

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5630549号
(P5630549)

(45) 発行日 平成26年11月26日 (2014.11.26)

(24) 登録日 平成26年10月17日 (2014.10.17)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 51/00 (2006.01)	C O 8 L 51/00
C O 8 K 3/08 (2006.01)	C O 8 K 3/08
B 2 2 F 9/00 (2006.01)	B 2 2 F 9/00 A
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 Z

請求項の数 5 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2013-201624 (P2013-201624)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成25年9月27日 (2013. 9. 27)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2014-88550 (P2014-88550A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年5月15日 (2014. 5. 15)	(74) 代理人	100104499
審査請求日	平成26年7月15日 (2014. 7. 15)		弁理士 岸本 達人
(31) 優先権主張番号	特願2012-221715 (P2012-221715)	(74) 代理人	100101203
(32) 優先日	平成24年10月3日 (2012. 10. 3)		弁理士 山下 昭彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小倉 敦弘
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
早期審査対象出願			大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	村田 智基
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粒子分散体、並びに、当該金属粒子分散体を用いた物品、焼結膜及び焼結膜の製造方法

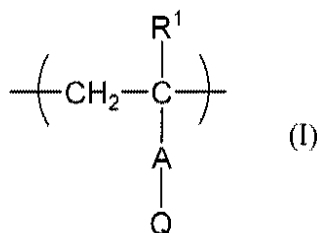
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有し、

前記金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、亜鉛、及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上を含む金属粒子であり、且つ、前記分散剤は、下記一般式 (I) で表される構成単位と、下記一般式 (I I) で表される構成単位とを有し、前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び下記一般式 (V) で表される酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体である、焼結膜形成用金属粒子分散体。

【化1】

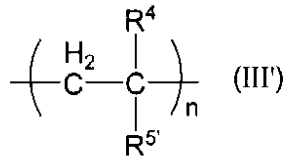
(一般式 (I) 中、A は、直接結合又は2価の連結基、R¹ は、水素原子又はメチル基、

8のアルキル基、炭素数が7～11のアラルキル基、又は炭素数が6～12のアリール基である。)

【請求項2】

前記分散剤において、前記一般式(III)におけるPolymerは、下記一般式(III')で表される構成単位を少なくとも1種有するポリマー鎖を表す、請求項1に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体。

【化6】



10

(一般式(III')中、R⁴は水素原子又はメチル基であり、R⁵は炭素数3～18の分岐アルキル基、又は-CO-O-R⁹で示される1価の基である。R⁹は、炭素数3～18の分岐アルキル基である。nは5～200の整数を示す。)

【請求項3】

前記金属粒子が、下記(i)と(ii)と(iii)とを含む金属化合物を含有する、請求項1又は2に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体。

(i) 銅、

20

(ii) インジウム、ガリウム、亜鉛、スズ、及びアルミニウムよりなる群から選択される1種以上、

(iii) 硫黄、セレン、及びテルルよりなる群から選択される1種以上

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物の塗膜が焼成されてなる、焼結膜。

【請求項5】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載の焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成処理する工程とを有する、焼結膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属粒子分散体、並びに、当該金属粒子分散体を用いた物品、焼結膜及び焼結膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

数nm～数十nm程度の粒径を有する微細な金属粒子は、従来の金属材料とは異なる、種々の物理的、化学的特性を示すことから、導電性ペースト、透明導電膜、遮光フィルター、化学センサー、触媒、抗菌材、導光部材、ガスバリア材、光散乱・反射部材、光拡散部材、感光性材料、光電変換素子、蛍光材料、色材等、幅広い分野への応用が期待されている。上記金属粒子は、溶剤中で分散することによりインクやペースト状の金属粒子分散体とすることができる。

40

【0003】

例えば、透明導電膜や熱線遮蔽膜などの用途として、ITO(スズドープ酸化インジウム)やATO(スズドープ酸化アンチモン)などの金属酸化物からなる金属粒子をマトリックス材料に均一分散した金属粒子分散体を使用されている。この場合、粒径が数十ナノメートルより大きい金属粒子を用いると可視光が散乱して濁って見えてしまうが、数十ナノメートルより小さい金属粒子を用いることにより、光散乱を抑制した透明性の高い光学材料が得られることが期待されている。

50

【0004】

また、金属粒子は、微細化することにより、劇的に融点が低下することが知られている。これは、金属粒子の粒径が小さくなるのに伴って、粒子の比表面積が増加し、表面エネルギーが増大することによるものである。この効果を利用すれば、金属粒子分散体を用いて基材に直接パターンを印刷し、回路パターンを形成する手法において、金属粒子同士の焼結を従来よりも低温で進行させることができ、従来のフォトレジスト法等と比較して、生産性が飛躍的に向上するとともに、従来用いることが困難であった、耐熱性の低い樹脂基材に対しても、印刷による回路形成が可能となると期待されている。

このように、微細な金属粒子は、金属粒子分散体として広く用いられており、より分散性や分散安定性に優れた金属微粒子分散体が望まれている。

10

【0005】

特許文献1には、金属酸化物微粒子の分散安定性に優れた手法として、特定の金属酸化物微粒子と、非イオン性の有機分散剤と、バインダーと、有機溶剤とを含有する反射防止フィルム用塗布組成物が記載されている。

【0006】

特許文献2には、インクジェット印刷方式によって、金属光沢に優れた文字や画像を印字又は印刷可能なインク組成物として、金属ナノ粒子をカルボキシル基を有する有機化合物と高分子分散剤を含む保護コロイドで被覆した金属コロイド粒子を用いることが記載されている。

しかしながら、特許文献1及び2の手法は、高濃度の金属粒子を分散する場合に多量の分散剤が必要であり、更なる分散性の向上が求められていた。

20

【0007】

特許文献3には、特定の金属微粒子と、特定のポリエステル骨格を有する高分子分散剤と、分散媒を含有する金属微粒子分散体が記載されている。

特許文献3によれば、上記特定の高分子分散剤が金属微粒子の分散性に高い効果を示し、しかも後の焼結工程で容易に揮散されると記載されている。しかしながら、後述の比較例で示されるように、特許文献3の手法では、金属微粒子分散体の保存安定性が十分でなく、一定期間保管後には金属粒子の沈降がみられることがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0008】

【特許文献1】特開2005-272755号公報

【特許文献2】特開2009-227736号公報

【特許文献3】国際公開第2011/040189号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述のように、微細な金属粒子が均一に分散された金属粒子分散体が望まれている。しかしながら、一般に金属粒子は比重が高く、沈降しやすいため、分散性、分散安定性が高い分散体を得ることは非常に難しい課題であった。更に、金属粒子の粒径が小さいほど、分散性や分散安定性が良好な分散体を調製することが困難であった。

40

【0010】

本発明は、このような状況下になされたものであり、分散性、分散安定性に優れ、金属粒子の沈降が抑制された金属粒子分散体、及び、前記本発明に係る金属粒子分散体、又は当該金属粒子分散体を含む組成物の塗膜、成形体、若しくは焼結膜を含む、物品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の金属粒子と特定の分散剤を組み合わせることで、分散性、分散安定性に優れるとの知見を得

50

た。

本発明は、係る知見に基づいて完成したものである。

【0012】

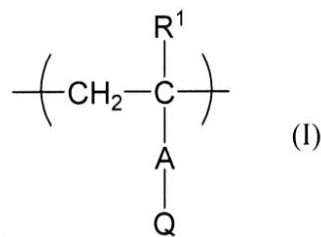
本発明に係る金属粒子分散体は、金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有し、

前記金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、亜鉛、及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上を含む金属粒子であり、且つ、

前記分散剤は、下記一般式(I)で表される構成単位と、下記一般式(II)で表される構成単位とを有し、前記一般式(I)で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び下記一般式(V)で表される酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体である、焼結膜形成用金属粒子分散体であることを特徴とする。

【0013】

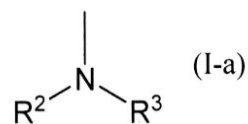
【化1】



(一般式(I)中、Aは、直接結合又は2価の連結基、 R^1 は、水素原子又はメチル基、Qは、下記一般式(I-a)で表される基、又は、置換基を有していても良い、塩形成可能な含窒素複素環基を表す。)

【0014】

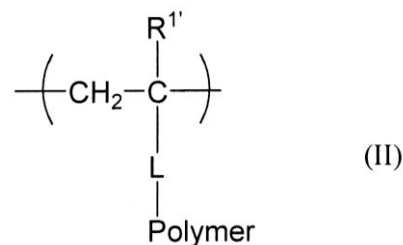
【化2】



(一般式(I-a)中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。)

【0015】

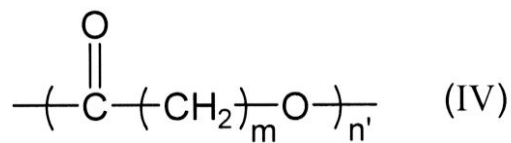
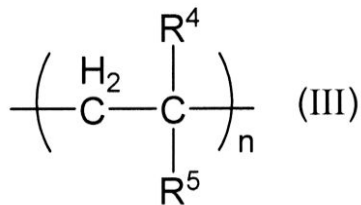
【化3】



(一般式(II)中、 $\text{R}^{1'}$ は、水素原子又はメチル基、Lは、直接結合又は2価の連結基、Polymerは、下記一般式(III)又は一般式(IV)で表される構成単位を少なくとも1種有するポリマー鎖を表す。)

【0016】

【化 4】



(一般式 (III) 及び、一般式 (IV) 中、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 R^5 は炭化水素基、シアノ基、 $-\text{[CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-\text{O}]_x-\text{R}^8$ 、 $-\text{[(CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{R}^8$ 、 $-\text{[CO}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{R}^8$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^9$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{10}$ で示される 1 価の基である。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

10

R^8 は、水素原子、炭化水素基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$ で示される 1 価の基であり、 R^9 は、炭化水素基、シアノ基、 $-\text{[CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-\text{O}]_x-\text{R}^8$ 、 $-\text{[(CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{R}^8$ 、又は $-\text{[CO}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{R}^8$ で示される 1 価の基である。 R^{10} は、炭素数 1～18 のアルキル基であり、 R^{11} は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を示す。

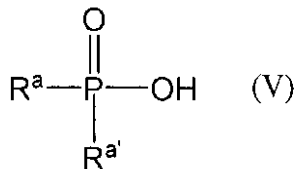
上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

m は 1～5 の整数、 n 及び n' は 5～200 の整数を示す。 x は 1～18 の整数、 y は 1～5 の整数、 z は 1～18 の整数を示す。)

20

【0017】

【化 5】



(一般式 (V) 中、 R^a 及び $\text{R}^{a'}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数が 1～8 のアルキル基、炭素数が 7～11 のアラルキル基、又は炭素数が 6～12 のアリール基である。)

30

【0018】

本発明の金属粒子分散体においては、前記金属粒子の平均一次粒径が 5～200 nm であることが、好ましい。

【0019】

また、本発明は、前記本発明に係る焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物の塗膜が焼成されてなる、焼結膜を提供する。

【発明の効果】

【0020】

40

本発明によれば、分散性、分散安定性に優れ、金属粒子の沈降が抑制された金属粒子分散体及び、前記本発明に係る金属粒子分散体、又は当該金属粒子分散体を含む組成物の塗膜、成形体、若しくは焼結膜を含む、物品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】図 1 は、本発明に係る物品の一例を示す概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明に係る物品の別の一例を示す概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明に係る物品の別の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

50

以下、本発明に係る金属粒子分散体、及び物品について説明する。

なお、本発明において光には、可視及び非可視領域の波長の電磁波、さらには放射線が含まれ、放射線には、例えばマイクロ波、電子線が含まれる。具体的には、波長 $5\ \mu\text{m}$ 以下の電磁波、及び電子線のことをいう。また本発明において（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルのいずれかであることを意味し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートのいずれかであることを意味する。

【0023】

[金属粒子分散体]

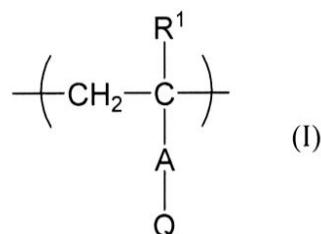
本発明に係る金属粒子分散体は、金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有し、

前記金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上を含む金属粒子であり、且つ、

前記分散剤は、下記一般式（I）で表される構成単位と、下記一般式（II）で表される構成単位とを有し、前記一般式（I）で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化炭化水素、下記一般式（V）で表される酸性リン化合物、及び下記一般式（VI）で表されるスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体であることを特徴とする。

【0024】

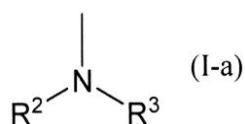
【化6】



（一般式（I）中、Aは、直接結合又は2価の連結基、 R^1 は、水素原子又はメチル基、Qは、下記一般式（I-a）で表される基、又は、置換基を有していても良い、塩形成可能な含窒素複素環基を表す。）

【0025】

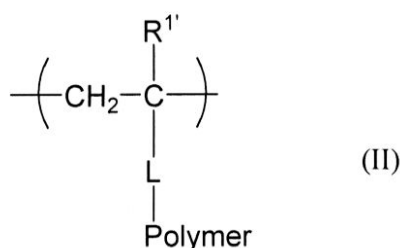
【化7】



（一般式（I-a）中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。）

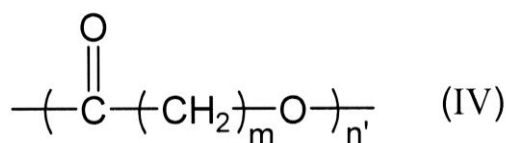
【0026】

【化8】



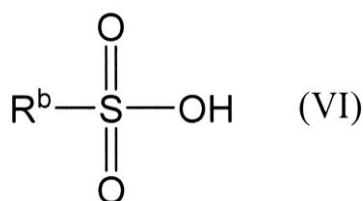
（一般式（II）中、 $\text{R}^{1'}$ は、水素原子又はメチル基、Lは、直接結合又は2価の連結基、Polymerは、下記一般式（III）又は一般式（IV）で表される構成単位を

【化 9】



上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

【化 1 0】



R^c 及び R^d は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、R^e は、水素原子、炭化水素基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、又は $-CH_2COOR^1$ で示される 1 価の基であり、R¹ は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。R^f、R^g、R^h、Rⁱ、R^j 及び R^k は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、又は、炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも 1 つで結合した基であって、R^f 及び R^h は、互いに結合して環構造を形成してもよい。上記環状構造を形成した場合、置換基 Rⁿ を有していてもよく、Rⁿ は、水素原子、炭化水素基、又は、炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも 1 つで結合した基である。

R^a 、 $R^{a'}$ 、及び R^b において、炭化水素基はそれぞれ、置換基を有していてもよい。
 s は1～18の整数、 t は1～5の整数、 u は1～18の整数を示す。）

【0029】

本発明に係る金属粒子分散体は、上記特定の金属粒子と、上記特定の分散剤とを組み合わせる用いることにより、分散性、分散安定性に優れ、金属粒子の沈降が抑制されたものである。また、本発明の金属粒子分散体は、低粘度の分散体とすることが可能である。

【0030】

上記特定の組み合わせにより、上記のような特定の効果を発揮する作用としては、未解明の部分もあるが、以下のように推定される。

従来、金属粒子分散体は、金属粒子の比重が、分散体中の各成分と比較して大きいことから、保存時に金属粒子が沈降するという問題があった。

本発明の金属粒子分散体は、分散剤として、一般式（I）で表される構成単位と、一般式（II）で表される構成単位とを有し、前記一般式（I）で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化炭化水素、特定の酸性リン化合物、及び特定のスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体を用いて金属粒子を分散することにより、溶剤に対して不溶性となる分散剤中の塩形成部位が、金属粒子表面に強く吸着することで安定化するものと推定される。また、分散剤が有する一般式（II）で表される構成単位は、ポリマー鎖を有するため溶剤への溶解性に優れている。このため、上記特定の分散剤が、金属粒子を取り囲んで、溶剤中で安定して存在するため、金属粒子同士の凝集が生じにくく、分散性及び分散安定性に優れ、金属粒子が沈降することを抑制することができるものと推定される。

本発明に係る金属粒子分散体は、上述のように金属粒子の分散性及び分散安定性に優れているため、従来と比較して、金属粒子に対する分散剤の含有割合を低く抑えることも可能となる。そのため、低粘度の金属微粒子分散体とすることもでき、また、当該金属粒子分散体を、焼成して金属膜を形成する場合、焼結後の有機成分の残存が少ないというメリットがある。

なお、本発明において低粘度の具体的な目安としては、金属粒子分散体の粘度が10 mPa・s以下のことをいい、更に、3 mPa・s以下であることが好ましい。このような低粘度の金属微粒子分散体は、インクジェット用の組成物としても好適に用いることができる。

【0031】

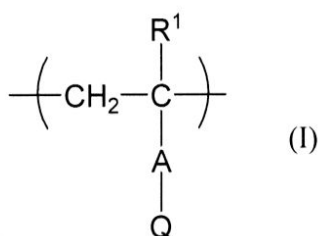
また、本発明に係る焼結膜形成用金属粒子分散体は、金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有し、

前記金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、亜鉛、及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上を含む金属粒子であり、且つ、

前記分散剤は、下記一般式（I）で表される構成単位と、下記一般式（II）で表される構成単位とを有し、前記一般式（I）で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化炭化水素、前記一般式（V）で表される酸性リン化合物、及び前記一般式（VI）で表されるスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体である。

【0032】

【化11】



10

20

30

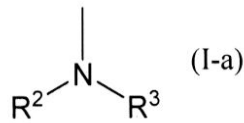
40

50

(一般式 (I) 中、A は、直接結合又は 2 価の連結基、 R^1 は、水素原子又はメチル基、Q は、下記一般式 (I-a) で表される基、又は、置換基を有していても良い、塩形成可能な含窒素複素環基を表す。)

【0033】

【化12】

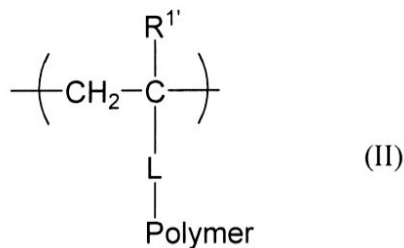


10

(一般式 (I-a) 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。)

【0034】

【化13】

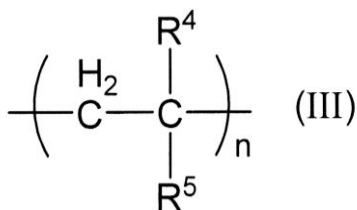


20

(一般式 (II) 中、 $R^{1'}$ は、水素原子又はメチル基、L は、直接結合又は 2 価の連結基、Polymer は、下記一般式 (III) で表される構成単位を少なくとも 1 種有するポリマー鎖を表す。)

【0035】

【化14】



30

(一般式 (III) 中、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 R^5 は炭素数 3～18 の分岐アルキル基、又は $-CO-O-R^9$ で示される 1 価の基である。 R^9 は、炭素数 3～18 の分岐アルキル基である。 n は 5～200 の整数を示す。)

【0036】

本発明の金属粒子分散体は、少なくとも金属粒子と、分散剤と、溶剤とを含有するものであり、本発明の効果が損なわれない限り、必要に応じて他の成分を含有してもよいものである。

40

以下、このような本発明の金属粒子分散体の各成分について順に詳細に説明する。

【0037】

<金属粒子>

本発明に用いられる金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、及びゲルマニウムよりなる群から選択される 1 種以上を含む金属粒子である。なお、本発明において、金属粒子とは、金属状態の粒子に加えて、合金状態の粒子や、金属化合物の粒子等も含まれるものである。また、例えば、金属状態の粒子の表面が酸化されて金属酸化物

50

となっているように、1つの粒子中に、金属、合金、及び金属化合物の1種以上が含まれていてもよいものである。代表的には、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上の金属、合金、及び金属化合物の1種以上である金属粒子が挙げられる。

また、焼結膜形成用途において、本発明に用いられる金属粒子は、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、ランタン、インジウム、ガリウム、亜鉛及びゲルマニウムよりなる群から選択される1種以上を含む金属粒子である。

金属の種類は、用途に応じて、導電性、抗菌性、熱線遮蔽性等を有するもの等を適宜選択することができる。なお、本発明の金属粒子分散体を焼成などにより金属膜とする場合には、当該金属膜が導電性、抗菌性、熱線遮蔽性等を発現する金属、合金、及び金属化合物の1種以上を適宜選択すればよい。

導電性を有する金属としては、金、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、モリブデン、アルミニウム、アンチモン、スズ、クロム、インジウム、ガリウム、及びゲルマニウムが挙げられるが、これらのうち、金、銀、銅、及びニッケル等が導電性の点から好適なものとして挙げられる。抗菌性を有する金属としては、銀、及び銅が挙げられる。また、熱線遮蔽性が良好な金属としては、銀、銅、ITO（スズドープ酸化インジウム）、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、六ホウ化ランタンが挙げられる。なお、ここでの熱線遮蔽性には、熱線吸収性と熱線反射性が包含される。

【0038】

上記金属化合物としては、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、金属テルル化物、金属窒化物、金属リン化物、金属ホウ化物、金属ケイ化物、金属炭化物、金属塩化物等が挙げられる。焼成により金属膜とする場合には、焼成時に分解されて、金属となるものが好ましい。銀を有する金属化合物としては、例えば、酸化銀等が挙げられる。また、銅を有する金属化合物としては、例えば、酸化第一銅、酸化第二銅、及びこれらの混合物などの銅酸化物等が挙げられる。

また、合金としては、例えば、銅－ニッケル合金、銀－パラジウム合金等が挙げられる。

【0039】

また、銅を有する金属化合物としては、下記(i)と(ii)と(iii)とを含む金属化合物が焼結膜形成用途に好適に用いられる。

(i) 銅、

(ii) インジウム、ガリウム、亜鉛、スズ、及びアルミニウムよりなる群から選択される1種以上、

(iii) 硫黄、セレン、及びテルルよりなる群から選択される1種以上

上記(i)と(ii)と(iii)とを含む金属化合物としては、具体的には、CIS (Cu-In-Se) 系化合物あるいはCIGS (Cu-In-Ga-Se) 系化合物、CZTS (Cu-Zn-Sn-Se) 系化合物、 CuSbSe 等が挙げられる。より具体的には、 CuAlS_2 、 CuGaS_2 、 CuInS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaSe_2 、 CuInSe_2 (CIS)、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}, \text{Se})_2$ 、 CuSbS_2 、 Cu_2SbS_3 、 Cu_2SnSe_3 、 CuZnSnS_2 、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Te}_2$ が挙げられ、 CuInS_2 、 CuInSe_2 (CIS)、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_2$ が特に好ましい。当該金属化合物を含有する金属粒子の焼結膜は、例えば光電変換半導体膜として好適に用いられる。

【0040】

金属粒子は、上記金属、合金、及び金属化合物の1種以上を含む金属粒子のうち、1種単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

例えば焼結膜形成用途において、例えば、銅粒子と、インジウム、ガリウム、亜鉛、ス

10

20

30

40

50

ズ、及びアルミニウムよりなる群から選択される１種以上と、硫黄、セレン、及びテルルよりなる群から選択される１種以上とを含む金属化合物粒子の１種以上とを組み合わせる混合した分散体としたり、銅、インジウム、ガリウム、亜鉛、スズ、及びアルミニウムよりなる群から選択される１種以上と、硫黄、セレン、及びテルルよりなる群から選択される１種以上とを含む金属化合物粒子の２種以上を組み合わせる混合した分散体としても良い。

【００４１】

上記金属粒子の調製方法は、従来公知の方法から適宜選択すればよい。例えば、メカノケミカル法などにより金属粉を粉碎する物理的な方法；化学気相法（ＣＶＤ法）や蒸着法、スパッタ法、熱プラズマ法、レーザー法のような化学的な乾式法；熱分解法、化学還元法、電気分解法、超音波法、レーザーアブレーション法、超臨界流体法、マイクロ波合成法等による化学的な湿式法等を用いて金属粒子を得ることができる。

10

【００４２】

例えば、蒸着法では、高真空下で分散剤を含む低蒸気圧液体中に加熱蒸発した金属の上記を接触させて微粒子を製造する。

また、化学還元法の１種としては、錯化剤及び保護コロイドの存在下で、金属酸化物と還元剤とを溶媒中で混合して生成する方法が挙げられる。

【００４３】

上記錯化剤とは、当該錯化剤が有する配位子のドナー原子と、金属イオン又は金属原子とが結合して、金属錯体化合物を形成するものである。上記ドナー原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好適に挙げられる。窒素原子がドナー原子である錯化剤としては、例えば、アミン類、イミダゾール及びピリジン等の窒素含有複素環式化合物類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

また、上記保護コロイドは、精製した金属粒子の分散安定化剤として作用するものであり、具体的には、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン等のタンパク質系；デンプン、デキストリン等の天然高分子；ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系；ポリビニルアルコール等の親水性合成高分子等が挙げられる。中でも、分散安定性の点からは、タンパク質系の保護コロイドが好ましい。

なお、上記の方法の他、市販の金属粒子を適宜用いることができる。

【００４４】

30

金属粒子の平均一次粒径は、用途に応じて適宜設定すればよいものであるが、通常、１～５００ｎｍの範囲で設定される。中でも、低粘度で分散性、分散安定性に優れ、沈降物を生じにくい点から、金属粒子の平均一次粒径が５～２００ｎｍであることが好ましい。

なお、上記金属粒子の平均粒径は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で求めることができる。具体的には、個々の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、その平均をその粒子の粒径とした。次に１００個以上の粒子についてそれぞれ粒子の体積（質量）を、求めた粒径の直方体と近似して求め、体積平均粒径として求めそれを平均粒径とした。なお、電子顕微鏡は透過型（ＴＥＭ）、走査型（ＳＥＭ）又は走査透過型（ＳＴＥＭ）のいずれを用いても同じ結果を得ることができる。

【００４５】

40

本発明の金属粒子分散体において、金属粒子の含有量は、用途に応じて適宜選択されれば良いが、分散性の点から、金属粒子分散体の全量に対して、１～７０質量％であることが好ましく、更に、５～５０質量％の範囲内であることがより好ましい。本発明においては、後述する分散剤と組み合わせる用いることにより、従来に比べて金属粒子の含有量を高めた場合であっても、金属粒子の分散性や分散安定性に優れ、沈降物を生じにくいものとする事ができる。

【００４６】

<分散剤>

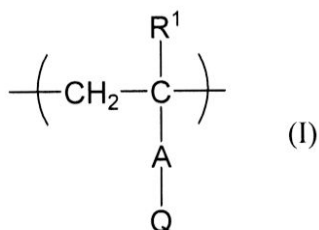
本発明において用いられる分散剤は、下記一般式（Ⅰ）で表される構成単位と、下記一般式（ⅠⅠ）で表される構成単位とを有し、前記一般式（Ⅰ）で表される構成単位に含

50

れる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化炭化水素、下記一般式（V）で表される酸性リン化合物、及び下記一般式（VI）で表されるスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体である。

【0047】

【化15】

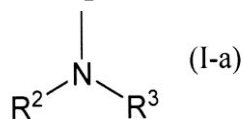


10

（一般式（I）中、Aは、直接結合又は2価の連結基、R¹は、水素原子又はメチル基、Qは、下記一般式（I-a）で表される基、又は、置換基を有していても良い、塩形成可能な含窒素複素環基を表す。）

【0048】

【化16】

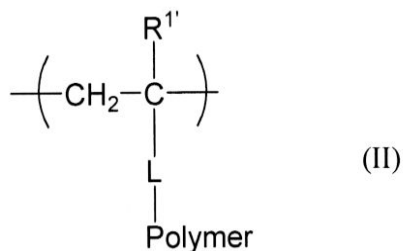


20

（一般式（I-a）中、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、R²及びR³は互いに同一であっても異なってもよい。）

【0049】

【化17】

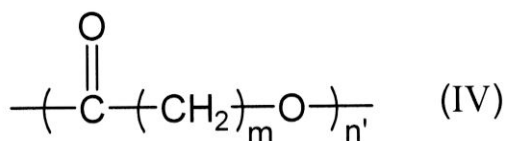
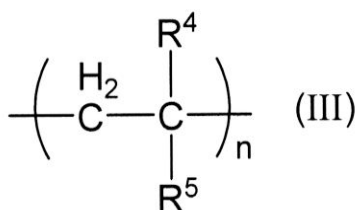


30

（一般式（II）中、R^{1'}は、水素原子又はメチル基、Lは、直接結合又は2価の連結基、Polymerは、下記一般式（III）又は一般式（IV）で表される構成単位を少なくとも1種有するポリマー鎖を表す。）

【0050】

【化18】



40

（一般式（III）及び、一般式（IV）中、R⁴は水素原子又はメチル基であり、R⁵は炭化水素基、シアノ基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x\text{-R}^8$ 、 $-\text{[(CH}$

50

$_2)_y-O]_z-R^8$ 、 $-[CO-(CH_2)_y-O]_z-R^8$ 、 $-CO-O-R^9$ 又は $-O-CO-R^{10}$ で示される1価の基である。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

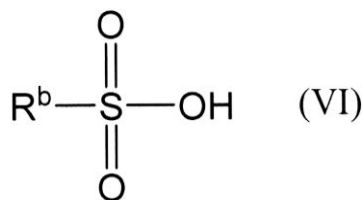
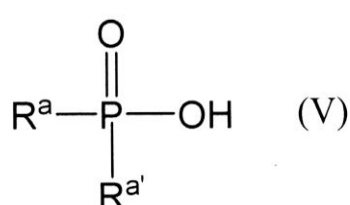
R^8 は、水素原子、炭化水素基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 又は $-CH_2COOR^{11}$ で示される1価の基であり、 R^9 は、炭化水素基、シアノ基、 $-[CH(R^6)-CH(R^7)-O]_x-R^8$ 、 $-[(CH_2)_y-O]_z-R^8$ 、又は $-[CO-(CH_2)_y-O]_z-R^8$ で示される1価の基である。 R^{10} は、炭素数1～18のアルキル基であり、 R^{11} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。

上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

m は1～5の整数、 n 及び n' は5～200の整数を示す。 x は1～18の整数、 y は1～5の整数、 z は1～18の整数を示す。) 10

【0051】

【化19】



(一般式(V)及び一般式(VI)中、 R^a 及び $R^{a'}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭化水素基、 $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 、 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ 、又は $-O-R^{a''}$ で示される1価の基である。 $R^{a''}$ は、炭化水素基、 $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 、 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ 、 $-C(R^f)(R^g)-C(R^h)(R^i)-OH$ 、又は、 $-CH_2-C(R^j)(R^k)-CH_2-OH$ で示される1価の基である。

R^b は、炭化水素基、 $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 、 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ 、又は $-O-R^{b'}$ で示される1価の基である。 $R^{b'}$ は、炭化水素基、 $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 、又は $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ で示される1価の基である。

R^c 及び R^d は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^e は、水素原子、炭化水素基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、又は $-CH_2COOR^1$ で示される1価の基であり、 R^1 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 及び R^k は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、又は、炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも1つで結合した基であって、 R^f 及び R^h は、互いに結合して環構造を形成してもよい。上記環状構造を形成した場合、置換基 R^n を有していてもよく、 R^n は、水素原子、炭化水素基、又は、炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも1つで結合した基である。

R^a 、 $R^{a'}$ 、及び R^b において、炭化水素基はそれぞれ、置換基を有していてもよい。

s は1～18の整数、 t は1～5の整数、 u は1～18の整数を示す。) 40

【0052】

本発明においては、分散剤として、ハロゲン化炭化水素、特定の酸性リン化合物、及び特定のスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも1種と塩を形成した窒素部位を有する上記一般式(I)で表される構成単位を含む特定のグラフト共重合体を用いることにより、前記金属粒子の分散性及び分散安定性が向上する。また、本発明の金属粒子分散体を焼成して金属膜を形成する場合には、焼成時の加熱により上記分散剤が分解されやすく、得られた金属膜は分散剤の残存が少ないため、導電性など、所望の機能を発現しやすい。また、上記分散剤を用いることにより金属微粒子分散体の低粘度化が可能となるため、本発明の金属粒子分散体は、インクジェット用のインクとしても好適に用いることができる。

【0053】

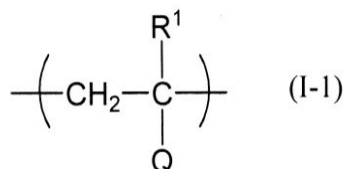
(一般式 (I) で表される構成単位)

本発明で用いられるグラフト共重合体は、一般式 (I) で表される構成単位を有する。

一般式 (I) において、A は、直接結合又は 2 価の連結基である。直接結合とは、下記一般式 (I-1) のように、Q が連結基を介することなく炭素原子に直接結合していることを意味する。

【0054】

【化 20】



10

(一般式 (I-1) 中、 R^1 及び Q は、一般式 (I) と同様である。)

【0055】

A における 2 価の連結基としては、例えば、炭素数 1~10 のアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、炭素数 1~10 のエーテル基 ($-\text{R}'-\text{OR}''$: R' 及び R'' は、各々独立にアルキレン基) 及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

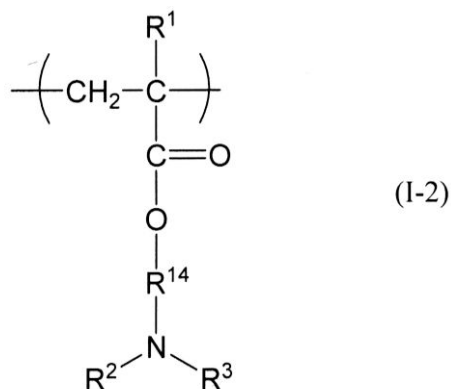
中でも、分散性の点から、一般式 (I) における A は、直接結合、或いは、 $-\text{CONH}-$ 基又は $-\text{COO}-$ 基を含む 2 価の連結基であることが好ましい。

20

例えば、A が $-\text{COO}-$ 基を含む 2 価の連結基で Q が上記一般式 (I-a) で表される基である場合、一般式 (I) で表される構成単位は下記式 (I-2) で表される構造が挙げられる。

【0056】

【化 21】



30

(一般式 (I-2) 中、 R^1 は、一般式 (I) と同様であり、 R^2 及び R^3 は、一般式 (I-a) と同様であり、 R^{14} は、炭素数 1~8 のアルキレン基、 $-\text{CH}(\text{R}^{15})-\text{CH}(\text{R}^{16})-\text{O}]_x-\text{CH}(\text{R}^{15})-\text{CH}(\text{R}^{16})-$ 又は $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-(\text{CH}_2)_y-$ であり、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。 x は 1~18 の整数、 y は 1~5 の整数、 z は 1~18 の整数を表す。)

40

【0057】

一般式 (I-2) 中の R^{14} における炭素数 1~8 のアルキレン基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種オクチレン基などである。

一般式 (I-2) 中の R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

x は 1~18 の整数、好ましくは 1~4 の整数、より好ましくは 1~2 の整数であり、 y は 1~5 の整数、好ましくは 1~4 の整数、より好ましくは 2 又は 3 である。 z は 1~

50

18の整数、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1～2の整数である。

一般式(I-2)中の R^{1-4} としては、分散性の点から、炭素数1～8のアルキレン基が好ましく、中でも、 R^{1-4} がメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基であることが更に好ましく、メチレン基及びエチレン基がより好ましい。

【0058】

一般式(I-a)における、 R^2 及び R^3 の、ヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基における炭化水素基は、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルキル基の炭素数は、1～18が好ましく、中でも、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ビフェニルメチル基等が挙げられる。アラルキル基の炭素数は、7～20が好ましく、更に7～14が好ましい。

また、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。アリール基の炭素数は、6～24が好ましく、更に6～12が好ましい。なお、上記好ましい炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

ヘテロ原子を含む炭化水素基とは、上記炭化水素基中の炭素原子がヘテロ原子でおきかえられた構造を有する。炭化水素基が含んでもよいヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子等が挙げられる。

また、炭化水素基中の水素原子は、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子により置換されていてもよい。

【0059】

また、Qにおける置換基を有していても良い、塩形成可能な含窒素複素環基としては、例えば、5～7員環の含窒素複素環単環、又はこれらの縮合環が挙げられ、更に別のヘテロ原子を有していてもよく、置換基を有していてもよい。また、含窒素複素環基は芳香族性を有していてもよい。

上記含窒素複素環基を形成する含窒素複素環式化合物としては、具体的には、ピリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン、ピロリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール等が挙げられる。中でも、ピリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾール等のヘテロ原子として窒素原子のみを含む含窒素複素環式化合物であることが好ましく、ピリジン、イミダゾール等の芳香族性を有する含窒素複素環基であることがより好ましい。

【0060】

上記含窒素複素環基において、有していてもよい置換基としては、例えば炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、F、Cl、Brなどのハロゲン原子等が挙げられ、これらを組み合わせて用いることもできる。また、これらの置換基の置換位置、及び置換基数は特に限定されない。

【0061】

上記一般式(I)で表される構成単位としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ペンタメチルピペリジル(メタ)アクリレート等の含窒素(メタ)アクリレート；ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等の含窒素ビニル単量体；ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体等から誘導される構成単位が挙げられるが、これらに限定されない。

一般式(I)で表される構成単位は、前記金属粒子との親和性を有する部位として機能すれば良く、1種からなるものであっても良いし、2種以上の構成単位を含んでもよい。

【0062】

(一般式 (I I) で表される構成単位)

上記グラフト共重合体は、側鎖にポリマー鎖を含む前記一般式 (I I) で表される構成単位を有することにより、溶剤親和性が良好になり、金属粒子の分散性及び分散安定性が良好なものとなる。

【0063】

前記一般式 (I I) において、L は、直接結合又は2価の連結基である。L における2価の連結基としては、エチレン性不飽和二重結合とポリマー鎖を連結可能であれば、特に制限はない。L における2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{NHCOO}-$ 基、エーテル基 ($-\text{O}-$ 基)、チオエーテル基 ($-\text{S}-$ 基)、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。なお、本発明において、2価の連結基の結合の向きは任意である。すなわち、2価の連結基に $-\text{CONH}-$ が含まれる場合、 $-\text{CO}$ が主鎖の炭素原子側で $-\text{NH}$ が側鎖のポリマー鎖側であっても良いし、反対に、 $-\text{NH}$ が主鎖の炭素原子側で $-\text{CO}$ が側鎖のポリマー鎖側であっても良い。

10

【0064】

前記一般式 (I I) において、Polymer は、前記一般式 (I I I) 又は前記一般式 (I V) で表される構成単位を少なくとも1種有するポリマー鎖を表す。

式 (I I I) 中、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 R^5 は炭化水素基、シアノ基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x-\text{R}^8$ 、 $-\text{[(CH}_2\text{)}_y-\text{O]}_z-\text{R}^8$ 、 $-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_y-\text{O]}_z-\text{R}^8$ 、 $-\text{CO-O-R}^9$ 又は $-\text{O-CO-R}^{10}$ で示される1価の基である。

20

R^5 における炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、アラルキル基、又はアリール基であることが好ましい。

上記炭素数1~18のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-エトキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、アダマンチル基、低級アルキル基置換アダマンチル基などを挙げることができる。

上記炭素数2~18のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このようなアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基などを挙げることができる。アルケニル基の二重結合の位置には限定はないが、得られたポリマーの反応性の点からは、アルケニル基の末端に二重結合があることが好ましい。

30

【0065】

R^5 における、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。アリール基の炭素数は、6~24が好ましく、更に6~12が好ましい。

R^5 における、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ビフェニルメチル基等が挙げられる。アラルキル基の炭素数は、7~20が好ましく、更に7~14が好ましい。

【0066】

40

R^8 は、水素原子、あるいは炭素数1~18のアルキル基、アラルキル基、アリール基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$ で示される1価の基であり、 R^9 は、炭素数1~18のアルキル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x-\text{R}^8$ 、 $-\text{[(CH}_2\text{)}_y-\text{O]}_z-\text{R}^8$ 、又は $-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_y-\text{O]}_z-\text{R}^8$ で示される1価の基である。 R^{10} は、炭素数1~18のアルキル基であり、 R^{11} は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を示す。

上記 R^8 、及び R^9 のうちの炭素数1~18のアルキル基、アラルキル基、アリール基は、前記の R^5 で示したとおりである。

上記 R^{10} 、及び R^{11} のうちのアルキル基は、前記の R^5 で示したとおりである。

上記 R^5 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} が、芳香環を有する基である場合、当該芳香環はさ

50

らに置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えば炭素数1～5の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基の他、アルケニル基、ニトロ基、F、Cl、Br等のハロゲン原子などが挙げられる。

なお、上記好ましい炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

上記R⁵及びR⁹において、x、y及びzは、前記Aで説明したとおりである。

【0067】

さらに、上記R⁵、R⁸、R⁹、及びR¹⁰は、上記グラフト共重合体の分散性能等を妨げない範囲で、更に、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、水素結合形成基等の置換基によって置換されたものとしてもよい。また、これらの置換基を有するグラフト共重合体を合成した後に、当該置換基と反応する官能基と重合性基とを有する化合物を反応させて、重合性基を付加したものとしてもよい。例えば、カルボキシ基を有するグラフト共重合体にグリシジル（メタ）アクリレート

10

【0068】

一般式（I I）で表される構成単位に含まれるポリマー鎖は、上記した構成単位のなかでもメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルシクロヘキサンなど由来の構成単位を有するものが好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではない。

20

【0069】

一般式（I V）において、mは1～5の整数であり、好ましくは2～5の整数、より好ましくは4又は5の整数である。また、ポリマー鎖の構成単位のユニット数n及びn'は、5～200の整数であればよく、特に限定されないが、5～100の範囲内であることが好ましい。

【0070】

本発明において、上記R⁵及びR⁹としては、中でも、後述する溶剤との溶解性に優れたものを用いることが好ましく、金属粒子分散体を使用する溶剤に合わせて適宜選択されれば良い。具体的には、例えば上記溶剤が、金属粒子分散体の溶剤として一般的に使用されているエーテルアルコールアセテート系、エーテル系、エステル系などの溶媒を用いる場合には、メチル基、エチル基、イソブチル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ベンジル基等が好ましい。

30

ここで、上記R⁵及びR⁹をこのように設定する理由は、上記R⁵及びR⁹を含む構成単位が、上記溶媒に対して溶解性を有し、上記モノマーの塩基部分が形成する塩形成部位が金属粒子に対して高い吸着性を有するものであることにより、金属粒子の分散性、及び安定性を特に優れたものとすることができるからである。

40

更に、上記R⁵及びR⁹としては、金属粒子分散体の用途に合わせて適宜選択されることが好ましい。例えば、金属粒子分散体を焼成して用いる場合には、上記R⁵及びR⁹としては、熱分解し易い、分岐アルキル基（イソプロピル、イソブチル、2-エチルヘキシル）やメチル基、n-ブチル基などが好ましい。金属粒子分散体を焼成して用いる場合には、当該分岐アルキル基としては、炭素数3～18の分岐アルキル基であることが好ましく、更に炭素数3～8の分岐アルキル基であることがさらに好ましい。

また、例えば、熱線遮蔽性等を有する機能性フィルムに用いる場合には、上記R⁵及びR⁹としては、透明性や耐熱性を考慮して、脂環アルキル基（シクロヘキシル、イソボルニル、アダマンチル）などが好ましい。

更に、金属粒子分散体を含む樹脂成型品とする場合には、組み合わせて使用する樹脂と

50

類似の骨格とすることが好ましく、例えば、ポリメチルメタクリレートを用いる場合には、上記 R⁵ 及び R⁹ としてはメチル基等とすることが好ましい。

【0071】

Polymer におけるポリマー鎖の質量平均分子量 Mw は、500～15000 の範囲内であることが好ましく、1000～8000 の範囲内であることがより好ましい。上記範囲であることにより、分散剤としての十分な立体反発効果を保持できるとともに、立体効果による金属粒子の分散に要する時間の増大を抑制することもできる。

【0072】

また、Polymer におけるポリマー鎖は、目安として、組み合わせて用いられる溶剤に対して、23℃における溶解度が50 (g/100g 溶剤) 以上であることが好ましい。

10

当該ポリマー鎖の溶解性は、グラフト共重合体を調製する際のポリマー鎖を導入する原料が上記溶解度を有することを目安にすることができる。例えば、グラフト共重合体にポリマー鎖を導入するために、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基を含む重合性オリゴマーを用いた場合、当該重合性オリゴマーが上記溶解度を有すれば良い。また、エチレン性不飽和二重結合を有する基を含むモノマーにより共重合体が形成された後に、共重合体中に含まれる反応性基と反応可能な反応性基を含むポリマー鎖を用いて、ポリマー鎖を導入する場合、当該反応性基を含むポリマー鎖が上記溶解度を有すれば良い。

【0073】

20

上記ポリマー鎖は、単独重合体でもよく、共重合体であってもよい。また、一般式 (I) で表される構成単位に含まれるポリマー鎖は、グラフト共重合体において、1種単独でも良いが、2種以上混合していても良い。

【0074】

上記グラフト共重合体において、前記一般式 (I) で表される窒素部位を含む構成単位は、3～80質量%の割合で含まれていることが好ましく、5～50質量%がより好ましく、10～40質量%がさらに好ましい。グラフト共重合体中の窒素部位を含む構成単位の含有量が上記範囲内であれば、グラフト共重合体中の塩形成部位による金属粒子に対する吸着性とグラフト共重合体中のポリマー鎖による溶剤に対する溶解性のバランスが適切となり、優れた分散性、及び分散安定性が得られる。

30

なお、上記構成単位の含有割合は、一般式 (I) で表される構成単位を有するグラフト共重合体を合成する際の仕込み量から算出される。

【0075】

また、上記グラフト共重合体の重量平均分子量 Mw は、1000～100000 の範囲内であることが好ましく、3000～30000 の範囲内であることがより好ましく、5000～20000 の範囲内であることがさらに好ましい。上記範囲であることにより、金属粒子を均一に分散させることができる。

【0076】

なお、上記重量平均分子量 Mw は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定された値である。測定は、東ソー社製の HLC-8120 GPC を用い、溶出溶媒を 0.01 モル/リットルの臭化リチウムを添加した N-メチルピロリドンとし、校正曲線用ポリスチレンスタンダードを Mw 377400、210500、96000、50400、20650、10850、5460、2930、1300、580 (以上、Polymer Laboratories 社製 Easi PS-2 シリーズ) 及び Mw 1090000 (東ソー社製) とし、測定カラムを TSK-GEL ALPHA-M×2 本 (東ソー社製) として行われたものである。

40

【0077】

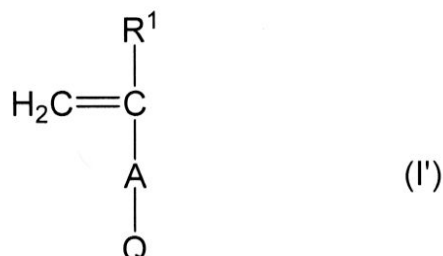
本発明において、グラフト共重合体の製造方法としては、前記一般式 (I) で表される構成単位と、前記一般式 (II) で表される構成単位とを有するグラフト共重合体を製造することができる方法であればよく特に限定されない。例えば、下記一般式 (I') で表

50

される窒素含有モノマーと、前記一般式 (I I I) 又は前記一般式 (I V) で表される構成単位を少なくとも 1 種有するポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重合成分として含有して共重合し、グラフト共重合体を製造する方法が挙げられる。必要に応じて更にその他のモノマーも用い、公知の重合手段を用いてグラフト共重合体を製造することができる。

【0078】

【化22】



10

(一般式 (I') 中、 R^1 、A、Q は、一般式 (I) と同様である。)

【0079】

また、前記一般式 (I') で表される窒素含有モノマーとその他のエチレン性不飽和二重結合を有する基を含むモノマーとを付加重合して共重合体が形成された後に、共重合体中に含まれる反応性基と反応可能な反応性基を含むポリマー鎖を用いて、ポリマー鎖を導入しても良い。具体的には例えば、アルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、水素結合形成基等の置換基を有する共重合体を合成した後に、当該置換基と反応する官能基を含むポリマー鎖とを反応させて、ポリマー鎖を導入したものであっても良い。

20

例えば、側鎖にカルボキシル基を有する共重合体に、末端にグリシジル基を有するポリマー鎖を反応させたり、側鎖にイソシアネート基を有する共重合体に、末端にヒドロキシ基を有するポリマー鎖を反応させたりして、ポリマー鎖を導入することができる。

なお、上記重合においては、重合に一般的に用いられる添加剤、例えば重合開始剤、分散安定剤、連鎖移動剤などを用いてもよい。

30

【0080】

(ハロゲン化炭化水素、酸性リン化合物、スルホン酸化合物)

本発明の分散剤は、上記一般式 (I) で表される構成単位が有する窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化炭化水素、下記一般式 (V) で表される酸性リン化合物、及び下記一般式 (V I) で表されるスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種とが塩を形成したグラフト共重合体である。

本発明においては、ハロゲン化炭化水素、下記一般式 (V) で表される酸性リン化合物、及び下記一般式 (V I) で表されるスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種を塩形成剤として用いることにより、分散剤を、前記金属粒子の分散性及び安定性に優れ、本発明の金属粒子分散体を焼成して金属膜を形成する場合に焼成時に当該分散剤を揮散乃至分解しやすいものとすることができる。

40

【0081】

前記ハロゲン化炭化水素としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかのハロゲン原子が、飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は環状の炭化水素の水素原子と置換されているものが挙げられる。

また、上記ハロゲン化炭化水素の炭素数としては、1~30 であることが好ましく、更に 1~25、より更に 1~18 であることが好ましい。

【0082】

上記ハロゲン化炭化水素のうち、ハロゲン化アルキルとしては、炭素数 1~18 のものが挙げられるが特に限定されない。具体的には、例えば、塩化メチル、臭化メチル、塩化

50

エチル、臭化エチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、塩化n-ブチル、塩化ヘキシル、塩化オクチル、塩化ドデシル、塩化テトラデシル、塩化ヘキサデシル等が挙げられる。また、ハロゲン化アリルとしては、例えば、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリルが挙げられる。また、上記ハロゲン化アラルキルのアラルキル基としては、炭素数7~18のものが挙げられるが特に限定されない。具体的には、例えば、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、塩化ナフチルメチル、塩化ピリジルメチル、臭化ナフチルメチル、臭化ピリジルメチル等が挙げられる。また、ハロゲン化アリールとしては、炭素数6~18のものが挙げられるが特に限定されない。具体的には、例えば、塩化ベンゼン等が挙げられる。

【0083】

10

中でも、金属粒子の分散性を高める点から、ハロゲン化アリル及びハロゲン化アラルキルの少なくとも1つであることが好ましく、更にハロゲン化アリルであることが好ましい。

具体的には、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、及びヨウ化ベンジルからなる群から選択される少なくとも1種であることが、塩形成反応のしやすさと、生成した塩形成部位が金属粒子への吸着性に優れている点から好ましい。

【0084】

本発明で用いられる前記酸性リン化合物は、前記一般式(V)で表される化合物であり、前記スルホン酸化合物は、前記一般式(VI)で表される化合物である。

前記一般式(V)及び一般式(VI)において、 R^a 、 $R^{a'}$ 、 $R^{a''}$ 、 R^b 、 $R^{b'}$ 、及び R^e における、炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、アラルキル基、又はアリール基であることが好ましく、当該炭素数1~18のアルキル基、アラルキル基、及びアリール基は、前記一般式(III)における R^5 と同様のものとすることができる。

20

前記一般式(V)及び一般式(VI)において、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 、 R^l 、及び R^n における、炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、アラルキル基、又はアリール基であることが好ましく、当該炭素数1~18のアルキル基、アラルキル基、及びアリール基も、前記一般式(III)における R^5 と同様のものとすることができる。

中でも、炭素数が1~8のアルキル基、炭素数が7~11のアラルキル基、炭素数が6~12のアリール基が、金属粒子の分散性が良好な点、及び金属粒子分散体を焼成する際に有機成分が残存し難い点から好適に用いられる。

30

R^a 、 $R^{a'}$ 、 $R^{a''}$ 、 R^b 及び $R^{b'}$ において、sは1~18の整数、tは1~5の整数、uは1~18の整数である。sは、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1~2の整数であり、tは、好ましくは1~4の整数、より好ましくは2又は3である。uは、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1~2の整数である。

【0085】

R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 及び R^k 、並びに、 R^n における、炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも1つで結合した基とは、 $-R'-O-R''$ 、 $-R'-(C=O)-O-R''$ 、又は $-R'-O-(C=O)-R''$ (R' 及び R'' は、炭化水素基、又は、炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも1つで結合した基)で表される基である。1つの基の中に、エーテル結合及びエステル結合を2つ以上有していてもよい。なお上記炭化水素基をエーテル結合及びエステル結合の少なくとも1つで結合すると、少なくとも1つは2価の炭化水素基となるので、その場合、炭素数1~18のアルキル基、アラルキル基、及びアリール基は、それぞれ、アルキレン基、アリーレン基、及びこれらの組み合わせの2価の基になる。

40

【0086】

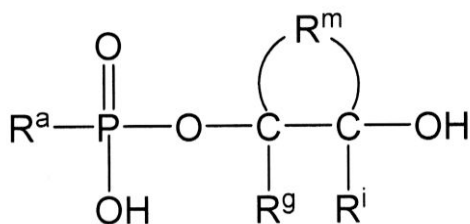
また、一般式(V)において、 R^f 及び R^h が、互いに結合して環構造を形成しているとは、具体的には、下記一般式(V-1)で表される構造を有するものが挙げられる。

【0087】

50

【化 2 3】

一般式 (V-1)



(一般式 (V-1) 中、 R^a 、 R^g 、及び R^i は、上記一般式 (V) におけるものと同様である。 R^m は、上記 R^f 及び R^h が結合した基であって、更に置換基 R^n を有していてもよい。)

10

【0088】

R^f と R^h が結合して環構造を形成する場合、環構造を形成する炭素原子数は、5～8であることが好ましく、6であること、即ち6員環であることがより好ましい。

【0089】

$-\text{C}(\text{R}^f)(\text{R}^g)-\text{C}(\text{R}^h)(\text{R}^i)-\text{OH}$ 、又は、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^j)(\text{R}^k)-\text{CH}_2-\text{OH}$ はそれぞれ、例えば、リン酸基の酸性基(OH)に単官能エポキシ化合物、又は単官能オキセタン化合物を反応させることにより、得ることができる。

【0090】

20

金属粒子分散体を焼成して金属膜を形成する用途に用いる場合には、金属粒子の分散性に優れ、且つ、金属膜の抵抗値が低くなる点から、前記一般式 (V) で表される酸性リン化合物は、 R^a 及び $\text{R}^{a'}$ の少なくとも1つが、水素原子及び水酸基の少なくとも1つであることが好ましい。

【0091】

ハロゲン化炭化水素、下記一般式 (V) で表される酸性リン化合物、及び下記一般式 (VI) で表されるスルホン酸化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0092】

本発明で用いる分散剤におけるハロゲン化炭化水素、下記一般式 (V) で表される酸性リン化合物、及び下記一般式 (VI) で表されるスルホン酸化合物の少なくとも1種の含有量は、良好な分散安定性が発揮されるのであればよく、特に制限はないが、一般に前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位に対して、0.05～2.0モル当量程度、好ましくは0.1～1.0モル当量、より好ましくは0.2～0.8モル当量とすることが、金属粒子の分散安定性を向上させる点から好ましい。

30

【0093】

(分散剤の製造)

本発明において分散剤に用いられる塩型分散剤の製造方法としては、上記で得られたグラフト共重合体の前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化炭化水素、上記一般式 (V) で表される酸性リン化合物、及び上記一般式 (VI) で表されるスルホン酸化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体を製造することができる方法であればよく特に限定されない。

40

例えば、上記で得られたグラフト共重合体を、後述する溶剤中に溶解又は分散し、次いで該溶剤中に上記ハロゲン化炭化水素、前記一般式 (V) で表される酸性リン化合物、及び前記一般式 (VI) で表されるスルホン酸化合物の少なくとも1種を添加し、攪拌、更に必要により加熱することにより製造することができる。

【0094】

本発明の金属粒子分散体において、分散剤は、上記グラフト共重合体を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その含有量は、用いる金属粒子の種

50

類等に応じて適宜設定されるが、金属粒子100質量部に対して、通常、1～200質量部の範囲であり、3～100質量部であることが好ましく、5～80質量部であることがより好ましい。分散剤の含有量が上記範囲内にあれば、金属粒子を均一に分散させることができ、分散安定性に優れている。

【0095】

<溶剤>

本発明の金属粒子分散体において、溶剤は、金属粒子分散体中の各成分とは反応せず、これらを溶解もしくは分散可能な有機溶剤であればよく、特に限定されない。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系；メトキシアルコール、エトキシアルコール、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール系；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸3-メトキシブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系；メトキシエチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、メトキシブチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、メトキシエトキシエチルアセテート、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などのエーテルアルコールアセテート系；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド系；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系；n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-オクタンなどの飽和炭化水素系などの有機溶剤が挙げられる。

【0096】

これらの中では、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系；プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール系；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテルアルコールアセテート系；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系；酢酸3-メトキシブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系等を好適に用いることができる。

中でも、本発明に用いられる溶剤としては、(MEK)メチルエチルケトン、MIBK(メチルイソブチルケトン)、MBA(酢酸3-メトキシブチル)、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、BCA(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、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、PGME(プロピレングリコールモノメチルエーテル)又はこれらを混合したものが、分散剤の溶解性や塗布適性の点から好ましい。

【0097】

本発明の金属粒子分散体における溶剤の含有量は、該金属粒子分散体の各構成を均一に溶解又は分散することができるものであればよく、特に限定されない。本発明においては、該金属粒子分散体中の固形分含有量が、5～70質量%の範囲が好ましく、10～50質量%の範囲がより好ましい。上記範囲であることにより、塗布に適した粘度とすることができる。

【0098】

<その他の成分>

本発明の金属粒子分散体には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、例えば、錯化剤、保護コロイド、還元剤、濡れ性向上のための界面活性剤、密着性向上のためのシランカップリング剤、消泡剤、ハジキ防止剤、酸化防止剤、凝集防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0099】

<金属粒子分散体の製造方法>

本発明において、金属粒子分散体の製造方法は、金属粒子が良好に分散できる方法であればよく、従来公知の方法から適宜選択して用いることができる。具体的には、例えば、前記分散剤を前記溶媒に混合、攪拌し、分散剤溶液を調製した後、当該分散剤溶液に、金属粒子と、必要に応じて他の成分を混合し、公知の攪拌機、又は分散機等を用いて分散させることによって、金属粒子分散体を調製することができる。

10

【0100】

<金属粒子分散体の用途>

本発明の金属粒子分散体は、分散性及び分散安定性に優れ、金属粒子の沈降も抑制されることから、従来公知の用途に好適に用いることができる。本発明の金属粒子分散体は、例えば、導電性材料、金属光沢を付与する材料、抗菌性材料、熱線遮蔽性を付与する材料、帯電防止性を付与する材料、蛍光材料等に用いられる。更に本発明の金属粒子分散体は、従来よりも低温で焼成した場合であっても、得られた金属膜に有機成分の残存が少ないことから、特に、焼成による金属膜形成用途に好適に用いることができる。

20

【0101】

[物品]

本発明に係る物品は、前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の塗膜、成形体又は焼結膜を含むことを特徴とする。

【0102】

本発明に係る物品は、前記本発明に係る分散性が良好な金属粒子分散体を用いることにより、金属粒子の凝集や偏りが低減された均一な塗膜や成形体を有する高品質な物品を得ることができる。また、焼成により、前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の焼結膜とした場合には、有機成分の残存が少ない金属膜を含む高品質な物品を得ることができる。

30

【0103】

前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の塗膜を含む物品としては、典型的には、塗膜の支持体となる基材を含む態様が挙げられる。一態様としては、基材上に少なくとも前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の塗膜を含む基板の態様をとる物品が挙げられる。なお、金属粒子分散体を含む組成物の塗膜には、組成物に光及び／又は熱硬化性樹脂が含まれる場合等、硬化塗膜も包含される。

また、前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の焼結膜を含む物品としても、典型的には、焼結膜の支持体となる基材を含む態様が挙げられる。

ここで、上記塗膜及び焼結膜としては、連続層だけでなく、島状の不連続層であっても良く、金属粒子が何らかの基材に不連続に担持されている状態を含む。

40

【0104】

このような本発明に係る基板の態様をとる物品について、図を参照しながら説明する。

図1は、本発明の物品の一例を示す概略断面図であり、物品100は、基材1上に、金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物を焼成処理して形成された焼結膜2を有している。

図2は、本発明の物品の他の一例を示す概略断面図であり、物品100は、基材1上に、金属粒子4が薄膜3で担持された塗膜10を有している。

また、図3は、本発明の物品の他の一例を示す概略断面図であり、物品100は、基材1上に、マトリックス5中に金属粒子6を含有する塗膜10を有している。

50

【0105】

上記基材を含む態様に用いられる基材としては、従来公知の基材の中から、用途に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。例えば、樹脂基材やガラス基材が挙げられる。焼結膜の支持体となる基材としては、ガラス基材が好適に用いられるが、前記本発明に係る金属粒子分散体は、従来よりも低温で焼結が可能であるため、従来焼結膜に対しては適用が困難であった樹脂基材であっても好適に用いることができる。当該樹脂基材としては、中でも、耐熱性に優れた基材であること好ましく、具体的には、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

当該基材の形状は、用途に応じて適宜選択すればよく、平板上であっても、曲面を有するものであってもよい。平板上の基材を用いる場合、当該基材の厚みは、用途に応じて適宜設定すればよく、例えば25 μm～100 mm程度のものとすることができる。

10

【0106】

前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の塗膜を含む物品としては、例えば、熱線遮蔽フィルムや、帯電防止フィルム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の焼結膜、すなわち、金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の塗膜が焼成されてなる、焼結膜を含む物品としては、例えば、配線基板、導電膜、電極、光電変換半導体膜等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの物品の上記塗膜又は焼結膜以外の構成については、従来公知の構成を適宜選択して用いることができる。

20

【0107】

一方、前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組成物の成形体を含む物品としては、典型的には、支持体となる基材を含まない態様が挙げられる。

例えば、金属粒子分散体を、抗菌剤、色材、又は補強材等として含有した、樹脂成形物や、樹脂繊維などが挙げられ、抗菌性物品、意匠性物品等が挙げられる。

【0108】

金属粒子分散体を含む組成物に含まれる構成成分は、例えば、前記塗膜10において、薄膜3、マトリックス5、又は成形体のマトリックスとなり得るものであるが、これらは、各物品において公知の構成成分を適宜選択して採用すれば良い。

30

【0109】

金属粒子分散体を含む組成物に含まれる構成成分としては、例えば、アクリル（共）重合体が挙げられる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル酸よりなる群から選択される1種以上のモノマーを重合した重合体又は共重合体が挙げられる。

40

焼結膜形成用途としては、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどの分岐アルキル基を有するモノマーを重合成分に含んで重合したアクリル（共）重合体が好ましく、分散性の観点から、前記分岐アルキル基を有するモノマーとメタクリル酸などの酸価を有するモノマーとを重合成分に含んで重合したアクリル共重合体が更に好ましい。

これらは一例であり、金属粒子分散体を含む組成物に含まれる構成成分は、各物品において公知の構成成分を適宜選択して採用すれば良く、上記に限定されるものではない。

【0110】

また、各物品において、前記本発明に係る金属粒子分散体又は金属粒子分散体を含む組

50

成物の塗膜、成形体又は焼結膜以外の構成や構成成分についても、各物品において公知の構成や構成成分を適宜選択して採用すれば良い。

具体的には、例えば熱線遮蔽フィルムの場合、樹脂基材等の基材上に、前記本発明に係る金属粒子分散体と光硬化性樹脂を含む組成物の硬化膜が配置された構造が挙げられる。当該樹脂基材や当該光硬化性樹脂は、熱線遮蔽フィルムに従来用いられていた樹脂基材や光硬化性樹脂を適宜選択して用いることができる。

【0111】

<物品の製造方法>

物品の製造方法は、例えば、基材又は基材上の他の機能層上に、上記金属粒子分散体又は上記金属粒子分散体を含む組成物を塗布して、塗膜を形成することにより得ることができる。また、当該塗膜は、必要に応じて焼成処理して、焼結膜とすることができる。

本発明の焼結膜の製造方法は、焼結膜形成用金属粒子分散体を含む組成物（塗布液）を、基材上に塗布して塗膜を形成する工程と、当該塗膜を焼成処理する工程とを有する。

【0112】

金属粒子分散体又は上記金属粒子分散体を含む組成物を塗布する方法は、従来公知の方法を適宜選択すればよい。例えば、グラビア印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、ダイコート、スピコート、コンマコート、バーコート、ナイフコート、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンサ印刷等の方法が挙げられる。中でも、微細なパターンニングを行うことができる点から、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、及びインクジェット印刷が好ましい。特に、本発明の金属粒子分散体は、分散性に優れているため、インクジェットの吐出ノズルにつまりが生じたり、吐出曲がりが生じることがないため、インクジェット印刷に適している。

【0113】

得られた塗膜は、従来公知の方法で乾燥してもよい。乾燥後の膜厚は、用途に応じて適宜調整すればよいものであるが、通常、0.01～100 μmの範囲であり、好ましくは、0.1～50 μmである。

【0114】

塗膜を焼成して焼結膜とする場合には、従来公知の焼成方法を用いればよい。例えば、金属粒子同士が焼成する温度に昇温する方法や、マイクロ波エネルギーの印加により発生する表面波プラズマによる方法等が挙げられる。

【0115】

また、上記金属粒子分散体を含む組成物の成形体を製造する方法は、従来公知の方法を適宜選択すればよい。例えば、樹脂をマトリックスとする場合の成形方法としては、射出成形、ブロー成形、真空成形、圧空成形等を挙げることができる。

【実施例】

【0116】

以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。

【0117】

(合成例1 銅粒子の製造)

酸化第二銅64gとゼラチン5.1gを650mLの純水に添加し、混合して混合液とした。15%のアンモニア水を用いて、当該混合液のpHを10に調整した後、20分かけて室温から90℃まで昇温した。昇温後、攪拌しながら錯化剤として1%のメルカプト酢酸溶液6.4gと、80%のヒドラジン一水和物75gを150mLの純水に混合した液を添加し、1時間かけて酸化第二銅と反応させて、銅粒子を生成させた。その後、濾過洗浄し、乾燥することで、銅粒子を得た。得られた銅粒子を走査透過型電子顕微鏡（STEM）で観察したところ、平均一次粒径は、50nmであった。

【0118】

(合成例2 マクロモノマーMM-1の合成)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反

10

20

30

40

50

応器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（略称PGMEA）80.0質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度90℃に加温した。メタクリル酸メチル50.0質量部、メタクリル酸-nブチル15.0質量部、メタクリル酸ベンジル15.0質量部、メタクリル酸2-エトキシエチル20.0質量部、メルカプトエタノール4.0質量部、PGMEA30質量部、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル（略称AIBN）1.0質量部の混合溶液を1.5時間かけて滴下し、さらに3時間反応した。次に、窒素気流を止めて、この反応溶液を80℃に冷却し、カレンズMOI（昭和電工社製）8.74質量部、ジラウリン酸ジブチルスズ0.125質量部、p-メトキシフェノール0.125質量部、及びPGMEA10質量部、を加えて3時間攪拌することで、マクロモノマーMM-1の49.5質量%溶液を得た。得られたマクロモノマーMM-1を、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）にて、N-メチルピロリドン、0.01mol/L臭化リチウム添加/ポリスチレン標準の条件で確認したところ、質量平均分子量（Mw）4040、数平均分子量（Mn）1930、分子量分布（Mw/Mn）は2.09であった。

10

【0119】

（合成例3 マクロモノマーMM-2の合成）

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、PGMEA80.0質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度90℃に加温した。メタクリル酸メチル100.0質量部、メルカプトエタノール4.0質量部、PGMEA30質量部、AIBN1.0質量部の混合溶液を1.5時間かけて滴下し、さらに3時間反応した。次に、窒素気流を止めて、この反応溶液を80℃に冷却し、カレンズMOI8.74質量部、ジラウリン酸ジブチルスズ0.125質量部、p-メトキシフェノール0.125質量部、及びPGMEA10質量部、を加えて3時間攪拌することで、マクロモノマーMM-2の49.8質量%溶液を得た。得られたマクロモノマーMM-2を、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）にて、N-メチルピロリドン、0.01mol/L臭化リチウム添加/ポリスチレン標準の条件で確認したところ、質量平均分子量（Mw）4130、数平均分子量（Mn）1940、分子量分布（Mw/Mn）は2.13であった。

20

【0120】

（合成例4 グラフト共重合体GP-1の合成）

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、PGMEA80.0質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度85℃に加温した。合成例2のマクロモノマーMM-1溶液67.33質量部（有効固形分33.33質量部）、メタクリル酸2-（ジメチルアミノ）エチル（略称DMA）16.67質量部、n-ドデシルメルカプタン1.24質量部、PGMEA20.0質量部、AIBN0.5質量部の混合溶液混合溶液を1.5時間かけて滴下し、3時間加熱攪拌したのち、AIBN0.10質量部、PGMEA10.0質量部の混合液を10分かけて滴下し、さらに同温で1時間熟成することで、グラフト共重合体GP-1の26.0質量%溶液を得た。得られたグラフト共重合体GP-1は、GPC測定の結果、質量平均分子量（Mw）11510、数平均分子量（Mn）4730、分子量分布（Mw/Mn）は2.43であった。

30

40

【0121】

（合成例5 グラフト共重合体GP-2の合成）

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、PGMEA80.0質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度85℃に加温した。合成例3のマクロモノマーMM-2溶液66.93質量部（有効固形分33.33質量部）、DMA16.67質量部、n-ドデシルメルカプタン1.24質量部、PGMEA20.0質量部、AIBN0.5質量部の混合溶液混合溶液を1.5時間かけて滴下し、3時間加熱攪拌したのち、AIBN0.10質量部、PGMEA10.0質量部の混合液を10分かけて滴下し、さらに同温で1時間熟成することで、グラフト共重合体

50

G P-2 の 26.2 質量%溶液を得た。得られたグラフト共重合体 G P-2 は、G P C 測定の結果、質量平均分子量 (Mw) 11230、数平均分子量 (Mn) 4350、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.58 であった。

【0122】

(合成例 6 グラフト共重合体 G P-3 の合成)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、P G M E A 80.0 質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度 85℃ に加温した。合成例 2 のマクロモノマー M M-1 溶液 50.50 質量部 (有効固形分 25.00 質量部)、プラクセル F A-10 L を 11.9 質量部 (ダイセル化学社製 ヒドロキシエチルアクリレートにカプロラクトン 10mol 付加品 70% 溶液 有効固形分 8.3 質量部)、D M A 16.67 質量部、n-ドデシルメルカプタン 1.24 質量部、P G M E A 30.0 質量部、A I B N 0.5 質量部の混合溶液混合溶液を 1.5 時間かけて滴下し、3 時間加熱攪拌したのち、A I B N 0.10 質量部、P G M E A 10.0 質量部の混合液を 10 分かけて滴下し、さらに同温で 1 時間熟成することで、グラフト共重合体 G P-3 の 25.8 質量%溶液を得た。得られたグラフト共重合体 G P-3 は、G P C 測定の結果、質量平均分子量 (Mw) 12700、数平均分子量 (Mn) 4880、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.60 であった。

【0123】

(合成例 7 有機ホスホン酸エステル化合物 1 の合成)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル (E M D G) 142.61 質量部とフェニルホスホン酸 (商品名: P P A、日産化学社製) 50.00 質量部、p-メトキシフェノール 0.10 質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度 120℃ まで加温した。メタクリル酸グリシジル (G M A) 44.96 質量部を 30 分かけて滴下し、2 時間加熱攪拌することで、P P A の 2 価の酸性基の半分が G M A のエポキシ基とエステル化した有機ホスホン酸モノエステル化合物を含む有機ホスホン酸エステル化合物 1 (P P A-G M A) の 40.0 質量%溶液を得た。エステル化反応の進行は酸価測定により、生成物の組成比は ³¹P-NMR 測定により確認した。酸価は 190mg KOH/g であり、有機ホスホン酸モノエステル化合物が 55%、有機ホスホン酸ジエステル化合物が 23%、P P A が 22% の組成比であった。

【0124】

(製造例 1 分散剤溶液 A の調製)

100mL ナスフラスコ中で、P G M E A 13.74 質量部に、合成例 4 のグラフト共重合体 G P-1 溶液 35.49 質量部 (有効固形分 9.23 質量部) を溶解させ、更に、フェニルホスホン酸 (商品名: P P A、日産化学社製) 0.77 質量部 (グラフト共重合体の 3 級アミノ基に対して 0.25 モル当量) を加え、40℃ で 30 分攪拌することで分散剤溶液 A (固形分 20 質量%) を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、フェニルホスホン酸と酸・塩基反応により塩形成されている。

【0125】

(製造例 2 分散剤溶液 B の調製)

製造例 1 において、P G M E A 13.90 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 G P-1 溶液 35.27 質量部 (有効固形分 9.17 質量部)、フェニルホスホン酸の代わりに、フェニルホスフィン酸 0.83 質量部 (グラフト共重合体のアミノ基に対して 0.3 モル当量) を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、分散剤溶液 B を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、フェニルホスフィン酸と酸-塩基反応により塩形成されている。

【0126】

(製造例 3 分散剤溶液 C の調製)

製造例 1 において、P G M E A 14.14 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 G P-1 溶液 34.95 質量部 (有効固形分 9.09 質量部)、フェニルホスホン酸の代わりに

、ベンゼンスルホン酸 0.91 質量部（グラフト共重合体のアミノ基に対して 0.3 モル当量）を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、分散剤溶液 C を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、ベンゼンスルホン酸と酸－塩基反応により塩形成されている。

【0127】

（製造例 4 分散剤溶液 D の調製）

製造例 1 において、PGMEA 12.73 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 GP-1 溶液 36.86 質量部（有効固形分 9.58 質量部）、フェニルホスホン酸の代わりに、ホスホン酸 0.42 質量部（グラフト共重合体のアミノ基に対して 0.25 モル当量）を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、分散剤溶液 D を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、ホスホン酸と酸－塩基反応により塩形成されている。

10

【0128】

（製造例 5 分散剤溶液 E の調製）

製造例 1 において、PGMEA 12.29 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 GP-1 溶液 36.91 質量部（有効固形分 9.60 質量部）、フェニルホスホン酸の代わりに、ホスフィン酸 50 質量%水溶液 0.80 質量部（有効固形分 0.40 質量部、グラフト共重合体のアミノ基に対して 0.3 モル当量）を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、分散剤溶液 E を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、ホスフィン酸と酸－塩基反応により塩形成されている。

20

【0129】

（製造例 6 分散剤溶液 F の調製）

製造例 1 において、PGMEA 13.70 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 GP-1 溶液 32.30 質量部（有効固形分 8.40 質量部）、フェニルホスホン酸の代わりに、合成例 7 で得られた有機ホスホン酸エステル化合物 1（PPA-GMA）4.00 質量部（有効固形分 1.60 質量部、グラフト共重合体のアミノ基に対して 0.3 モル当量）を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、分散剤溶液 F を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、有機ホスホン酸エステル化合物 1 と酸－塩基反応により塩形成されている。

30

【0130】

（製造例 7 分散剤溶液 G の調製）

製造例 2 において、PGMEA 14.17 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 GP-1 溶液の代わりに、合成例 5 のグラフト共重合体 GP-2 溶液 35.00 質量部（有効固形分 9.17 質量部）を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、分散剤溶液 G を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、フェニルホスフィン酸と酸－塩基反応により塩形成されている。

【0131】

（製造例 8 分散剤溶液 H の調製）

製造例 2 において、PGMEA 13.62 質量部、合成例 4 のグラフト共重合体 GP-1 溶液の代わりに、合成例 6 のグラフト共重合体 GP-3 溶液 35.55 質量部（有効固形分 9.17 質量部）を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、分散剤溶液 H を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、フェニルホスフィン酸と酸－塩基反応により塩形成されている。

40

【0132】

（製造例 9 分散剤溶液 I の調製）

100 mL ナスフラスコ中で、PGMEA 13.66 質量部に、合成例 4 のグラフト共重合体 GP-1 溶液 35.60 質量部（有効固形分 9.25 質量部）を溶解させ、更に、塩化ベンジル 0.75 質量部（グラフト共重合体の 3 級アミノ基に対して 0.3 モル当量）を加え、120℃で 2 時間攪拌することで分散剤溶液 I（固形分 20 質量%）を調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、塩化ベンジルと四級化反応により塩形成されている。

50

【0133】

(製造例10 分散剤溶液Jの調製)

製造例9において、PGMEA12.86質量部、合成例4のグラフト共重合体GP-1溶液36.68質量部(有効固形分9.54質量部)、塩化ベンジルの代わりに、塩化アリル0.46質量部(グラフト共重合体のアミノ基に対して0.3モル当量)を用いた以外は、製造例9と同様にして、分散剤溶液Jを調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、塩化アリルと四級化反応により塩形成されている。

【0134】

(製造例11 分散剤溶液Kの調製)

製造例1において、PGMEA13.57質量部、合成例4のグラフト共重合体GP-1溶液35.71質量部(有効固形分9.29質量部)、フェニルホスホン酸の代わりに、臭化アリル0.71質量部(グラフト共重合体のアミノ基に対して0.3モル当量)を用いた以外は、製造例1と同様にして、分散剤溶液Kを調製した。このとき、グラフト共重合体のアミノ基は、臭化アリルと四級化反応により塩形成されている。

10

【0135】

(実施例1 金属粒子分散体Aの調製)

合成例1で得られた銅粒子40.0質量部、製造例1で得られた分散剤溶液A15.0質量部(有効固形分3.0質量部)、PGMEA45.0質量部を混合し、ペイントシェーカー(浅田鉄工社製)にて予備分散として2mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで4時間分散し、実施例1の金属粒子分散体Aを得た。

20

【0136】

(実施例2、4、5、7、8、10、11及び参考例3、6、9 金属粒子分散体B～Kの調製)

実施例1において、分散剤溶液Aの代わりに、製造例2～11で得られた分散剤溶液B～Kをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例2、4、5、7、8、10、11及び参考例3、6、9の金属粒子分散体B～Kを得た。

【0137】

(比較例1 金属粒子分散体X1の調製)

実施例1において、分散剤溶液Aの代わりに、塩形成していない合成例4のグラフト共重合体GP-1溶液11.54質量部(有効固形分3.0質量部)を用い、PGMEA48.46質量部とした以外は、実施例1と同様にして、比較例1の金属粒子分散体X1を得た。

30

【0138】

(比較例2 金属粒子分散体X2の調製)

実施例1において、分散剤溶液Aの代わりに、ソルスパース71000(日本ルーブリゾール社製)3.0質量部、PGMEA57.0質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例2の金属粒子分散体X2を得た。

【0139】

(比較例3 金属粒子分散体X3の調製)

実施例1において、分散剤溶液Aの代わりに、BYK-111(ビックケミー社製)3.0質量部、PGMEA57.0質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例3の金属粒子分散体X3を得た。

40

【0140】

(比較例4 金属粒子分散体X4の調製)

実施例1において、分散剤溶液Aの代わりに、BYK-161(ビックケミー社製)10.0質量部(有効固形分3.0質量部)、PGMEA50.0質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例4の金属粒子分散体X4を得た。

【0141】

(比較例5 金属粒子分散体X5の調製)

50

実施例 1 において、分散剤溶液 A の代わりに、アジスパー P B 8 2 1（味の素ファインテクノ社製）3.0 質量部、P G M E A 5 7.0 質量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の金属粒子分散体 X 5 を得た。

【0142】

（評価）

<分散性評価>

金属粒子の分散性の評価として、各実施例、参考例及び比較例で得られた金属粒子分散体中の金属粒子の平均粒径とせん断粘度の測定を行った。平均粒径の測定には、日機装社製「ナノトラック粒度分布計 U P A - E X 1 5 0」を用い、粘度測定には、A n t o n P a a r 社製「レオメータ M C R 3 0 1」を用いて、せん断速度が 6 0 r p m のときのせん断粘度を測定した。結果を表 1 に示す。

10

【0143】

<沈降物評価>

各実施例、参考例及び比較例で得られた金属粒子分散体を、冷蔵で 1 週間静置し、静置後の金属微粒子分散体中の沈降物を目視で観察した。結果を表 1 に示す。

沈降物がなければ分散安定性に優れているといえる。

【0144】

<焼結評価>

（1）導電性基板の作製

各実施例、参考例及び比較例で得られた金属粒子分散体を、ガラス基板（商品名：O A - 1 0 G、日本電気硝子社製、厚さ 0.7 mm）上にワイヤーバーで塗布して、8 0 °C で 1 5 分乾燥して、膜厚が 2 μ m の塗膜とした。得られた塗布膜を、3 0 0 °C、水素 3 体積％／窒素 9 7 体積％の混合ガス雰囲気下で 3 0 分焼成し、導電性基板を得た。

20

【0145】

（2）シート抵抗値の測定

表面抵抗計（ダイアインスツルメンツ社製「ロレスタ GP」、PSP タイププローブ）を用いて、上記（1）で得られた実施例 1、2、4、5、7、8、1 0、1 1、参考例 3、6、9、及び比較例 1 ～ 5 の基板の焼結膜に 4 探針を接触させ、4 探針法によりシート抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

シート抵抗値が低ければ、低温焼結性に優れ、有機成分の残存が少ないといえる。なお、本測定法によるシート抵抗値の測定上限は $10^8 \Omega / \square$ であった。

30

【0146】

【表 1】

表 1.

	顔料分散剤		分散性評価			シート抵抗値 ($\Omega/\square$)
	重合体	塩形成剤	粒径 (nm)	粘度 (mPa·s)	沈降物	
実施例 1	GP-1	フェニルホスホン酸	55	2.9	なし	0.55
実施例 2	GP-1	フェニルホスフィン酸	62	2.7	なし	0.39
参考例 3	GP-1	ベンゼンスルホン酸	54	2.5	なし	0.95
実施例 4	GP-1	ホスホン酸	52	2.5	なし	0.59
実施例 5	GP-1	ホスフィン酸	63	2.4	なし	0.62
参考例 6	GP-1	有機ホスホン酸 エステル化合物 1	65	2.5	なし	0.77
実施例 7	GP-2	フェニルホスフィン酸	60	2.8	なし	0.42
実施例 8	GP-3	フェニルホスフィン酸	65	2.9	なし	0.58
参考例 9	GP-1	塩化ベンジル	75	2.6	なし	0.88
実施例 10	GP-1	塩化アリル	47	2.5	なし	0.55
実施例 11	GP-1	臭化アリル	47	2.5	なし	0.42
比較例 1	GP-1	なし	68	4.0	あり	0.35
比較例 2	ソルスパス 71000		71	6.3	あり	over load
比較例 3	BYK-111		56	1.7	あり	over load
比較例 4	BYK-161		117	5.0	あり	over load
比較例 5	アジスパー PB821		58	4.0	あり	over load

【0147】

表 1 の結果から、分散剤として、一般式 (I) で表される構成単位と、一般式 (II) で表される構成単位とを有し、前記一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び特定の酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種とが塩を形成したグラフト共重合体を用いた、実施例 1、2、4、5、7、8、10、11 の金属粒子分散体は、分散性、分散安定性に優れ、沈降物を生じることがなく、更に低温焼結に適していることが明らかとなった。一般式 (I) で表される構成単位と、一般式 (II) で表される構成単位とを有するが、塩形成していない分散剤を用いた、比較例 1 の金属粒子分散体は、沈降物が生じ分散安定性が悪かった。また、その他の市販の分散剤を用いた比較例 2～5 の金属粒子分散体は、沈降物が生じ分散安定性が悪かった。また、比較例 2～5 は、シート抵抗値が高く、低温焼結性が悪いことが明らかとなった。

【0148】

(合成例 8 銀粒子の製造)

硝酸銀 50 g と純水 200 mL の混合液に、ポリメタクリル酸 2-ジメチルアミノエチル (質量平均分子量 2000) 5 g と 50 mL の純水に混合した液を添加し、1 時間かけて硝酸銀と反応させて、銀粒子を生成させた。その後、濾過洗浄し、乾燥することで、銀粒子を得た。得られた銀粒子を走査透過型電子顕微鏡 (STEM) で観察したところ、平均一次粒径は、40 nm であった。

【0149】

(実施例 12 金属粒子分散体 L の調製)

合成例 8 で得られた銀粒子 10.0 質量部、製造例 2 で得られた分散剤溶液 B 30.0 質量部 (有効固形分 6.0 質量部)、PGMEA 60.0 質量部を混合し、ペイントシェーカーにて予備分散として 2 mm ジルコニアビーズで 1 時間、さらに本分散として 0.1 mm ジルコニアビーズで 8 時間分散し、実施例 12 の金属粒子分散体 L を得た。

【0150】

(実施例 13 金属粒子分散体 M の調製)

実施例 12 において、銀粒子の代わりに、モリブデン粒子 (シグマアルドリッチ社製、100 nm 以下) を用い、本分散時間を 6 時間とした以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 13 の金属粒子分散体 M を得た。

【0151】

(実施例14 金属粒子分散体Nの調製)

実施例12において、銀粒子の代わりに、アルミナ粒子（シグマアルドリッチ社製、100nm以下）を用い、本分散時間を2時間とした以外は、実施例12と同様にして、実施例14の金属粒子分散体Nを得た。

【0152】

(実施例15 金属粒子分散体Oの調製)

ATO粒子（スズドープ酸化アンチモン粒子、「T-1-20L」三菱マテリアル社製、平均粒径20nm）10.0質量部、製造例2で得られた分散剤溶液B15.0質量部（有効固形分3.0質量部）、PGMEA75.0質量部を混合し、ペイントシェーカーにて予備分散として2mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで24時間分散し、実施例15の金属粒子分散体Oを得た。

10

【0153】

(実施例16 金属粒子分散体Pの調製)

実施例15において、分散剤溶液Bの代わりに、製造例11の分散剤溶液Kを用いた以外は、実施例15と同様にして、実施例16の金属粒子分散体Pを得た。

【0154】

(実施例17 金属粒子分散体Qの調製)

実施例15において、ATO粒子の代わりに、ITO粒子（スズドープ酸化インジウム粒子、「ナノテックITO-R」シーアイ化成社製、平均粒径30nm）を用い、本分散時間を12時間とした以外は、実施例15と同様にして、実施例17の金属粒子分散体Qを得た。

20

【0155】

(評価)

<分散性評価>

金属粒子の分散性の評価として、実施例12～17で得られた金属粒子分散体中の金属粒子の平均粒径とせん断粘度の測定を行った。平均粒径の測定には、日機装社製「ナノトラック粒度分布計UPA-EX150」を用い、粘度測定には、Anton Paar社製「レオメータMCR301」を用いて、せん断速度が60rpmのときのせん断粘度を測定した。結果を表2に示す。

30

【0156】

<沈降物評価>

実施例12～17で得られた金属粒子分散体を、冷蔵で1週間静置し、静置後の金属微粒子分散体中の沈降物を目視で観察した。結果を表2に示す。

沈降物がなければ分散安定性に優れているといえる。

【0157】

【表 2】

表 2

	金属粒子	分散剤		分散性評価		
		重合体	変性剤	粒径 (nm)	粘度 (mP・s)	沈降物
実施例 12	銀	GP-1	フェニルホスフィン酸	82	2.0	なし
実施例 13	モリブデン	GP-1	フェニルホスフィン酸	72	1.8	なし
実施例 14	アルミナ	GP-1	フェニルホスフィン酸	102	2.7	なし
実施例 15	ATO	GP-1	フェニルホスフィン酸	28	2.4	なし
実施例 16	ATO	GP-1	臭化アリル	32	2.5	なし
実施例 17	ITO	GP-1	フェニルホスフィン酸	55	2.1	なし

【0158】

表2の結果の通り、分散剤として、一般式(I)で表される構成単位と、一般式(II)で表される構成単位とを有し、前記一般式(I)で表される構成単位に含まれる窒素部位の少なくとも一部と、ハロゲン化アリル、及び特定の酸性リン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種とが塩を形成したグラフト共重合体を用いた、金属粒子分散体は、金属粒子が銅以外であっても、分散性、分散安定性に優れ、沈降物を生じることがなかった。

【0159】

(参考例18 熱線吸収フィルムの作製)

実施例17の金属粒子分散体Q4、81質量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート1.78質量部、イルガキュア814(BASF社製)0.10質量部を混合しインキを調製した。インキをPETフィルム上に10 μ mの膜厚となるように塗布し、70℃のオーブンで3分乾燥させた後、窒素雰囲気下で紫外線露光機により300mJ/cm²の紫外線を照射することで硬化塗膜を作製した。

【0160】

(評価)

<透過率測定>

参考例18の硬化塗膜を、分光光度計(島津製作所社製UV3100)を用いて300～3000nmの波長領域の透過率を測定した。

表3に赤外線透過率(1200nmの透過率)及び可視光透過率(650nmの透過率)の測定結果を示す。

【0161】

【表 3】

表 3

	透過率(%)	
	可視光 (650nm)	赤外光 (1200nm)
参考例 18	85.4	39.8

【0162】

10

(合成例 9 マクロモノマー MM-3 の合成)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、PGMEA 80.0 質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度 90℃ に加温した。メタクリル酸イソブチル 100.0 質量部、メルカプトエタノール 4.0 質量部、PGMEA 30.0 質量部、AIBN 1.0 質量部の混合溶液を 1.5 時間かけて滴下し、さらに 3 時間反応した。次に、窒素気流を止めて、この反応溶液を 80℃ に冷却し、カレンズ MOI 8.74 質量部、ジラウリン酸ジブチルすず 0.125 質量部、p-メトキシフェノール 0.125 質量部、及び PGMEA 10.0 質量部、を加えて 3 時間攪拌することで、マクロモノマー MM-3 の 50.0 質量% 溶液を得た。得られたマクロモノマー MM-3 を、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) にて、N-メチルピロリドン、0.01 mol/L 臭化リチウム添加/ポリスチレン標準の条件で確認したところ、質量平均分子量 (Mw) 3720、数平均分子量 (Mn) 1737、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.14 であった。

20

【0163】

(合成例 10 グラフト共重合体 GP-4 の合成)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、PGMEA 80.0 質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度 85℃ に加温した。合成例 9 のマクロモノマー MM-3 溶液 66.66 質量部 (有効固形分 33.3 質量部)、メタクリル酸 2- (ジメチルアミノ) エチル (略称 DMA) 16.67 質量部、n-ドデシルメルカプタン 1.24 質量部、PGMEA 25.0 質量部、AIBN 0.5 質量部の混合溶液混合溶液を 1.5 時間かけて滴下し、3 時間加熱攪拌したのち、AIBN 0.10 質量部、PGMEA 10.0 質量部の混合液を 10 分かけて滴下し、さらに同温で 1 時間熟成することで、グラフト共重合体 GP-4 の 25.2 質量% 溶液を得た。得られたグラフト共重合体 GP-4 は、GPC 測定の結果、質量平均分子量 (Mw) 13063、数平均分子量 (Mn) 5259、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.42 であった。

30

【0164】

(合成例 11 グラフト共重合体 GP-5 の合成)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、PGMEA 80.0 質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度 85℃ に加温した。合成例 9 のマクロモノマー MM-3 溶液 90.0 質量部 (有効固形分 45.0 質量部)、DMA 5.0 質量部、n-ドデシルメルカプタン 1.24 質量部、PGMEA 10.0 質量部、AIBN 0.5 質量部の混合溶液混合溶液を 1.5 時間かけて滴下し、3 時間加熱攪拌したのち、AIBN 0.10 質量部、PGMEA 10.0 質量部の混合液を 10 分かけて滴下し、さらに同温で 1 時間熟成することで、グラフト共重合体 GP-5 の 27.0 質量% 溶液を得た。得られたグラフト共重合体 GP-5 は、GPC 測定の結果、質量平均分子量 (Mw) 12761、数平均分子量 (Mn) 5482、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.33 であった。

40

【0165】

(製造例 12 分散剤溶液 L の調製)

50

100mLナスフラスコ中で、PGMEA11.19質量部に、合成例10のグラフト共重合体GP-4溶液33.16質量部（有効固形分8.36質量部）を溶解させ、更に、臭化アリル0.64質量部（グラフト共重合体の3級アミノ基に対して0.3モル当量）を加え、40℃で30分攪拌することで分散剤溶液L（固形分20質量%）を調製した。このとき、グラフト共重合体GP-4のアミノ基は、臭化アリルと四級化反応により塩形成されている。

【0166】

（製造例13 分散剤溶液Mの調製）

製造例12において、PGMEA13.41質量部、合成例11のグラフト共重合体GP-5溶液30.95質量部（有効固形分8.36質量部）、臭化アリル0.64質量部（グラフト共重合体のアミノ基に対して1.0モル当量）を用いた以外は、製造例1と同様に、分散剤溶液M（固形分20質量%）を調製した。このとき、グラフト共重合体GP-5のアミノ基は、臭化アリルと四級化反応により塩形成されている。

【0167】

（合成例12 CuInGaS粒子の製造）

ビス（2，4-ペンタンジオナト）銅（II）5.11g、トリス（2，4-ペンタンジオナト）インジウム（III）6.47g、トリス（2，4-ペンタンジオナト）ガリウム（II）3.04gにオレイルアミン50mlを仕込み、窒素気流下攪拌しながら、温度150℃で10分間加温した。285℃まで加温した後、オレイルアミン60mlに溶解させた硫黄2.45gを注入して30分間反応させた。室温に戻し、イソプロピルアルコール（IPA）を加えることで生成物を沈殿させ、遠心分離操作により生成物を分離し、乾燥することで、CuInGaS粒子を得た。

【0168】

（実施例19 金属粒子分散体Rの調製）

合成例12で得られたCuInGaS粒子、製造例12で得られた分散剤溶液L15.0質量部（有効固形分3.0質量部）、メチルイソブチルケトン（MIBK）75.0質量部を混合し、ペイントシェーカー（浅田鉄工社製）にて予備分散として2mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで1時間分散し、実施例19の金属粒子分散体Rを得た。

【0169】

（実施例20 金属粒子分散体Sの調製）

実施例19において、分散剤溶液Lの代わりに、製造例13で得られた分散剤溶液Mを用いた以外は、実施例19と同様に、実施例20の金属粒子分散体Sを得た。

【0170】

（実施例21 金属粒子分散体Tの調製）

硫化銅（Alfa Aesar社製）4.3質量部、硫化インジウム（Alfa Aesar社製）4.4質量部、硫化ガリウム（Aldrich社製）1.3質量部、製造例12で得られた分散剤溶液L15.0質量部（有効固形分3.0質量部）、MIBK75.0質量部を混合し、ペイントシェーカーにて予備分散として2mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで3時間分散し、実施例21の金属粒子分散体Tを得た。

【0171】

（比較例6 金属粒子分散体Uの調製）

実施例19において、分散剤溶液Lの代わりに、オレイルアミン3.0質量部、MIBK97.0質量部とした以外は、実施例19と同様に、比較例6の金属粒子分散体Uを得た。

【0172】

（比較例7 金属粒子分散体Vの調製）

実施例19において、分散剤溶液Lの代わりに、PB822（味の素ファインテクノ社製）3.0質量部、MIBK97.0質量部とした以外は、実施例19と同様に、比

10

20

30

40

50

較例 7 の金属粒子分散体 V を得た。

【0173】

(比較例 8 金属粒子分散体 W の調製)

実施例 19 において、分散剤溶液 L の代わりに、BYK-180 (ビックケミー社製) 3.0 質量部、MIBK 97.0 質量部とした以外は、実施例 19 と同様にして、比較例 8 の金属粒子分散体 W を得た。

【0174】

(評価)

<分散安定性評価>

金属粒子の分散安定性の評価として、実施例 19～21 及び比較例 6～8 で得られた金属粒子分散体を、室温で静置し、金属粒子の堆積が始まるまでの日数を計測した。

結果を表 4 に示す。

【0175】

<残留カーボン量評価>

(1) CuInGaS 薄膜の作製

実施例 19～21 及び比較例 6～8 で得られた金属粒子分散体を、ガラス基板 (商品名: OA-10G、日本電気硝子社製、厚さ 0.7mm) 上にスピコートで成膜して、80℃で 1 分乾燥して、膜厚が 500nm の塗膜とした。得られた塗布膜を、350℃、大気下で 5 分焼成し、CuInGaS 薄膜を得た。

【0176】

(2) 残留カーボン量 (C/Cu) 測定

SEM-EDX 装置 (日立ハイテック社製「エネルギー分散型 X 線分析装置 Quantax 70」) を用い、上記 (1) で得られた実施例 19～21 及び比較例 6～8 の薄膜の Cu 原子濃度数および C 原子濃度数を測定し、C 原子濃度数/Cu 原子濃度数より残留カーボン量を算出した。結果を表 4 に示す。

残留カーボン量の値が小さいほど、膜中の有機成分の残存が少ないといえる。

【0177】

【表 4】

表 4

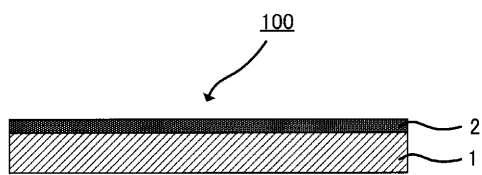
	金属 粒子	分散剤		評価	
		重合体	変性剤	分散安定性	CIGS 薄膜の 残留カーボン量
実施例 19	CuInGaS	GP-4	臭化アリル	2 ヶ月以上	0.66
実施例 20	CuInGaS	GP-5	臭化アリル	2 ヶ月以上	0.69
実施例 21	CuS, InS, GaS	GP-4	臭化アリル	2 ヶ月以上	0.78
比較例 6	CuInGaS	オレイルアミン		3 日	2.13
比較例 7	CuInGaS	アジスパー PB822		1 ヶ月で ゲル化	1.56
比較例 8	CuInGaS	BYK-180		分散せず	膜にならず 測定不能

【符号の説明】

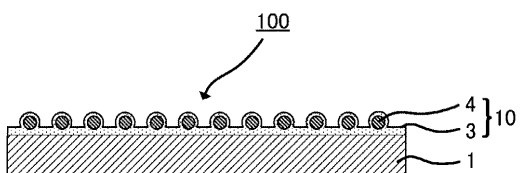
【0178】

- 1 基材
- 2 金属膜
- 3 薄膜
- 4 金属粒子
- 5 塗膜
- 10 金属含有層
- 100 基板

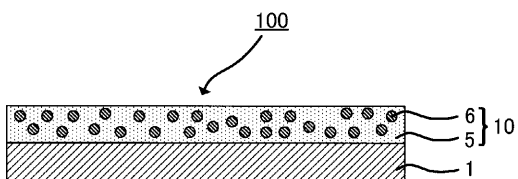
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 大森 吉信
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 喜 直信
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 北條 美貴子
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 澤田 将徳
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 上野 滋弘
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 薙野 晋介
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特開2013-53171 (JP, A)
特開2010-229544 (JP, A)
国際公開第2011/040189 (WO, A1)
特開2009-265649 (JP, A)
特開2009-203462 (JP, A)
特開2005-118723 (JP, A)
特開2012-255148 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	1/00-101/14
C08K	3/00-13/08
C08F	251/00-297/08
B22F	1/00-1/02
B22F	9/00-9/30