

(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  
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/119748 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 21/06* (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01) *C23C 8/48* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052321
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014)
- (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 2013-017510 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP  
特願 2013-225296 2013 年 10 月 30 日(30.10.2013) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 考志(NAKAMURA, Takashi); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 蛸名 武雄(EBINA, Takeo); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北

センター内 Miyagi (JP). 林 拓道(HAYASHI, Hiro-michi); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 花岡 隆昌(HANAOKA, Takaaki); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: FINE COPPER NITRIDE PARTICLES AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 窒化銅微粒子およびその製造方法

図5

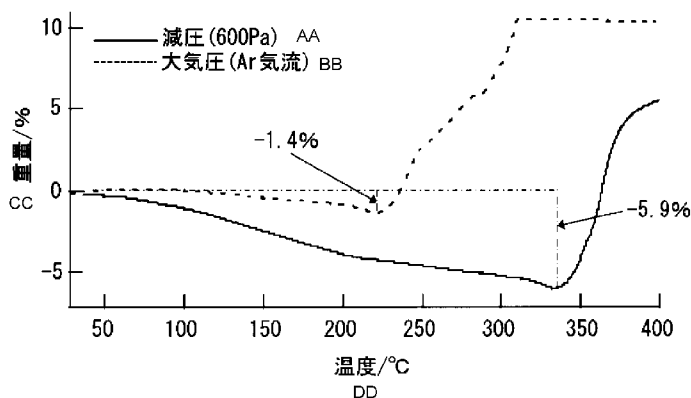


FIG. 5:  
AA Decompression (600 Pa)  
BB Atmospheric pressure (Ar gas flow)  
CC Weight (%)  
DD Temperature (°C)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide fine copper nitride particles that decompose into copper and nitrogen at temperatures of 300 °C or less. The present invention relates to fine copper nitride particles that are essentially free from the instability of metallic copper and problems related to high-temperature treatment, and a production method for the fine copper nitride particles. The fine copper nitride particles have a primary particle size of 1-100 nm and a decomposition temperature of 300 °C or less. It is preferable that the secondary particle size be 1 μm or less.

(57) 要約: 本発明は、300°C以下で銅と窒素とに分解する窒化銅微粒子を開発することを目的とする。本発明は金属銅の不安定性、高温処理の問題を本質的に有しない窒化銅微粒子、およびその製造方法に関する。一次粒子の粒径が1~100nm、かつ分解温度が300°C以下である窒化銅微粒子。二次粒子の粒径は1μm以下であるのが好適である。



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))

## 明 細 書

発明の名称：窒化銅微粒子およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、窒化銅微粒子およびその製造方法、ならびに窒化銅微粒子を用いた配線用インク材料および被印刷基材に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、電子デバイスのパターン形成に必要な工程数の低減が可能であり、大量生産、低コスト化を達成可能な配線・電極膜の形成法として、スクリーン印刷やインクジェット法を応用して配線パターンを形成するプリンテッドエレクトロニクスデバイス技術の発展に伴い、技術の中核材料の一つとして金属配線用材料の研究が盛んに行なわれている。現在は銀ナノ粒子を中心として研究が進められているが、銀はイオンマイグレーション性が高く、価格が高いため、この問題を解決すべく銅ナノ粒子を用いた配線方法の検討が試みられている。しかし、銅は酸化されやすく不安定であることに加え、導電性発現のために印刷後に350℃以上もの高温で処理する必要があることから、ポリイミドやポリエチレンテレフタレート等の高分子基板上に配線することができない。このように銅の印刷配線を実用化するには超えるべきいくつかの課題が存在している。

[0003] 窒化銅結晶に関する研究は、これまでメモリ材料用途を目的として研究されてきた（非特許文献1）。

[0004] また、窒化銅結晶は酸化耐性があることから金属銅の耐酸化被膜として調製され、その製法に関する特許が出願されている（特許文献1、特許文献2）。

[0005] これら窒化銅を調製するための従来方法は、固相反応を利用することが主であり、銅カルコゲニド等の無機銅塩や金属銅に対してアンモニアガスを高温で接触させることにより調製されている（非特許文献2）。

[0006] 窒化銅微粒子の液相合成について、非特許文献3に記載されているように

、アジ化ナトリウムと銅の無機塩を原料とし、トルエン溶媒中で耐圧容器を用いて自発圧力下で加熱すると窒化銅が合成できると示されている。しかし、このような製造方法は耐圧容器が必要であり、反応温度や圧力の厳密な管理が必要なこと、爆発の危険性も存在することからとても簡便な方法とはいえない。

[0007] また、非特許文献4に示されている方法では、窒素原子を含む化合物を溶媒にして、常圧下での反応が示されている。しかし、この文献では高沸点であるオクタデシルアミン（気圧32 mmHgにおける沸点232℃）を溶媒および表面修飾剤として用い、反応温度280℃で反応させている。この文献により得られた窒化銅粒子表面には、高沸点の表面修飾剤が多量に残存することから窒化銅微粒子の利用目的の一つである低温配線用材料には不適である。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3870273号公報

特許文献2：特開2011-12339号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：Japanese Journal of Applied Physics, 1990, 29, 1985-1986

非特許文献2：Solid State Science, 2007, 9, 907-913.

非特許文献3：Inorganic Chemistry, 2005, 44, 7385-7393.

非特許文献4：Chemical Communications, 2012, 47, 3604-3606.

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 前記の従来技術に鑑み、本発明は、300℃以下で銅と窒素とに分解する窒化銅微粒子を開発し、窒化銅微粒子を液相で加圧プロセスや真空プロセスを用いなくても効率的に製造し得ることを目的とする。本発明は金属銅の不

安定さ、高温処理の問題を本質的に有しない窒化銅微粒子、およびその製造方法に関するものである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、窒化銅は酸化耐性を有しており、バルク状態では350℃以下の温度で銅と窒素に分解し金属銅を与えることが知られており金属銅の欠点を解決する材料であることに注目した。そして、前記の課題を解決すべく、鋭意研究を進めた結果、銅源となる化合物と窒素源となる化合物を有機溶媒中に共存させて、加熱を行うことにより、一次粒径が100nm以下の窒化銅微粒子を調製することが可能であり、得られる窒化銅微粒子の分解温度が300℃以下であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は上記の問題を解決するために、以下の発明を提供するものである。

(1) 一次粒子の粒径が1～100nmであり、かつ分解温度が300℃以下である窒化銅微粒子。

(2) 二次粒子の粒径が1μm以下である上記(1)に記載の窒化銅微粒子。

(3) 示差熱天秤分析において70℃～300℃の範囲に重量減少を伴う分解温度を持つ上記(1)または(2)に記載の窒化銅微粒子。

(4) 電子顕微鏡観察において、二次粒子が球状である上記(1)～(3)のいずれかに記載の窒化銅微粒子。

(5) 粉末X線回折において、CuKα線で21.5～24.5° および31.0～34.0°、39.0～42.0°、46.0～49.0°のいずれかの領域に少なくとも一つ以上の窒化銅由来の回折ピークを持つ上記(1)～(4)のいずれかに記載の窒化銅微粒子。

(6) 銅源および窒素源、または銅源、窒素源および保護剤を、溶媒または分散媒に溶解または分散させ、ついで加熱することにより上記(1)～(5)のいずれかに記載の窒化銅微粒子を製造することを特徴とする窒化銅微粒子の製造方法。

(7) 銅源が、無機銅塩、有機銅塩および銅錯体から選ばれる1種以上を含む上記(6)に記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(8) 窒素源が、アンモニアガスまたはアンモニウム塩化合物、尿素、尿素誘導体化合物、硝酸塩化合物、アミン化合物、およびアジ化化合物から選ばれる1種以上を含む上記(6)または(7)に記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(9) 銅源および窒素源が、結合または配位した窒素含有銅錯体である上記(6)～(8)のいずれかに記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(10) 保護剤が、少なくとも1つ以上のカルボキシル基、アミノ基および／またはヒドロキシル基を有する化合物であることを特徴とする上記(6)～(9)のいずれかに記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(11) 溶媒が、沸点100℃以上の有機溶媒である上記(6)～(10)のいずれかに記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(12) 加熱温度が100～250℃である上記(6)～(11)のいずれかに記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(13) 溶媒に対する銅源の濃度が、 $\text{Cu}^{1+}$ または $\text{Cu}^{2+}$ 換算で0.0001～1 mol/Lの濃度である上記(6)～(12)のいずれかに記載の窒化銅微粒子の製造方法。

(14) 上記(1)に記載の窒化銅微粒子を含む配線用インク材料。

(15) 上記(14)に記載の配線用インク材料を塗布してなる被印刷基材。

(16) 上記(15)に記載の被印刷基材を加熱することにより、窒化銅微粒子から金属銅膜が形成されてなる被印刷基材。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、金属銅の不安定さ、高温処理の問題を本質的に有しない窒化銅微粒子、およびその製造方法を提供し得る。この窒化銅微粒子は印刷により配線を行うことが可能であり、大気や水に対して耐酸化性があるので、印刷などによりフィルム上に配線を描画し、300℃以下の熱処理後に

導電性を示す材料を提供し得る。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1で得られた窒化銅微粒子のXRDスペクトル、ならびに銅、酸化銅および窒化銅のXRDパターン。

[図2]実施例1、2、3および8で得られた窒化銅微粒子のXRDスペクトル。

[図3]実施例1で得られた窒化銅微粒子のTEM観察像。

[図4]実施例3で得られた窒化銅微粒子のTEM観察像。

[図5]実施例1で得られた窒化銅微粒子の示差熱天秤分析（常圧および減圧）のスペクトル。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明の窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が1～100nm、かつ分解温度が300℃以下である。

[0016] 本発明の窒化銅微粒子の一次粒径が1～100nm以下であることは、電子顕微鏡観察において、一次粒子の少なくとも短軸径が1～100nm以下であることを意味し、窒化銅微粒子の分解温度を低くするために必要であり、その一次粒径は、好ましくは50nm以下であり、さらに好ましくは30nm以下、もっと好ましくは20nm以下、最も好ましくは10nm以下である。

[0017] 二次粒子の粒径は1μm以下であるのが好適であり、たとえばインクジェット用インクにしたときに、インクの塗布が良好で、インクノズルを詰まらせることなく通過させることができる。二次粒子の形態は実質的に球状の粒子形態を有することが好適であり、たとえば塗工溶液として利用する際、流動性に優れ、また塗工した際に細密充填するのに適切である。球状は、完全な球形でなくても、アスペクト比が、たとえば3程度まで、好適には1.5程度まで長軸と短軸に差異があってもよい。一次粒子の粒子形態は、たとえば角状、針状、米粒状、等のいかなる粒子形態でもよいが、二次粒子が球状になりやすい形状が好適である。

- [0018] 本発明の窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）において、70℃～300℃の範囲に重量（質量）減少を伴う分解温度を持つ。分解温度が300℃以下であることは、窒化銅微粒子を配線用インク材料として高分子基板またはフィルムを被印刷基材として塗布後、加熱処理を行う際、被印刷機材が熱による損傷、たとえば熔融及び／または変形、分解、炭化を受けない温度で処理できるという利点をもたらす。
- [0019] 本発明の窒化銅微粒子は、粉末エックス線回折において、CuK $\alpha$ 線で21.5～24.5° および31.0～34.0°、39.0～42.0°、46.0～49.0°のいずれかの領域に少なくとも一つ以上の窒化銅由来の回折ピークを持つ窒化銅（Cu<sub>3</sub>N）の結晶構造を有するものである。
- [0020] 本発明に記載している窒化銅微粒子は、粉体またはコロイド分散液で提供されてもよく、窒化銅微粒子の分散性や安定性を微粒子に与えるため適当な保護剤を用いてもよい。
- [0021] 本発明の窒化銅微粒子は、銅源および窒素源、または銅源、窒素源および保護剤を、有機溶媒または分散媒に溶解または分散させ、ついで加熱することにより得られる。
- [0022] 銅源となる銅含有化合物としては、下記のような無機銅塩類、有機銅塩類または銅錯体類を挙げることができ、銅塩または銅錯体類に含まれる銅の酸化数は1価または2価のいずれの状態でもよい。また、銅塩または銅錯体類を安定化させるために銅元素に配位する分子の数は0～6のいずれのものでよい。
- [0023] 無機銅塩類としては、塩化銅、臭化銅、ヨウ素酸銅、ヨウ化銅、フッ化銅、塩基性炭酸銅、シアン化銅、アジ化銅、塩化アンモニウム銅、水酸化銅、蟻酸銅、オキシ塩化銅、過塩素酸銅、リン酸銅、塩化カリウム銅、硫酸銅、塩基性硫酸銅、硫酸銅、硫化銅、等を例示し得る。また、酸化銅等の酸化物も利用できる。
- [0024] 有機銅塩類としては、カルボキシル基タイプ、ヒドロキシカルボン酸タイプ、アミノ酸タイプ、アルコキサイドタイプ等である。



[0025] カルボキシル基タイプとは、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖と 1 つのカルボキシル基が銅元素と結合しているものであり、具体的には、酢酸銅、プロパン酸銅、ブタン酸銅、ペンタン酸銅、ヘキサン酸銅、ヘプタン酸銅、オクタン酸銅、ノナン酸銅、デカン酸銅、ウンデカン酸銅、ドデカン酸銅、テトラデカン酸銅、ヘキサデカン酸銅、ヘプタデカン酸銅、オクタデカン酸銅、エチルアセト酢酸銅、トリフルオロアセチルアセトナト銅、アクリル酸銅、プロピオール酸銅、メタクリル酸銅、クロトン酸銅、イソクロトン酸銅、オレイン酸銅、リシノレン酸銅、安息香酸銅、トルイル酸銅、ナフトエ酸銅、桂皮酸銅、などを例示できる。また、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖にカルボキシル基が 2 つ以上結合している多価カルボキシルタイプも挙げられる。例えば、フマル酸銅、マレイン酸銅、フタル酸銅、イソフタル酸銅、テレフタル酸銅、蔞酸銅、マロン酸銅、琥珀酸銅、グルタル酸銅、アジピン酸銅、ピメリン酸銅、スベリン酸銅、アゼライン酸銅、セバシン酸銅、等が例示できる。

[0026] また、ヒドロキシカルボン酸タイプとしては銅と結合する分子が、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖に少なくとも 1 つ以上のカルボキシル基および 1 つ以上のヒドロキシ基を有する分子が結合しているものであり、たとえば、グリコール酸銅、乳酸銅、タルトロン酸銅、グリセリン酸銅、ヒドロキシ酪酸銅、2-ヒドロキシ酪酸銅、3-ヒドロキシ酪酸銅、 $\gamma$ -ヒドロキシ酪酸銅、リンゴ酸銅、酒石酸銅、シトラマル酸銅、クエン酸銅、イソクエン酸銅、ロイシン酸銅、メバロン酸銅、パントイン酸銅、リシノール酸銅、リシネライジン酸銅、セレブロン酸銅、キナ酸銅、グルコン酸銅、等が例示できる。

[0027] また、アミノ酸タイプとしては銅と結合する分子が、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖に少なくとも 1 つ以上のカルボキシル基および 1 つ以上のアミノ基を有する分子が結合しているものであり、例えば、アラニン銅塩、アルギニン銅塩、アスパラギン銅塩、

アスパラギン酸銅、システイン銅塩、グルタミン銅塩、グルタミン酸銅、グリシン銅塩、ヒスチジン銅塩、イソロイシン銅塩、ロイシン銅塩、リシン銅塩、メチオニン銅塩、フェニルアラニン銅塩、プロリン銅塩、セリン銅塩、トレオニン銅塩、トリプトファン銅塩、チロシン銅塩、バリン銅塩、などが例示できる。

[0028] また、アルコキサイドタイプとしては、炭素数1～10の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖が酸素原子を介して銅と結合する分子であり、銅メトキシド、銅エトキシド、銅プロポキシド等が例示できる。

[0029] さらに、その他の有機銅化合物として、ヘキサフルオロアセトナト銅、ヘキサフルオロー2,4-ペンタジオナト銅(1)シクロオクタジエン複合体、ベンゼンスルフィン酸水和物、ジメチルジチオカルバミン酸銅、テトラフルオロホウ酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、テトラクロロ銅酸カリウム、等を例示できる。

[0030] 銅錯体の形成のために、上記の無機銅塩類および有機銅塩類の銅含有化合物に配位する分子としては、無機配位子および有機配位子と大別でき、無機配位子としては、水、アンモニア、一酸化炭素等を例示できる。また、有機配位子としては、炭素数1～40の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖に配位可能な酸素原子および／または窒素原子が少なくとも一つ以上含まれている分子を指すが、これら配位子以外に銅含有化合物が安定化されるのならば特に限定はされない。

[0031] 特に好適な銅含有化合物としては、窒化銅微粒子調製後に、加熱処理により250℃以下で分解または蒸散する、分子またはイオンをアニオンとして有する、塩化銅、臭化銅、硫酸銅、硝酸銅、蟻酸銅、酢酸銅、プロパン酸銅、ブタン酸銅、ペンタン酸銅、ヘキサン酸銅、ヘプタン酸銅、オクタン酸銅、ノナン酸銅、デカン酸銅、ウンデカン酸銅、ドデカン酸銅、等が例示できる。

[0032] 窒素源としては、アンモニアガスまたはアンモニウム塩化合物、尿素、尿

素誘導体化合物、硝酸塩化合物、アミン化合物、およびアジ化化合物から選ばれる1種以上を含む化合物が挙げられる。

[0033] アンモニウム塩化合物として、アジ化アンモニウム、安息香酸アンモニウム、塩化アンモニウム、塩化アンモン石、塩素酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過マンガン酸アンモニウム、クロム酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、チオグリコール酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ素酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、等を例示できる。また、尿素誘導体は、尿素の1つ以上のアミノ基が炭素数1～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖、芳香環と結合しているものであり、ベンジル尿素、N-エチル-N'-フェニル尿素、o-エトキシフェニル尿素、m-エトキシフェニル尿素、p-エトキシフェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、テトラフェニル尿素、N-ベンゾイル尿素などが例示できる。

[0034] また、アミン化合物とは、炭素数1～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和炭化水素鎖に1級から4級のアミノ基が結合している分子を指し、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デカニルアミン、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、アリルアミン、オレイルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン等を例示できる。また、分子内に2以上の1級から4級のアミノ基を有する多価アミン化合物も挙げられ、ジアミンとしては、ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、トルイレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビ

フェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 6-ジアミノナフタレン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(m-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゾフェノフェン、4, 4'-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゾフェノフェン、4, 4'-ビス(p-アミノフェニルメルカプト)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(p-アミノフェニルメルカプト)ジフェニルスルホン等を、トリアミンとしては、4, 4', 4"-トリアミノトリフェニルメタン、トリアムテレン等を具体的に例示することができる。また、多価アミン化合物は、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族多価アミンとp-フェニレンジアミンなどの芳香族多価アミンに大別することができる。

[0035] アジ化合物類としては、アジ化水素、アジ化ナトリウム等を例示できる。銅源および窒素源が、結合または配位した窒素含有銅錯体も用いることができる。

[0036] 好適な窒素含有化合物としては、窒化銅微粒子調製時の加熱により250℃以下で分解または蒸散する、アンモニアガス、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、酢酸アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デカニルアミン、を例示できる。特に好適には、反応後ガスとして蒸散するアンモニアを有するアンモニアガス、ならびに塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、酢酸アンモニウム等のアンモニウム塩である。

[0037] 本発明の窒化銅微粒子は、上記のように、銅源および窒素源、または銅源、窒素源および保護剤を、溶媒または分散媒に溶解または分散させ、ついで加熱することにより得られる。

[0038] 溶媒としては、微粒子の分散を妨げることが無く、沸点が100℃以上、好ましくは沸点が200℃以上、であれば特に限定されることはないが、好適には有機溶媒が用いられ、アルコール化合物、エーテル化合物、アミン化

合物、多価アミン化合物、アミノアルコール化合物、アミド化合物、炭化水素化合物、等を例示できる。

[0039] アルコール化合物としては、炭素数5～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖にヒドロキシル基が1つ結合した化合物であり、具体的には、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、クロチルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、4-メチルシクロヘキサノール、フェノール、クレゾール、4-エチルフェノール、を例示できる。また、炭素数2～10の直鎖または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖にヒドロキシル基が2つ以上結合した多価アルコール化合物も、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパン、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、等を例示できる。

[0040] また、エーテル化合物としては、炭素数2～10の直鎖または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖同士が1つ以上の酸素元素により1つ以上架橋されているものである。またエーテル化合物は沸点が低いため合成に必要な沸点を得るために炭化水素鎖には1つ以上のヒドロキシル基が結合していてもよい。具体的には、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、等を例示できる。

[0041] また、アミン化合物としては、炭素数5～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖に1級から4級いずれかのアミノ基が1

つ結合した化合物であり、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デカニルアミン、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、アリルアミン、オレイルアミン、アニリン、トリイジン、エチルアニリン、等を例示できる。また、炭素数2～10の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖に1級から4級いずれかのアミノ基が2つ以上結合した多価アミン化合物として、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノ-2-メチルプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、等を例示できる。

[0042] また、アミノアルコール化合物としては、炭素数5～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖Rにヒドロキシル基およびアミノ基がそれぞれ1つ以上ずつ結合した化合物が挙げられる。

[0043] アミド化合物としては、炭素数2～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖Rにカルボン酸アミドが1つ結合した化合物が挙げられ、カルボン酸アミドの窒素は1級または2級、3級のいずれでもよい。

[0044] 分散媒としては、上記の溶媒を使用することができ、銅源および窒素源、または銅源、窒素源および保護剤を、溶解しないで分散剤として作用する場合であっても、窒化銅粒子を調製するための加熱により溶媒として作用することになる。

[0045] 本発明に使用される保護剤としては、アルコール化合物、多価アルコール化合物、アミン化合物、多価アミン化合物、カルボン酸化合物、多価カルボン酸化合物、高分子化合物等が例示できる。また、これらは保護剤として別途加えてもよく、溶媒自体を保護剤として利用してもよく、前記銅含有化合物や窒素含有化合物に結合する分子を利用してもよい。

[0046] 保護剤として用いるアルコール化合物または多価アルコール化合物、エーテル化合物、アミン化合物、多価アミン化合物、アミノアルコール化合物、

アミド化合物、炭化水素化合物は、上記の化合物群を1つ以上利用することができる。

[0047] カルボン酸化合物としては、炭素数2～20の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖Rに1つのカルボキシル基が結合している化合物であり、 $R-COOH$ の化学構造式で表される。

[0048] 多価カルボン酸化合物としては、炭素数2～10の直鎖状または分岐状、環状の飽和または不飽和の炭化水素鎖Rに2つ以上のカルボキシル基が結合している化合物であり、 $R(-COOH)_n$ の化学構造式で示され、 $n=2\sim 8$ の値を有する。

[0049] 高分子化合物としては、分子量1,000～100,000の分子量を持つ、ポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類、ポリエチレングリコール類、ポリオキシアルキレン類、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類が挙げられる。

[0050] 保護剤として好ましくは250℃以下で分解または蒸散するアルコール化合物、多価アルコール化合物、アミン化合物、多価アミン化合物、カルボン酸化合物、多価カルボン酸化合物、高分子化合物である。

[0051] 本発明における反応が進行する温度は100℃～250℃が好適であり、さらに好適には150℃～200℃の温度範囲を上げることができる。温度が低いと銅原料が溶解せず反応が進行しない。また反応温度の上限は溶媒の沸点により制限されるとともに高すぎる場合は窒化銅が分解し銅もしくは酸化銅となる。反応系は減圧、常圧、加圧のいずれでもよく必要に応じて選択することができる。反応系としては、常圧であると、装置やプロセスが簡略化でき好ましい。

[0052] 加熱方法は特に限定はされないが、被加熱溶液内部の温度の均一性を得るためにマイクロ波等の電磁波加熱を利用してもよい。

[0053] 本発明の窒化銅微粒子の製造方法において、銅含有化合物の有機溶媒に対する濃度は微粒子の生産効率および粒径に影響する。銅含有化合物の濃度が低すぎれば、反応で得られる微粒子の濃度が低くなるため、生産性が低下す

る。また、銅含有化合物の濃度が高すぎれば得られる粒子の粒径が大きくなりすぎる。そのため窒化銅微粒子の製造方法において、銅含有化合物の濃度は、 $\text{Cu}^{1+}$ または $\text{Cu}^{2+}$ 換算で $0.0001 \sim 1 \text{ mol/L}$ の濃度が好適であり、さらに好適には $0.001 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ のである。

[0054] 窒化銅微粒子の製造方法において、アンモニアガスを用いる場合、反応中、窒素源は反応系内に無尽蔵に供給されることとなるが、固体はまた液体の窒素源を用いる場合には、窒素の供給量が有限となる。窒素源として加える窒素含有化合物の量は銅濃度に対して $0.01 \sim 100$ 等量が好ましく、窒素源の量が少なければ未反応の銅イオンが存在し収率が低下してしまうため、さらに好ましくは $0.4 \sim 100$ 等量である。

[0055] 窒化銅微粒子の製造法において、保護剤を添加する量は銅濃度に対して $0.01 \sim 100$ 等量であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 10$ 等量である。

本発明の窒化銅微粒子は、上記のように、示差熱天秤分析（常圧）において、 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲に重量（質量）減少を伴う分解温度を持つ。この窒化銅微粒子は印刷により配線を行うことが可能であり、大気や水に対して耐酸化性があるので、印刷などによりフィルム上に配線を描画し、 $300^\circ\text{C}$ 以下の熱処理後に導電性を示す材料を提供し得る。すなわち、窒化銅微粒子を配線用インク材料として高分子基板またはフィルム等を被印刷基材として塗布後、加熱処理を行う際、被印刷基材が熱による損傷、たとえば熔融及び／または変形、分解、炭化を受けない温度で処理できるという利点をもたらす。

以上のように、本発明によれば、本発明の窒化銅微粒子を含む配線用インク材料、この配線用インク材料を塗布してなる被印刷基材、ならびにこの被印刷基材を $300^\circ\text{C}$ 以下で熱処理することにより、窒化銅微粒子から金属銅膜が形成されてなる被印刷基材を提供し得る。配線用インク材料の被印刷基材への塗布は、インクジェット法、スプレー法、静電噴霧法、孔版法、シルクスクリーン法等を用いて、常法により行うことができる。熱処理後に得られる金属銅膜は、導電性を示すが、用いる窒化銅微粒子の一次粒径を、 $50$



nm以下、好ましくは30nm以下、もっと好ましくは20nm以下、最も好ましくは10nm以下に、微細化すること等により、たとえば $10^{-5}\Omega$ 程度までの実用的な導電性を付与し得る。

## 実施例

[0056] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

### 実施例 1

酢酸銅 (I) (0.5mmol) の1-オクタノール溶液 (50mL) を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら230℃のオイルバスを用いて、溶液温度190℃で1時間、加熱して、赤紫色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉体を粉末エックス線回折装置 (マックスサイエンス社のM21X: 40kV、200mA、CuK $\alpha$ ) を用いて結晶層を分析 (XRD測定) し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 (FEI社のTECNAI G2、加速電圧200kV、エミッション電流8 $\mu$ A) を行った。

[0057] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が10~50nm、二次粒子の粒径が0.1~0.2 $\mu$ mであった。一次粒子および二次粒子について、画像解析は次のように行った。

[0058] 一次粒子の判断は、TEM観察像のコントラスト分析 (Digital Micrograph) および元画像の目視による判断を併せて行った。コントラスト分析による一次粒子の判別は、コントラスト差300以内となる部分を抽出し、この領域と併せて元画像から結晶界面を判断し、この短軸径を一次粒子の粒径とした。

[0059] 二次粒子の判断は、TEM観察像のコントラスト分析および元画像の目視による判断を併せて行った。コントラスト分析により、コントラスト差1100以内の領域を抽出し、これと併せて目視により粒子同士の界面を判別した。一連の処理による二次粒子の長軸径を二次粒子の粒径とした。

熱分解測定は、示差熱天秤（（株）リガクのThermo plus EVO II：昇温速度5℃/分、アルミナ標準試料、Ar気流中、常圧または減圧（600Pa））で測定した。

[0060] 図1は、実施例1で得られた窒化銅微粒子のXRDスペクトル、ならびに銅、酸化銅および窒化銅のXRDパターンを示す。図3は、実施例1で得られた窒化銅微粒子のTEM観察像を示す。図5は、実施例1で得られた窒化銅微粒子の示差熱天秤分析（常圧および減圧）の結果を示す。すなわち、示差熱天秤分析（常圧）によれば、225℃以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

#### 実施例2

酢酸銅（II）（0.5mmol）の1-ノナノール溶液（50mL）を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら230℃のオイルバスを用いて、溶液温度190℃で1時間、加熱して赤紫色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉体をXRD測定およびTEM観察を行った。

[0061] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が10～20nm、二次粒子の粒径が0.1～0.2μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、220℃以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

[0062] 図2に、実施例2で得られた窒化銅微粒子のXRDスペクトルを示す。

#### 実施例3

オクタン酸銅（II）（0.28mmol）の1-オクタノール溶液（20mL）を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら230℃のオイルバスを用いて、190℃で1時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉体のXRD測定およびTEM観察を行った。

[0063] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の短軸径が1～5 nm、長軸径が50～100 nmであり、二次粒子の粒径が0.1～0.5 μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、220℃付近以下において、表面に存在するオクタン酸および窒化銅の熱分解に伴う重量減少を有していた。

[0064] 図2に、実施例3で得られた窒化銅微粒子のXRDスペクトルを示す。図4は、実施例3で得られた窒化銅微粒子のTEM観察像を示す。

#### 実施例4

オクタン酸銅（II）（0.28 mmol）およびノニルアミン（1 mmol）の1-オクタノール溶液（20 mL）を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら230℃のオイルバスを用いて、190℃で1時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄したのち、真空乾燥を行った。この粉体のXRD測定およびTEM観察を行った。

[0065] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が20～30 nm、二次粒子の粒径が0.2～0.5 μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、250℃以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

#### 実施例5

ミリスチン酸銅（II）（0.28 mmol）の1-オクタノール溶液（20 mL）を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら230℃のオイルバスを用いて、190℃で1時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉体のXRD測定およびTEM観察を行った。

[0066] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の短軸径が5～10 nm、長軸径が50～100 nmの針状結晶で、二次粒子の粒径が0.1～0.2 μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、250℃

以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

#### 実施例 6

ラウリン酸銅 (I I) (0.28 mmol) の 1-オクタノール溶液 (20 mL) を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら 230℃ のオイルバスを用いて、190℃ で 1 時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉体の XRD 測定および TEM 観察を行った。

[0067] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の短軸径が 5 ~ 10 nm、長軸径が 50 ~ 100 nm の針状結晶で、二次粒子の粒径が 0.1 ~ 0.15 μm であった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析 (常圧) によれば、300℃ 以下で重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

#### 実施例 7

オクタン酸銅 (I I) (0.28 mmol) のドデカン溶液 (20 mL) を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら 230℃ のオイルバスを用いて、190℃ で 1 時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉体の XRD 測定および TEM 観察を行った。

[0068] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が 10 ~ 50 nm、二次粒子の粒径が 0.1 ~ 0.3 μm であった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析 (常圧) によれば、240℃ 以下で重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

#### 実施例 8

アジ化アンミン銅 (I I) (0.1 mmol) の 1-オクタノール溶液 (10 mL) を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら 220℃ のオイルバスを用いて、180℃ で 1 時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。沈殿物は遠心沈殿によるろ別後、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。これら粉体の XRD 測定および TEM 観察を行

った。

[0069] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が50～100nm、二次粒子の粒径が0.1～0.5μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、221℃以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

[0070] 図2に、実施例8で得られた窒化銅微粒子のXRDスペクトルを示す。

#### 実施例9

アジ化アンミン銅（11）（0.2mmol）およびヘキシルアミン（1mmol）の1-オクタノール溶液（10mL）を三口フラスコ内で調製した。アンモニアガスを吹き込みながら220℃のオイルバスを用いて、180℃で1時間、加熱して黒色沈殿物を確認した。沈殿物は遠心沈殿によるろ別後、n-ヘキサンを用いて数回洗浄した後、真空乾燥を行った。これら粉体のXRD測定およびTEM観察を行った。

[0071] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が50～100nm、二次粒子の粒径が0.2～0.5μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、250℃以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

#### 実施例10

酢酸銅（11）（0.5mmol）および酢酸アンモニウム（5mmol）の1-ノナノール溶液（50mL）を三口フラスコ内で調製した。窒素ガスを吹き込みながら230℃のオイルバスを用いて、溶液温度190℃で1時間、加熱して赤紫色沈殿物を確認した。この沈殿物を遠心沈殿によりろ別し、n-ヘキサンを用いて数回洗浄したのち、真空乾燥を行った。この粉体をXRD測定およびTEM観察を行った。

[0072] 得られた窒化銅微粒子は、一次粒子の粒径が10～50nm、二次粒子の粒径が0.1～0.5μmであった。得られた窒化銅微粒子は、示差熱天秤分析（常圧）によれば、250℃以下に重量減少を伴う熱分解温度を有していた。

[0073] 実施例の合成条件である銅源、窒素源、保護剤、溶媒の組み合わせと得られた沈殿物のXRD分析結果を表1に示す。

[0074] [表1]

| 表1  |          |          |          |         |      |                   |
|-----|----------|----------|----------|---------|------|-------------------|
| 実施例 | 銅源       | 窒素源      | 溶媒       | 保護剤     | 反応温度 | 結晶相               |
| 1   | 酢酸銅      | アンモニア    | 1-オクタノール | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 2   | 酢酸銅      | アンモニア    | 1-ノナノール  | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 3   | オクタン酸銅   | アンモニア    | 1-オクタノール | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 4   | オクタン酸銅   | アンモニア    | 1-オクタノール | ノニルアミン  | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 5   | ミリスチン酸銅  | アンモニア    | 1-オクタノール | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 6   | ラウリン酸銅   | アンモニア    | 1-オクタノール | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 7   | オクタン酸銅   | アンモニア    | ドデカン     | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 8   | アジ化アンミン銅 | アンモニア    | 1-オクタノール | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 9   | アジ化アンミン銅 | アンモニア    | 1-オクタノール | ヘキシルアミン | 190  | Cu <sub>3</sub> N |
| 10  | 酢酸銅      | 酢酸アンモニウム | 1-ノナノール  | —       | 190  | Cu <sub>3</sub> N |

## 産業上の利用可能性

[0075] 本発明は、分解温度が300℃以下の窒化銅を提供し、300℃以下の加熱で金属銅を与える材料を提供するものである。例えばプリントドエレクトロニクスデバイスの配線用インク材料への利用が期待できる。

### 請求の範囲

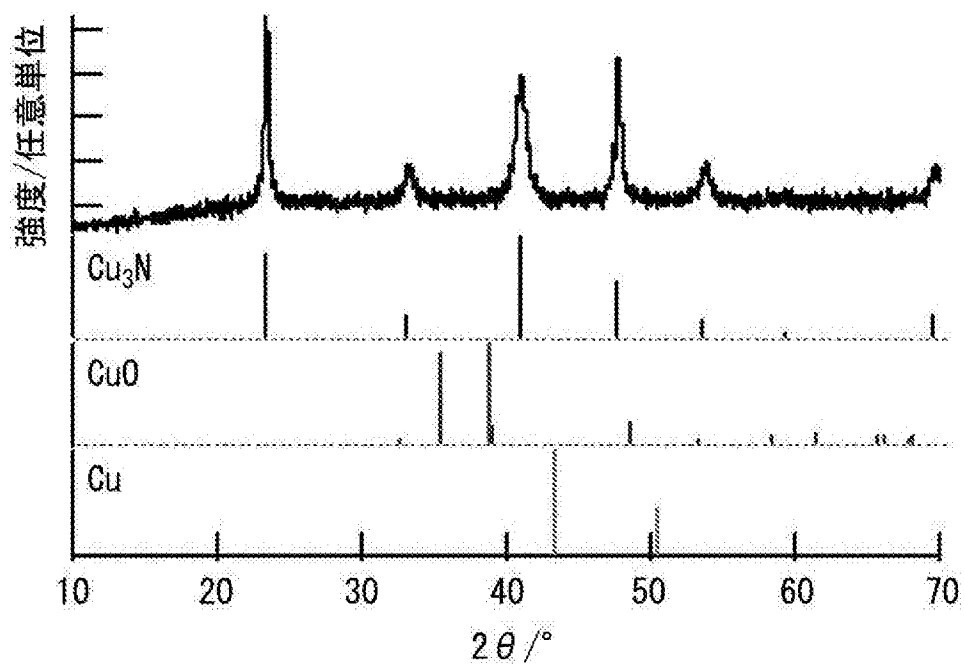
- [請求項1] 一次粒子の粒径が1～100nmであり、かつ分解温度が300℃以下である窒化銅微粒子。
- [請求項2] 二次粒子の粒径が1μm以下である請求項1に記載の窒化銅微粒子。
- [請求項3] 示差熱天秤分析において70℃～300℃の範囲に重量減少を伴う分解温度を持つ請求項1または2に記載の窒化銅微粒子。
- [請求項4] 電子顕微鏡観察において、二次粒子が球状である請求項1～3のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子。
- [請求項5] 粉末X線回折において、CuKα線で21.5～24.5°および31.0～34.0°、39.0～42.0°、46.0～49.0°のいずれかの領域に少なくとも一つ以上の窒化銅由来の回折ピークを持つ請求項1～4のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子。
- [請求項6] 銅源および窒素源、または銅源、窒素源および保護剤を、溶媒または分散媒に溶解または分散させ、ついで加熱することにより請求項1～5のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子を製造することを特徴とする窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項7] 銅源が、無機銅塩、有機銅塩および銅錯体から選ばれる1種以上を含む請求項6に記載の窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項8] 窒素源が、アンモニアガスまたはアンモニウム塩化合物、尿素、尿素誘導体化合物、硝酸塩化合物、アミン化合物、およびアジ化化合物から選ばれる1種以上を含む請求項6または7に記載の窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項9] 銅源および窒素源が、結合または配位した窒素含有銅錯体である請求項6～8のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項10] 保護剤が、少なくとも1つ以上のカルボキシル基、アミノ基および／またはヒドロキシル基を有する化合物であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子の製造方法。

- [請求項11] 溶媒が、沸点100℃以上の有機溶媒である請求項6～10のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項12] 加熱温度が100～250℃である請求項6～11のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項13] 溶媒に対する銅源の濃度が、 $\text{Cu}^{1+}$ または $\text{Cu}^{2+}$ 換算で0.0001～1 mol/Lの濃度である請求項6～11のいずれか1項に記載の窒化銅微粒子の製造方法。
- [請求項14] 請求項1に記載の窒化銅微粒子を含む配線用インク材料。
- [請求項15] 請求項14に記載の配線用インク材料を塗布してなる被印刷基材。
- [請求項16] 請求項15に記載の被印刷基材を加熱することにより、窒化銅微粒子から金属銅膜が形成されてなる被印刷基材。



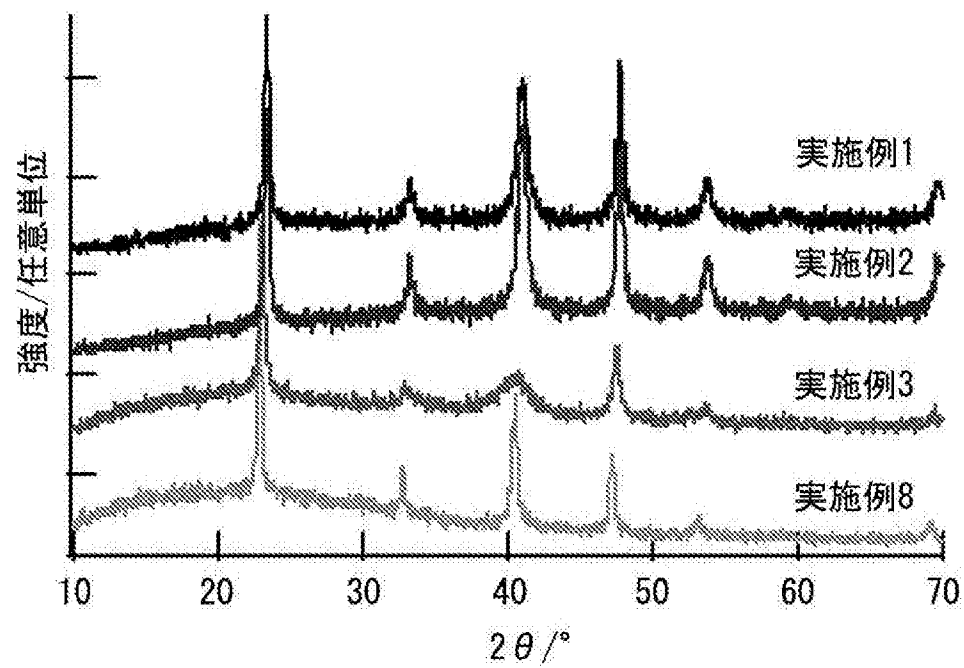
[図1]

図1



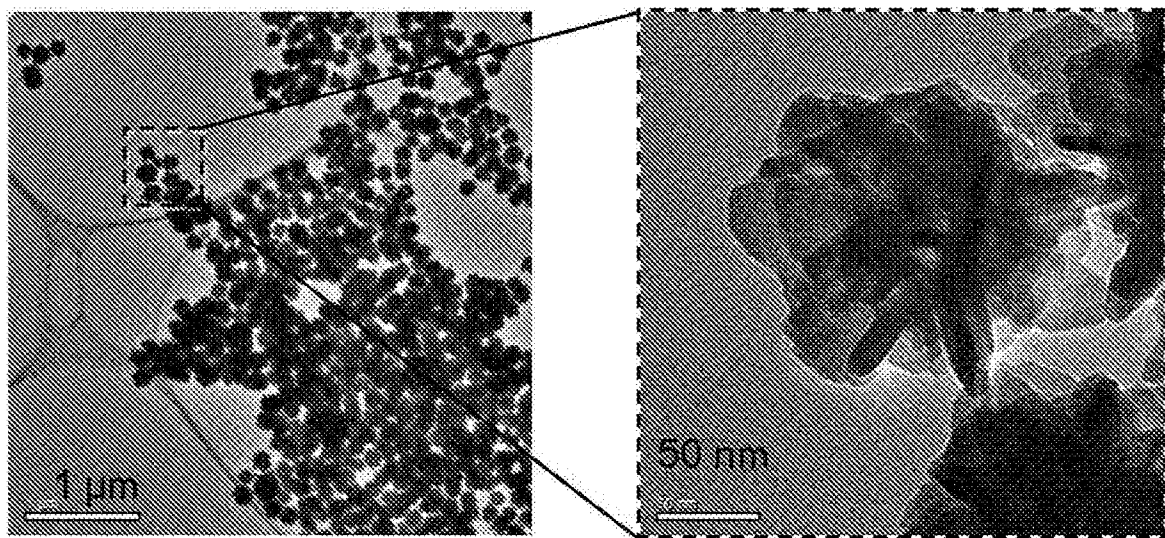
[図2]

図2



[図3]

図3

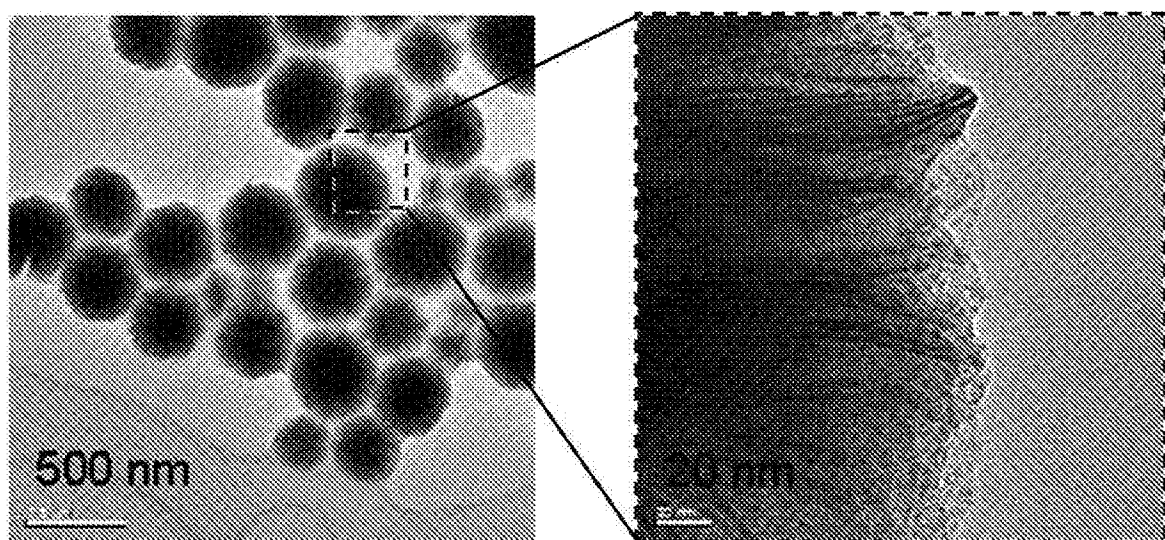


(a)

(b)

[図4]

図4

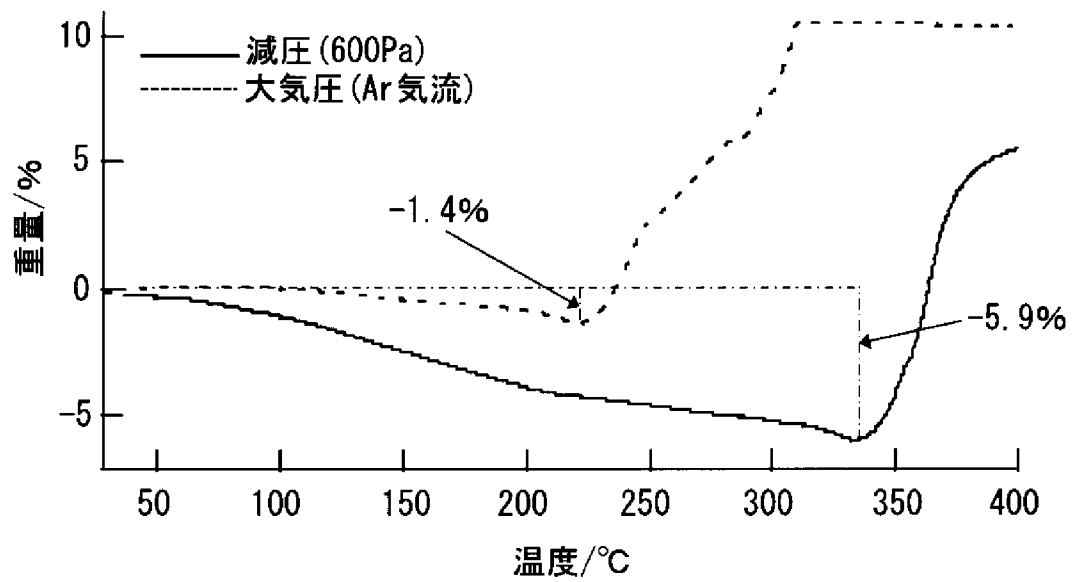


(a)

(b)

[図5]

図5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052321

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B21/06(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C23C8/48(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)

C01B21/06, B82Y30/00, B82Y40/00, C23C8/48

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

JSTPlus (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                             | Relevant to claim No.               |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| X<br>Y<br>A | Jonglak CHOI et al., Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline Copper Nitride from an Energetically Unstable Copper Azide Precursor, Inorg. Chem., 2005.10.17, Vol.44, No.21, p.7385-7393      | 1-3, 5-8, 12-13<br>14-16<br>4, 9-11 |
| X<br>Y<br>A | Haibin WU et al., Copper Nitride Nanocubes: Size-Controlled Synthesis and Application as Cathode Catalyst in Alkaline Fuel Cells, J. Am. Chem. Soc., 2011.10.05, Vol.133, No.39, p.15236-15239 | 1-8, 10-13<br>14-16<br>9            |
| X<br>Y<br>A | Nobuo KIEDA, "Funmu Netsu Bunkaiho ni yoru Chikkado Biryushi no Gosei", The Ceramic Society of Japan Nenkai Koen Yokoshu, 16 March 2011 (16.03.2011), vol.2011, page 295                       | 1, 3-8, 13<br>14-16<br>2, 9-12      |

☒ 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  
02 April, 2014 (02.04.14)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 2010-121206 A (Tosoh Corp.),<br>03 June 2010 (03.06.2010),<br>examples 1 to 3, 12; fig. 1, 4<br>& US 2011/0183068 A1 & EP 2339594 A1<br>& WO 2010/047350 A1                                                                      | 1-5<br>14-16<br>6-13  |
| Y           | JP 2012-079933 A (Fujifilm Corp.),<br>19 April 2012 (19.04.2012),<br>claims; paragraph [0002]<br>& US 2012/0082780 A1                                                                                                               | 14-16                 |
| Y           | JP 2006-210872 A (Kyushu Institute of<br>Technology),<br>10 August 2006 (10.08.2006),<br>claim 7; paragraph [0017]; example 5<br>& US 2007/0187812 A1 & WO 2005/122230 A1                                                           | 14-16                 |
| P,X         | Takashi NAKAMURA et al., "Alcohol o Yobai to<br>shita Chikkado Biryushi no Gosei to sono<br>Netsubunkai Tokusei", The Ceramic Society of<br>Japan Nen kai Koen Yokoshu, 11 March 2013<br>(11.03.2013), vol.2013, page ROMBUNNO.3D26 | 1-16                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B21/06(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C23C8/48(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. C01B21/06, B82Y30/00, B82Y40/00, C23C8/48

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus(JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                         |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| X<br>Y<br>A     | Jonglak CHOI et al., Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline Copper Nitride from an Energetically Unstable Copper Azide Precursor, Inorg. Chem., 2005.10.17, Vol.44, No.21, p.7385-7393      | 1-3, 5-8,<br>12-13<br>14-16<br>4, 9-11 |
| X<br>Y<br>A     | Haibin WU et al., Copper Nitride Nanocubes: Size-Controlled Synthesis and Application as Cathode Catalyst in Alkaline Fuel Cells, J. Am. Chem. Soc., 2011.10.05, Vol.133, No.39, p.15236-15239 | 1-8, 10-13<br>14-16<br>9               |

☒ 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

の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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

4 G

3 6 3 7

磯部 香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                              |                                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                 |
| X<br>Y<br>A           | 木枝暢夫, 噴霧熱分解法による窒化銅微粒子の合成, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 2011. 03. 16, Vol. 2011, p. 295                                                 | 1, 3-8, 13<br>14-16<br>2, 9-12 |
| X<br>Y<br>A           | JP 2010-121206 A (東ソー株式会社) 2010. 06. 03, 実施例 1 - 3、<br>1 2、図 1、4 & US 2011/0183068 A1 & EP 2339594 A1 & WO<br>2010/047350 A1 | 1-5<br>14-16<br>6-13           |
| Y                     | JP 2012-079933 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 19, 特許請求<br>の範囲、【0002】 & US 2012/0082780 A1                                          | 14-16                          |
| Y                     | JP 2006-210872 A (国立大学法人九州工業大学) 2006. 08. 10, 請求<br>項 7、【0017】、実施例 5 & US 2007/0187812 A1 & WO 2005/122230 A1                | 14-16                          |
| P, X                  | 中村考志他, アルコールを溶媒とした窒化銅微粒子の合成とその熱<br>分解特性, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 2013. 03. 11,<br>Vol. 2013, p. ROMBUNNO. 3D26                    | 1-16                           |