



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202014459 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：108114820

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

*C08K3/22 (2006.01)**C08L101/00 (2006.01)**C08K5/053 (2006.01)**C08J3/09 (2006.01)**C09D11/03 (2014.01)**C09D11/037 (2014.01)**C09D11/52 (2014.01)**B41M5/00 (2006.01)**H01Q1/38 (2006.01)**G06K19/067 (2006.01)**H01G4/008 (2006.01)**H01G4/12 (2006.01)**H01G4/30 (2006.01)*

(30)優先權：2018/10/12 日本

2018-193636

(71)申請人：日商花王股份有限公司(日本) KAO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉田友秀 YOSHIDA, TOMOHIDE (JP)；竹野泰陽 TAKENO, HIROTAKA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

金屬微粒子分散體之製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種[1]金屬微粒子分散體之製造方法、及[2]含有藉由如上述[1]所記載之製造方法獲得之金屬微粒子分散體之墨水，該[1]金屬微粒子分散體之製造方法係含有用聚合物 B 分散之金屬微粒子 a 之金屬微粒子分散體之製造方法，其包括將金屬氧化物 A、聚合物 B、及化合物 C 混合之步驟 1，該聚合物 B 具有親水性基，該化合物 C 係通式(1)所表示之二元醇，該金屬微粒子 a 之累積平均粒徑為 50 nm 以下。



202014459

【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬微粒子分散體之製造方法

【中文】

本發明係關於一種[1]金屬微粒子分散體之製造方法、及[2]含有藉由如上述[1]所記載之製造方法獲得之金屬微粒子分散體之墨水，該[1]金屬微粒子分散體之製造方法係含有用聚合物B分散之金屬微粒子a之金屬微粒子分散體之製造方法，其包括將金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C混合之步驟1，該聚合物B具有親水性基，該化合物C係通式(1)所表示之二元醇，該金屬微粒子a之累積平均粒徑為50 nm以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬微粒子分散體之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種金屬微粒子分散體之製造方法、及含有該金屬微粒子分散體之墨水。

【先前技術】

【0002】 關於金屬微粒子，因藉由將金屬微細化為奈米尺寸使用而表現之功能及物性之多樣性，而期待其跨及多方面之工業性應用之展開。

為了促進金屬微粒子之工業性利用，而對各種金屬微粒子之製造方法進行了研究。例如，作為生成金屬原子之化學法，已知將於液體中自金屬化合物溶出之金屬離子還原之方法、藉由金屬錯合物之熱分解而提取金屬原子之方法等濕式法。於使用金屬錯合物之方法中，需要高溫下之熱處理，金屬錯合物之還原之所使用還原液存在殘留有機物等之去除之相關問題，業界對工業上實用性較高之製造方法進行了研究。

【0003】 例如，日本專利特開2017-2219號(專利文獻1)中以提供一種可在不加熱之情況下於常溫下短時間形成銀鏡膜層且不會產生有害成分或腐蝕性副產物之銀鏡膜層形成用組成液等為目的，而記載了一種銀鏡膜層形成用組成液等，其包含銀奈米粒子之分散溶液，該銀奈米粒子之分散溶液係藉由使用使高分子分散劑溶解於醇溶劑中並且使選自氧化銀及碳酸銀之至少1種銀化合物分散於醇溶劑中而成之醇溶液，並對上述醇溶液中照射超音波而獲得。

日本專利特開2010-285695號(專利文獻2)中以提供一種平均粒徑為

30 nm以下且粒徑之均勻性較高之銀微粒子等為目的，而記載了一種銀微粒子等，其係藉由針對多元醇溶劑添加平均粒徑10 μm以下之銀化合物1~15質量%，相對於該銀化合物中之銀含量添加水溶性高分子5~80質量%作為分散劑後，並將該溶液於100℃以下加熱還原而獲得。

【發明內容】

【0004】 本發明係關於一種金屬微粒子分散體之製造方法，其係含有用聚合物B分散之金屬微粒子a之金屬微粒子分散體之製造方法，其

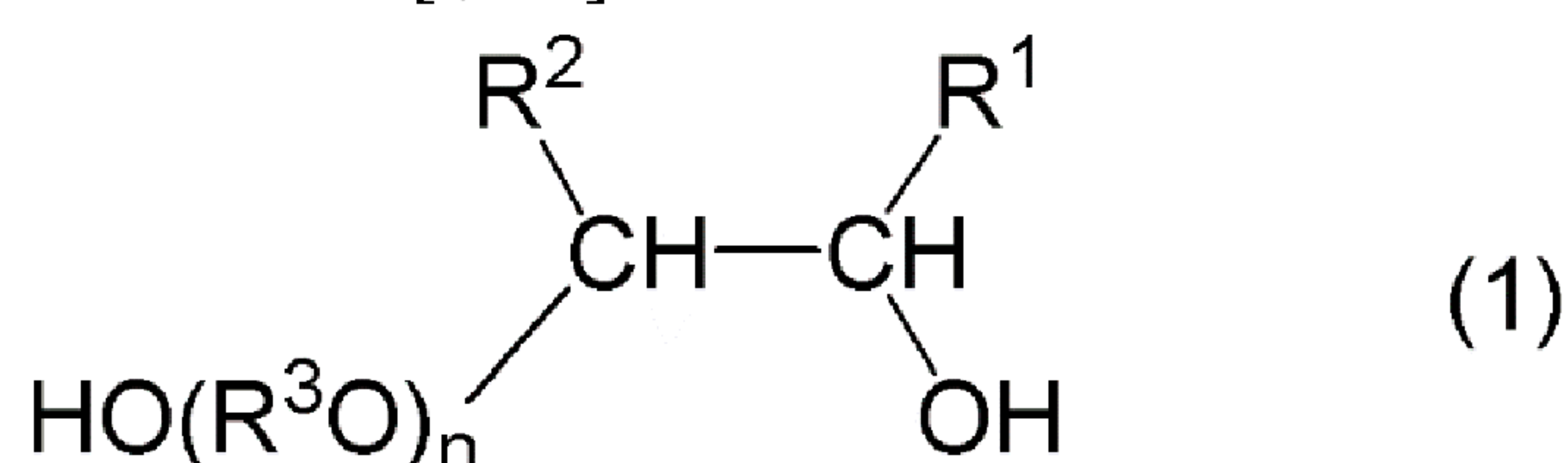
包括將金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C混合之步驟1，

該聚合物B具有親水性基，

該化合物C係下述通式(1)所表示之二元醇，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為50 nm以下，

【0005】 [化1]



(通式(1)中，R¹及R²係氫原子或碳數1以上3以下之烴基，R³係選自伸乙基及伸丙基之至少1種伸烷基，n係0以上30以下之整數；其中，於通式(1)中，於R¹及R²均為氫原子之情形時，R³至少含有伸丙基，且n為1以上)。

【實施方式】

【0006】 然而，專利文獻1之技術尤其是一種藉由不添加還原劑而照射超音波，將銀化合物還原之方法，又，專利文獻2之技術使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇作為多元醇溶劑而獲得金屬微粒子，但存在金屬微粒子凝聚而包含較多粗大粒子之問題。金屬微粒子之功能或物性較大程

度上依賴於粒徑，故而粒徑超過100 nm之粗大金屬微粒子成為功能及物性降低之原因。又，若金屬微粒子之粒徑變大，則沈降速度變快，而降低金屬微粒子之分散穩定性。因此，需求一種抑制粒徑超過100 nm之粗大金屬微粒子之形成之金屬微粒子分散體之製造方法。

本發明係關於一種以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子的金屬微粒子分散體之製造方法、及含有該金屬微粒子分散體之墨水。

【0007】 本發明人等著眼於藉由具有將金屬氧化物、聚合物、及特定之通式所表示之二元醇混合之步驟，該聚合物具有親水性基，並將用該聚合物分散之金屬微粒子之累積平均粒徑設為50 nm以下，金屬微粒子之分散穩定性提高，粒徑100 nm以下之金屬微粒子之含有率提高之情況，發現，可獲得以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子的金屬微粒子分散體。

【0008】 即，本發明係關於如下之[1]至[6]。

[1]一種金屬微粒子分散體之製造方法，其係含有用聚合物B分散之金屬微粒子a之金屬微粒子分散體之製造方法，其

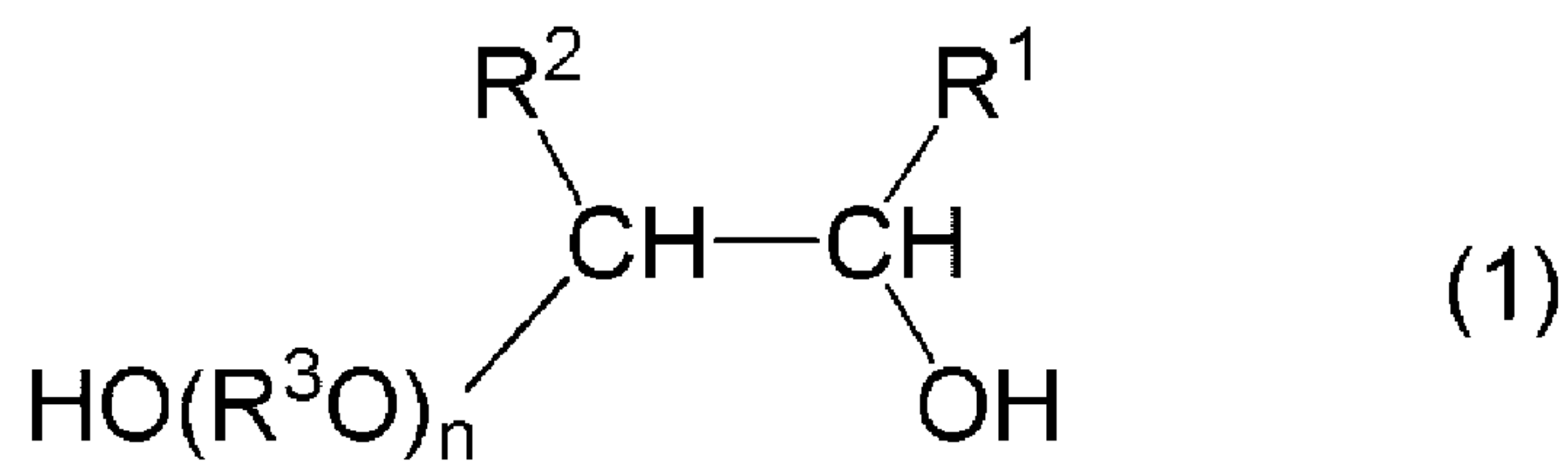
包括將金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C混合之步驟1，

該聚合物B具有親水性基，

該化合物C係下述通式(1)所表示之二元醇，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為50 nm以下，

【0009】 [化2]



(通式(1)中， R^1 及 R^2 係氫原子或碳數1以上3以下之烴基， R^3 係選自伸乙基及伸丙基之至少1種伸烷基， n 係0以上30以下之整數；其中，於通式(1)中，於 R^1 及 R^2 均為氫原子之情形時， R^3 至少含有伸丙基，且 n 為1以上)。

【0010】 [2]一種墨水，其含有藉由如上述[1]所記載之製造方法而獲得之金屬微粒子分散體。

[3]一種印刷物之製造方法，其將如上述[2]所記載之墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之印刷物。

[4]一種RFID標籤用天線，其由如上述[2]所記載之墨水所形成。

[5]一種RFID標籤，其包含如上述[4]所記載之RFID標籤用天線。

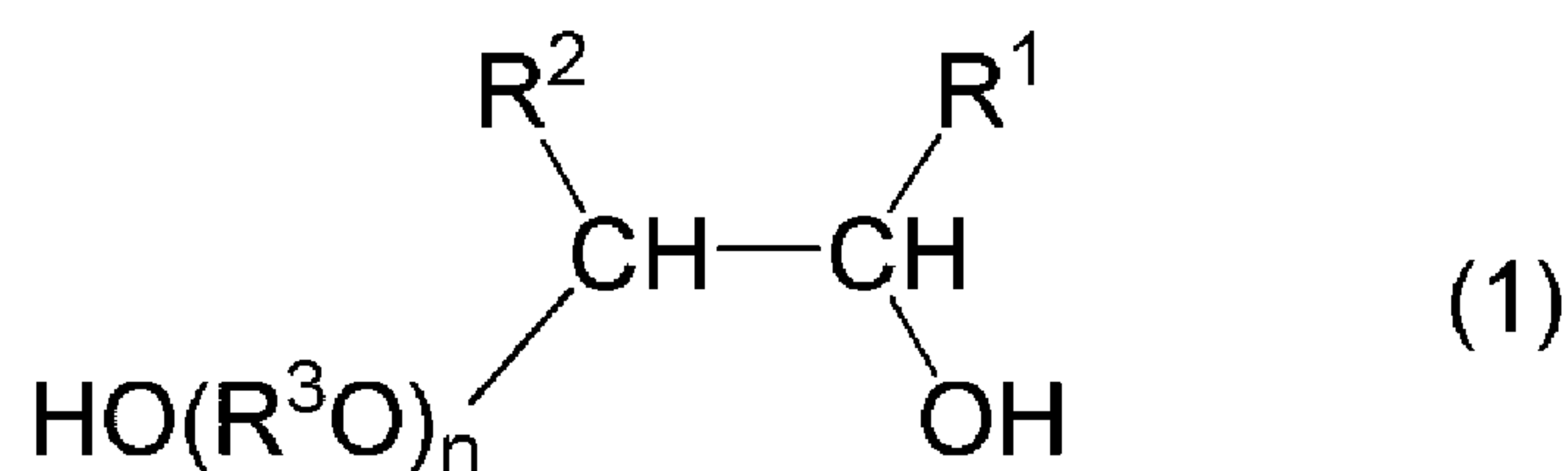
[6]一種積層陶瓷電容器，其包含由如上述[2]所記載之墨水形成之內部電極層。

【0011】 根據本發明，可提供一種以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子的金屬微粒子分散體之製造方法、及含有該金屬微粒子分散體之墨水。

【0012】 [金屬微粒子分散體之製造方法]

本發明之金屬微粒子分散體之製造方法係含有用聚合物B分散之金屬微粒子a(以下，亦稱為「金屬微粒子a」)之金屬微粒子分散體(以下，亦簡稱為「金屬微粒子分散體」)之製造方法，其包含將金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C混合之步驟1(以下，亦簡稱為「步驟1」)，該聚合物B具有親水性基、較佳為羧基，該化合物C係下述通式(1)所表示之二元醇，該金屬微粒子a之累積平均粒徑為50 nm以下，

【0013】 [化3]



(通式(1)中， R^1 及 R^2 係氫原子或碳數1以上3以下之烴基， R^3 係選自伸乙基及伸丙基之至少1種伸烷基， n 係0以上30以下之整數；其中，於通式(1)中，於 R^1 及 R^2 均為氫原子之情形時， R^3 至少含有伸丙基，且 n 為1以上)。

【0014】藉由本發明之製造方法而獲得之金屬微粒子分散體係金屬微粒子a分散於介質中而成者。此處，金屬微粒子a之形態並無特別限制，只要至少由金屬微粒子及聚合物B形成粒子即可。例如包括聚合物B中內包有金屬微粒子之粒子形態、聚合物B中均勻地分散有金屬微粒子之粒子形態、金屬微粒子於聚合物B之粒子表面露出之粒子形態等，亦包括其等之混合物。

【0015】根據本發明，可獲得以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子的金屬微粒子分散體。其理由尚不明確，但認為如下所述。

於本發明中，使用金屬氧化物作為金屬原料化合物，故而可於作為凝聚劑而發揮作用之抗衡離子不共存之條件下進行還原反應。又，認為，於本發明中，使用特定之通式所表示之二元醇，故而該醇之親疏水性之平衡優異，又，有可能因該醇之螯合作用而可有效率且慢慢地自金屬氧化物提取金屬離子，亦可有助於金屬離子之穩定性。並且，作為分散劑而發揮功能之聚合物因具有親水性基而吸附或配位於金屬離子，從而提高金屬離子之穩定性。認為，於金屬微粒子之形成過程中，其等協同地發揮作用，而抑制金屬離子之過度凝聚，抑制粗大金屬微粒子之形成，其結果為，可

獲得以較高之含有率含有微細之金屬微粒子之金屬微粒子分散體。

【0016】 (步驟1)

步驟1係將金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C混合之步驟。認為，於該步驟1中，金屬氧化物A被化合物C還原，而形成用聚合物B分散之金屬微粒子a。

於步驟1中，金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C可利用公知之方法混合。

混合溫度就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為20℃以上，更佳為25℃以上，進而較佳為30℃以上，進而更佳為35℃以上，並且，較佳為100℃以下，更佳為95℃以下，進而較佳為90℃以下。

【0017】 <金屬氧化物A>

金屬氧化物A(以下，亦簡稱為「氧化物A」)中包含之金屬(金屬原子)可列舉：鈦、鋯等第4族之過渡金屬；釩、鈮等第5族之過渡金屬；鉻、鉬、鎢等第6族之過渡金屬；錳、鎔、銻等第7族之過渡金屬；鐵、鈮等第8族之過渡金屬；鈷、鎳、銻等第9族之過渡金屬；鎳、鈰、鉑等第10族之過渡金屬；銅、銀、金等第11族之過渡金屬；鋅、鎘等第12族之過渡金屬；鋁、鎂、銦等第13族之金屬；銻、錫、鉛等第14族之金屬等。上述金屬可將1種以單質金屬之形式使用，亦可併用2種以上而以合金之形式使用。又，氧化物A可單獨使用1種，或者將2種以上混合使用。

其中，較佳為第4族~第11族中第4週期~第6週期之過渡金屬之氧化物，更佳為銅或金、銀、鉑、鈰等貴金屬之氧化物，進而較佳為選自金、銀、銅及鈰之至少1種氧化物，進而更佳為選自氧化金、氧化銀及氧化銅之至少1種，進而更佳為選自氧化銀及氧化銅之至少1種。

【0018】 氧化物A之體積中值粒徑 D_{50} (以下，亦簡稱為「 D_{50} 」)就促進還原反應，提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上，進而較佳為1 μm 以上，進而更佳為3 μm 以上，並且，較佳為30 μm 以下，更佳為20 μm 以下，進而較佳為15 μm 以下。氧化物A之體積中值粒徑 D_{50} 利用實施例所記載之方法進行測定。

【0019】 氧化物A較佳為以體積中值粒徑 D_{50} 成為上述範圍之方式進行粉碎處理而成者。粉碎處理較佳為乾式粉碎處理，更佳為使用塗料振盪機、珠磨機等介質分散機進行。

【0020】 作為介質分散機之分散介質粒子之材質，較佳為：氧化鋯、氧化鈦等陶瓷；聚乙烯、尼龍等聚合物材料；金屬等，就磨耗性之觀點而言，較佳為氧化鋯。分散介質粒子之直徑就抑制對金屬氧化物賦予過大之損傷之觀點而言，較佳為5 mm以下，更佳為3 mm以下，並且，就粉碎效率之觀點而言，較佳為0.1 mm以上，更佳為0.5 mm以上，進而較佳為0.7 mm以上。

介質分散機之旋轉數就製造效率之觀點而言，較佳為50 rpm以上，更佳為100 rpm以上，進而較佳為150 rpm以上，並且，較佳為1,000 rpm以下，更佳為500 rpm以下，進而較佳為300 rpm以下。

粉碎處理之溫度較佳為0℃以上，更佳為20℃以上，並且，較佳為40℃以下，更佳為35℃以下，進而較佳為30℃以下，進而更佳為25℃以下。

粉碎處理之時間較佳為0.5小時以上，更佳為1小時以上，並且，較佳為24小時以下，更佳為12小時以下，進而較佳為6小時以下。

【0021】 <聚合物B>

本發明之聚合物B具有親水性基，具有作為金屬微粒子之分散劑之功能。作為該親水性基，可列舉：羧基(-COOM)、磺酸基(-SO₃M)、磷酸基(-OPO₃M₂)等藉由解離並釋放氫離子而呈酸性之基、或其等之經解離之離子形(-COO⁻、-SO₃⁻、-OPO₃²⁻、-OPO₃⁻M)等陰離子性基；羥基、醯胺基、氧伸烷基等非離子性基；一級、二級、或三級胺基之質子酸鹽、及四級銨基等陽離子性基等。於上述化學式中，M表示氫原子、鹼金屬、銨或有機銨。

【0022】 聚合物B就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為選自具有非離子性基之非離子性聚合物、及具有陰離子性基之陰離子性聚合物之至少1種。

作為非離子性聚合物，可列舉：具有來自聚乙烯吡咯啉酮等乙烯基吡咯啉酮之結構之聚合物；具有來自聚丙烯醯胺等丙烯醯胺之結構之聚合物；具有聚乙烯醇、聚環氧乙烷鏈之聚合物等。

作為陰離子性聚合物，較佳為具有羧基者。作為具有羧基之聚合物之基本結構，可列舉：聚酯、聚胺基甲酸酯等縮合系聚合物；丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、苯乙烯-丙烯酸系樹脂、丙烯酸矽酮系樹脂等乙烯系聚合物等。

【0023】 聚合物B之分子中包含之羧基較佳為藉由具有羧基之單體(b-1)而導入至聚合物骨架而成者。即，聚合物B就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為含有來自具有羧基之單體(b-1)之結構單元者。其中，就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為包含來自具有羧基之單體(b-1)(以下，亦稱為「單體(b-1)」)之結構單元、來自疏水性單體(b-2)(以下，亦稱為「單體(b-2)」)之結構單元、及來自具有

聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)(以下，亦稱為「單體(b-3)」)之結構單元之乙烯系聚合物b(以下，亦稱為「聚合物b」)。聚合物b可使包含單體(b-1)、單體(b-2)及單體(b-3)之原料單體(以下，亦簡稱為「原料單體」)共聚而獲得。聚合物b可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0024】 [具有羧基之單體(b-1)]

單體(b-1)中包含之羧基如上所述。

作為單體(b-1)，具體而言，可列舉：(甲基)丙烯酸、丁烯酸、2-甲基丙烯酸醯氧基甲基丁二酸等不飽和單羧酸；順丁烯二酸、伊康酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸等不飽和二羧酸等。再者，上述不飽和二羧酸亦可為酐。

單體(b-1)可單獨使用1種，或者將2種以上併用而使用。

單體(b-1)就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為選自(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之至少1種。

於本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸」意指選自丙烯酸及甲基丙烯酸之至少1種。以下之「(甲基)丙烯酸」亦為同義。

【0025】 [疏水性單體(b-2)]

自提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點出發，較佳為將單體(b-2)用作聚合物b之單體成分。

於本發明中，所謂「疏水性」係指於將單體溶解於25℃之離子交換水100 g中直至飽和為止時，其溶解量未達10 g。單體(b-2)之上述溶解量就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為5 g以下，更佳為1 g以下。

作為單體(b-2)，較佳為選自含芳香族基之單體及具有來自脂肪族醇

之烴基之(甲基)丙烯酸酯之至少1種。

於本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸酯」係選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之至少1種。以下之「(甲基)丙烯酸酯」亦為同義。

【0026】 含芳香族基之單體較佳為可具有含有雜原子之取代基之具有碳數6以上22以下之芳香族基的乙烯系單體，更佳為選自苯乙烯系單體及含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯之1種以上。含芳香族基之單體之分子量較佳為未達500。

作為苯乙烯系單體，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-乙基基甲苯(4-甲基苯乙烯)、二乙基基苯等，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

作為含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯，較佳為(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等，更佳為(甲基)丙烯酸苄酯。

【0027】 具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯較佳為具有碳數1以上22以下之來自脂肪族醇之烴基者。例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有直鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異十二烷基酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等具有支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸環己酯等具有脂環式烷基之(甲基)丙烯酸酯等。該等中，更佳為具有碳數6以上10以下之烷基者。

單體(b-2)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0028】 單體(b-2)就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為含芳香族基之單體，更佳為苯乙烯系單體，進而較佳為選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯及4-乙基基甲苯(4-甲基苯乙烯)之至少1種，進而更佳為選自苯乙烯及 α -甲基苯乙烯之至少1種。

【0029】 [具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)]

自提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點出發，較佳為將單體(b-3)用作聚合物b之單體成分。

單體(b-3)就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為可導入聚伸烷基二醇鏈段作為聚合物b之側鏈之單體。作為該單體，可列舉：聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。單體(b-3)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0030】 單體(b-3)較佳為選自聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯及烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之至少1種，更佳為烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之烷氧基之碳數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下。

作為該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯，可列舉：甲氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

【0031】 單體(b-3)之聚伸烷基二醇鏈段較佳為含有來自碳數2以上4以下之環氧烷之單元。作為上述環氧烷，可列舉：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等。

上述聚伸烷基二醇鏈段中之來自環氧烷之單元數較佳為2以上，更佳為5以上，進而較佳為10以上，並且，較佳為100以下，更佳為70以下，進而較佳為50以下。

上述聚伸烷基二醇鏈段就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物。環氧乙烷單元(EO)與環氧丙烷單元(PO)之莫耳比[EO/PO]較佳為60/40以上，更佳為65/35以上，進而較佳為70/30以上，並且，較佳為90/10以下，更佳為85/15以下，進而較佳為80/20以下。

含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0032】 作為可以商業方式獲得之單體(b-3)之具體例，可列舉：新中村化學工業股份有限公司之NK ESTER AM-90G、NK ESTER AM-130G、NK ESTER AMP-20GY、NK ESTER 230G、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G等；日油股份有限公司之BLEMMEER PE-90、BLEMMEER PE-200、BLEMMEER PE-350等、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等、PP-500、PP-800、PP-1000等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等。

【0033】 (原料單體中或聚合物b中之各單體成分或結構單元之含量)
就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，製造聚合物b時之單體(b-1)~(b-3)之原料單體中之含量(以未中和量計之含量。以下相同)或聚合物b中之來自單體(b-1)~(b-3)之結構單元之含量如下所述。

單體(b-1)之含量較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較

佳為15莫耳%以上，並且，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳%以下，進而較佳為30莫耳%以下。

單體(b-2)之含量較佳為50莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上，進而較佳為65莫耳%以上，並且，較佳為90莫耳%以下，更佳為85莫耳%以下，進而較佳為80莫耳%以下。

單體(b-3)之含量較佳為1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，進而較佳為7莫耳%以上，並且，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，進而較佳為15莫耳%以下。

【0034】 聚合物b較佳為包含來自作為單體(b-1)之(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之結構單元、來自作為單體(b-2)之苯乙烯系單體之結構單元、及來自作為單體(b-3)之烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之結構單元。

聚合物b可使用利用公知之方法合成者，亦可使用市售品。作為聚合物b之市售品，可列舉BYK公司製造之DISPERBYK-190、DISPERBYK-2015等。

【0035】 聚合物B之數量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為2,000以上，進而較佳為3,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為50,000以下，進而較佳為30,000以下，進而更佳為10,000以下，進而更佳為7,000以下。若聚合物B之數量平均分子量為上述範圍，則對金屬微粒子之吸附力充分且可表現分散穩定性。上述數量平均分子量係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0036】 聚合物B之酸值較佳為5 mgKOH/g以上，更佳為10 mgKOH/g以上，進而較佳為20 mgKOH/g以上，並且，較佳為200

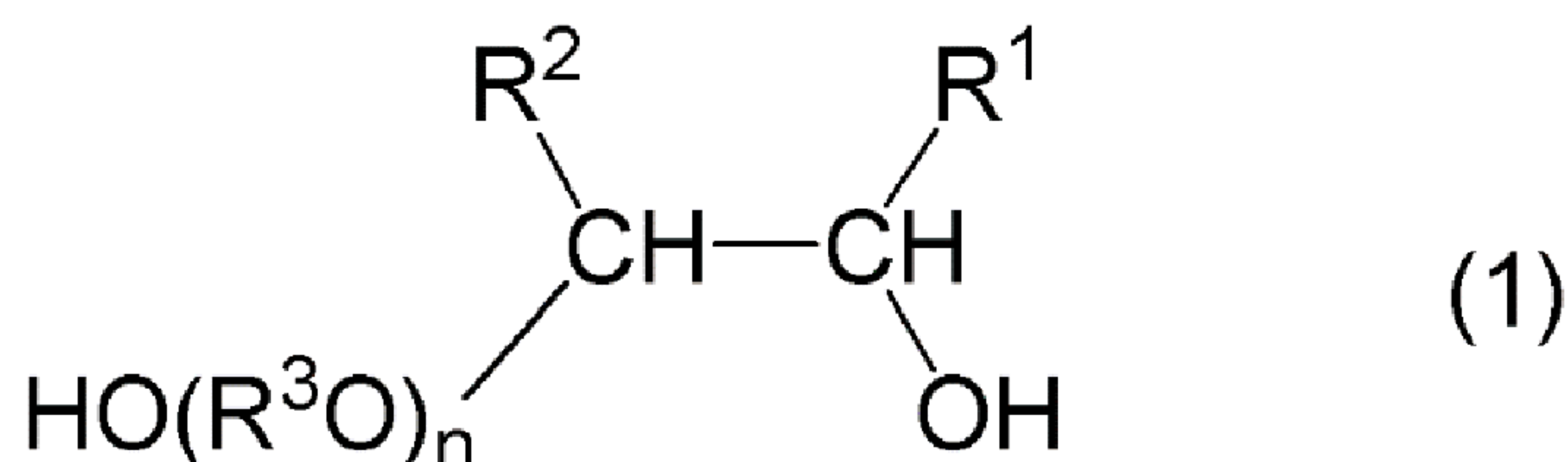
mgKOH/g以下，更佳為100 mgKOH/g以下，進而較佳為50 mgKOH/g以下，進而更佳為30 mgKOH/g以下。

聚合物B之酸值係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0037】 <化合物C>

化合物C係下述通式(1)所表示之二元醇。於本發明中，化合物C作為金屬氧化物A之還原劑而發揮功能，並且亦作為金屬微粒子分散體之分散介質而發揮功能。

【0038】 [化4]



(通式(1)中， R^1 及 R^2 係氫原子或碳數1以上3以下之烴基， R^3 係選自伸乙基及伸丙基之至少1種伸烷基， n 係0以上30以下之整數；其中，於通式(1)中，於 R^1 及 R^2 均為氫原子之情形時， R^3 至少含有伸丙基，且 n 為1以上)。

【0039】 於上述通式(1)中， R^1 及 R^2 可相互相同，亦可不同，較佳為一者為氫原子且另一者為碳數1以上3以下之烴基，更佳為一者為氫原子且另一者為甲基，進而較佳為 R^1 為甲基且 R^2 為氫原子。

於上述通式(1)中， R^3 係選自伸乙基及伸丙基之至少1種伸烷基，較佳為伸丙基。於 R^1 及 R^2 均為氫原子之情形時， R^3 至少包含伸丙基。於 R^3 為伸丙基之情形時，較佳為 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 所表示之1,2-丙二基。又，於 n 為2以上之情形時，存在於分子內之複數個 R^3 可相互相同，亦可不同。

於上述通式(1)中， n 表示 R^3O 所表示之氧伸烷基之平均加成莫耳數，

較佳為0或1以上。於 R^1 及 R^2 均為氫原子之情形時， n 為1以上。於 n 為1以上之情形時， n 較佳為20以下。

【0040】 化合物C之沸點較佳為 150°C 以上，更佳為 170°C 以上，並且，較佳為 250°C 以下，更佳為 230°C 以下，進而較佳為 210°C 以下。於併用2種以上作為化合物C之情形時，化合物C之沸點係用各二元醇之含量(質量%)加權而得之加權平均值。

【0041】 作為化合物C，可列舉：1,2-丙二醇(丙二醇)、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇等烷二醇；聚丙二醇等聚伸烷基二醇。

化合物C可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

其等之中，較佳為具有1,2-丙二基骨架之二元醇，更佳為選自丙二醇及聚合度2以上20以下之聚丙二醇之至少1種，進而較佳為選自丙二醇及二丙二醇之至少1種。

再者，市售之二丙二醇通常為包含4-氧雜-2,6-庚二醇、2-(2-羥基丙氧基)-丙烷-1-醇、及2-(2-羥基-1-甲基乙氧基)-丙烷-1-醇之3種異構物之混合物。於本發明中，於使用二丙二醇作為化合物C之情形時，只要為包含該等3種異構物之至少1種者即可。

【0042】 於步驟1中，亦可混合除作為還原劑而發揮作用之化合物C以外之其他還原劑。

作為其他還原劑，可使用有機還原劑、無機還原劑中任一者。

作為有機還原劑，可列舉：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇等除化合物C以外之醇類；甲醛、乙醛、丙醛等醛類；抗壞血酸、檸檬酸等酸類及其鹽等；三乙胺、N,N-二甲胺基乙醇、N-甲基二乙醇胺等胺類等。

作為無機還原劑，可列舉：硼氫化鈉、硼氫化銨等硼氫化鹽；氫化鋁鋰、氫化鋁鉀等氫化鋁鹽；肼、碳酸肼等肼類；氫氣等。

再者，其他還原劑可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

其中，較佳為作為金屬微粒子分散體之分散介質而發揮功能者，更佳為除上述化合物C以外之醇類，進而較佳為乙二醇。

【0043】 <錯合劑D>

於步驟1中，就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為進而混合錯合劑D。認為，錯合劑D藉由促進金屬離子自金屬氧化物溶出、或與金屬離子形成錯合物，而提高金屬微粒子之分散穩定性，有助於微細之金屬微粒子之含有率之提高。作為錯合劑D之供體原子，可列舉氮、硫、氧等，亦可將2種以上之該等原子組合。錯合劑D可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

【0044】 作為錯合劑D，可列舉：氨；氯化銨等銨鹽；氰化鉀、氰化鈉等氰化物；乙腈等腈化合物；伸乙基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、哌啶、三乙醇胺、羥胺、甘胺酸、羥乙基甘胺酸、丙二胺等胺化合物；3-巯基丙酸、巯基丁二酸、2,3-二巯基丁二酸等巯基羧酸；亞硫酸鉀、亞硫酸鈉等亞硫酸鹽；硫代硫酸鉀、硫代硫酸鈉等硫代硫酸鹽；檸檬酸、酒石酸、草酸等羧基羧酸；乙二胺四乙酸(EDTA)、氨基三乙酸(NTA)、亞胺基二乙酸(IDA)、乙二胺二乙酸(EDDA)等胺基聚羧酸等。其等之中，較佳為選自氨及巯基羧酸之至少1種，更佳為氨。氨就操作性之觀點而言，較佳為用作水溶液。

【0045】 <水系溶劑E>

於步驟1中，亦可進而混合水系溶劑E。作為該溶劑，可列舉：水、

乙醇等碳數4以下之除化合物C以外之醇；丙酮等碳數3以上8以下之酮類；四氫呋喃等醚類等。

水系溶劑E中之水之含量較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。

【0046】 (各成分之添加量)

就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點及生產性之觀點而言，製造金屬微粒子分散體時之各成分相對於氧化物A、聚合物B及化合物C之合計添加量之添加量如下所述。

氧化物A相對於氧化物A、聚合物B及化合物C之合計添加量之添加量較佳為2質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為10質量%以上，並且，較佳為90質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為50質量%以下，進而更佳為40質量%以下。

聚合物B相對於氧化物A、聚合物B及化合物C之合計添加量之添加量較佳為0.2質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1質量%以上，並且，較佳為10質量%以下，更佳為7質量%以下，進而較佳為5質量%以下。

化合物C相對於氧化物A、聚合物B及化合物C之合計添加量之添加量較佳為5質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為40質量%以上，進而更佳為50質量%以上，並且，較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下，進而較佳為85質量%以下。

【0047】 化合物C與氧化物A之質量比[化合物C/氧化物A]就提高金屬離子之穩定性，提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為0.05以上，更佳為0.5以上，進而較佳為1以上，進而更佳為2以上，並

且，較佳為45以下，更佳為25以下，進而較佳為15以下，進而更佳為10以下，進而更佳為5以下。

【0048】 於在步驟1中進而混合錯合劑D之情形時，錯合劑D與金屬氧化物A之質量比[錯合劑D/金屬氧化物A]就提高金屬微粒子之穩定性，提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，進而更佳為0.07以上，並且，較佳為0.5以下，更佳為0.4以下，進而較佳為0.3以下，進而更佳為0.2以下。

【0049】 金屬微粒子分散體中之聚合物B之存在形態有聚合物B吸附於金屬微粒子之形態、聚合物B含有金屬微粒子之金屬微粒子內包(膠囊)形態、及聚合物B未吸附於金屬微粒子之形態。就金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為聚合物B含有金屬微粒子之形態，更佳為聚合物B含有金屬微粒子之金屬微粒子內包狀態。

【0050】 於本發明中，由於使用氧化物A作為金屬原料化合物，故而所獲得之金屬微粒子分散體中不包含金屬離子之抗衡離子作為雜質，但就去除未反應之還原劑、無助於金屬微粒子之分散之剩餘之聚合物B等雜質之觀點而言，亦可進而具有將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體精製之步驟。

將金屬微粒子分散體精製之方法並無特別限制，可列舉：透析、超過濾等膜處理；離心分離處理等方法。其中，就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為膜處理，更佳為透析。作為用於透析之透析膜之材質，較佳為再生纖維素。

透析膜之區分分子量就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上，進而較佳為10,000以上，並且，較佳為100,000

以下，更佳為70,000以下。

【0051】 於藉由本發明之製造方法而獲得之金屬微粒子分散體中，聚合物B相對於聚合物B及金屬之合計量之質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，較佳為0.005以上，更佳為0.01以上，進而較佳為0.03以上，進而更佳為0.05以上，並且，就金屬微粒子之高濃度化之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.25以下，進而較佳為0.2以下。

上述質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]係由使用示差熱熱重量同步測定裝置(TG-DTA)並藉由實施例所記載之方法測得之聚合物B及金屬之質量算出。

【0052】 金屬微粒子分散體之金屬微粒子a之累積平均粒徑就提高金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為2 nm以上，更佳為5 nm以上，進而較佳為10 nm以上，進而更佳為15 nm以上，並且，就提高微細之金屬微粒子之含有率之觀點而言，為50 nm以下，較佳為45 nm以下，更佳為40 nm以下，進而較佳為35 nm以下。

再者，上述累積平均粒徑係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0053】 金屬微粒子分散體之金屬濃度就使下述墨水之製備變得容易之觀點而言，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上，進而更佳為20質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為70質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為30質量%以下。

再者，金屬微粒子分散體之金屬濃度係藉由實施例所記載之方法算出。

【0054】 本發明之金屬微粒子分散體以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子，故而使用該金屬微粒子分散體形成之金屬膜之物性及功能優異，可用於廣泛之用途。例如可列舉：各種墨水；配線材料、電極材料、MLCC(積層陶瓷電容器，以下，亦稱為「MLCC」)等導電性材料；焊料等接合材料；各種感測器；使用近距離無線通信之自動識別技術(RFID(radio frequency identifier，射頻標識符)，以下，亦稱為「RFID」)標籤等之天線；觸媒；光學材料；醫療材料等。

【0055】 [墨水]

本發明之墨水含有金屬微粒子分散體。由於該金屬微粒子分散體以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子，故而形成金屬膜時可減少膜表面之凹凸。又，若金屬微粒子之粒徑變大，則沈降速度變快，而降低墨水之保存穩定性，但本發明之墨水抑制粒徑超過100 nm之粗大金屬微粒子之形成，故而可提高保存穩定性。

進而，由於聚合物B包含親水性基，故而可提高使用該墨水形成之金屬膜之耐彎折性。認為，化合物C對金屬表面及該聚合物B具有較高之親和性，使用含有金屬微粒子分散體之墨水形成墨水被膜後，該化合物C均勻地存在於墨水被膜整體，藉此，聚合物鏈成為充分擴散之狀態。認為，藉由於此種狀態下使墨水被膜乾燥，而提高金屬膜之耐彎折性。

又，由於上述墨水以較高之含有率含有微細之金屬微粒子，故而金屬微粒子彼此之頸縮快速地進行，可形成具有較高導電性之金屬膜。

【0056】 上述墨水就減少對作業環境及自然環境之負擔之觀點而言，較佳為將該金屬微粒子分散體與水混合而獲得之水系墨水(以下，亦稱為「水系墨水」)。

於本發明中，所謂「水系墨水」意指於墨水中包含之介質中水占最大比率之墨水。

【0057】 上述墨水較佳為含有上述化合物C作為有機溶劑者，但就保存穩定性之觀點而言，亦可於製造墨水時進而添加有機溶劑。該有機溶劑較佳為包含1種以上之沸點 90°C 以上之有機溶劑。該有機溶劑之沸點之加權平均值較佳為 150°C 以上，更佳為 180°C 以上，並且，較佳為 240°C 以下，更佳為 220°C 以下，進而較佳為 200°C 以下。

作為上述有機溶劑，可列舉：多元醇、多元醇烷基醚、含氮雜環化合物、醯胺、胺、含硫化合物等。其中，較佳為選自多元醇及多元醇烷基醚之1種以上，更佳為選自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、二乙二醇二乙醚及二乙二醇單異丁醚之1種以上。

【0058】 上述墨水可視需要進而添加通常用於墨水之聚合物粒子之分散體等之固定助劑、保濕劑、濕潤劑、滲透劑、界面活性劑、黏度調整劑、消泡劑、防腐劑、防黴劑、防銹劑等各種添加劑，進而利用過濾器等進行過濾處理。墨水之各成分之含量、墨水物性如下所述。

【0059】 (墨水之各成分之含量)

上述墨水中之金屬之含量就印刷濃度之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，並且，就提高耐彎折性之觀點、及降低溶劑揮發時之墨水黏度並提高保存穩定性之觀點而言，較佳為50質量%以下，更佳為35質量%以下，進而較佳為20質量%以下，進而更佳為17質量%以下，進而更佳為15質量%以下，進而更佳為13質量%以下，進而更佳為11質量%以下。

上述墨水中之金屬之含量可藉由實施例所記載之方法進行測定。

上述墨水中之金屬與聚合物B之合計含量就印刷濃度之觀點、提高導電性之觀點、及提高耐彎折性之觀點而言，較佳為2質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為7質量%以上，並且，就降低溶劑揮發時之墨水黏度並提高保存穩定性之觀點而言，較佳為55質量%以下，更佳為40質量%以下，進而較佳為22質量%以下，進而更佳為20質量%以下，進而更佳為17質量%以下，進而更佳為15質量%以下，進而更佳為13質量%以下。

上述墨水中之金屬與聚合物B之合計含量可根據藉由實施例所記載之方法算出之墨水中之金屬之含量及質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]算出。

上述墨水中之有機溶劑之含量就提高墨水之保存穩定性及耐彎折性之觀點而言，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

上述墨水中之水之含量就減少對作業環境及自然環境之負擔之觀點、以及提高墨水之保存穩定性及耐彎折性之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為40質量%以上，進而更佳為50質量%以上，並且，就印刷濃度之提高之觀點而言，較佳為80質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為60質量%以下。

上述墨水中之總固形物成分中之金屬之質量比[金屬/(墨水之總固形物成分)]就印刷濃度之提高之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.5以上，進而較佳為0.7以上，進而更佳為0.8以上，並且，就提高墨水之保存穩定性及耐彎折性之觀點而言，較佳為0.98以下，更佳

為0.95以下，進而較佳為0.9以下。

【0060】（墨水之物性）

上述墨水中之金屬微粒子a之累積平均粒徑較佳為與金屬微粒子分散體之累積平均粒徑相同，較佳之該平均粒徑之態樣亦與金屬微粒子分散體之累積平均粒徑之較佳之態樣相同。

上述墨水之32℃之黏度就保存穩定性之觀點而言，較佳為2 mPa·s以上，更佳為3 mPa·s以上，進而較佳為5 mPa·s以上，並且，較佳為12 mPa·s以下，更佳為9 mPa·s以下，進而較佳為7 mPa·s以下。上述墨水之黏度使用E型黏度計並藉由實施例所記載之方法進行測定。

上述墨水之20℃之pH就保存穩定性之觀點而言，較佳為7.0以上，更佳為7.2以上，進而較佳為7.5以上。又，就構件耐性、皮膚刺激性之觀點而言，pH較佳為11以下，更佳為10以下，進而較佳為9.5以下。上述墨水之pH藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0061】[噴墨印刷方法]

於本發明中，可將上述墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之印刷物。

上述墨水可形成減少了膜表面之凹凸之耐彎折性優異之金屬膜，且保存穩定性優異，因此尤其可作為軟版印刷用墨水、凹版印刷用墨水、網版印刷用墨水、或噴墨記錄用墨水而較佳地用於金屬印刷。又，上述墨水可形成表現較高導電性之金屬膜。上述墨水尤其以較高之含有率含有微細之金屬微粒子，故而就噴出性之觀點而言，更佳為用作噴墨記錄用墨水。即，作為上述墨水塗佈於印刷介質上之方法，較佳為噴墨印刷法。

於將上述墨水用作噴墨記錄用墨水之情形時，可將該墨水裝填於公

知之噴墨記錄裝置，以墨水液滴之形式噴出至印刷介質而形成圖像等。

作為噴墨記錄裝置，有熱式及壓電式，但本發明之墨水更佳為用作壓電式之噴墨記錄用墨水。

【0062】 作為用於上述墨水之印刷之印刷介質，可列舉：高吸水性之普通紙、低吸水性之塗料紙、非吸水性之樹脂膜。作為塗料紙，可列舉通用光澤紙、多色泡沫光澤紙等。其中，就耐彎折性之觀點、及表現導電性之金屬膜之用途之觀點而言，較佳為樹脂膜。作為該樹脂膜，較佳為選自聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜、及聚乙烯膜之至少1種。該樹脂膜亦可使用經電暈處理之基材。

作為通常可獲得之樹脂膜，例如可列舉：LUMIRROR T60(TORAY股份有限公司製造，聚酯)、TEONEX Q51-A4(TEIJIN FILM SOLUTIONS股份有限公司製造，聚萘二甲酸乙二酯)、PVC80B P(LINTEC股份有限公司製造，氯乙烯)、DGS-210WH(Roland DG股份有限公司製造，氯乙烯)、透明氯乙烯RE-137(Mimaki Engineering股份有限公司製造，氯乙烯)、KINATH KEE70CA(LINTEC股份有限公司製造，聚乙烯)、YUPO SG90 PAT1(LINTEC股份有限公司製造，聚丙烯)、FOR、FOA(均為FUTAMURA CHEMICAL股份有限公司製造，聚丙烯)、BONYL RX(KOHJIN Film & Chemicals股份有限公司製造，尼龍)、EMBLEM ONBC(Unitika股份有限公司製造，尼龍)等。

【0063】 (噴墨印刷條件)

噴墨頭之噴頭溫度就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為15℃以上，更佳為20℃以上，進而較佳為25℃以上，並且，

較佳為45℃以下，更佳為40℃以下，進而較佳為35℃以下。

噴墨頭之噴頭電壓就印刷之效率性等觀點而言，較佳為5 V以上，更佳為10 V以上，進而較佳為15 V以上，並且，較佳為40 V以下，更佳為35 V以下，進而較佳為30 V以下。

噴頭之驅動頻率就印刷之效率性等觀點而言，較佳為1 kHz以上，更佳為5 kHz以上，進而較佳為10 kHz以上，並且，較佳為50 kHz以下，更佳為40 kHz以下，進而較佳為35 kHz以下。

【0064】墨水之噴出液滴量就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，每1滴較佳為5 pL以上，更佳為10 pL以上，並且，較佳為30 pL以下，更佳為20 pL以下。

墨水對印刷介質之賦予量以固形物成分計較佳為0.5 g/m²以上，更佳為1 g/m²以上，進而較佳為2 g/m²以上，並且，較佳為20 g/m²以下，更佳為15 g/m²以下，進而較佳為10 g/m²以下。

解像度較佳為200 dpi以上，更佳為300 dpi以上，並且，較佳為1,000 dpi以下，更佳為800 dpi以下，進而較佳為600 dpi以下。此處，本說明書中之「解像度」係指形成於印刷介質之每1英吋(2.54 cm)之點之數量。例如，「解像度為600 dpi」係指若使用噴嘴行單位長度之噴嘴孔之個數以600 dpi(點/英吋)配置之行列式頭，將墨水液滴噴出至印刷介質上，則沿與印刷介質之搬送方向垂直之方向形成與其對應之每1英吋600 dpi之點之行，並且，若一面使印刷介質沿搬送方向移動一面噴出墨水液滴，則於印刷介質上沿搬送方向亦形成每1英吋600 dpi之點之行。於本說明書中，與印刷介質之搬送方向垂直之方向之解像度與搬送方向之解像度以相同之值表示。

【0065】 (加熱處理)

於本發明中，就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為將上述墨水塗佈於印刷介質上後，對印刷介質上之墨水被膜進行加熱處理。

藉由該加熱處理，可使墨水被膜中之介質蒸發乾燥而形成表現金屬光澤之金屬膜，進而使金屬微粒子燒結而形成表現導電性之金屬膜。

加熱處理之方法並無特別限制，可列舉：對印刷介質上之墨水被膜面賦予熱風而進行加熱之方法、使加熱器接近印刷介質上之墨水被膜面而進行加熱之方法、使加熱器與印刷介質之與形成有墨水被膜之表面為相反側之面接觸而進行加熱之方法、於常壓或高壓下藉由使用高溫蒸氣之蒸氣固化進行加熱之方法等。

加熱處理溫度較佳為未達印刷介質變形之溫度。

【0066】 就提高耐彎折性之觀點而言，加熱處理較佳為於常壓下，於較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、進而較佳為55℃以上並且較佳為90℃以下、更佳為80℃以下、進而較佳為70℃以下進行。此情形時之加熱處理時間較佳為1分鐘以上，並且，較佳為30分鐘以下，更佳為20分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下，進而更佳為5分鐘以下。

【0067】 又，就提高導電性之觀點而言，加熱處理溫度較佳為130℃以上，更佳為150℃以上，進而較佳為170℃以上，並且，較佳為300℃以下，更佳為250℃以下，進而較佳為230℃以下，加熱處理壓力較佳為3 kPa以上，更佳為5 kPa以上，進而較佳為7 kPa以上，並且，較佳為50 kPa以下，更佳為30 kPa以下，進而較佳為10 kPa以下。此情形時之加熱處理時間較佳為10分鐘以上，更佳為30分鐘以上，進而較佳為50分鐘以

上，並且，較佳為6小時以下，更佳為4小時以下，進而較佳為2小時以下。

【0068】金屬膜之膜厚較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.3 μm 以上，進而較佳為0.5 μm 以上，並且，較佳為5 μm 以下，更佳為4 μm 以下，進而較佳為3 μm 以下。

金屬膜之體積電阻率值較佳為 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更佳為 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，進而較佳為 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，進而更佳為 $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，並且，就印刷物之生產容易性之觀點而言，較佳為 $2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，更佳為 $4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，進而較佳為 $6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

上述體積電阻率值利用實施例所記載之方法進行測定。

【0069】由上述墨水形成之金屬膜表現較高之導電性，故而可用作各種電子電氣設備之導電性構件。該導電性構件較佳為用於：RFID標籤；MLCC等電容器；電子紙；液晶顯示器、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示器等圖像顯示裝置；有機EL元件；有機電晶體；印刷配線板、軟性配線板等配線板；有機太陽電池；軟性感測器等感測器；焊料等接合劑等。其等之中，就利用噴墨印刷法之製造容易性之觀點而言，較佳為用於RFID標籤、MLCC。

【0070】[RFID標籤]

本發明之RFID標籤較佳為包含由上述墨水形成而成之金屬膜作為RFID標籤用天線者。該RFID標籤用天線可藉由將上述墨水塗佈於基材上，並使該墨水中包含之金屬微粒子燒結而獲得。

作為上述RFID標籤用天線之基材，可列舉上述印刷介質。

【0071】形成上述RFID標籤用天線之情形之上述墨水之塗佈方法可

列舉：噴墨印刷、網版印刷、軟版印刷、凹版印刷、膠版印刷、分注器印刷、狹縫式模嘴塗佈、浸漬塗佈、噴塗、旋轉塗佈、刮刀法、刀口塗佈、棒式塗佈等。其等之中，就天線圖案之形成容易性之觀點而言，較佳為噴墨印刷法。該噴墨印刷法中之印刷條件如上所述。

【0072】 上述RFID標籤可藉由將半導體晶片等通信電路封裝於上述RFID標籤用天線，並將該天線與通信電路電性連接而獲得。具體而言，可將例如各向異性導電接著劑(ACP)等塗佈於上述RFID標籤用天線上之半導體晶片封裝部，配置半導體晶片後，使用熱壓接合裝置封裝。

上述RFID標籤就抑制RFID標籤用天線之導電性之降低之觀點而言，亦可進而具有經由接著劑或黏著劑並藉由樹脂膜或紙等之貼合或樹脂之塗佈進行被覆而封入安裝有半導體晶片之RFID標籤用天線的構造。

上述RFID標籤之形狀可列舉：包含RFID標籤用天線及通信電路之嵌體型、簽條(label)型、卡型、硬幣型、棒型等，可根據用途而適當選擇並進行加工。

上述RFID標籤之天線圖案形狀及尺寸可根據用途而適當選擇。又，可根據該天線圖案形狀及尺寸而選擇RFID標籤之通信距離。

【0073】 [積層陶瓷電容器]

本發明之積層陶瓷電容器(MLCC)較佳為包含由上述墨水形成而成之金屬膜作為內部電極層者。上述墨水以較高之含有率含有微細之金屬微粒子，故而可將MLCC之內部電極層薄層化，可將MLCC小型化。

【0074】 上述MLCC可藉由以介電體層與由上述墨水形成之內部電極層交替地積層之方式獲得多層積層片材後，將該多層積層片材燒成，獲得成為電容器本體之電容器燒成體而製造。

多層積層片材可藉由如下等方法製造：將介電體層形成用陶瓷漿料及上述墨水交替地積層印刷至印刷介質上之印刷法；準備複數片上述墨水塗佈於由介電體層形成用陶瓷漿料形成之未燒成之陶瓷坯片上而成者並將其等以介電體層與內部電極層交替之方式積層之片材法。

介電體層形成用陶瓷漿料例如可使用在鈦酸鋇等陶瓷之原料粉末中添加聚乙烯醇縮丁醛等有機黏合劑及溶劑而成者。

多層積層片材切斷為特定尺寸之晶片後，進行加熱處理而將聚合物等有機物燃燒去除後，於還原性氣體氛圍下燒成，而成為電容器燒成體。

有機物之燃燒去除較佳為於例如180℃以上400℃以下之溫度下進行0.5小時以上24小時以下。

多層積層片材之燒成較佳為於例如700℃以上1400℃以下之溫度下進行0.5小時以上8小時以下。

可藉由在所獲得之電容器燒成體之兩端形成一對外部電極，並將該外部電極與內部電極層電性連接，而獲得MLCC。

【0075】 上述MLCC中之內部電極層之厚度並無特別限定，但就內部電極層之薄層化及MLCC之小型化之觀點而言，較佳為5 μm以下，更佳為3 μm以下，進而較佳為1 μm以下，就MLCC之製造容易性之觀點而言，較佳為0.1 μm以上，更佳為0.3 μm以上，進而較佳為0.5 μm以上。

上述MLCC中之介電體層之厚度並無特別限定，但就介電體層之薄層化及MLCC之小型化之觀點而言，較佳為5 μm以下，更佳為3 μm以下，進而較佳為1 μm以下，並且，就MLCC之製造容易性之觀點而言，較佳為0.1 μm以上，更佳為0.3 μm以上，進而較佳為0.5 μm以上。

內部電極層及介電體層之厚度可使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行

測定。

實施例

【0076】 於以下之製備例、實施例及比較例中，「份」及「%」只要無特別記載，則為「質量份」及「質量%」。

【0077】 (1)聚合物B之數量平均分子量之測定

將磷酸及溴化鋰以分別成為60 mmol/L及50 mmol/L之濃度之方式溶解於N,N-二甲基甲醯胺中而成之液體作為溶離液，藉由凝膠滲透層析法[Tosoh股份有限公司製造之GPC裝置(HLC-8320GPC)，Tosoh股份有限公司製造之管柱(TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolumn Super AW-H)，流速：0.5 mL/min]，使用分子量已知之單分散聚苯乙烯套組[PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)，Tosoh股份有限公司製造]作為標準物質而進行測定。

測定樣本係使用將聚合物0.1 g與上述溶離液10 mL混合於玻璃小瓶中，於25℃下使用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

【0078】 (2)聚合物B之酸值之測定

聚合物B之酸值係基於JIS K 0070之方法進行測定。但是，僅測定溶劑自JIS K 0070中規定之乙醇與醚之混合溶劑變更為丙酮與甲苯之混合溶劑(丙酮：甲苯=4：6(體積比))。

【0079】 (3)金屬氧化物A之體積中值粒徑D₅₀之測定

使用堀場製作所股份有限公司製造之雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置「LA-920」，於測定用皿中添加蒸餾水作為測定溶劑，以吸光度成為

適當範圍之濃度測定體積中值粒徑(D_{50})。

再者，測定下述粉碎硝酸銀AC1時，使用正己烷作為測定溶劑。

【0080】 (4)金屬微粒子a之累積平均粒徑之測定

使用雷射粒子解析系統「ELS-8000」(大塚電子股份有限公司製造)進行累積解析，而測定累積平均粒徑。測定條件係溫度 25°C 、入射光與檢測器之角度 90° 、累計次數100次，輸入水之折射率(1.333)作為分散溶劑之折射率。測定樣本之濃度以 $5 \times 10^{-3}\%$ (固形物成分濃度換算)進行。

【0081】 (5)金屬微粒子分散體或墨水之固形物成分濃度之測定

稱取在乾燥器中經恆量化之硫酸鈉10.0 g置於30 ml之聚丙烯製容器($\phi=40$ mm，高度=30 mm)中，於其中添加樣本約1.0 g並加以混合後，正確地稱量，於 105°C 下維持2小時，去除揮發分，進而，於室溫(25°C)之乾燥器內進而放置15分鐘後，測定質量。將去除揮發分後之樣本之質量作為固形物成分，除以添加之樣本之質量並設為固形物成分濃度。

【0082】 (6)質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]之算出

藉由使用附有乾燥室(東京理化器械股份有限公司製造，型式：DRC-1000)之冷凍乾燥機(東京理化器械股份有限公司製造，型式：FDU-2110)，於乾燥條件(於 -25°C 下冷凍1小時，於 -10°C 下減壓9小時，於 25°C 下減壓5小時。減壓度5 Pa)下將所獲得之金屬微粒子分散體或墨水冷凍乾燥，而獲得包含聚合物B之金屬乾燥粉。

針對該金屬乾燥粉，使用示差熱重量同步測定裝置(TG-DTA)(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名：STA7200RV)，計量試樣10 mg於鋁鍋皿中，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速度自 35°C 升溫至 550°C ，於50 mL/min之空氣氣流下測定質量減少。以自 35°C 至

550℃之質量減少作為聚合物B之質量，以550℃下之殘留質量作為金屬之質量，而算出質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]。

【0083】 (7)金屬微粒子分散體或墨水中之金屬之含量(金屬濃度)之算出

由上述(6)中所獲得之質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]及上述(5)中所獲得之金屬微粒子分散體或墨水之固形物成分濃度算出金屬微粒子分散體或墨水中之金屬之含量(金屬濃度)。

【0084】 (8)墨水之黏度之測定

使用E型黏度計(東機產業股份有限公司製造，型號：TV-25，使用標準錐形轉子1° 34'×R24，旋轉數50 rpm)，測定32℃下之墨水之黏度。

【0085】 (9)墨水之pH之測定

利用使用pH電極「6337-10D」(堀場製作所股份有限公司製造)之桌上型pH計「F-71」(堀場製作所股份有限公司製造)，測定20℃下之墨水之pH。

【0086】 (粉碎金屬氧化物之製備)

製備例1

於乾式珠磨機(磁製球磨機，AS ONE股份有限公司製造，直徑90 mm)中添加氧化銀(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司，特級， $D_{50}=24\ \mu\text{m}$)50 g、及氧化鋯球Torayceram(AS ONE股份有限公司製造，直徑1 mm)500 g，以旋轉速度200 rpm進行2小時乾式粉碎處理，而獲得粉碎氧化銀A1($D_{50}=5\ \mu\text{m}$)(以下，亦稱為「氧化銀A1」)。粉碎處理時之圓筒容器(器皿)內之溫度以成為20℃以上35℃以下之方式調整。

【0087】 製備例2

於製備例1中，將粉碎時間變更為24小時，除此以外，同樣地獲得粉碎氧化銀A2($D_{50}=0.5\ \mu\text{m}$)(以下，亦稱為「氧化銀A2」)。

【0088】 製備例3

於製備例1中，將粉碎時間變更為0.5小時，除此以外，同樣地獲得粉碎氧化銀A3($D_{50}=15\ \mu\text{m}$)(以下，亦稱為「氧化銀A3」)。

【0089】 製備例4

於製備例1中，代替氧化銀而變更為氧化金(III)(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級， $D_{50}=22\ \mu\text{m}$)，除此以外，同樣地獲得粉碎氧化金A4($D_{50}=5\ \mu\text{m}$)(以下，亦稱為「氧化金A4」)。

【0090】 製備例5

於製備例1中，代替氧化銀而變更為氧化鈹(II)(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級， $D_{50}=31\ \mu\text{m}$)，除此以外，同樣地獲得粉碎氧化鈹A5($D_{50}=5\ \mu\text{m}$)(以下，亦稱為「氧化鈹A5」)。

【0091】 製備例6

於製備例1中，代替氧化銀而變更為硝酸銀(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級)，除此以外，同樣地獲得粉碎硝酸銀AC1($D_{50}=5\ \mu\text{m}$)(以下，亦稱為「硝酸銀AC1」)。

【0092】 <金屬微粒子分散體之製造>

實施例1-1

於100 mL之茄形燒瓶中投入作為氧化物A之氧化銀A1 10 g、作為聚合物B之苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/順丁烯二酸/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(環氧烷單元數量：32莫耳，莫耳比[EO/PO]=75/25)共聚物[將固形物成分40%之該共聚物水溶液(BYK公司製造，商品名：

DISPERBYK-2015，酸值：10 mgKOH/g)製成絕對乾燥狀態而成者(數量平均分子量：4,500，酸值：24 mgKOH/g)](以下，亦稱為「BYK-2015dry」)0.8 g、作為化合物C之丙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級)(以下，亦稱為「PG」)30 g、作為錯合劑D之氨之25%水溶液4 g，並於常溫下使用磁力攪拌器攪拌0.5小時。其後，以該燒瓶之內溫成為40℃之方式浸漬於40℃之水浴中，內溫達到40℃後，進行1小時之攪拌，繼而，進行空氣冷卻，而獲得深棕色之金屬微粒子分散體D1。藉由上述方法測定及算出質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]及金屬濃度，而測定累積平均粒徑。將結果示於表3中。

【0093】 實施例1-2~1-5

將錯合劑D如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D2~D5。

【0094】 實施例1-6、1-7

將氧化物A如表1所示般變更為氧化銀A2或A3，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D6及D7。

【0095】 實施例1-8

作為化合物C，將丙二醇(PG)變更為0.9 g，進而，混合乙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級(以下，亦稱為「EG」))29.1 g(PG與EG之混合質量比[PG/EG]=3/97)，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D8。

【0096】 實施例1-9

作為氧化物A，將氧化銀A1之量變更為5 g，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D9。

【0097】 實施例1-10、1-11

將混合時之溫度變更為表1所示之溫度，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D10及D11。

【0098】 實施例1-12、1-13

作為氧化物A，變更為表1所示之氧化金A4或氧化鈮A5，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D12及D13。

【0099】 實施例1-14

將化合物C變更為二丙二醇(東京化成工業股份有限公司製造，異構物混合物)，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D14。

【0100】 實施例1-15、1-16

將聚合物B變更為聚丙烯酸(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，商品名：聚丙烯酸，Mw：5,000)(以下，亦稱為「PAA」)或聚乙烯醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，商品名：聚乙烯醇，Mw：1,500)(以下，亦稱為「PVA」)，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D15及D16。

【0101】 實施例1-17~1-20

作為化合物C，將丙二醇(PG)之量如表1所示般變更，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體D17~D20。

【0102】 比較例1-1

將BYK-2015dry之量變更為0.5 g，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體DC1。

比較例1-2

將氧化物A變更為硝酸銀AC1，除此以外，以與實施例1-1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體DC2。

比較例1-3

使用乙二醇(EG)代替化合物C，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體DC3。

比較例1-4

將作為分散劑之BYK-2015dry變更為檸檬酸，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體DC4。

比較例1-5

使用1-甲氧基-2-丙醇代替化合物C，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得金屬微粒子分散體DC5。

【0103】 [表1]

表1

		金屬氧化物A			聚合物B		化合物C		錯合劑D		質量比	質量比	混合溫度 (℃)
		種類	D50 (μm)	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	[化合物C/氧化物A]	[錯合劑D/氧化物A]	
實施例	1-1	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-2	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	-	0	3.00	0	40
	1-3	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	2	3.00	0.05	40
	1-4	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	14	3.00	0.35	40
	1-5	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	3-巰基丙酸	4	3.00	0.10	40
	1-6	氧化銀A2	0.5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-7	氧化銀A3	15	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-8	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG (EG)	0.9 (29.1)	25%NH ₃ (aq)	4	0.09	0.10	40
	1-9	氧化銀A1	5	5	BYK-2015dry	0.4	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	6.00	0.20	40
	1-10	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	25
	1-11	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	95
	1-12	氧化金A4	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-13	氧化鈮A5	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-14	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	二丙二醇	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-15	氧化銀A1	5	10	PAA	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-16	氧化銀A1	5	10	PVA	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-17	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	50	25%NH ₃ (aq)	4	5.00	0.10	40
	1-18	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	100	25%NH ₃ (aq)	4	10.00	0.10	40
	1-19	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	15	25%NH ₃ (aq)	4	1.50	0.10	40
	1-20	氧化銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	5	25%NH ₃ (aq)	4	0.50	0.10	40

【0104】 [表2]

表2

		金屬氧化物A			聚合物B		化合物C		錯合劑D		質量比 [化合物 C/氧化 物A]	質量比 [錯合劑 D/氧化 物A]	混合 溫度 (℃)
		種類	D50 (μm)	添加 量 (g)	種類	添加 量(g)	種類	添加量 (g)	種類	添加 量(g)			
比較 例	1-1	氧化 銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.5	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-2	硝酸 銀AC1	5	10	BYK-2015dry	0.8	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-3	氧化 銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	(EG)	(30)	25%NH ₃ (aq)	4	-	0.10	40
	1-4	氧化 銀A1	5	10	(檸檬酸)	(0.8)	PG	30	25%NH ₃ (aq)	4	3.00	0.10	40
	1-5	氧化 銀A1	5	10	BYK-2015dry	0.8	-	0	25%NH ₃ (aq)	4	-	0.10	40

【0105】 <粒徑100 nm以下之金屬微粒子a之體積分率之測定>

使用上述雷射粒子解析系統配套之軟體，由上述測定中所獲得之累積平均粒徑求出粒徑100 nm以下之金屬微粒子a之體積分率。將結果示於表3中。體積分率之數值越高，表示粗大粒子越少，粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子之含有率越高。

【0106】 [表3]

表3

		金屬微粒子分散體				
		序號	質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]*1	金屬濃度(質量%)*2	累積平均粒徑(nm)	粒徑100 nm以下之金屬微粒子a之體積分率(%)
實施例	1-1	D1	0.11	21	21	99
	1-2	D2	0.11	22	42	62
	1-3	D3	0.11	22	33	71
	1-4	D4	0.11	17	29	68
	1-5	D5	0.11	21	24	83
	1-6	D6	0.11	21	31	89
	1-7	D7	0.12	21	34	77
	1-8	D8	0.11	21	28	82
	1-9	D9	0.21	12	22	79
	1-10	D10	0.11	21	24	92
	1-11	D11	0.11	21	31	81
	1-12	D12	0.11	20	23	95
	1-13	D13	0.11	18	22	92
	1-14	D14	0.11	21	33	86
	1-15	D15	0.11	21	31	77
	1-16	D16	0.12	21	37	71
	1-17	D17	0.11	21	23	97
	1-18	D18	0.11	21	29	91
	1-19	D19	0.11	21	19	99
	1-20	D20	0.11	21	21	94
比較例	1-1	DC1	0.10	21	57	21
	1-2	DC2	0.11	13	45	35
	1-3	DC3	0.11	21	103	11
	1-4	DC4	0.11	21	47	17
	1-5	DC5	0.12	21	82	16

*1：金屬微粒子分散體中之質量比[聚合物B/(聚合物B+金屬)]

*2：金屬微粒子分散體中之金屬濃度(質量%)

【0107】 由表3可知，實施例1-1~1-20與比較例1-1~1-5相比，粒徑100 nm以下之金屬微粒子a之體積分率更高，抑制了粒徑超過100 nm之粗大金屬微粒子之形成。

【0108】 <墨水之製造及印刷物之製作、以及評價>
(墨水之製造)

實施例2-1

將墨水之總量設為30 g，以金屬之含量為10%、丙二醇之含量為36%

之方式調配實施例1-1中所獲得之金屬微粒子分散體D1，進而，以聚醚改性矽酮界面活性劑(商品名：KF6011，信越化學工業股份有限公司製造，PEG-11甲基醚聚二甲基矽氧烷)之含量為1.0%、乙炔乙二醇系界面活性劑(商品名：Surfynol 104(2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇)，Evonik Industries公司製造，有效成分100%)之含量為0.5%、及剩餘部分為離子交換水之方式加以混合，而製備墨水。

再者，製備係於50 mL玻璃小瓶中一面使用磁力攪拌器進行攪拌一面投入各成分而進行。其後，利用安裝有5 μm 之膜濾器(SARTORIUS公司製造，商品名「Minisart」)之容量25 mL之無針注射器(TERUMO股份有限公司製造)進行過濾，而獲得墨水。該墨水之黏度為5.1 mPa·s，及pH為8.1。

【0109】 實施例2-2~2-20及比較例2-1~2-5

於實施例2-1中，將金屬微粒子分散體D1變更為實施例1-2~1-20及比較例1-1~1-5中所獲得之金屬微粒子分散體D2~D20及DC1~DC5，除此以外，以與實施例2-1同樣之方式進行，而獲得各墨水。

【0110】 使用上述所獲得之墨水，藉由根據下述印刷條件之方法進行印刷，及利用下述所示之方法進行形成於印刷介質上之金屬膜之耐彎折性及導電性之評價。

(利用噴墨印刷之耐彎折性評價用印刷物之製作)

於溫度 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $30\pm 5\%$ 之環境下，將墨水填充於裝備有噴墨頭(KYOCERA股份有限公司製造，KJ4B-QA06NTB-STDV，壓電式，噴嘴數2,656個)之噴墨印刷評價裝置(TRYTECH股份有限公司製造)。

設定噴頭電壓26 V、噴頭之驅動頻率20 kHz、噴出液滴量18 pl、噴

頭溫度32℃、解像度600 dpi、噴出前沖洗次數200發、負壓-4.0 kPa，沿印刷介質之長度方向與搬送方向相同之朝向，於減壓下將印刷介質固定於搬送台。將印刷命令傳送至上述印刷評價裝置，於負載(Duty)100%下，將墨水噴出且使其附著於印刷介質後，於加熱板上於60℃下將印刷介質上之墨水加熱乾燥2分鐘，而獲得形成有金屬膜之評價用印刷物。

再者，印刷介質係使用縱300 mm×橫297 mm之聚酯膜(TORAY股份有限公司製造，LUMIRROR T60，厚度75 μm，吸水量2.3 g/m²)。

【0111】 [耐彎折性之評價]

針對上述所獲得之評價用印刷物，將印刷面設為內側，並以縱向之端部彼此或橫向之端部彼此重疊之方式彎折180度。繼而，將200 g之長方體形狀之錘(底面積4 cm²)以錘之中央部與印刷物之折縫之中央部重疊之方式配置，並以50 g/cm²之負荷按壓30秒鐘後，打開印刷物。並且，將用柔軟之布擦去破損之金屬膜後之金屬膜之缺陷之寬度(mm)之最大值作為金屬膜之耐彎折性之指標。金屬膜之缺陷之寬度之最大值越小，金屬膜之耐彎折性越好。將結果示於表4中。

【0112】 [表4]

表4

		墨水	評價
		金屬微粒子分散體序號	耐彎折性(金屬膜之缺陷之寬度之最大值(mm))
實施例	2-1	D1	0
	2-2	D2	2
	2-3	D3	0
	2-4	D4	1
	2-5	D5	0
	2-6	D6	0
	2-7	D7	1
	2-8	D8	0
	2-9	D9	1
	2-10	D10	0
	2-11	D11	0
	2-12	D12	0
	2-13	D13	0
	2-14	D14	0
	2-15	D15	1
	2-16	D16	1
	2-17	D17	0
	2-18	D18	0
	2-19	D19	0
	2-20	D20	0
比較例	2-1	DC1	6
	2-2	DC2	5
	2-3	DC3	8
	2-4	DC4	5
	2-5	DC5	7

【0113】 由表4可知，實施例之2-1~2-20之墨水與比較例2-1~2-5之墨水相比，可形成耐彎折性更優異之金屬膜。

【0114】 (利用噴墨印刷之導電性評價用印刷物之製作)

使用實施例2-1之墨水，於上述耐彎折性評價用印刷物之製作中，將印刷介質變更為聚萘二甲酸乙二酯(PEN)膜(TEIJIN FILM SOLUTIONS 股份有限公司製造，TEONEX Q51-A4)(縱210 mm×橫297 mm，厚度25 μm)，除此以外，於同樣之印刷條件下形成實體圖像之墨水被膜。其後，利用真空乾燥機(AS ONE公司製造，AVO-200NB)於190℃、8 kPa之條件

下進行1小時之加熱，形成金屬膜，而獲得導電性評價用印刷物1。

【0115】 [導電性之評價]

使用上述所獲得之導電性評價用印刷物，利用下述方法測定體積電阻率值，並對金屬膜之導電性進行評價。

使用上述所獲得之導電性評價用印刷物，將ASP探針連接於低電阻之電阻率計(Mitsubishi Chemical Analytech股份有限公司製造，Loresta GP MCP-T610)，依據JIS K7194「導電性塑膠之利用四探針法之電阻率試驗方法」，藉由四端子四探針法進行10個部位之電阻值之測定，並將其平均值設為體積電阻率值。

再者，用於體積電阻率值之測定之金屬膜之厚度係輸入利用掃描式電子顯微鏡(SEM)(日立股份有限公司製造，裝置名：S-4800)對用不鏽鋼製剃刀(FEATHER Safety Razor股份有限公司製造，通常用之76剃鬚刀，刃之厚度76 μm)剪切之金屬膜之剖面進行測定而得之厚度。

導電性評價用印刷物1之體積電阻率值為 $1.7 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$ ，表現出充分之導電性。

【0116】 <RFID標籤之製造>

(利用噴墨印刷之RFID標籤用天線之製作)

使用實施例2-1之墨水，於上述耐彎折性評價印刷物之製作中，將印刷介質變更為上述PEN膜(縱210 mm×橫297 mm，厚度25 μm)，除此以外，於同樣之印刷條件下，形成作為UHF(Ultra High Frequency，超高頻)帶之RFID標籤用天線而動作之天線圖案(外形尺寸95 mm×8 mm)。其後，利用上述真空乾燥機，於190℃、8 kPa之條件下進行1小時之加熱，而獲得RFID標籤用天線1。

【0117】 (通信電路之表面封裝)

使用導電膏(KAKEN TECH股份有限公司製造，商品名：TK Paste CR-2800)將UHF帶之RFID用半導體晶片(Alliance Technologies公司製造，Alien-Higgs3)封裝於上述所製作之RFID標籤用天線1上，而獲得RFID標籤1。同樣地獲得RFID標籤1合計100個。

【0118】 [UHF帶RFID之評價]

使用UHF帶RFID讀寫器本體(Tohoku Systems Support股份有限公司製造，DOTR-2100)及軟體(Tohoku Systems Support股份有限公司製造，RFID-BOX)，以通信距離20 cm進行通信，並進行寫入、讀出。利用上述所獲得之100個RFID標籤1進行通信，其結果為，利用100個RFID標籤均可通信，不良率為0%。

【0119】 <MLCC之製造>

(介電體層形成用陶瓷漿料之製備)

作為形成介電體層之材料，將鈦酸鋇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級)100份、聚乙烯醇縮丁醛(積水化學工業股份有限公司製造，商品名：S-LEC BM-2)7份、鄰苯二甲酸二辛酯(東京化成工業製造，特級)3份、甲基乙基酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級)30份、乙醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級)20份、及甲苯(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級)20份與氧化鋯珠(Nikkato股份有限公司製造，型號：YTZ-1)600份一併投入至磁製球磨機(日陶科學股份有限公司製造，外徑120 mm，容量900 mL)中，並以200 rpm混合20小時，而獲得介電體層形成用陶瓷漿料1。

【0120】 (利用噴墨印刷之多層積層片材之製作)

於上述耐彎折性評價印刷物之製作中，將印刷介質變更為上述PEN膜(縱210 mm×橫297 mm，厚度25 μm)，除此以外，於同樣之印刷條件下，使用介電體形成層陶瓷漿料1及作為內部電極層形成用墨水之實施例2-1之墨水，以介電體層與內部電極層交替地積層之方式印刷至該印刷介質上後，將該印刷介質剝離，而獲得多層積層片材1。多層積層片材1之積層數係介電體層及內部電極層之合計256層。

【0121】 (MLCC之製作)

藉由利用小型箱爐(KOYO THERMO SYSTEMS股份有限公司製造，型號：KBF333N1)將所獲得之多層積層片材1於190℃下加熱處理1分鐘而將溶劑乾燥去除。

其次，藉由切割將經加熱處理之多層積層片材1沿預先決定之切割線切斷為晶片狀(尺寸32 mm×16 mm)，利用上述小型箱爐將切斷之晶片於N₂氛圍中於350℃下加熱3小時，使聚合物等有機物燃燒去除後，利用上述小型箱爐於還原性氣體氛圍中於900℃下燒成2小時，而獲得成為電容器本體之電容器燒成體1。

其次，於電容器燒成體1之兩端面塗佈含有玻璃料之銀漿(AS ONE股份有限公司製造，型號：TDPAG-TS1002-80)，利用上述小型箱爐，於N₂氛圍中於800℃下燒接而形成外部電極，而獲得該外部電極與內部電極層電性連接之MLCC1。

【0122】 [MLCC之觀察評價]

藉由上述SEM對MLCC1之剖面進行觀察，並對介電體層及內部電極層之積層狀態進行評價。可知，介電體層及內部電極層之各層之厚度為

0.6 μm ，觀察了50個部位，但無厚度之不均，獲得了厚度精度較高之MLCC。

[產業上之可利用性]

【0123】根據本發明，可獲得以較高之含有率含有粒徑100 nm以下之微細之金屬微粒子的金屬微粒子分散體。又，本發明藉由使用含有該金屬微粒子分散體之墨水，可獲得形成有耐彎折性優異且表現較高導電性之金屬膜之印刷物。因此，該金屬微粒子分散體及含有該金屬微粒子分散體之墨水可較佳地用於各種領域。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種金屬微粒子分散體之製造方法，其係含有用聚合物B分散之金屬微粒子a之金屬微粒子分散體之製造方法，其

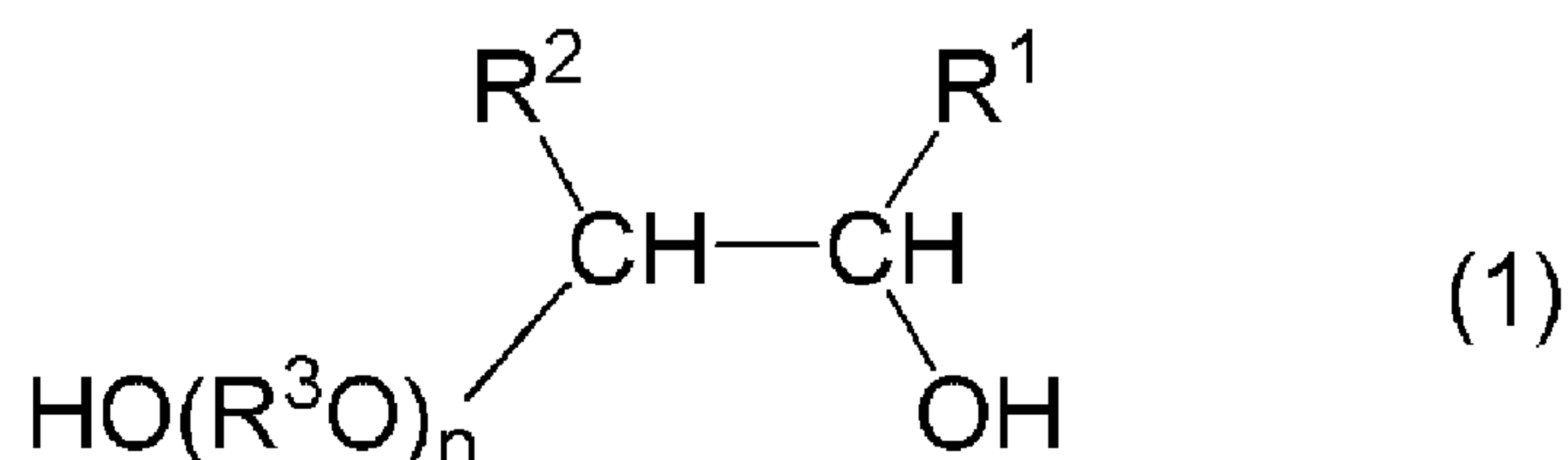
包括將金屬氧化物A、聚合物B、及化合物C混合之步驟1，

該聚合物B具有親水性基，

該化合物C係下述通式(1)所表示之二元醇，

該金屬微粒子a之累積平均粒徑為50 nm以下，

[化1]



(通式(1)中， R^1 及 R^2 係氫原子或碳數1以上3以下之烴基， R^3 係選自伸乙基及伸丙基之至少1種伸烷基， n 係0以上30以下之整數；其中，於通式(1)中，於 R^1 及 R^2 均為氫原子之情形時， R^3 至少含有伸丙基，且 n 為1以上)。

【第2項】

如請求項1之金屬微粒子分散體之製造方法，其中化合物C為具有1,2-丙二基骨架之二元醇。

【第3項】

如請求項1或2之金屬微粒子分散體之製造方法，其中於步驟1中，進而混合錯合劑D。

【第4項】

如請求項3之金屬微粒子分散體之製造方法，其中錯合劑D與金屬氧

化物A之質量比[錯合劑D/金屬氧化物A]為0.01以上0.5以下。

【第5項】

如請求項3或4之金屬微粒子分散體之製造方法，其中錯合劑D為氨。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之金屬微粒子分散體之製造方法，其中金屬氧化物A之體積中值粒徑 D_{50} 為0.1 μm 以上30 μm 以下。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之金屬微粒子分散體之製造方法，其中化合物C與金屬氧化物A之質量比[化合物C/金屬氧化物A]為0.05以上45以下。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之金屬微粒子分散體之製造方法，其中於20℃以上100℃以下進行步驟1中之混合。

【第9項】

如請求項1至8中任一項之金屬微粒子分散體之製造方法，其中金屬氧化物A為選自氧化銀及氧化銅之至少1種。

【第10項】

一種墨水，其含有藉由如請求項1至9中任一項之製造方法而獲得之金屬微粒子分散體。

【第11項】

一種印刷物之製造方法，其將如請求項10之墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之印刷物。

【第12項】

如請求項11之印刷物之製造方法，其中上述墨水塗佈於印刷介質上

之方法為噴墨印刷法。

【第13項】

一種RFID標籤用天線，其由如請求項10之墨水所形成。

【第14項】

一種RFID標籤，其包含如請求項13之RFID標籤用天線。

【第15項】

一種積層陶瓷電容器，其包含由如請求項10之墨水形成之內部電極層。