時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長之圖。

[圖9]示意性表示在本發明之E×P成為20以上時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長之圖。

【實施方式】

【0013】以下，對於本發明之較佳的實施形態，進行詳細說明。

於本說明書，適當參照圖面，說明本發明之特徵。於圖面，為了明確化，而誇張各部之尺寸及形狀，並未正確描繪實際的尺寸及形狀。因此，本發明之技術的範圍，並非被限定於此等圖面所表示之各部的尺寸及形狀。尚，本發明之金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體，並非被限定於下述實施形態，在不脫離本發明之要旨的範圍，本發明領域具有通常知識者可在實施可進行的變更、改良等之各種的形態實施。又，本說明書所記載之各實施形態雖分別為獨立者，但藉由組合2個以上之各實施形態，亦可定為本發明之一

實施形態。

【0014】本說明書所記載之「~」係以將其前後所記載之數值作為下限值及上限值具有的範圍之意義使用。於本說明書階段性所記載之數值範圍，以一個數值範圍記載之上限值或下限值，可取代成其他階段性所記載之上限值或下限值。本說明書所記載之數值範圍的上限值或下限值可取代成實施例中所示之值。

【0015】本發明係關於一種方法，其係包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，其特徵為包含(i)調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液之步驟，及(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟。

【0016】

(i)調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液之步驟

(i)之步驟為調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液。

【0017】在本發明之方法，使用於反應液之溶媒，若為溶解金屬粒子前驅物質、作為分散劑之有機物及還原劑等之材料，並可進一步吸收微波之極性溶媒或離子液體，則並未限定。作為使用在反應液之溶媒，例如可列舉沸點為300℃以下之低沸點溶媒等。作為低沸點溶媒，雖並未限定，但例如可列舉水、甲醇、乙醇等之醇、乙二醇等之多元醇系溶媒、丙酮等之酮系溶媒、二甲基亞砜(DMSO)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、其他有機溶媒或此

等之2種以上的混合物等之低沸點極性溶媒。尚，使用混合物作為溶媒時之混合物中所包含之各構成物質的比率並未限定，各構成物質在實驗條件下混合的比率即可。

【0018】藉由使用低沸點極性溶媒作為溶媒，可提昇溶媒之操作性，並可縮小對環境的負荷。

【0019】金屬粒子前驅物質若為溶解在溶媒中，生成金屬離子，例如貴金屬、賤金屬及合金之離子，例如金、銀、鉑、銅、鎳、鐵、鈷等或此等之2種以上的金屬之離子的材料，則並未限定。作為金屬粒子前驅物質，例如可列舉金屬之鹵化物，例如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、金屬之硫酸鹽、金屬之硝酸鹽、金屬之磷酸鹽、金屬之氰化物等之金屬之無機鹽、金屬之羧酸鹽、金屬之磺酸鹽等之金屬之有機鹽、包含金屬之錯鹽的金屬之錯合物等。金屬粒子前驅物質亦可將例如包含金屬或金屬鹽之材料藉由硝酸等之酸或氨水等之鹼溶解來調製。作為金屬粒子前驅物質，較佳為使用便宜之金屬之硝酸鹽，例如硝酸鎳、硝酸銀。又，作為金屬粒子前驅物質，可使用具有還原性之甲酸鹽，例如甲酸鎳。據此，於一實施形態，作為金屬粒子前驅物質，當使用由金屬離子與作為其之對陰離子之具有還原性的有機陰離子，例如甲酸離子所構成之鹽的情況下，亦可不使用還原劑。

【0020】藉由於溶媒中溶解金屬粒子前驅物質，可調製均勻之反應液。

【0021】反應液中之金屬離子的濃度若為飽和濃度以

下，並未限定，通常為 1mmol/L(mM) 以上，於一實施形態，為 10mM 以上，且通常為 600mM 以下，於一實施形態，為 200mM 以下，例如為 $1\text{mM}\sim 600\text{mM}$ ，於一實施形態，為 $10\text{mM}\sim 200\text{mM}$ ，於一實施形態，為 $20\text{mM}\sim 180\text{mM}$ ，於一實施形態，為 $50\text{mM}\sim 150\text{mM}$ 。

【0022】藉由將反應液中之金屬離子的濃度定為前述範圍，可效率良好地以高濃度生成金屬粒子，大幅增加金屬粒子之一次可生成·回收的量，並可減低用以製造金屬粒子之時間、勞力及成本。又，縮小所得之金屬粒子的不均，換言之，所得之金屬粒子的粒度分布變狹小。

【0023】反應液包含作為分散劑之有機物。作為分散劑，並未限定，可列舉例如選自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基胺(DDA)、硫醇系聚合物、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸、聚丙烯酸鹽、環糊精、胺基果膠、甲基纖維素、聚乙烯亞胺纖維素、脂肪族胺、脂肪族羧酸及鞣酸中之1種以上的分散劑。分散劑為高分子時，分散劑的分子量並未限定，例如作為重量平均分子量(Mw)，通常為1000以上，於一實施形態，為8000以上，於一實施形態，為10000以上，且通常為50000以下，於一實施形態，為40000以下，例如為 $1000\sim 50000$ ，於一實施形態，為 $8000\sim 50000$ ，於一實施形態，為 $10000\sim 40000$ 。被吸附在金屬粒子之分散劑的量並未限定，相對於金屬粒子的全重量，通常為2重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下。由於分散劑的量以較少者較佳，下限值並未限定，相對於金屬

粒子的全重量，通常為0.1重量%以上，於一實施形態，為0.2重量%以上，於一實施形態，為0.3重量%，於一實施形態，為0.4重量%以上。

【0024】以往，在製造金屬粒子，作為於製造時之粒徑控制所需要之分散劑之有機物的量，有必要較分散所需要之有機物的量更多。而且，由於該有機物無法去除，故殘存在最終的金屬奈米粒子中。根據本發明之方法，可減低製造時之粒徑控制所需要之有機物的量，製造僅具有分散所需要之有機物的量之減低有機物量的金屬粒子變可能。

【0025】進而，反應液可包含還原劑。還原劑係將金屬離子藉由氧化還原反應，可還原至氧化數為0的金屬為止之材料。

【0026】還原劑並未限定。作為還原劑，例如可列舉檸檬酸或檸檬酸鹽，例如可列舉檸檬酸三鈉、檸檬酸二鈉、檸檬酸一鈉、草酸或草酸鹽，例如草酸鈉、抗壞血酸或抗壞血酸鹽，例如抗壞血酸鈉、甲酸或甲酸鹽，例如甲酸鈉、DMF、此等之2種以上的混合物等。於一實施形態，金屬離子，尤其是銀離子之還原劑為DMF。據此，使用DMF作為反應液之溶媒時，由於DMF亦可用作還原劑，故亦可不使用DMF以外之還原劑。

【0027】還原劑的量只要為可將金屬離子藉由氧化還原反應，還原至氧化數為0之金屬為止，則並未限定，相對於金屬離子，通常為1.0倍當量以上，於一實施形態，

為4.0倍當量以上，且通常為20倍當量以下，於一實施形態，為15倍當量以下，例如為1.0倍當量~20倍當量，於一實施形態，為4.0倍當量~15倍當量。尚，金屬離子之還原劑包含1種以上之羧基、羥基、醚基等之可與金屬相互作用之官能基時，亦可用作分散劑。還原劑亦可用作分散劑時，亦可於反應液中不包含前述所說明之分散劑，又，金屬離子之還原劑的量亦可為超過為了將金屬離子藉由氧化還原反應，還原至氧化數為0之金屬為止所需要的量之量。

【0028】反應液亦可由前述所說明之金屬粒子前驅物質、溶媒、分散劑及視情況之還原劑所構成，此等之材料之外，亦可進一步包含以往之藉由照射微波製造金屬粒子之方法中，通常可使用之添加劑，例如螯合劑，例如乙二胺四乙酸(EDTA)及/或其鹽等。添加劑的量並未限定，相對於反應液的全重量，通常為10重量%以下，於一實施形態，為3重量%以下。由於亦可不添加添加劑，故添加劑的下限值並未限定。

【0029】反應液之pH並未限定，通常為pH3~pH12。

【0030】於本發明，在反應液的調製之各材料的添加順序、添加溫度、混合方法、混合時間等並未限定，以調製均勻之反應液的方式混合。於本發明，調製均勻之反應液後開始反應。

【0031】

(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟

於(ii)之步驟，一邊流通於(i)之步驟調製之反應液，一邊照射微波。

【0032】於(ii)之步驟，對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)與壓力 P (單位：MPa)，係以滿足以下之式1的關係的方式調整。

$$E \times P \geq 20 \quad (\text{式1})$$

【0033】於一實施形態，對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)與壓力 P (單位：MPa)，係以滿足以下之式2的關係的方式調整。

$$E \times P \geq 30 \quad (\text{式2})$$

【0034】於一實施形態，對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)與壓力 P (單位：MPa)，係以滿足以下之式3的關係的方式調整。

$$E \times P \geq 35 \quad (\text{式3})$$

【0035】於此，對於反應液之微波的吸收電力 E 是將反應液所吸收之微波的強度(W)，亦即以從微波照射源的輸出減去照射在反應液而反射的反射電力之值(輸出-反射電力)所表示之值，除以用該輸出照射之反應液的體積(mL)算出。壓力 P 係施加在反應液之壓力(MPa)，在微波照射後之反應液的排出口所測定之壓力。尚，反射電力可藉由在微波照射裝置之功率監控器測定。

【0036】在本發明，藉由以滿足式1~3的方式，調整對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)及壓力 P (單位：MPa)，金屬粒子之核的形成同時且均勻發生，所形成

之核的成長亦同時且均勻發生，其結果，可得到粒徑小之金屬粒子。

【0037】反應液之流通方法若反應液往任意之方向流動，則並未被限定。反應液可於例如反應管，例如直狀管、螺旋狀管當中以一定速度流動。

【0038】於一實施形態，反應管為直狀管時，若為所照射之微波被均勻照射在反應管全體的構成，尺寸、形狀並未被限定。於一實施形態，管的內徑通常為1mm以上，於一實施形態，為2mm以上，於一實施形態，為4mm以上，且通常為20mm以下，於一實施形態，為10mm以下，例如為1mm~20mm，於一實施形態，為2mm~10mm，於一實施形態，為4mm~10mm。於一實施形態，腔體為長度100mm之長方體時，作為反應管，係使用管的內徑為1mm~6mm，管的外徑為3mm~8mm(壁厚：1mm)，管的長度為100mm之反應管。

【0039】對於反應液之壓力P，只要能滿足前述式1~3，則並未限定，通常為0.10MPa以上，且通常為1.0MPa以下，例如為0.10MPa~1.0MPa。

【0040】反應液的流速只要對於反應液之壓力P滿足前述式1~3，則並未限定，通常為1m/分鐘以上，且通常為100m/分鐘以下，例如為1m/分鐘~100m/分鐘。

【0041】藉由將反應液的流速定在前述範圍，可對於反應液施加指定的壓力，並且可流通反應液，即使作為分散劑之有機物少，亦可形成小之金屬粒子。

【0042】對於反應液之微波的吸收電力(E)只要滿足前述式1~3，則並未限定，相對於反應液的體積，通常為20W/mL以上，且通常為500W/mL以下，例如為20W/mL~500W/mL。

【0043】藉由將微波照射源的輸出調整在前述範圍，藉由以微波之充分的還原性，可形成有機物的含量少，且小之金屬粒子。

【0044】於對反應液照射微波之間，照射微波之反應液較佳為攪拌。

【0045】藉由攪拌反應中之反應液，對於基於藉由反應產生之反應液的濃度及黏度之局部性變化之反應液的不均勻性，可維持反應液之均勻性，並可抑制金屬粒子的偏析，進而可再溶解經偏析之金屬粒子。

【0046】在本發明之方法的微波之其他的條件並未被限定。於本發明之方法，以前述所說明般，以一邊流通反應液，一邊滿足前述式1~3的方式，使用微波合成裝置，照射微波，並使反應進行。對反應液照射微波時，反應液所包含之極性溶媒藉由吸收微波，變換成熱能而發熱。據此，於照射微波之反應液，在經照射的部分，發生均勻且迅速之溫度上昇，依照該溫度上昇，產生均勻且迅速之反應。

【0047】微波較佳為對於引起反應之對象，亦即在反應液中引起反應的部分，均勻照射。

【0048】於微波合成裝置，在收容反應液之容器，照

射微波之部分的材質，若可對反應液均勻照射微波，則並未被限定。在收容反應液之容器，照射微波之部分的材質，例如從反應器的外部，透過反應器，對反應液照射微波時，可使用透過微波，亦即不吸收微波之材質，例如陶瓷、玻璃、石英、鐵氟龍(註冊商標、PTFE等)、聚矽氧等、相對電容率 ϵ 或介電損耗角 $\tan\delta$ 小之非導電性的材質。尚，在收容反應液之容器，未照射到微波之部分的材質，除了前述材質之外，可使用例如鋁、不銹鋼等之金屬等。又，對於收容照射微波照射源及微波之反應管的框體，若為不洩漏及吸收微波的材質，則並未限定，例如可列舉非磁性之金屬板，例如鋁板等。

【0049】微波係從微波照射源(微波發振器(磁控管))產生，微波照射源可使用單模系統、多模系統的任一種。

【0050】從微波照射源產生之微波的頻率可適當變更，並未被限定。微波之頻率通常為1GHz以上，於一實施形態，為2GHz以上，且通常為10GHz以下，例如為1GHz~10GHz。於本發明，作為微波之頻率，較佳為使用工業用微波電源之頻率的2.45GHz。

【0051】微波較佳為照射之間為均勻，前述之微波的照射條件較佳為照射微波之間為一定。

【0052】在本發明，藉由微波的照射而昇溫之反應液的溫度為反應溫度，該反應溫度可藉由反應的條件(溶媒的種類、反應時的壓力等)適當變更，並未限定，通常為25℃以上，於一實施形態，為80℃以上。反應溫度的上限

並未限定，通常未滿溶媒的沸點。反應溫度例如，溶媒為水時，於一大氣壓，通常為 25°C 以上且未滿 100°C 的範圍，於一實施形態，為 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。尚，於本發明，由於對於反應液施加壓力，本發明之反應溫度可提高至高於一大氣壓下之溶媒的沸點。於施加之壓力下之溶媒的沸點，可依存於該壓力而變化。據此，於一實施形態，反應溫度係一大氣壓下之溶媒的沸點以上，且未滿於施加之壓力下之溶媒的沸點。

【0053】藉由將反應溫度定為 25°C 以上，引起從金屬離子至金屬粒子之還原反應，藉由將反應溫度定為未滿溶媒的沸點，可防止伴隨由反應液的沸騰而產生之反應場的不均勻化所生成之金屬粒子的粒徑的紊亂，亦即防止粒度分布的擴散，並且可調製粒徑小，且均勻之金屬粒子。

【0054】對反應液之微波的照射時間係反應液的溫度到達反應溫度為止所耗費的時間，藉由反應的條件(微波的條件、金屬的種類、溶媒的種類、反應時的壓力、反應液的量、反應溫度等)適當變更，並未被限定。

【0055】藉由對反應液用前述條件照射微波，將反應液的溫度到達反應溫度，於反應液中生成金屬粒子之核。

【0056】於本發明之方法，流通反應液，對反應液之微波的照射持續至完成通常反應為止。

【0057】於本發明之方法，係藉由對於反應液施加壓力，能夠以高溫實施反應。據此，在反應所花費之全反應時間與未施加壓力的情況相比較，可大幅縮短。於一實施

形態，在本發明之方法的反應時間與在未施加壓力之方法的反應時間之比(於施加壓力下之反應時間/於一大氣壓下之反應時間)，通常為1.1以上，於一實施形態，為1.5以上，於一實施形態，為2.0以上，且通常為10以下，於一實施形態，為8.0以下，於一實施形態，為6.0以下，例如為1.1~10，於一實施形態，為1.5~8.0，於一實施形態，為2.0~6.0，例如為5.0。據此，藉由以本發明之方法，製造金屬粒子，使得縮短大幅之時間變可能。

【0058】反應的完成可藉由觀察源自反應液中之金屬粒子前驅材料或金屬粒子的吸光度等不再變化來決定。例如使用銀粒子前述材料作為金屬粒子前驅材料時，觀察於反應液之280nm~780nm之吸光度的變化，並將該吸光度不再變化的時間點作為反應之完成時間點。

【0059】於本發明之方法，於完成反應後，亦可停止對反應液之微波的照射，並將反應液藉由保溫裝置，例如加熱器、冷卻器保溫。

【0060】藉由保溫裝置之反應液的保溫溫度並未限定，通常為反應溫度以下。保溫溫度的下限並未限定，通常為25℃以上，於一實施形態，為80℃以上。保溫溫度例如溶媒為水時，於一大氣壓，通常為25℃以上且未滿100℃的範圍，於一實施形態，為80℃~90℃。

【0061】藉由從反應液的微波照射切換至保溫裝置，反應液的溫度即使於切換時成為未滿作為目的之保溫溫度，亦可藉由保溫裝置調整至適當之保溫溫度。

【0062】為了反應液的保溫而使用之保溫裝置，若可將反應液的溫度保持在保溫溫度，則並未限定，可使用以往之保溫裝置。作為保溫裝置，例如可列舉加熱器，例如地幔加熱器、投入式加熱器、水浴、油浴、冷卻器等。

【0063】藉由反應液之保溫裝置的保溫時間並未限定，通常為1分鐘以上，且通常為15分鐘以下。

【0064】將反應液藉由保溫裝置保溫，可促進所生成之反應液中之金屬粒子的核的成長，並可進一步均勻化(熟成)金屬粒子。

【0065】包含藉由本發明所得之金屬粒子的分散液如有必要，藉由在該技術領域所習知之方法，實施分離、純化(例如鹽析或離心分離)等，可得到作為目的之金屬粒子或包含金屬粒子的分散體。

【0066】本發明，又係關於用以效率良好地實施本發明之方法的金屬粒子之製造裝置。

【0067】於以下，使用圖1及2，說明生成金屬粒子之製造裝置1。如圖1所示，製造裝置1係藉由於反應液L照射微波M，生成金屬粒子之製造裝置。

【0068】製造裝置1具備有收容反應液L之收容槽10，與從收容槽10吸引反應液L，並壓送之泵浦20。尚，從收容槽10至反應裝置40，反應液L流通路線5。包含藉由反應液L通過反應裝置40所生成之金屬粒子的漿料(Slurry)狀之懸濁液，從反應裝置40至壓力調整裝置60，連續流動，此漿料(Slurry)亦流通路線5。於本實施形態，為了方便，將

流通路線5之流體全部稱為(反應前及反應後之)反應液L。

【0069】製造裝置1具備後述之攪拌裝置30、與反應裝置40。反應裝置40具備有透過攪拌裝置30，收容流動反應液L之反應管43的框體41、與對框體41內之反應管43照射微波M之照射裝置42。

【0070】藉此，可對從泵浦20壓送，流動於反應管43內之反應液L，使用照射裝置42，與反應管43一起照射微波M。反應管43的材質可為與在本發明之方法所說明之收容反應液之容器的材質相同，亦可為由玻璃、石英等之氧化矽所構成之陶瓷材料，或由PTFE等之樹脂材料所成。形成反應管43之路線5以外的配管亦可以此等之配管構成，或形成反應管43之路線5以外的配管，由於未照射微波M，可由金屬例如不銹鋼、鋁等構成。又，反應管43亦可為直管，亦可為例如螺旋狀之配管。藉此，與直管相比較，可提高微波M之照射效率。

【0071】於一實施形態，反應管43為直狀管時，若為照射之微波M均勻照射在反應管43全體的構成，則尺寸、形狀並未被限定。例如管的內徑通常為1mm以上，於一實施形態，為2mm以上，於一實施形態，為4mm以上，且通常為20mm以下，於一實施形態，為10mm以下，例如為1mm~20mm，於一實施形態，為2mm~10mm。例如，腔體為長度100mm之長方體時，作為反應管43，較佳為管的內徑為1mm~6mm，管的外徑為3mm~8mm(壁厚：1mm)，管的長度為100mm之反應管。尚，反應裝置40的尺寸、形狀

亦未被限定。

【0072】製造裝置1於反應裝置40之下游側依序具備保溫裝置50、與壓力調整裝置60。保溫裝置50為任意設置之裝置，亦可不設置。流通路線5之反應後之反應液L(具體而言，為包含金屬粒子之漿料(Slurry)狀的懸濁液)，以反應裝置40加熱後，保溫裝置50係將此反應液L保溫在較在前述之本發明之方法的保溫溫度，亦即較反應溫度~該反應溫度更低之指定的溫度的裝置。具體而言，流通路線5內之反應液L係使用保溫裝置，被加溫或冷卻，並保持在指定的溫度之反應液L，放出至壓力調整裝置60。作為保溫裝置50，除了前述之加熱器之外，亦可使用冷卻器。

【0073】壓力調整裝置60在反應裝置(反應管43)40的下游，調整反應管43內之反應液L的壓力，於一實施形態，調整從泵浦20至壓力調整裝置60為止之路線5內之反應液L的壓力。具體而言，壓力調整裝置60係藉由限縮通過此之反應液L的排出量，調整路線5內之反應液L的壓力。藉此，於不超過泵浦20之排出壓力的範圍，可將反應管43內之反應液L的壓力增壓至一大氣壓以上。以壓力調整裝置60壓送之反應液L被回收至回收槽70。

【0074】如此進行，以泵浦20發送之反應液L壓送至反應管43內為止。被壓送之反應液L的壓力藉由壓力調整裝置60，調整為被加壓的狀態。藉由於加壓狀態的反應液L，使用照射裝置42，照射微波M，由於與一大氣壓狀態相比較，可上昇反應液L的沸點，故可提高金屬粒子的生

成速度。

【0075】以及，在反應液L內，生成金屬粒子時，有反應液L的濃度及黏度局部性變化，反應液L有輕微脈動的情況。藉此，有對於反應液L之微波的照射的均勻性受損，反應液L之金屬粒子偏析的情況。從這般的點來看，製造裝置1在泵浦20與反應裝置40之反應管43之間，具備有攪拌從泵浦20壓送之反應液L的攪拌裝置30。

【0076】若可抑制反應液L之金屬粒子的偏析，攪拌裝置30之裝置構成、其構造、其配置之位置並非被特別限定者。於本實施形態，攪拌裝置30作為其一例，係與圖2所示之靜態混合器為同等的構造。

【0077】攪拌裝置30具有流通反應液L之直線狀的配管31、與被固定在配管31內，於配管31之軸CL周邊扭曲之扭曲葉片32。以於配管31配置扭曲葉片32的狀態，於配管31內形成流通反應液L之流路33(路線5)。

【0078】扭曲葉片32可於軸CL之相同旋轉扭曲成螺旋狀，於本實施形態，係具有以下所示之構造。具體而言，扭曲葉片32係沿著配管31之軸方向，繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件32a、32b交替配置之葉片。

【0079】具體而言，扭曲葉片元件32a、與扭曲葉片元件32b係扭曲平板狀之板材的形狀。相對於扭曲葉片元件32a之扭曲方向，扭曲葉片元件32a扭曲至相反之扭曲方向。這般的扭曲葉片元件32a與扭曲葉片元件32b係沿著配管31之軸方向，交替連結。

【0080】藉此，由於通過扭曲葉片32之反應液L係沿著配管31之軸方向，容易生成安定之攪拌流，故容易減低反應管43內之金屬粒子的偏析，進而容易再溶解被偏析之金屬粒子。尤其是以扭曲葉片沿著配管31之軸方向，交替配置繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件32a、32b的葉片較佳。藉此，由於形成於不同之方向攪拌之反應液La、Lb的流動，且於繞軸容易形成攪拌流，故容易更加減低反應管43內之金屬粒子的偏析，進而容易再溶解被偏析之金屬粒子。

【0081】扭曲葉片32的材質並未被限定。扭曲葉片32的材質當緊接設置在反應裝置40前時，係由不吸收及反射微波的材質之非導電性材料所構成。例如較佳為反應管43所例示之材料，其材質可列舉由玻璃、石英等之氧化矽所構成之陶瓷材料或PTFE等之樹脂材料。又，配管31也由相同的材料所構成亦佳。如此進行，藉由將扭曲葉片32定為非導電性材料，可防止從反應管43透過反應液L，微波M到達扭曲葉片為止。藉此，可對反應管43內之反應液效率良好地照射微波M。

【0082】以及，攪拌裝置30較佳為在泵浦20與反應裝置40之間的路線5，配置在較反應裝置40更近的位置。更具體而言，攪拌裝置30較佳為配置在通過攪拌裝置30之反應液L的攪拌流在反應管43內持續的位置。例如，可為流入反應裝置40之反應液L的流入口附近，若為持續攪拌流的位置，則並被特別限定於此位置者。

【0083】如此進行，通過攪拌裝置30之反應液L的攪拌流由於在反應管43內持續，可抑制於金屬粒子生成時，反應液L的濃度及黏度局部性變化。藉此，在反應管43內，抑制反應液L成為不均勻，抑制反應液L之金屬粒子偏析，可進一步再溶解偏析之金屬粒子。

【0084】據此，藉由本發明之金屬粒子之製造裝置1，不會引起在壓力施加前後之反應液L的體積、黏度等之物性的變化，及基於該物性的變化之照射的微波的吸收率(均勻性)的降低，進而可防止金屬粒子的偏析，又，可使偏析之金屬粒子再溶解，可效率良好地實施本發明之金屬粒子之製造方法。

【0085】本發明又關於金屬粒子，其係可藉由本發明之方法或製造裝置獲得之包含有機物之金屬粒子，係粒徑小，且有機物的含量少。於此，所謂「有機物」，係為了使金屬粒子均勻分散在溶媒或溶劑中，而附著在金屬粒子之化合物，為不揮發性，與作為溶媒或溶劑使用之有機化合物不同。

【0086】於一實施形態，金屬粒子為金屬奈米粒子。於此，所謂「金屬奈米粒子」，表示粒徑通常為1nm~100nm之金屬粒子。據此，本發明之金屬粒子為金屬奈米粒子時，本發明之金屬粒子係包含主要部分及輔助部分之金屬粒子全體的海伍德直徑(Heywood diameter)為1nm~100nm之金屬粒子。

【0087】於一實施形態，金屬粒子為球狀。於此，

「球狀」將金屬粒子藉由穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察時，不僅包含真球狀，亦包含略球狀、橢圓球狀、各邊幾乎相同之多角形狀等。

【0088】藉由本發明之金屬粒子的TEM之中位徑(D50)為20nm以下，於一實施形態，為10nm以下。該D50由於以較小者較佳，下限值並未限定，通常為1.0nm以上。

【0089】於此，藉由金屬粒子之TEM的D50之測定方法係如以下。

【0090】首先，拍攝金屬粒子之TEM影像。接著，在TEM影像，選擇500個任意之金屬粒子。接著，對於經選擇之金屬粒子個別，測定將金屬粒子之投影表面積作為圓之面積換算時的直徑之值。接著，將該等作為粒子徑，以粒子徑(nm)作為x軸，以積算個數(%)作為y軸並圖表化。最後，可從該圖表，將積算個數成為50%之粒子徑作為D50求出。

【0091】又，本發明之金屬粒子的粒度分布係具有狹小的分布。

【0092】本發明之金屬粒子(由金屬粒子所形成之粉體(粉末))所包含之有機物、尤其是分散劑的含量相對於金屬粒子的全重量，為2重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下，於一實施形態，為0.8重量%以下。該有機物的含量由於以較少者較佳，下限值並未限定，相對於金屬粒子的全重量，通常為0.1重量%以上，於一實施形態，為

0.2重量%以上，於一實施形態，為0.3重量%以上，於一實施形態，為0.4重量%以上。

【0093】於此，金屬粒子所包含之有機物的含量之測定方法係如以下。

【0094】首先，於金屬粒子或包含金屬粒子之分散液，加入離子交換水等之純化水，使用離心分離等之固液分離器，純化至漿料(Slurry)之電導率成為數 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下為止。電導率之測定可使用手持型之通用型。於該步驟，係以排除金屬粒子或包含金屬粒子之分散液可包含的雜質、水溶性副生成物等為目的來實施。尚，製造時之分散劑等目的添加之有機物當中，吸附在金屬粒子者，於該步驟未被除掉。接著，使經純化之金屬粒子被分散在低沸點溶媒(醇系，例如甲醇或乙醇)中，調製含有金屬粒子之漿料(Slurry)。接著，將該漿料(Slurry)塗佈在玻璃面上，形成膜。形成之膜之後，於 80°C 之爐使其乾燥1小時左右，從玻璃剝離，採取作為有機物量測定試料。於最後，將經採取之有機物量測定試料粉末狀，藉由CS計(燃燒法)，測定有機物之C量(重量%)。

【0095】本發明之金屬粒子係有機物的含量少，具有小粒徑之金屬粒子，低溫燒結性優異，進而，由該金屬粒子所形成之燒結體係具有低體積電阻率，進而，燒結時的體積收縮率小。

【0096】具體而言，本發明之金屬粒子係有機物的含量少，且中位徑小。本發明之金屬粒子在燒結時，為低體

積收縮率，例如相對於加壓加工燒結前之金屬粒子的狀態的體積，通常具有60%以下，於一實施形態，為具有50%以下，於一實施形態，為具有15%以下之體積收縮率。尚，本發明之金屬粒子的藉由燒結之體積收縮率由於以較小者較佳，下限值並未被限定。

【0097】進而，本發明之金屬粒子由於包含為了使金屬粒子分散在溶劑所需要之最低限的作為分散劑之有機物，故即使不進一步追加分散劑，亦可充分分散溶劑。此係因為在本發明之金屬粒子，藉由分散劑在金屬粒子形成後立刻附著在金屬粒子，均勻附著在金屬粒子中，即使成為一度準乾燥狀態或乾燥狀態，若添加在溶劑中，亦可再度發揮作為該分散劑之機能。據此，本發明之金屬粒子為可再分散之金屬粒子。尚，金屬粒子完全未包含分散劑時，成為一度準乾燥狀態或乾燥狀態時，尤其是因為奈米尺寸之金屬粒子的凝聚力較大，故再分散困難。又，混合完全未包含分散劑之金屬粒子與分散劑時，成為一度準乾燥狀態或乾燥狀態時，藉由金屬粒子之該較大的凝聚力，難以均勻混合。

【0098】本發明又關於分散體，其係包含於前述所說明之本發明之金屬粒子、與作為該金屬粒子之分散劑的有機物、與用以分散該金屬粒子及有機物之溶劑。

【0099】於本發明之分散體，金屬粒子的含量並未限定。此係因為本發明之分散體中所包含之本發明之金屬粒子中，包含為了將金屬粒子分散在溶劑中所需要之最低限

的分散劑。例如，金屬粒子的含量相對於分散體的全重量，通常為1重量%以上，於一實施形態，為5重量%以上，於一實施形態，為10重量%以上，於一實施形態，為20重量%以上，於一實施形態，為50重量%以上，於一實施形態，為70重量%以上，且通常為95重量%以下，於一實施形態，為90重量%以下，於一實施形態，為85重量%以下，於一實施形態，為80重量%以下，例如為1重量%~95重量%，於一實施形態，為5重量%~90重量%，於一實施形態，為50重量%~80重量%。

【0100】藉由增加本發明之分散體之金屬粒子的含量，可削減溶劑的成本、分散體塗佈後之溶劑的揮發所耗費的時間、勞力及成本，以及保管成本及運送成本等，可減低環境負荷。

【0101】於本發明之分散體，作為金屬粒子之分散劑的有機物的含量，相對於金屬粒子的全重量，為2重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下，於一實施形態，為0.8重量%以下。該有機物的含量由於以較小者較佳，下限值並未限定，相對於金屬粒子的全重量，通常為0.1重量%以上，於一實施形態，為0.2重量%以上，於一實施形態，為0.3重量%以上，於一實施形態，為0.4重量%以上。

【0102】在本發明之分散體，藉由分散劑的量少，藉由該分散體所形成之燒結體可具有低體積電阻率及低體積收縮率。

【0103】本發明之分散體所包含之溶劑可使用在該技

術領域所公知者，並未限定，可選自例如於20℃為液體之溶劑、水、醇類、醛類、羧酸類、醚類、酯類、胺類、單醣類、多醣類、直鏈之烴類、脂肪酸類、芳香族類等，亦可組合2種以上之上述之溶劑使用。

【0104】溶劑的沸點雖並未特別限定，但通常為100℃以上，於一實施形態，為130℃以上，於一實施形態，為150℃以上，且通常為300℃以下，於一實施形態，為250℃以下，於一實施形態，為200℃以下，例如為100℃~300℃，於一實施形態，為130℃~250℃，於一實施形態，為150℃~200℃。溶劑的沸點為100℃以上時，例如將分散體作為墨膏使用時，可抑制於室溫揮發溶劑，其結果，可確保墨膏的黏度安定性、塗佈性等。又，溶劑的沸點為300℃以下時，在藉由燒成尤其是無加壓燒成之接合製程，以將半導體元件與支持構件連接的溫度，可抑制溶劑未蒸發而殘存在金屬燒結體，其結果，可更良好地保持金屬燒結體的特性。

【0105】作為溶劑，較佳為從上述之溶劑當中，選擇適合銀粒子的分散之溶劑，具體而言，從金屬燒結體之熱傳導性、導電性及接著強度變良好的點來看，較佳為選擇具有醇構造、醚構造或酯構造之溶劑。作為本發明之分散體所包含之溶劑，例如可列舉丁基賽路蘇、卡必醇、乙酸丁酯賽路蘇、乙酸卡必醇、乙二醇二乙基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇單正丁基醚、二丙二醇單正甲基醚、松油醇、乙二醇、異冰片基環己醇、甘油三丁酸酯

等。作為本發明之分散體所包含之溶劑，較佳為乙二醇。

【0106】將本發明之分散體作為墨膏使用時，墨膏所包含之溶劑的量依存於分散體中所包含之金屬粒子的含量等而變化，相對於墨膏的全重量，通常為5重量%以上，且通常為99重量%以下，於一實施形態，為90重量%以下。

【0107】藉由將溶劑的量調整至上述的範圍，可將墨膏的黏度調整在後述之適當的黏度範圍，進而，可抑制燒結墨膏時之伴隨溶劑的揮發之體積收縮，可提昇所形成之銀燒結體的緻密性。

【0108】本發明之分散體於不阻礙本發明之效果的範圍，可進一步包含本發明之金屬粒子及溶劑以外之成分。作為可添加在本發明之金屬粒子及溶劑以外之成分，可列舉在該技術領域所公知者，並未限定，可列舉例如在一大氣壓下的沸點為400℃以下，且於20℃為固體之羧酸，例如硬脂酸、月桂酸、二十二烷酸、癸二酸、1,16-十八烷二酸等之添加劑、本發明之金屬粒子以外之金屬粒子、分散體中之金屬粒子的抗沉降劑、用以促進金屬粒子之燒結的助焊劑等。本發明之金屬粒子及溶劑以外之亦可添加的成分的量相對於分散體的全重量，通常為0重量%以上，且通常為10重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下，例如為0重量%~10重量%，於一實施形態，為0重量%~1重量%。

【0109】將本發明之分散體作為墨膏使用時，墨膏的

黏度以錐板型黏度計測定的情況下，通常為 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，且通常為 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。該黏度如上述，可藉由板狀之銀粒子的長寬比及量、作為分散劑之高分子的種類及量、溶劑的種類及量等適當調整。

【0110】藉由將墨膏的黏度調整至上述的範圍，可提昇墨膏之塗佈性，並可防止墨膏塗佈後之滲色。

【0111】藉由本發明製造之金屬粒子或分散體，除了觸媒、電子零件構件、油墨的材料等之領域，並可作為在電子產品實裝領域之導電性配線材料使用，可減少例如使用在配線基板等之油墨製作的步驟數。

[實施例]

【0112】以下，雖針對關於本發明之幾個實施例進行說明，但並非意圖將本發明限定在該實施例所示者。

【0113】

1.金屬粒子的合成

使用圖1及2所示之生成金屬粒子的製造裝置1以及表1或2所示之反應液，依照表3所示之條件，製造銀粒子或鎳粒子。在表1，PVP的重量平均分子量為40000。在表3，E為由照射微波M之照射裝置42所照射之微波的反應液所吸收的吸收電力(W/mL)，P為在壓力調整裝置60所測定之施加在反應液的壓力(MPa)。尚，作為在製造裝置1之照射微波M的照射裝置42的腔體，係使用長度100mm之長方體，作為反應管，係使用以下者。

反應管的構成

- 管的內徑：1mm~6mm
- 管的外徑：3mm~8mm(壁厚：1mm)
- 管的長度：100mm

【 0114】

[表1]
銀粒子的反應液

種類	硝酸銀	PVP	DMF
濃度	100mM	20mM	8900mM

溶媒:水、DMF

【 0115】

[表2]
鎳粒子的反應液

種類	甲酸Ni	DDA
濃度	100mM	20mM

溶媒:EG

【 0116】

[表3]
合成條件

金屬種類	編號	微波 吸收電力E	壓力P	E × P
Ag	實施例1	90W/ml	0.4MPa	36
	實施例2	92W/ml	0.4MPa	37
	實施例3	200W/ml	0.15MPa	30
	實施例4	200W/ml	0.1MPa	20
	比較例1	75W/ml	0.15MPa	11.3
	比較例2	33W/ml	0.4MPa	13.2
	比較例3	27W/ml	0.4MPa	10.8
	比較例4	50W/ml	0.1MPa	5
	比較例5	150W/ml	0.1MPa	15
Ni	實施例5	200W/ml	0.1MPa	20

【 0117】 在本實驗，實施例花費之全反應時間，與未施加壓力進行反應時之全反應時間比較，成為約5分之1。

此係因為由於施加壓力之反應液的沸點變成較一大氣壓下之反應液的沸點更高，故可更加提高反應中之反應液的溫度。

【0118】

2.評估結果

(穿透型電子顯微鏡(TEM)評估)

對於所得之實施例1~5及比較例1~5之分散體，拍攝TEM影像。於圖3表示作為例子之在比較例1以及實施例1及4之銀粒子的TEM影像。

【0119】進而，從所得之TEM影像，測定粒度分布。粒度分布係如以下般實施。首先，在TEM影像，選擇500個任意之銀粒子或鎳粒子。接著，對於選擇之銀粒子或鎳粒子個別，測定將銀粒子或鎳粒子之投影表面積作為圓的面積換算時之直徑之值。接著，將該等作為粒子徑，以粒子徑(nm)作為x軸，以積算個數(%)作為y軸圖表化。於圖4表示作為例子之在實施例1之銀粒子的粒度分布。最後，將從該圖表，求出積算個數成為50%之粒子徑作為D50。於表4及圖5表示結果。

【0120】

[表4]
合成條件及結果

金屬種類	編號	微波 吸收電力E	壓力P	E × P	D50
Ag	實施例1	90W/ml	0.4MPa	36	5.6nm
	實施例2	92W/ml	0.4MPa	37	5.1nm
	實施例3	200W/ml	0.15MPa	30	11nm
	實施例4	200W/ml	0.1MPa	20	8.2nm
	比較例1	75W/ml	0.15MPa	11.3	47nm
	比較例2	33W/ml	0.4MPa	13.2	35nm
	比較例3	27W/ml	0.4MPa	10.8	59nm
	比較例4	50W/ml	0.1MPa	5	114nm
	比較例5	150W/ml	0.1MPa	15	24nm
Ni	實施例5	200W/ml	0.1MPa	20	12nm

【0121】藉由表4及圖5的結果，瞭解到對於反應液之微波的吸收電力E(W/mL)乘上施加在反應液之壓力P(MPa)之值(E×P)成為20以上時，所得之金屬粒子的D50變小，尤其是成為15nm以下。

【0122】接著，對於實施例1、3及4以及比較例3及5，測定有機物量，並測定與D50的關係。尚，有機物量係如以下般測定。

【0123】首先，於包含實施例或比較例之分散液，加入離子交換水等之純化水，並使用離心分離等之固液分離器，純化至漿料(Slurry)之電導率成為數10μS/cm以下為止。電導率之測定係使用手持型之通用型。於該步驟，以排除分散液所包含之雜質、水溶性副生成物等為目的實施。接著，使經純化之粒子分散在低沸點溶媒(醇系，例如甲醇或乙醇)中，調製含有金屬粒子之漿料(Slurry)。接著，將該漿料(Slurry)塗佈在玻璃面上，並形成膜。形成

之膜，之後，於80℃之爐使其乾燥1小時左右，並從玻璃剝離，採取作為有機物量測定試料。最後，將採取之有機物量測定試料粉末狀，藉由CS計(燃燒法)，測定有機物之C量(重量%)。於圖6表示結果。

【0124】由圖6，瞭解到藉由本發明之方法所製造之金屬粒子中，即使減低金屬粒子中之有機物量，亦可維持小之D50。

【0125】接著，對於測定有機物量之實施例1、3及4以及比較例3及5，測定在120℃、2小時燒結時之體積收縮率。體積收縮率係如以下般測定。

【0126】(1)首先，藉由使用離心分離等之固液分離機，將以離子交換水等之純化水純化之金屬粒子回收至濾紙，加入乙醇，進行減壓過濾，進行溶劑取代。

【0127】(2)接著，回收殘留在溶劑取代後之濾紙的濾餅層，以金屬粒子的濃度成為80重量%的方式，加入丁基卡必醇、乙酸丁酯、松油醇等之溶劑，並使用自轉·公轉攪拌機，進行壓碎、揉捏，調製含有金屬粒子之糊劑(Paste)。

【0128】(3)將所得之糊劑使用厚度100 μ m、寬度15mm、長度15mm(100 μ m $\times$ 15mm $\times$ 15mm)之金屬遮罩，並塗佈在載玻片上。

【0129】(4)使用恆溫槽，進行120℃、2小時燒成。

【0130】(5)燒成後，使用測微器，測定指定之5點的膜厚，並將平均值作為膜厚。

【0131】(6)從金屬遮罩的尺寸及膜厚、與燒成後之尺寸及膜厚，算出燒成前之糊劑的體積、與燒成後之燒結體的體積，並將體積收縮率從

$$\{(\text{燒成前之糊劑的體積}-\text{燒成後之燒結體的體積})/(\text{燒成前之糊劑的體積})\}\times 100$$

之式算出。

【0132】於圖7表示結果。由圖7，瞭解到減低金屬粒子中之有機物量，並且亦縮小體積收縮率。

【0133】進而，為了確認在本發明之實施例製造，且純化之銀粒子及鎳粒子的再分散性，將在實施例製造，並純化之準乾燥狀態或乾燥狀態的銀粒子及鎳粒子再分散在各式各樣的溶劑，例如水系溶劑、無極性溶劑等。其結果，可確認實施例之金屬粒子可再分散在各式各樣的溶劑。

【0134】圖8及9中示意性表示根據前述比較例及實施例的結果之金屬粒子之生成的狀態。

【0135】圖8中示意性表示以往技術或 $E\times P$ 未滿20時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長。如圖8所示，微波之吸收電力弱，且未施加壓力時，反應溫度變低，核的生成亦又不均勻發生，核的大小不均。其結果，導致於反應液中，成為存在不同的大小之核的狀態，後來完成之較小的核附著在先完成之較大之核，導致粒子變大。

【0136】圖9中示意性表示在本發明之 $E\times P$ 成為20以上

時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長。如圖9所示，微波之吸收電力強，且施加壓力時，反應溫度變高，核的生成亦又均勻發生，不會引起核的大小不均。其結果，導致於反應液中，成為存在均勻的大小之核的狀態，藉由相同程度之核彼此附著持續成長，可得到較小之粒子。又，為了分散反應液中所存在之金屬粒子所需要之分散劑亦均勻地附著於均勻形成之粒子，分散劑的量以最低限的量即足夠。進而，藉由於高溫環境下之反應，反應時間可大幅縮短至例如5分之1。又，藉由本發明之方法的本發明之金屬粒子的形成方法，由於係將藉由對於反應液，施加一定以上之微波的吸收電力及壓力，使反應溫度上昇，一次性地引起藉由金屬離子之微波加熱的還原作為特徵，故作為藉由本發明之方法所製造之金屬粒子的種類，金屬離子若為藉由微波加熱還原之金屬即可，不僅前述之金屬粒子，亦即不僅銀粒子及鎳粒子，例如亦可列舉金、鉑、銅、鐵、鈷等之粒子。

【0137】將本說明書中所引用之全部刊物、專利及專利申請定為直接作為參考，並納入本說明書中者。

【符號說明】

【0138】

1:製造裝置

5:路線

10:收容槽

20:泵浦

30:攪拌裝置

31:配管

32:扭曲葉片

32a,32b:扭曲葉片元件

33:流路

40:反應裝置

41:框體

42:照射裝置

43:反應管

50:保溫裝置

L:反應液

P:壓力

60:壓力調整裝置

70:回收槽

CL:軸

La:反應液

Lb:反應液

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種金屬粒子之製造方法，其為包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，包含(i)及(ii)之步驟：

(i)調製包含金屬粒子前驅物質與作為分散劑之有機物與溶媒之反應液之步驟，與

(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟，且

對於前述反應液之前述微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式1，

$E \times P \geq 20$ (式1)。

【請求項2】如請求項1之方法，其中，在(i)之步驟，相對於作為前述金屬粒子前驅物質之金屬的全重量，前述反應液中之前述有機物的含量為0.1重量%~2重量%。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中，在(ii)之步驟，對於前述反應液之前述微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式2

$E \times P \geq 30$ (式2)。

【請求項4】一種金屬粒子，其係包含有機物之金屬粒子，

前述有機物的含量相對於前述金屬粒子的全重量，為0.1重量%~2重量%，

藉由TEM之中位徑(D50)為20nm以下。

【請求項5】一種金屬粒子分散體，其係包含金屬粒子，與作為前述金屬粒子之分散劑的有機物，與溶劑之金

屬粒子分散體，

前述金屬粒子的含量相對於前述金屬粒子分散體的全重量，為1重量%~95重量%，

前述有機物的含量相對於前述金屬粒子的全重量，為0.1重量%~2重量%，

前述金屬粒子之藉由TEM之中位徑(D50)為20nm以下。

【請求項6】一種金屬奈米粒子之製造裝置，其係藉由對反應液照射微波，生成金屬粒子之製造裝置，

前述製造裝置係具備：

壓送前述反應液之泵浦，與

於從前述泵浦壓送，流通反應管內之前述反應液，與前述反應管一起照射前述微波之照射裝置，與

在前述反應管的下游，調整前述反應管內之前述反應液的壓力之壓力調整裝置，與

在前述泵浦與前述反應管之間，攪拌從前述泵浦壓送之前述反應液之攪拌裝置。

【請求項7】如請求項6之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述攪拌裝置配置在前述泵浦與前述反應管之間，且通過前述攪拌裝置之前述反應液的攪拌流在前述反應管內持續的位置。

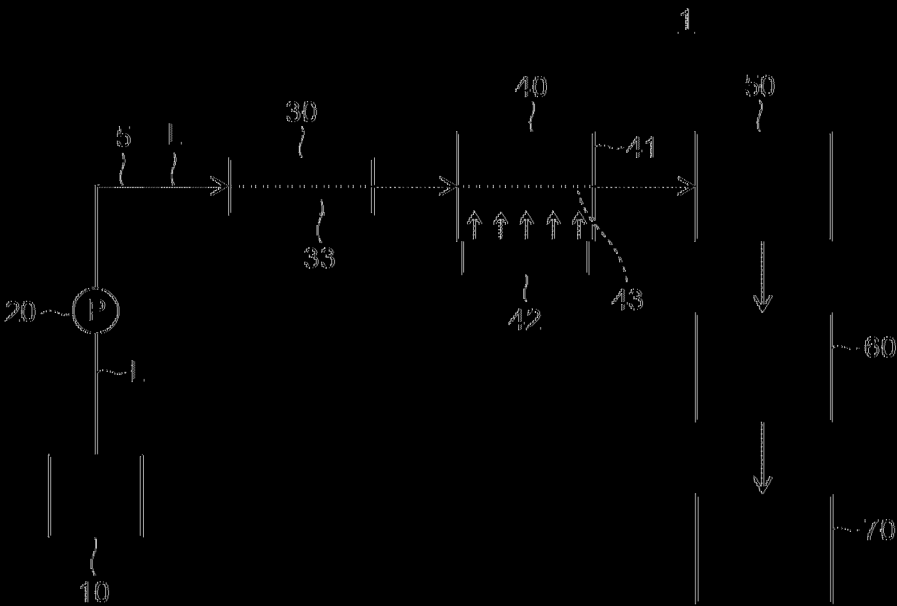
【請求項8】如請求項6或7之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述攪拌裝置係具有：流通前述反應液之直線狀的配管，與固定在前述配管內，並於前述配管的繞軸扭

曲之扭曲葉片。

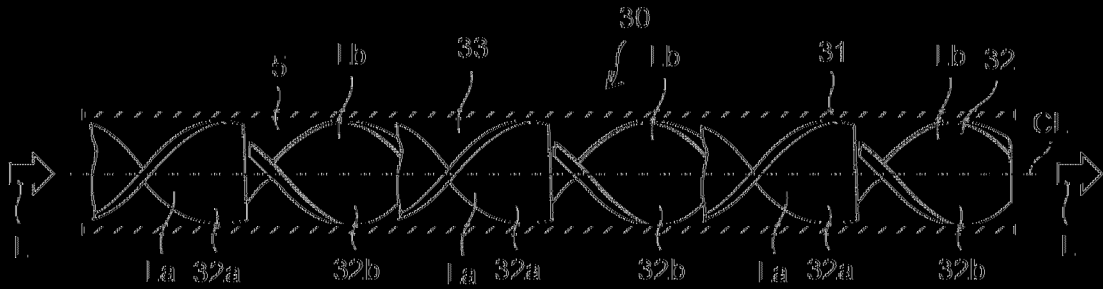
【請求項9】如請求項8之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述扭曲葉片係沿著前述配管之軸方向，將前述繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件交替配置之葉片。

【請求項10】如請求項8或9之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述扭曲葉片係由非導電性材料所構成。

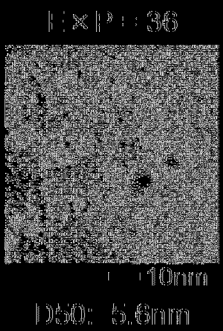
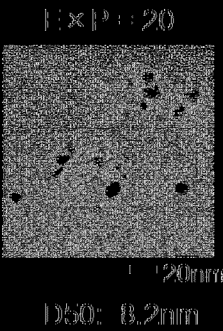
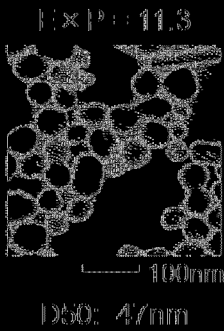
[(發明圖式)]



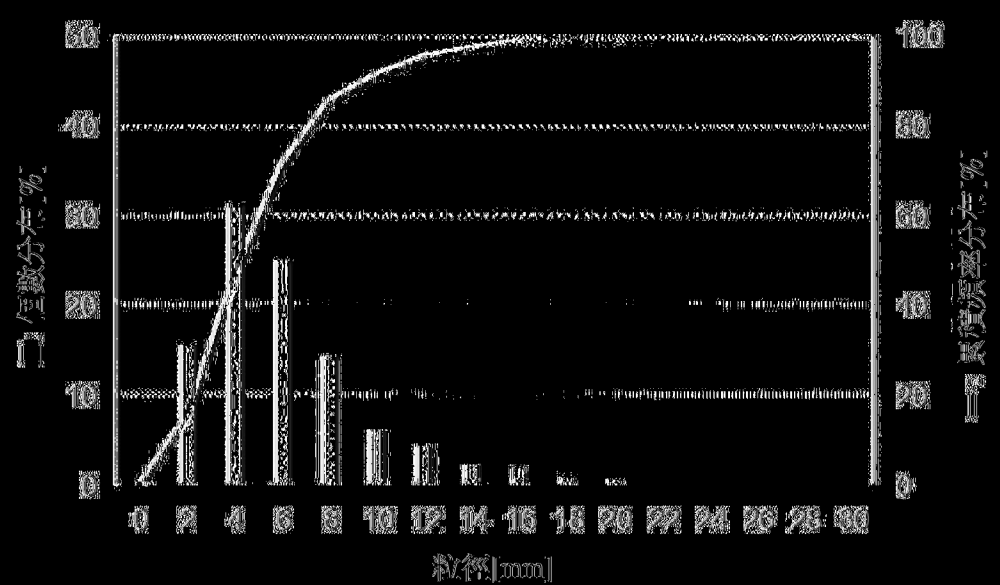
[(圖 1)]



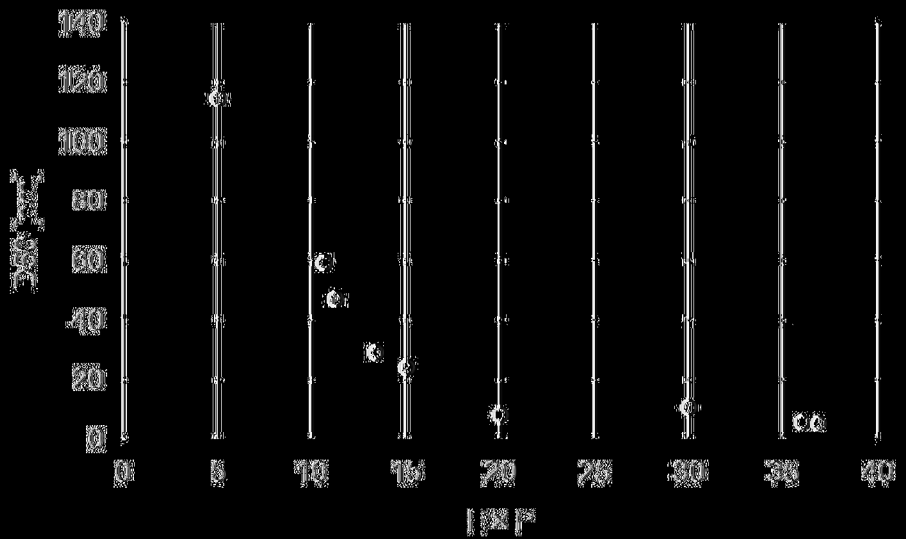
[(圖 2)]



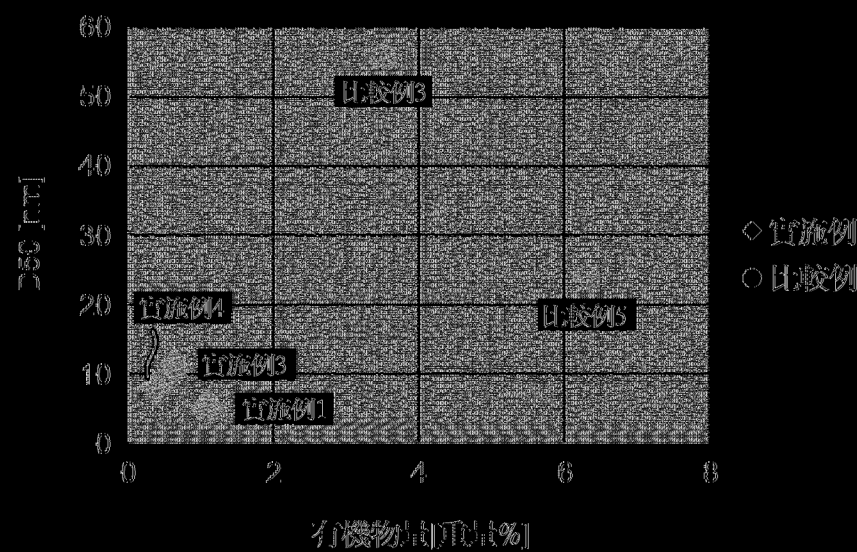
[(圖 3)]



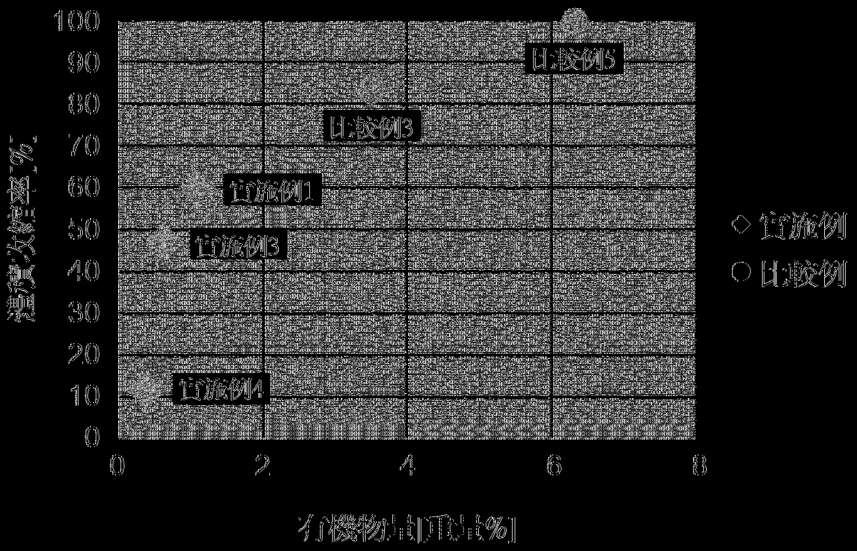
[(Fig. 4)]



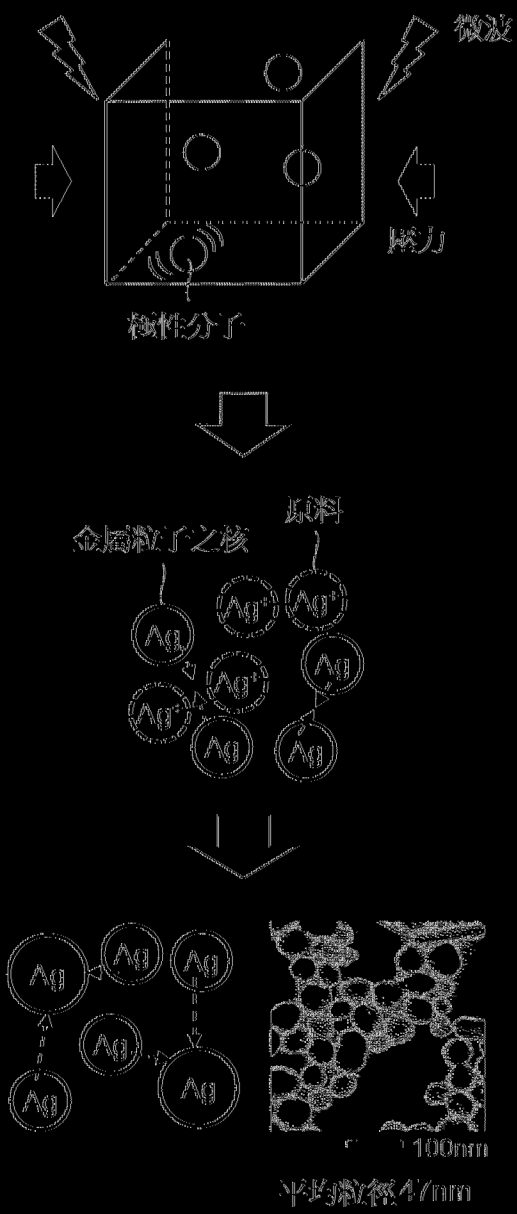
[(Fig. 5)]



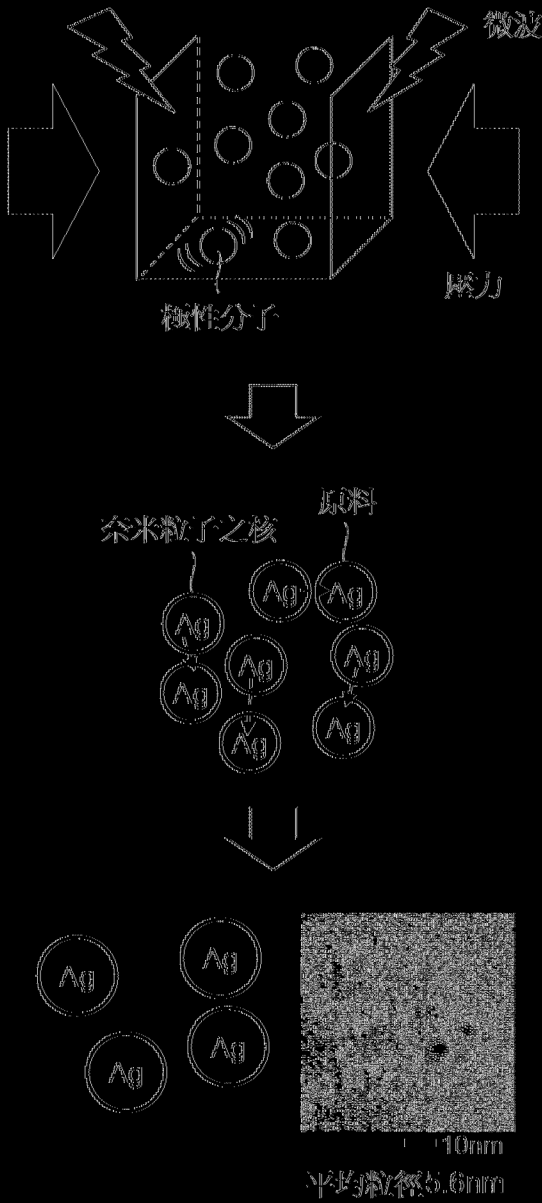
|(図 6)|



|(図 7)|



|(圖 8)|


$$\left| \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right) \right|$$

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體

【技術領域】

【0001】本發明係關於金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體。

【先前技術】

【0002】具有與塊狀材料不同的性質之金屬奈米粒子，在例如觸媒、油墨的材料、電子零件構件等各式各樣的用途，正被使用·研究。

【0003】例如，專利文獻1係揭示關於製造鉻奈米粒子之方法，其係於包含50mL之作為溶媒的1-癸醇及5mmol之作為鉻奈米粒子原料的六羰基鉻(chromium carbonyl)粉末之原料溶液，於40℃照射頻率50kHz、150W之超音波，藉由熱分解鉻奈米粒子原料而製造平均粒子徑為5.6nm之鉻奈米粒子。

【0004】專利文獻2係揭示關於金屬微粒子之製造方法，其係使含有金屬前驅物質之反應液流通在流通管內，並且在遍及該流通管的長度方向，均勻且集中地將電磁波朝向流通管內照射，並將流通管內之電磁波照射空間在遍及流通方向均勻加熱，而生成金屬微粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2015-129327號公報

[專利文獻2]日本特開2011-137226號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】 在電子產品實裝領域，為了使用金屬奈米粒子，期望縮小金屬奈米粒子的粒徑。

【0007】 然而，為了藉由照射微波之方法，製造平均粒徑為奈米規模之金屬奈米粒子，為了抑制核生成的不均或粒成長，高微波強度及高合成溫度為必要。

【0008】 因此，本發明係以提供一種效率良好地製造金屬粒子之方法、藉由該製造方法所得之金屬粒子、用以實施該製造方法之製造裝置，及包含藉由該製造方法所得之金屬粒子的分散體作為課題。

[用以解決課題之手段]

【0009】 本發明者們進行研究各種用以解決前述課題之手段的結果，發現在對反應液照射微波，製造金屬粒子之方法中，藉由將對於反應液之微波的吸收電力及施加於反應液的壓力定為一定以上，可縮短反應時間，進而，可製造粒徑小，且成為雜質之作為分散劑之有機物的含量少

之金屬粒子，所得之金屬粒子具有低體積收縮率，而完成本發明。

【0010】亦即，本發明之要旨係如以下。

(1)一種方法，其係包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，其包含：

(i)調製包含金屬粒子前驅物質與作為分散劑之有機物與溶媒之反應液之步驟，與

(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟，

對於前述反應液之前述微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式1

$$E \times P \geq 20 \text{ (式 1)}$$

(2)如(1)所記載之方法，其中，在(i)之步驟，相對於作為前述金屬粒子前驅物質之金屬的全重量，前述反應液中之前述有機物的含量為0.1重量%~2重量%。

(3)如(1)或(2)所記載之方法，其中，在(ii)之步驟，對於前述反應液之前述微波的吸收電力E(單位：W/mL)與壓力P(單位：MPa)的關係滿足以下之式2

$$E \times P \geq 30 \text{ (式 2)}$$

(4)一種金屬粒子，其係包含有機物之金屬粒子，

前述有機物的含量相對於前述金屬粒子的全重量，為0.1重量%~2重量%，

藉由TEM之中位徑(D50)為20nm以下。

(5)一種金屬粒子分散體，其係包含金屬粒子，與作為前述金屬粒子之分散劑的有機物，與溶劑之金屬粒子分散

體，

前述金屬粒子的含量相對於前述金屬粒子分散體的全重量，為1重量%~95重量%，

前述有機物的含量相對於前述金屬粒子的全重量，為0.1重量%~2重量%，

前述金屬粒子之藉由TEM之中位徑(D50)為20nm以下。

(6)一種金屬奈米粒子之製造裝置，其係藉由對反應液照射微波，生成金屬粒子之製造裝置，

前述製造裝置係具備：

壓送前述反應液之泵浦，與

於從前述泵浦壓送，流通反應管內之前述反應液，與前述反應管一起照射前述微波之照射裝置，與

在前述反應管的下游，調整前述反應管內之前述反應液的壓力之壓力調整裝置，與

在前述泵浦與前述反應管之間，攪拌從前述泵浦壓送之前述反應液之攪拌裝置。

(7)如(6)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述攪拌裝置配置在前述泵浦與前述反應管之間，且通過前述攪拌裝置之前述反應液的攪拌流在前述反應管內持續的位置。

(8)如(6)或(7)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述攪拌裝置係具有：流通前述反應液之直線狀的配管，與固定在前述配管內，於前述配管的繞軸扭曲之扭曲葉

片。

(9)如(8)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述扭曲葉片係沿前述配管之軸方向，將前述繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件交替配置之葉片。

(10)如(8)或(9)所記載之金屬奈米粒子之製造裝置，其中，前述扭曲葉片係由非導電性材料所構成。

[發明效果]

【0011】藉由本發明，提供一種效率良好地製造金屬粒子之方法、藉由該製造方法所得之金屬粒子、用以實施該製造方法之製造裝置，及包含藉由該製造方法所得之金屬粒子的分散體。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]表示本發明之製造裝置的一實施形態的概略之圖。

[圖2]示意性表示在本發明之製造裝置的攪拌裝置之一實施形態之圖。

[圖3]在比較例1以及實施例1及4之銀粒子的TEM影像。

[圖4]表示在實施例1之銀粒子的粒度分布之圖表。

[圖5]表示對於反應液之微波的吸收電力 $E(W/mL)$ 乘以施加在反應液的壓力 $P(MPa)$ 之值 $(E \times P)$ 與D50的關係之圖

表。

[圖6]表示在實施例及比較例之有機物量與D50的關係之圖表。

[圖7]表示有機物量與在120℃、2小時之體積收縮率的關係之圖表。

[圖8]示意性表示以往技術或E×P未滿20時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長之圖。

[圖9]示意性表示在本發明之E×P成為20以上時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長之圖。

【實施方式】

【0013】以下，對於本發明之較佳的實施形態，進行詳細說明。

於本說明書，適當參照圖面，說明本發明之特徵。於圖面，為了明確化，而誇張各部之尺寸及形狀，並未正確描繪實際的尺寸及形狀。因此，本發明之技術的範圍，並非被限定於此等圖面所表示之各部的尺寸及形狀。尚，本發明之金屬粒子、金屬粒子之製造方法、金屬粒子之製造裝置及包含金屬粒子之分散體，並非被限定於下述實施形態，在不脫離本發明之要旨的範圍，本發明領域具有通常知識者可在實施可進行的變更、改良等之各種的形態實施。又，本說明書所記載之各實施形態雖分別為獨立者，但藉由組合2個以上之各實施形態，亦可定為本發明之一

實施形態。

【0014】本說明書所記載之「~」係以將其前後所記載之數值作為下限值及上限值具有的範圍之意義使用。於本說明書階段性所記載之數值範圍，以一個數值範圍記載之上限值或下限值，可取代成其他階段性所記載之上限值或下限值。本說明書所記載之數值範圍的上限值或下限值可取代成實施例中所示之值。

【0015】本發明係關於一種方法，其係包含對反應液照射微波之步驟的金屬粒子之製造方法，其特徵為包含(i)調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液之步驟，及(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟。

【0016】

(i)調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液之步驟

(i)之步驟為調製包含金屬粒子前驅物質與有機物與溶媒之反應液。

【0017】在本發明之方法，使用於反應液之溶媒，若為溶解金屬粒子前驅物質、作為分散劑之有機物及還原劑等之材料，並可進一步吸收微波之極性溶媒或離子液體，則並未限定。作為使用在反應液之溶媒，例如可列舉沸點為300℃以下之低沸點溶媒等。作為低沸點溶媒，雖並未限定，但例如可列舉水、甲醇、乙醇等之醇、乙二醇等之多元醇系溶媒、丙酮等之酮系溶媒、二甲基亞砷(DMSO)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、其他有機溶媒或此

等之2種以上的混合物等之低沸點極性溶媒。尚，使用混合物作為溶媒時之混合物中所包含之各構成物質的比率並未限定，各構成物質在實驗條件下混合的比率即可。

【0018】藉由使用低沸點極性溶媒作為溶媒，可提昇溶媒之操作性，並可縮小對環境的負荷。

【0019】金屬粒子前驅物質若為溶解在溶媒中，生成金屬離子，例如貴金屬、賤金屬及合金之離子，例如金、銀、鉑、銅、鎳、鐵、鈷等或此等之2種以上的金屬之離子的材料，則並未限定。作為金屬粒子前驅物質，例如可列舉金屬之鹵化物，例如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、金屬之硫酸鹽、金屬之硝酸鹽、金屬之磷酸鹽、金屬之氰化物等之金屬之無機鹽、金屬之羧酸鹽、金屬之磺酸鹽等之金屬之有機鹽、包含金屬之錯鹽的金屬之錯合物等。金屬粒子前驅物質亦可將例如包含金屬或金屬鹽之材料藉由硝酸等之酸或氨水等之鹼溶解來調製。作為金屬粒子前驅物質，較佳為使用便宜之金屬之硝酸鹽，例如硝酸鎳、硝酸銀。又，作為金屬粒子前驅物質，可使用具有還原性之甲酸鹽，例如甲酸鎳。據此，於一實施形態，作為金屬粒子前驅物質，當使用由金屬離子與作為其之對陰離子之具有還原性的有機陰離子，例如甲酸離子所構成之鹽的情況下，亦可不使用還原劑。

【0020】藉由於溶媒中溶解金屬粒子前驅物質，可調製均勻之反應液。

【0021】反應液中之金屬離子的濃度若為飽和濃度以

下，並未限定，通常為 $1\text{mmol/L}(\text{mM})$ 以上，於一實施形態，為 10mM 以上，且通常為 600mM 以下，於一實施形態，為 200mM 以下，例如為 $1\text{mM}\sim 600\text{mM}$ ，於一實施形態，為 $10\text{mM}\sim 200\text{mM}$ ，於一實施形態，為 $20\text{mM}\sim 180\text{mM}$ ，於一實施形態，為 $50\text{mM}\sim 150\text{mM}$ 。

【0022】藉由將反應液中之金屬離子的濃度定為前述範圍，可效率良好地以高濃度生成金屬粒子，大幅增加金屬粒子之一次可生成·回收的量，並可減低用以製造金屬粒子之時間、勞力及成本。又，縮小所得之金屬粒子的不均，換言之，所得之金屬粒子的粒度分布變狹小。

【0023】反應液包含作為分散劑之有機物。作為分散劑，並未限定，可列舉例如選自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基胺(DDA)、硫醇系聚合物、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸、聚丙烯酸鹽、環糊精、胺基果膠、甲基纖維素、聚乙烯亞胺纖維素、脂肪族胺、脂肪族羧酸及鞣酸中之1種以上的分散劑。分散劑為高分子時，分散劑的分子量並未限定，例如作為重量平均分子量(M_w)，通常為1000以上，於一實施形態，為8000以上，於一實施形態，為10000以上，且通常為50000以下，於一實施形態，為40000以下，例如為 $1000\sim 50000$ ，於一實施形態，為 $8000\sim 50000$ ，於一實施形態，為 $10000\sim 40000$ 。被吸附在金屬粒子之分散劑的量並未限定，相對於金屬粒子的全重量，通常為2重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下。由於分散劑的量以較少者較佳，下限值並未限定，相對於金屬

粒子的全重量，通常為0.1重量%以上，於一實施形態，為0.2重量%以上，於一實施形態，為0.3重量%，於一實施形態，為0.4重量%以上。

【0024】以往，在製造金屬粒子，作為於製造時之粒徑控制所需要之分散劑之有機物的量，有必要較分散所需要之有機物的量更多。而且，由於該有機物無法去除，故殘存在最終的金屬奈米粒子中。根據本發明之方法，可減低製造時之粒徑控制所需要之有機物的量，製造僅具有分散所需要之有機物的量之減低有機物量的金屬粒子變可能。

【0025】進而，反應液可包含還原劑。還原劑係將金屬離子藉由氧化還原反應，可還原至氧化數為0的金屬為止之材料。

【0026】還原劑並未限定。作為還原劑，例如可列舉檸檬酸或檸檬酸鹽，例如可列舉檸檬酸三鈉、檸檬酸二鈉、檸檬酸一鈉、草酸或草酸鹽，例如草酸鈉、抗壞血酸或抗壞血酸鹽，例如抗壞血酸鈉、甲酸或甲酸鹽，例如甲酸鈉、DMF、此等之2種以上的混合物等。於一實施形態，金屬離子，尤其是銀離子之還原劑為DMF。據此，使用DMF作為反應液之溶媒時，由於DMF亦可用作還原劑，故亦可不使用DMF以外之還原劑。

【0027】還原劑的量只要為可將金屬離子藉由氧化還原反應，還原至氧化數為0之金屬為止，則並未限定，相對於金屬離子，通常為1.0倍當量以上，於一實施形態，

為4.0倍當量以上，且通常為20倍當量以下，於一實施形態，為15倍當量以下，例如為1.0倍當量~20倍當量，於一實施形態，為4.0倍當量~15倍當量。尚，金屬離子之還原劑包含1種以上之羧基、羥基、醚基等之可與金屬相互作用之官能基時，亦可用作分散劑。還原劑亦可用作分散劑時，亦可於反應液中不包含前述所說明之分散劑，又，金屬離子之還原劑的量亦可為超過為了將金屬離子藉由氧化還原反應，還原至氧化數為0之金屬為止所需要的量之量。

【0028】反應液亦可由前述所說明之金屬粒子前驅物質、溶媒、分散劑及視情況之還原劑所構成，此等之材料之外，亦可進一步包含以往之藉由照射微波製造金屬粒子之方法中，通常可使用之添加劑，例如螯合劑，例如乙二胺四乙酸(EDTA)及/或其鹽等。添加劑的量並未限定，相對於反應液的全重量，通常為10重量%以下，於一實施形態，為3重量%以下。由於亦可不添加添加劑，故添加劑的下限值並未限定。

【0029】反應液之pH並未限定，通常為pH3~pH12。

【0030】於本發明，在反應液的調製之各材料的添加順序、添加溫度、混合方法、混合時間等並未限定，以調製均勻之反應液的方式混合。於本發明，調製均勻之反應液後開始反應。

【0031】

(ii)一邊流通前述反應液，一邊照射微波之步驟

於(ii)之步驟，一邊流通於(i)之步驟調製之反應液，一邊照射微波。

【0032】於(ii)之步驟，對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)與壓力 P (單位：MPa)，係以滿足以下之式1的關係的方式調整。

$$E \times P \geq 20 \text{ (式1)}$$

【0033】於一實施形態，對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)與壓力 P (單位：MPa)，係以滿足以下之式2的關係的方式調整。

$$E \times P \geq 30 \text{ (式2)}$$

【0034】於一實施形態，對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)與壓力 P (單位：MPa)，係以滿足以下之式3的關係的方式調整。

$$E \times P \geq 35 \text{ (式3)}$$

【0035】於此，對於反應液之微波的吸收電力 E 是將反應液所吸收之微波的強度(W)，亦即以從微波照射源的輸出減去照射在反應液而反射的反射電力之值(輸出-反射電力)所表示之值，除以用該輸出照射之反應液的體積(mL)算出。壓力 P 係施加在反應液之壓力(MPa)，在微波照射後之反應液的排出口所測定之壓力。尚，反射電力可藉由在微波照射裝置之功率監控器測定。

【0036】在本發明，藉由以滿足式1~3的方式，調整對於反應液之微波的吸收電力 E (單位：W/mL)及壓力 P (單位：MPa)，金屬粒子之核的形成同時且均勻發生，所形成

之核的成長亦同時且均勻發生，其結果，可得到粒徑小之金屬粒子。

【0037】反應液之流通方法若反應液往任意之方向流動，則並未被限定。反應液可於例如反應管，例如直狀管、螺旋狀管當中以一定速度流動。

【0038】於一實施形態，反應管為直狀管時，若為所照射之微波被均勻照射在反應管全體的構成，尺寸、形狀並未被限定。於一實施形態，管的內徑通常為1mm以上，於一實施形態，為2mm以上，於一實施形態，為4mm以上，且通常為20mm以下，於一實施形態，為10mm以下，例如為1mm~20mm，於一實施形態，為2mm~10mm，於一實施形態，為4mm~10mm。於一實施形態，腔體為長度100mm之長方體時，作為反應管，係使用管的內徑為1mm~6mm，管的外徑為3mm~8mm(壁厚：1mm)，管的長度為100mm之反應管。

【0039】對於反應液之壓力P，只要能滿足前述式1~3，則並未限定，通常為0.10MPa以上，且通常為1.0MPa以下，例如為0.10MPa~1.0MPa。

【0040】反應液的流速只要對於反應液之壓力P滿足前述式1~3，則並未限定，通常為1m/分鐘以上，且通常為100m/分鐘以下，例如為1m/分鐘~100m/分鐘。

【0041】藉由將反應液的流速定在前述範圍，可對於反應液施加指定的壓力，並且可流通反應液，即使作為分散劑之有機物少，亦可形成小之金屬粒子。

【0042】對於反應液之微波的吸收電力(E)只要滿足前述式1~3，則並未限定，相對於反應液的體積，通常為20W/mL以上，且通常為500W/mL以下，例如為20W/mL~500W/mL。

【0043】藉由將微波照射源的輸出調整在前述範圍，藉由以微波之充分的還原性，可形成有機物的含量少，且小之金屬粒子。

【0044】於對反應液照射微波之間，照射微波之反應液較佳為攪拌。

【0045】藉由攪拌反應中之反應液，對於基於藉由反應產生之反應液的濃度及黏度之局部性變化之反應液的不均勻性，可維持反應液之均勻性，並可抑制金屬粒子的偏析，進而可再溶解經偏析之金屬粒子。

【0046】在本發明之方法的微波之其他的條件並未被限定。於本發明之方法，以前述所說明般，以一邊流通反應液，一邊滿足前述式1~3的方式，使用微波合成裝置，照射微波，並使反應進行。對反應液照射微波時，反應液所包含之極性溶媒藉由吸收微波，變換成熱能而發熱。據此，於照射微波之反應液，在經照射的部分，發生均勻且迅速之溫度上昇，依照該溫度上昇，產生均勻且迅速之反應。

【0047】微波較佳為對於引起反應之對象，亦即在反應液中引起反應的部分，均勻照射。

【0048】於微波合成裝置，在收容反應液之容器，照

射微波之部分的材質，若可對反應液均勻照射微波，則並未被限定。在收容反應液之容器，照射微波之部分的材質，例如從反應器的外部，透過反應器，對反應液照射微波時，可使用透過微波，亦即不吸收微波之材質，例如陶瓷、玻璃、石英、鐵氟龍(註冊商標、PTFE等)、聚矽氧等、相對電容率 ϵ 或介電損耗角 $\tan\delta$ 小之非導電性的材質。尚，在收容反應液之容器，未照射到微波之部分的材質，除了前述材質之外，可使用例如鋁、不銹鋼等之金屬等。又，對於收容照射微波照射源及微波之反應管的框體，若為不洩漏及吸收微波的材質，則並未限定，例如可列舉非磁性之金屬板，例如鋁板等。

【0049】微波係從微波照射源(微波發振器(磁控管))產生，微波照射源可使用單模系統、多模系統的任一種。

【0050】從微波照射源產生之微波的頻率可適當變更，並未被限定。微波之頻率通常為1GHz以上，於一實施形態，為2GHz以上，且通常為10GHz以下，例如為1GHz~10GHz。於本發明，作為微波之頻率，較佳為使用工業用微波電源之頻率的2.45GHz。

【0051】微波較佳為照射之間為均勻，前述之微波的照射條件較佳為照射微波之間為一定。

【0052】在本發明，藉由微波的照射而昇溫之反應液的溫度為反應溫度，該反應溫度可藉由反應的條件(溶媒的種類、反應時的壓力等)適當變更，並未限定，通常為25℃以上，於一實施形態，為80℃以上。反應溫度的上限

並未限定，通常未滿溶媒的沸點。反應溫度例如，溶媒為水時，於一大氣壓，通常為 25°C 以上且未滿 100°C 的範圍，於一實施形態，為 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。尚，於本發明，由於對於反應液施加壓力，本發明之反應溫度可提高至高於一大氣壓下之溶媒的沸點。於施加之壓力下之溶媒的沸點，可依存於該壓力而變化。據此，於一實施形態，反應溫度係一大氣壓下之溶媒的沸點以上，且未滿於施加之壓力下之溶媒的沸點。

【0053】藉由將反應溫度定為 25°C 以上，引起從金屬離子至金屬粒子之還原反應，藉由將反應溫度定為未滿溶媒的沸點，可防止伴隨由反應液的沸騰而產生之反應場的不均勻化所生成之金屬粒子的粒徑的紊亂，亦即防止粒度分布的擴散，並且可調製粒徑小，且均勻之金屬粒子。

【0054】對反應液之微波的照射時間係反應液的溫度到達反應溫度為止所耗費的時間，藉由反應的條件(微波的條件、金屬的種類、溶媒的種類、反應時的壓力、反應液的量、反應溫度等)適當變更，並未被限定。

【0055】藉由對反應液用前述條件照射微波，將反應液的溫度到達反應溫度，於反應液中生成金屬粒子之核。

【0056】於本發明之方法，流通反應液，對反應液之微波的照射持續至完成通常反應為止。

【0057】於本發明之方法，係藉由對於反應液施加壓力，能夠以高溫實施反應。據此，在反應所花費之全反應時間與未施加壓力的情況相比較，可大幅縮短。於一實施

形態，在本發明之方法的反應時間與在未施加壓力之方法的反應時間之比(於施加壓力下之反應時間/於一大氣壓下之反應時間)，通常為1.1以上，於一實施形態，為1.5以上，於一實施形態，為2.0以上，且通常為10以下，於一實施形態，為8.0以下，於一實施形態，為6.0以下，例如為1.1~10，於一實施形態，為1.5~8.0，於一實施形態，為2.0~6.0，例如為5.0。據此，藉由以本發明之方法，製造金屬粒子，使得縮短大幅之時間變可能。

【0058】反應的完成可藉由觀察源自反應液中之金屬粒子前驅材料或金屬粒子的吸光度等不再變化來決定。例如使用銀粒子前述材料作為金屬粒子前驅材料時，觀察於反應液之280nm~780nm之吸光度的變化，並將該吸光度不再變化的時間點作為反應之完成時間點。

【0059】於本發明之方法，於完成反應後，亦可停止對反應液之微波的照射，並將反應液藉由保溫裝置，例如加熱器、冷卻器保溫。

【0060】藉由保溫裝置之反應液的保溫溫度並未限定，通常為反應溫度以下。保溫溫度的下限並未限定，通常為25℃以上，於一實施形態，為80℃以上。保溫溫度例如溶媒為水時，於一大氣壓，通常為25℃以上且未滿100℃的範圍，於一實施形態，為80℃~90℃。

【0061】藉由從反應液的微波照射切換至保溫裝置，反應液的溫度即使於切換時成為未滿作為目的之保溫溫度，亦可藉由保溫裝置調整至適當之保溫溫度。

【0062】為了反應液的保溫而使用之保溫裝置，若可將反應液的溫度保持在保溫溫度，則並未限定，可使用以往之保溫裝置。作為保溫裝置，例如可列舉加熱器，例如地幔加熱器、投入式加熱器、水浴、油浴、冷卻器等。

【0063】藉由反應液之保溫裝置的保溫時間並未限定，通常為1分鐘以上，且通常為15分鐘以下。

【0064】將反應液藉由保溫裝置保溫，可促進所生成之反應液中之金屬粒子的核的成長，並可進一步均勻化(熟成)金屬粒子。

【0065】包含藉由本發明所得之金屬粒子的分散液如有必要，藉由在該技術領域所習知之方法，實施分離、純化(例如鹽析或離心分離)等，可得到作為目的之金屬粒子或包含金屬粒子的分散體。

【0066】本發明，又係關於用以效率良好地實施本發明之方法的金屬粒子之製造裝置。

【0067】於以下，使用圖1及2，說明生成金屬粒子之製造裝置1。如圖1所示，製造裝置1係藉由於反應液L照射微波M，生成金屬粒子之製造裝置。

【0068】製造裝置1具備有收容反應液L之收容槽10，與從收容槽10吸引反應液L，並壓送之泵浦20。尚，從收容槽10至反應裝置40，反應液L流通路線5。包含藉由反應液L通過反應裝置40所生成之金屬粒子的漿料(Slurry)狀之懸濁液，從反應裝置40至壓力調整裝置60，連續流動，此漿料(Slurry)亦流通路線5。於本實施形態，為了方便，將

流通路線5之流體全部稱為(反應前及反應後之)反應液L。

【0069】製造裝置1具備後述之攪拌裝置30、與反應裝置40。反應裝置40具備有透過攪拌裝置30，收容流動反應液L之反應管43的框體41、與對框體41內之反應管43照射微波M之照射裝置42。

【0070】藉此，可對從泵浦20壓送，流動於反應管43內之反應液L，使用照射裝置42，與反應管43一起照射微波M。反應管43的材質可為與在本發明之方法所說明之收容反應液之容器的材質相同，亦可為由玻璃、石英等之氧化矽所構成之陶瓷材料，或由PTFE等之樹脂材料所成。形成反應管43之路線5以外的配管亦可以此等之配管構成，或形成反應管43之路線5以外的配管，由於未照射微波M，可由金屬例如不銹鋼、鋁等構成。又，反應管43亦可為直管，亦可為例如螺旋狀之配管。藉此，與直管相比較，可提高微波M之照射效率。

【0071】於一實施形態，反應管43為直狀管時，若為照射之微波M均勻照射在反應管43全體的構成，則尺寸、形狀並未被限定。例如管的內徑通常為1mm以上，於一實施形態，為2mm以上，於一實施形態，為4mm以上，且通常為20mm以下，於一實施形態，為10mm以下，例如為1mm~20mm，於一實施形態，為2mm~10mm。例如，腔體為長度100mm之長方體時，作為反應管43，較佳為管的內徑為1mm~6mm，管的外徑為3mm~8mm(壁厚：1mm)，管的長度為100mm之反應管。尚，反應裝置40的尺寸、形狀

亦未被限定。

【0072】製造裝置1於反應裝置40之下游側依序具備保溫裝置50、與壓力調整裝置60。保溫裝置50為任意設置之裝置，亦可不設置。流通路線5之反應後之反應液L(具體而言，為包含金屬粒子之漿料(Slurry)狀的懸濁液)，以反應裝置40加熱後，保溫裝置50係將此反應液L保溫在較在前述之本發明之方法的保溫溫度，亦即較反應溫度~該反應溫度更低之指定的溫度的裝置。具體而言，流通路線5內之反應液L係使用保溫裝置，被加溫或冷卻，並保持在指定的溫度之反應液L，放出至壓力調整裝置60。作為保溫裝置50，除了前述之加熱器之外，亦可使用冷卻器。

【0073】壓力調整裝置60在反應裝置(反應管43)40的下游，調整反應管43內之反應液L的壓力，於一實施形態，調整從泵浦20至壓力調整裝置60為止之路線5內之反應液L的壓力。具體而言，壓力調整裝置60係藉由限縮通過此之反應液L的排出量，調整路線5內之反應液L的壓力。藉此，於不超過泵浦20之排出壓力的範圍，可將反應管43內之反應液L的壓力增壓至一大氣壓以上。以壓力調整裝置60壓送之反應液L被回收至回收槽70。

【0074】如此進行，以泵浦20發送之反應液L壓送至反應管43內為止。被壓送之反應液L的壓力藉由壓力調整裝置60，調整為被加壓的狀態。藉由於加壓狀態的反應液L，使用照射裝置42，照射微波M，由於與一大氣壓狀態相比較，可上昇反應液L的沸點，故可提高金屬粒子的生

成速度。

【0075】以及，在反應液L內，生成金屬粒子時，有反應液L的濃度及黏度局部性變化，反應液L有輕微脈動的情況。藉此，有對於反應液L之微波的照射的均勻性受損，反應液L之金屬粒子偏析的情況。從這般的點來看，製造裝置1在泵浦20與反應裝置40之反應管43之間，具備有攪拌從泵浦20壓送之反應液L的攪拌裝置30。

【0076】若可抑制反應液L之金屬粒子的偏析，攪拌裝置30之裝置構成、其構造、其配置之位置並非被特別限定者。於本實施形態，攪拌裝置30作為其一例，係與圖2所示之靜態混合器為同等的構造。

【0077】攪拌裝置30具有流通反應液L之直線狀的配管31、與被固定在配管31內，於配管31之軸CL周邊扭曲之扭曲葉片32。以於配管31配置扭曲葉片32的狀態，於配管31內形成流通反應液L之流路33(路線5)。

【0078】扭曲葉片32可於軸CL之相同旋轉扭曲成螺旋狀，於本實施形態，係具有以下所示之構造。具體而言，扭曲葉片32係沿著配管31之軸方向，繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件32a、32b交替配置之葉片。

【0079】具體而言，扭曲葉片元件32a、與扭曲葉片元件32b係扭曲平板狀之板材的形狀。相對於扭曲葉片元件32a之扭曲方向，扭曲葉片元件32b扭曲至相反之扭曲方向。這般的扭曲葉片元件32a與扭曲葉片元件32b係沿著配管31之軸方向，交替連結。

【0080】藉此，由於通過扭曲葉片32之反應液L係沿著配管31之軸方向，容易生成安定之攪拌流，故容易減低反應管43內之金屬粒子的偏析，進而容易再溶解被偏析之金屬粒子。尤其是以扭曲葉片沿著配管31之軸方向，交替配置繞軸的扭曲方向不同之扭曲葉片元件32a、32b的葉片較佳。藉此，由於形成於不同之方向攪拌之反應液La、Lb的流動，且於繞軸容易形成攪拌流，故容易更加減低反應管43內之金屬粒子的偏析，進而容易再溶解被偏析之金屬粒子。

【0081】扭曲葉片32的材質並未被限定。扭曲葉片32的材質當緊接設置在反應裝置40前時，係由不吸收及反射微波的材質之非導電性材料所構成。例如較佳為反應管43所例示之材料，其材質可列舉由玻璃、石英等之氧化矽所構成之陶瓷材料或PTFE等之樹脂材料。又，配管31也由相同的材料所構成亦佳。如此進行，藉由將扭曲葉片32定為非導電性材料，可防止從反應管43透過反應液L，微波M到達扭曲葉片為止。藉此，可對反應管43內之反應液效率良好地照射微波M。

【0082】以及，攪拌裝置30較佳為在泵浦20與反應裝置40之間的路線5，配置在較反應裝置40更近的位置。更具體而言，攪拌裝置30較佳為配置在通過攪拌裝置30之反應液L的攪拌流在反應管43內持續的位置。例如，可為流入反應裝置40之反應液L的流入口附近，若為持續攪拌流的位置，則並被特別限定於此位置者。

【0083】如此進行，通過攪拌裝置30之反應液L的攪拌流由於在反應管43內持續，可抑制於金屬粒子生成時，反應液L的濃度及黏度局部性變化。藉此，在反應管43內，抑制反應液L成為不均勻，抑制反應液L之金屬粒子偏析，可進一步再溶解偏析之金屬粒子。

【0084】據此，藉由本發明之金屬粒子之製造裝置1，不會引起在壓力施加前後之反應液L的體積、黏度等之物性的變化，及基於該物性的變化之照射的微波的吸收率(均勻性)的降低，進而可防止金屬粒子的偏析，又，可使偏析之金屬粒子再溶解，可效率良好地實施本發明之金屬粒子之製造方法。

【0085】本發明又關於金屬粒子，其係可藉由本發明之方法或製造裝置獲得之包含有機物之金屬粒子，係粒徑小，且有機物的含量少。於此，所謂「有機物」，係為了使金屬粒子均勻分散在溶媒或溶劑中，而附著在金屬粒子之化合物，為不揮發性，與作為溶媒或溶劑使用之有機化合物不同。

【0086】於一實施形態，金屬粒子為金屬奈米粒子。於此，所謂「金屬奈米粒子」，表示粒徑通常為1nm~100nm之金屬粒子。據此，本發明之金屬粒子為金屬奈米粒子時，本發明之金屬粒子係包含主要部分及輔助部分之金屬粒子全體的海伍德直徑(Heywood diameter)為1nm~100nm之金屬粒子。

【0087】於一實施形態，金屬粒子為球狀。於此，

「球狀」將金屬粒子藉由穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察時，不僅包含真球狀，亦包含略球狀、橢圓球狀、各邊幾乎相同之多角形狀等。

【0088】藉由本發明之金屬粒子的TEM之中位徑(D50)為20nm以下，於一實施形態，為10nm以下。該D50由於以較小者較佳，下限值並未限定，通常為1.0nm以上。

【0089】於此，藉由金屬粒子之TEM的D50之測定方法係如以下。

【0090】首先，拍攝金屬粒子之TEM影像。接著，在TEM影像，選擇500個任意之金屬粒子。接著，對於經選擇之金屬粒子個別，測定將金屬粒子之投影表面積作為圓之面積換算時的直徑之值。接著，將該等作為粒子徑，以粒子徑(nm)作為x軸，以積算個數(%)作為y軸並圖表化。最後，可從該圖表，將積算個數成為50%之粒子徑作為D50求出。

【0091】又，本發明之金屬粒子的粒度分布係具有狹小的分布。

【0092】本發明之金屬粒子(由金屬粒子所形成之粉體(粉末))所包含之有機物、尤其是分散劑的含量相對於金屬粒子的全重量，為2重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下，於一實施形態，為0.8重量%以下。該有機物的含量由於以較少者較佳，下限值並未限定，相對於金屬粒子的全重量，通常為0.1重量%以上，於一實施形態，為

0.2重量%以上，於一實施形態，為0.3重量%以上，於一實施形態，為0.4重量%以上。

【0093】於此，金屬粒子所包含之有機物的含量之測定方法係如以下。

【0094】首先，於金屬粒子或包含金屬粒子之分散液，加入離子交換水等之純化水，使用離心分離等之固液分離器，純化至漿料(Slurry)之電導率成為數 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下為止。電導率之測定可使用手持型之通用型。於該步驟，係以排除金屬粒子或包含金屬粒子之分散液可包含的雜質、水溶性副生成物等為目的來實施。尚，製造時之分散劑等目的添加之有機物當中，吸附在金屬粒子者，於該步驟未被除掉。接著，使經純化之金屬粒子被分散在低沸點溶媒(醇系，例如甲醇或乙醇)中，調製含有金屬粒子之漿料(Slurry)。接著，將該漿料(Slurry)塗佈在玻璃面上，形成膜。形成之膜之後，於 80°C 之爐使其乾燥1小時左右，從玻璃剝離，採取作為有機物量測定試料。於最後，將經採取之有機物量測定試料粉末狀，藉由CS計(燃燒法)，測定有機物之C量(重量%)。

【0095】本發明之金屬粒子係有機物的含量少，具有小粒徑之金屬粒子，低溫燒結性優異，進而，由該金屬粒子所形成之燒結體係具有低體積電阻率，進而，燒結時的體積收縮率小。

【0096】具體而言，本發明之金屬粒子係有機物的含量少，且中位徑小。本發明之金屬粒子在燒結時，為低體

積收縮率，例如相對於加壓加工燒結前之金屬粒子的狀態的體積，通常具有60%以下，於一實施形態，為具有50%以下，於一實施形態，為具有15%以下之體積收縮率。尚，本發明之金屬粒子的藉由燒結之體積收縮率由於以較小者較佳，下限值並未被限定。

【0097】進而，本發明之金屬粒子由於包含為了使金屬粒子分散在溶劑所需要之最低限的作為分散劑之有機物，故即使不進一步追加分散劑，亦可充分分散溶劑。此係因為在本發明之金屬粒子，藉由分散劑在金屬粒子形成後立刻附著在金屬粒子，均勻附著在金屬粒子中，即使成為一度準乾燥狀態或乾燥狀態，若添加在溶劑中，亦可再度發揮作為該分散劑之機能。據此，本發明之金屬粒子為可再分散之金屬粒子。尚，金屬粒子完全未包含分散劑時，成為一度準乾燥狀態或乾燥狀態時，尤其是因為奈米尺寸之金屬粒子的凝聚力較大，故再分散困難。又，混合完全未包含分散劑之金屬粒子與分散劑時，成為一度準乾燥狀態或乾燥狀態時，藉由金屬粒子之該較大的凝聚力，難以均勻混合。

【0098】本發明又關於分散體，其係包含於前述所說明之本發明之金屬粒子、與作為該金屬粒子之分散劑的有機物、與用以分散該金屬粒子及有機物之溶劑。

【0099】於本發明之分散體，金屬粒子的含量並未限定。此係因為本發明之分散體中所包含之本發明之金屬粒子中，包含為了將金屬粒子分散在溶劑中所需要之最低限

的分散劑。例如，金屬粒子的含量相對於分散體的全重量，通常為1重量%以上，於一實施形態，為5重量%以上，於一實施形態，為10重量%以上，於一實施形態，為20重量%以上，於一實施形態，為50重量%以上，於一實施形態，為70重量%以上，且通常為95重量%以下，於一實施形態，為90重量%以下，於一實施形態，為85重量%以下，於一實施形態，為80重量%以下，例如為1重量%~95重量%，於一實施形態，為5重量%~90重量%，於一實施形態，為50重量%~80重量%。

【0100】藉由增加本發明之分散體之金屬粒子的含量，可削減溶劑的成本、分散體塗佈後之溶劑的揮發所耗費的時間、勞力及成本，以及保管成本及運送成本等，可減低環境負荷。

【0101】於本發明之分散體，作為金屬粒子之分散劑的有機物的含量，相對於金屬粒子的全重量，為2重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下，於一實施形態，為0.8重量%以下。該有機物的含量由於以較小者較佳，下限值並未限定，相對於金屬粒子的全重量，通常為0.1重量%以上，於一實施形態，為0.2重量%以上，於一實施形態，為0.3重量%以上，於一實施形態，為0.4重量%以上。

【0102】在本發明之分散體，藉由分散劑的量少，藉由該分散體所形成之燒結體可具有低體積電阻率及低體積收縮率。

【0103】本發明之分散體所包含之溶劑可使用在該技

術領域所公知者，並未限定，可選自例如於20℃為液體之溶劑、水、醇類、醛類、羧酸類、醚類、酯類、胺類、單醣類、多醣類、直鏈之烴類、脂肪酸類、芳香族類等，亦可組合2種以上之上述之溶劑使用。

【0104】溶劑的沸點雖並未特別限定，但通常為100℃以上，於一實施形態，為130℃以上，於一實施形態，為150℃以上，且通常為300℃以下，於一實施形態，為250℃以下，於一實施形態，為200℃以下，例如為100℃~300℃，於一實施形態，為130℃~250℃，於一實施形態，為150℃~200℃。溶劑的沸點為100℃以上時，例如將分散體作為墨膏使用時，可抑制於室溫揮發溶劑，其結果，可確保墨膏的黏度安定性、塗佈性等。又，溶劑的沸點為300℃以下時，在藉由燒成尤其是無加壓燒成之接合製程，以將半導體元件與支持構件連接的溫度，可抑制溶劑未蒸發而殘存在金屬燒結體，其結果，可更良好地保持金屬燒結體的特性。

【0105】作為溶劑，較佳為從上述之溶劑當中，選擇適合銀粒子的分散之溶劑，具體而言，從金屬燒結體之熱傳導性、導電性及接著強度變良好的點來看，較佳為選擇具有醇構造、醚構造或酯構造之溶劑。作為本發明之分散體所包含之溶劑，例如可列舉丁基賽路蘇、卡必醇、乙酸丁酯賽路蘇、乙酸卡必醇、乙二醇二乙基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇單正丁基醚、二丙二醇單正甲基醚、松油醇、乙二醇、異冰片基環己醇、甘油三丁酸酯

等。作為本發明之分散體所包含之溶劑，較佳為乙二醇。

【0106】將本發明之分散體作為墨膏使用時，墨膏所包含之溶劑的量依存於分散體中所包含之金屬粒子的含量等而變化，相對於墨膏的全重量，通常為5重量%以上，且通常為99重量%以下，於一實施形態，為90重量%以下。

【0107】藉由將溶劑的量調整至上述的範圍，可將墨膏的黏度調整在後述之適當的黏度範圍，進而，可抑制燒結墨膏時之伴隨溶劑的揮發之體積收縮，可提昇所形成之銀燒結體的緻密性。

【0108】本發明之分散體於不阻礙本發明之效果的範圍，可進一步包含本發明之金屬粒子及溶劑以外之成分。作為可添加在本發明之金屬粒子及溶劑以外之成分，可列舉在該技術領域所公知者，並未限定，可列舉例如在一大氣壓下的沸點為400℃以下，且於20℃為固體之羧酸，例如硬脂酸、月桂酸、二十二烷酸、癸二酸、1,16-十八烷二酸等之添加劑、本發明之金屬粒子以外之金屬粒子、分散體中之金屬粒子的抗沉降劑、用以促進金屬粒子之燒結的助焊劑等。本發明之金屬粒子及溶劑以外之亦可添加的成分的量相對於分散體的全重量，通常為0重量%以上，且通常為10重量%以下，於一實施形態，為1重量%以下，例如為0重量%~10重量%，於一實施形態，為0重量%~1重量%。

【0109】將本發明之分散體作為墨膏使用時，墨膏的

黏度以錐板型黏度計測定的情況下，通常為 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，且通常為 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。該黏度如上述，可藉由板狀之銀粒子的長寬比及量、作為分散劑之高分子的種類及量、溶劑的種類及量等適當調整。

【0110】藉由將墨膏的黏度調整至上述的範圍，可提昇墨膏之塗佈性，並可防止墨膏塗佈後之滲色。

【0111】藉由本發明製造之金屬粒子或分散體，除了觸媒、電子零件構件、油墨的材料等之領域，並可作為在電子產品實裝領域之導電性配線材料使用，可減少例如使用在配線基板等之油墨製作的步驟數。

[實施例]

【0112】以下，雖針對關於本發明之幾個實施例進行說明，但並非意圖將本發明限定在該實施例所示者。

【0113】

1.金屬粒子的合成

使用圖1及2所示之生成金屬粒子的製造裝置1以及表1或2所示之反應液，依照表3所示之條件，製造銀粒子或鎳粒子。在表1，PVP的重量平均分子量為40000。在表3，E為由照射微波M之照射裝置42所照射之微波的反應液所吸收的吸收電力(W/mL)，P為在壓力調整裝置60所測定之施加在反應液的壓力(MPa)。尚，作為在製造裝置1之照射微波M的照射裝置42的腔體，係使用長度100mm之長方體，作為反應管，係使用以下者。

反應管的構成

- 管的內徑：1mm~6mm
- 管的外徑：3mm~8mm(壁厚：1mm)
- 管的長度：100mm

【 0114】

[表1]
銀粒子的反應液

種類	硝酸銀	PVP	DMF
濃度	100mM	20mM	8900mM

溶媒:水、DMF

【 0115】

[表2]
鎳粒子的反應液

種類	甲酸Ni	DDA
濃度	100mM	20mM

溶媒:EG

【 0116】

[表3]
合成條件

金屬種類	編號	微波 吸收電力E	壓力P	E×P
Ag	實施例1	90W/ml	0.4MPa	36
	實施例2	92W/ml	0.4MPa	37
	實施例3	200W/ml	0.15MPa	30
	實施例4	200W/ml	0.1MPa	20
	比較例1	75W/ml	0.15MPa	11.3
	比較例2	33W/ml	0.4MPa	13.2
	比較例3	27W/ml	0.4MPa	10.8
	比較例4	50W/ml	0.1MPa	5
	比較例5	150W/ml	0.1MPa	15
Ni	實施例5	200W/ml	0.1MPa	20

【 0117】 在本實驗，實施例花費之全反應時間，與未施加壓力進行反應時之全反應時間比較，成為約5分之1。

此係因為由於施加壓力之反應液的沸點變成較一大氣壓下之反應液的沸點更高，故可更加提高反應中之反應液的溫度。

【0118】

2.評估結果

(穿透型電子顯微鏡(TEM)評估)

對於所得之實施例1~5及比較例1~5之分散體，拍攝TEM影像。於圖3表示作為例子之在比較例1以及實施例1及4之銀粒子的TEM影像。

【0119】進而，從所得之TEM影像，測定粒度分布。粒度分布係如以下般實施。首先，在TEM影像，選擇500個任意之銀粒子或鎳粒子。接著，對於選擇之銀粒子或鎳粒子個別，測定將銀粒子或鎳粒子之投影表面積作為圓的面積換算時之直徑之值。接著，將該等作為粒子徑，以粒子徑(nm)作為x軸，以積算個數(%)作為y軸圖表化。於圖4表示作為例子之在實施例1之銀粒子的粒度分布。最後，將從該圖表，求出積算個數成為50%之粒子徑作為D50。於表4及圖5表示結果。

【0120】

[表4]
合成條件及結果

金屬種類	編號	微波 吸收電力E	壓力P	E × P	D50
Ag	實施例1	90W/ml	0.4MPa	36	5.6nm
	實施例2	92W/ml	0.4MPa	37	5.1nm
	實施例3	200W/ml	0.15MPa	30	11nm
	實施例4	200W/ml	0.1MPa	20	8.2nm
	比較例1	75W/ml	0.15MPa	11.3	47nm
	比較例2	33W/ml	0.4MPa	13.2	35nm
	比較例3	27W/ml	0.4MPa	10.8	59nm
	比較例4	50W/ml	0.1MPa	5	114nm
	比較例5	150W/ml	0.1MPa	15	24nm
Ni	實施例5	200W/ml	0.1MPa	20	12nm

【0121】藉由表4及圖5的結果，瞭解到對於反應液之微波的吸收電力E(W/mL)乘上施加在反應液之壓力P(MPa)之值(E×P)成為20以上時，所得之金屬粒子的D50變小，尤其是成為15nm以下。

【0122】接著，對於實施例1、3及4以及比較例3及5，測定有機物量，並測定與D50的關係。尚，有機物量係如以下般測定。

【0123】首先，於包含實施例或比較例之分散液，加入離子交換水等之純化水，並使用離心分離等之固液分離器，純化至漿料(Slurry)之電導率成為數10μS/cm以下為止。電導率之測定係使用手持型之通用型。於該步驟，以排除分散液所包含之雜質、水溶性副生成物等為目的實施。接著，使經純化之粒子分散在低沸點溶媒(醇系，例如甲醇或乙醇)中，調製含有金屬粒子之漿料(Slurry)。接著，將該漿料(Slurry)塗佈在玻璃面上，並形成膜。形成

之膜，之後，於80℃之爐使其乾燥1小時左右，並從玻璃剝離，採取作為有機物量測定試料。最後，將採取之有機物量測定試料粉末狀，藉由CS計(燃燒法)，測定有機物之C量(重量%)。於圖6表示結果。

【0124】由圖6，瞭解到藉由本發明之方法所製造之金屬粒子中，即使減低金屬粒子中之有機物量，亦可維持小之D50。

【0125】接著，對於測定有機物量之實施例1、3及4以及比較例3及5，測定在120℃、2小時燒結時之體積收縮率。體積收縮率係如以下般測定。

【0126】(1)首先，藉由使用離心分離等之固液分離機，將以離子交換水等之純化水純化之金屬粒子回收至濾紙，加入乙醇，進行減壓過濾，進行溶劑取代。

【0127】(2)接著，回收殘留在溶劑取代後之濾紙的濾餅層，以金屬粒子的濃度成為80重量%的方式，加入丁基卡必醇、乙酸丁酯、松油醇等之溶劑，並使用自轉·公轉攪拌機，進行壓碎、揉捏，調製含有金屬粒子之糊劑(Paste)。

【0128】(3)將所得之糊劑使用厚度100 μ m、寬度15mm、長度15mm(100 μ m $\times$ 15mm $\times$ 15mm)之金屬遮罩，並塗佈在載玻片上。

【0129】(4)使用恆溫槽，進行120℃、2小時燒成。

【0130】(5)燒成後，使用測微器，測定指定之5點的膜厚，並將平均值作為膜厚。

【0131】(6)從金屬遮罩的尺寸及膜厚、與燒成後之尺寸及膜厚，算出燒成前之糊劑的體積、與燒成後之燒結體的體積，並將體積收縮率從

$$\{(\text{燒成前之糊劑的體積}-\text{燒成後之燒結體的體積})/(\text{燒成前之糊劑的體積})\}\times 100$$

之式算出。

【0132】於圖7表示結果。由圖7，瞭解到減低金屬粒子中之有機物量，並且亦縮小體積收縮率。

【0133】進而，為了確認在本發明之實施例製造，且純化之銀粒子及鎳粒子的再分散性，將在實施例製造，並純化之準乾燥狀態或乾燥狀態的銀粒子及鎳粒子再分散在各式各樣的溶劑，例如水系溶劑、無極性溶劑等。其結果，可確認實施例之金屬粒子可再分散在各式各樣的溶劑。

【0134】圖8及9中示意性表示根據前述比較例及實施例的結果之金屬粒子之生成的狀態。

【0135】圖8中示意性表示以往技術或E×P未滿20時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長。如圖8所示，微波之吸收電力弱，且未施加壓力時，反應溫度變低，核的生成亦又不均勻發生，核的大小不均。其結果，導致於反應液中，成為存在不同的大小之核的狀態，後來完成之較小的核附著在先完成之較大之核，導致粒子變大。

【0136】圖9中示意性表示在本發明之E×P成為20以上

時之從金屬粒子(作為例，為銀粒子)之核的形成至粒子的成長。如圖9所示，微波之吸收電力強，且施加壓力時，反應溫度變高，核的生成亦又均勻發生，不會引起核的大小不均。其結果，導致於反應液中，成為存在均勻的大小之核的狀態，藉由相同程度之核彼此附著持續成長，可得到較小之粒子。又，為了分散反應液中所存在之金屬粒子所需要之分散劑亦均勻地附著於均勻形成之粒子，分散劑的量以最低限的量即足夠。進而，藉由於高溫環境下之反應，反應時間可大幅縮短至例如5分之1。又，藉由本發明之方法的本發明之金屬粒子的形成方法，由於係將藉由對於反應液，施加一定以上之微波的吸收電力及壓力，使反應溫度上昇，一次性地引起藉由金屬離子之微波加熱的還原作為特徵，故作為藉由本發明之方法所製造之金屬粒子的種類，金屬離子若為藉由微波加熱還原之金屬即可，不僅前述之金屬粒子，亦即不僅銀粒子及鎳粒子，例如亦可列舉金、鉑、銅、鐵、鈷等之粒子。

【0137】將本說明書中所引用之全部刊物、專利及專利申請定為直接作為參考，並納入本說明書中者。

【符號說明】

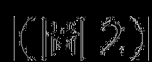
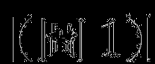
【0138】

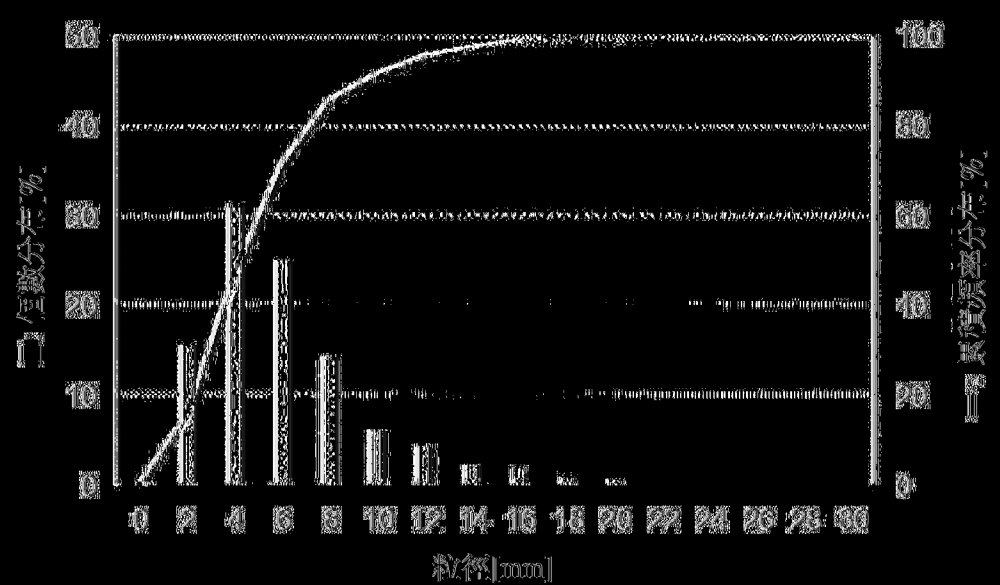
1:製造裝置

5:路線

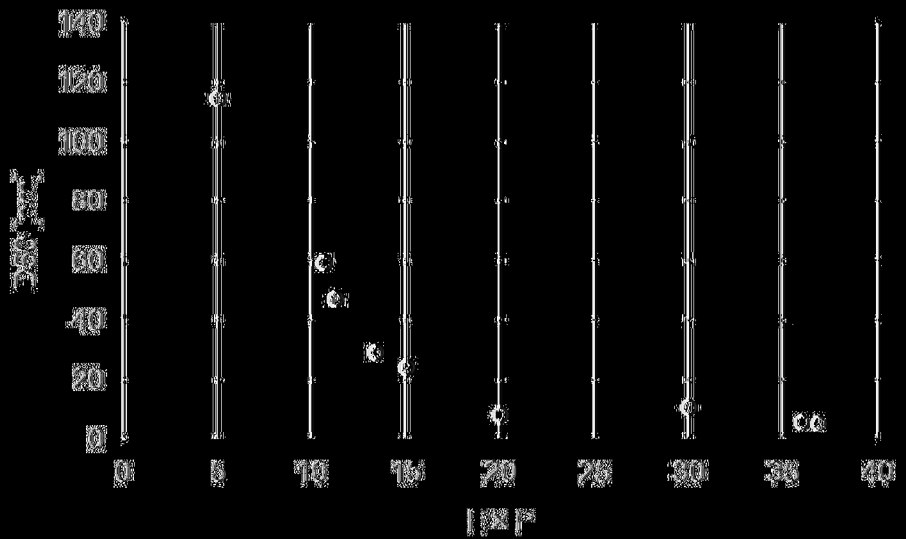
10:收容槽

- 20: 泵浦
- 30: 攪拌裝置
- 31: 配管
- 32: 扭曲葉片
- 32a, 32b: 扭曲葉片元件
- 33: 流路
- 40: 反應裝置
- 41: 框體
- 42: 照射裝置
- 43: 反應管
- 50: 保溫裝置
- L: 反應液
- P: 壓力
- 60: 壓力調整裝置
- 70: 回收槽
- CL: 軸
- La: 反應液
- Lb: 反應液

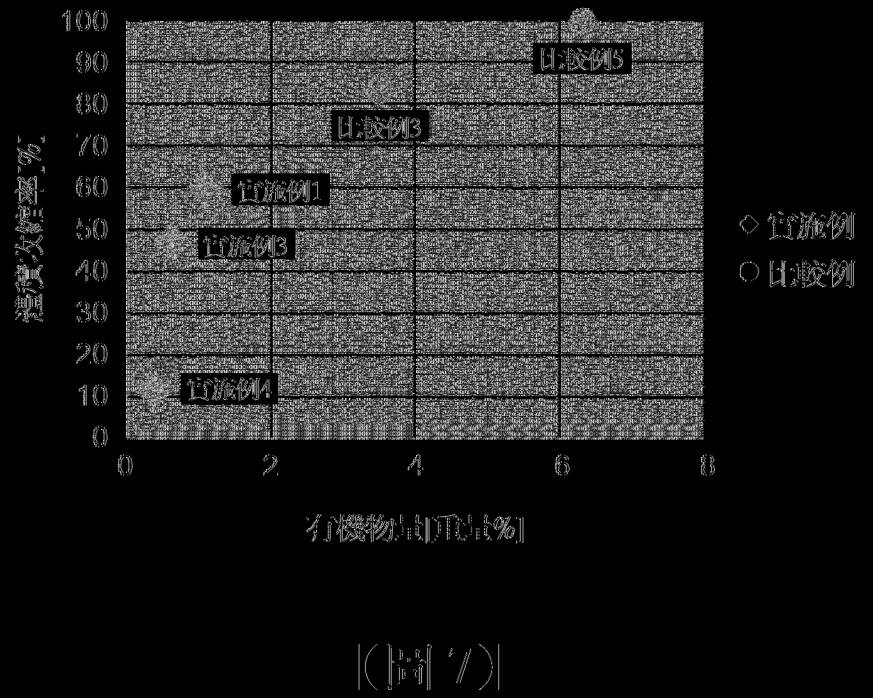
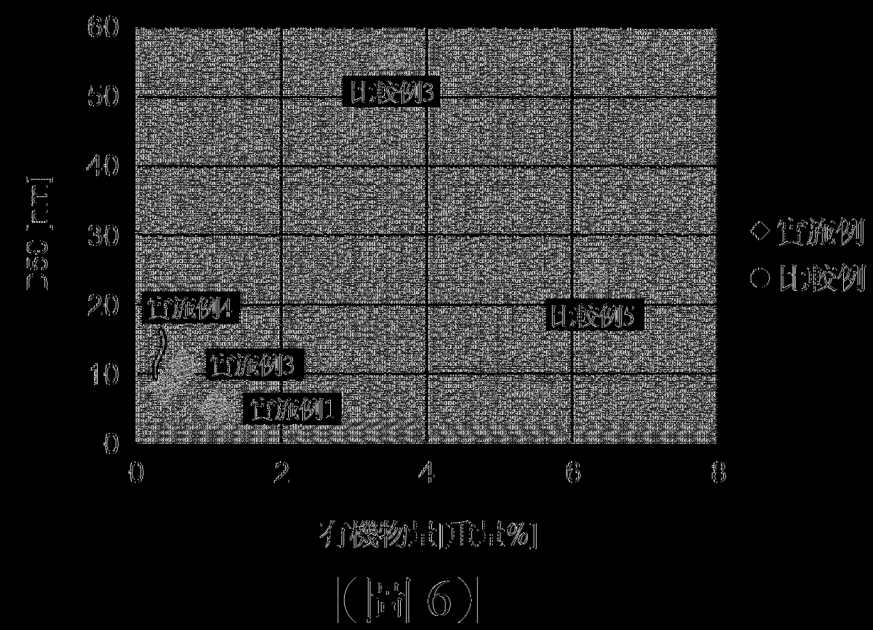


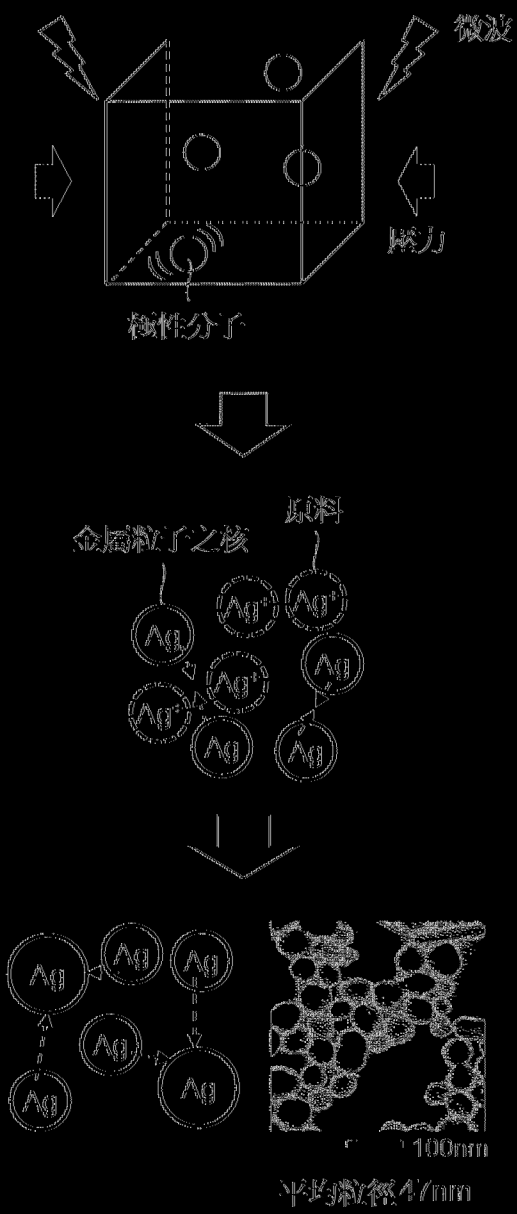


[(例) 4]

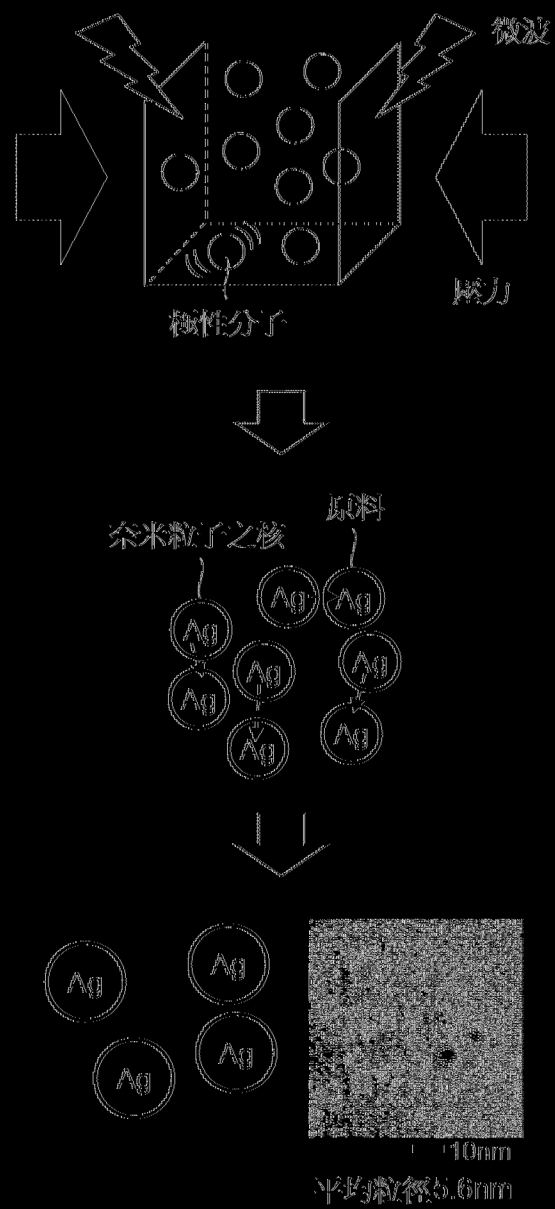


[(例) 5]





|(圖 8)|


$$\left| \left(\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \right) 9 \right|$$