



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835557 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 200880113477. 3

(22) 申请日 2008. 10. 23

(30) 优先权数据

2007-276099 2007. 10. 24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 04. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2008/069234 2008. 10. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/054453 JA 2009. 04. 30

(73) 专利权人 同和电子科技有限公司

地址 日本东京

(72) 发明人 久枝穰 上山俊彦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 范征 胡烨

(51) Int. Cl.

*B22F 9/24* (2006. 01)

*B22F 1/00* (2006. 01)

*C09C 1/62* (2006. 01)

*C09C 3/06* (2006. 01)

*C09C 3/08* (2006. 01)

*H01B 1/22* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1849260 A, 2006. 10. 18, 全文.

JP 特开 2007-146271 A, 2007. 06. 14, 权利要求 1.

US 2007/0144305 A1, 2007. 06. 28, 全文.

CN 1266761 A, 2000. 09. 20, 全文.

审查员 彭梅香

权利要求书1页 说明书11页 附图8页

(54) 发明名称

含微小银粒子的组合物、其制造方法、微小银粒子的制造方法及具有微小银粒子的糊料

(57) 摘要

本发明的目的在于提供可以形成粒度均匀的微细的描绘图案且环境负担小的含微小银粒子的组合物、其制造方法、微小银粒子的制造方法以及具有微小银粒子的糊料。制造微小银粒子时,实施下述工序:制备含水、氨水、己酸、胍水合水溶液的还原液的制液工序;添加硝酸银水溶液并使其反应的银反应工序;过滤清洗工序。反应工序通过向升温至 40℃~80℃之间的还原液中添加硝酸银水溶液来进行。硝酸银水溶液一次性添加。另外,通过使所述含微小银粒子的组合物分散于极性溶剂中来制造含微小银粒子的组合物。可获得包含与碳数在 6 以下的直链脂肪酸结合的银粒子的含微小银粒子的组合物。

1. 一种含微小银粒子的组合物,其特征在于,包含仅与碳数在 6 以下的直链脂肪酸结合的、BET 法得到的测定值为  $5\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$  的银粒子。

2. 如权利要求 1 所述的含微小银粒子的组合物,其特征在于,所述直链脂肪酸为己酸。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的含微小银粒子的组合物,其特征在于,所述组合物分散于极性溶剂中。

4. 如权利要求 3 所述的含微小银粒子的组合物,其特征在于,所述极性溶剂为水和萜品醇中的至少任一方。

5. 一种微小银粒子的制造方法,其特征在于,包括:

制备含水、氨水、己酸、胂水合水溶液的还原液的制液工序;

将硝酸银水溶液添加至所述还原液中并使其反应的银反应工序;

回收所述银反应工序的生成物并用水清洗的过滤清洗工序;

所述微小银粒子的 BET 法得到的测定值为  $5\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 如权利要求 5 所述的微小银粒子的制造方法,其特征在于,所述银反应工序是向升温至  $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  之间的还原液中添加所述硝酸银水溶液的工序。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的微小银粒子的制造方法,其特征在于,所述银反应工序是一次性添加应添加的硝酸银水溶液的工序。

8. 一种含微小银粒子的组合物的制造方法,其特征在于,包括:

制备含水、氨水、己酸、胂水合水溶液的还原液的制液工序;

将硝酸银水溶液添加至所述还原液中并使其反应的银反应工序;

回收所述银反应工序的生成物并用水清洗而获得微小银粒子的过滤清洗工序;

使所述微小银粒子分散于极性溶剂中的工序;

所述微小银粒子的 BET 法得到的测定值为  $5\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。

9. 如权利要求 8 所述的含微小银粒子的组合物的制造方法,其特征在于,所述银反应工序是向升温至  $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  之间的还原液中添加所述硝酸银水溶液的工序。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的含微小银粒子的组合物的制造方法,其特征在于,所述银反应工序是一次性添加应添加的硝酸银水溶液的工序。

11. 一种糊料,其特征在于,具有权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的含微小银粒子的组合物中所含的微小银粒子。

12. 如权利要求 1 ~ 4 中的任一项所述的含微小银粒子的组合物,其特征在于,由 TEM 观察测得的一次粒子平均径在  $1 \sim 100\text{nm}$  的范围内。

13. 如权利要求 12 所述的含微小银粒子的组合物,其特征在于,对相对于 100 质量份纯水包含 20 质量份 SDBS 和 0.9 质量份干燥状态的所述微小银粒子的分散液进行 1 小时的超声波处理后的库尔特径不足  $5\mu\text{m}$ 。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的含微小银粒子的组合物,其特征在于,用保留粒径  $1\mu\text{m}$  的滤纸进行通液时,以(所捕集的粒子质量 / 分散液中所含的粒子质量)表示的该滤纸所捕集的粒子质量的百分比比例不足 10 质量%。

## 含微小银粒子的组合物、其制造方法、微小银粒子的制造方法 及具有微小银粒子的糊料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米级的微小银粒子的制造方法、含微小银粒子的组合物及其制造方法以及具有微小银粒子的糊料。

### 背景技术

[0002] 已知纳米级的物质的比表面积大,显示出与通常的性质不同的特性。特别是金属,发现存在微细粒子的表面的反应性升高、熔点下降的现象。这样的特性具有能提供小型且低成本的可能性的可能性,因此特别是在电子设备的领域中受到注目。

[0003] 电子设备的小型化主要依赖于半导体的集成度的提高。此外,在印刷基板上将半导体相互连接的图案的高度集成化对于电子设备的小型化也是必需的。这样的高度集成化的图案需要具有线宽窄且电导率高的特性。

[0004] 作为应对这样的特性要求的技术,有镀覆或真空中的蒸镀、溅射等层叠处理。但是,要实施上述的方法时,大多装置的规模大,不适合描绘更微细的描绘图案。于是,如果装置的体积小且可以形成生产性高的金属粒子的描绘图案,则非常有用。

[0005] 作为满足这样的要求的形成描绘图案的方法,可以例举采用喷墨或丝网印刷等印刷技术的方法。例如,通过印刷技术在基板上形成描绘图案时,使用使微小的金属粉末分散于粘合剂而得的导电性糊料。这时的问题在于图案形成的精度低以及完成的图案的电导率比金属原有的特性低。

[0006] 以往,导电性糊料中,将数十至数百微米的金属粉末分散于有机树脂粘合剂,所以难以形成金属粒子的尺寸以下的图案。此外,所印刷的图案呈金属粉末之间点接触的结构,因此电导率与金属的连续膜的情况相比大幅恶化。

[0007] 为了解决这样的由印刷形成的导电性膜所存在的问题,考虑使用上述纳米级的金属粒子。如果使用这样的微小的金属粒子,则还可以进行比以往更高密度、高精度的描绘图案的形成,因此单位体积中的粒子数增加,因而也可以期待电导率上升至更接近连续膜的水平。另外,粒子本身的活性提高,因而熔点下降,可以在比以往更低的烧结温度下实质上获得连续膜。

[0008] 从这样的观点出发,对纳米级的金属粒子的制造方法进行了各种研究,并且已经有若干份报道。

[0009] 作为制造纳米级的金属粒子的方法,主要已知气相法和液相法。例如,专利文献1中揭示:通过在真空中以气相法制造银的超微粒子并与有机溶剂混合,从而可以获得该超微粒子的表面被该有机溶剂覆盖且各粒子独立地分散的银超微粒子独立分散液。

[0010] 专利文献2中揭示了通过液相法得到的超微粒子。该技术中,利用将水相中的金属离子还原而生成的金属微粒发生从水相向更稳定的有机溶剂相的相转移的特性。即,揭示了通过预先使少量的保护胶体存在于有机溶剂中而使金属微粒发生从水相向有机溶剂层的相转移并形成稳定的胶体粒子,从而可以在有机溶剂相中以高浓度获得金属粒子。

[0011] 专利文献 3 也揭示了液相中的制造方法。其中揭示了下述方法：通过在溶剂中还原银的盐来制造银纳米粒子时，不使用通常所用的硝酸银，而将作为不溶性盐的卤化银（特别是氯化银或溴化银）用作银的盐，在溶解于溶剂且由对银具有配位性的化合物形成的保护剂的存在下进行还原。该方法被认为可获得被保护剂被覆、保护且分散于溶剂中的银纳米粒子的单分散液。还有，揭示了溶剂采用极性溶剂，作为优选的保护剂的粒子，较好是如溴化硫代胆碱等硫醇。

[0012] 专利文献 4 中也揭示了使用液相法来获得单分散于极性溶剂中的纳米级的银微粒的方法。其中揭示了用于获得银微粒的起始材料采用硝酸银，保护剂采用庚酸。

[0013] 专利文献 1：日本专利特开 2001-35255 号公报

[0014] 专利文献 2：日本专利特开平 11-319538 号公报

[0015] 专利文献 3：日本专利特开 2003-253311 号公报

[0016] 专利文献 4：US2007/0144305A1

[0017] 发明的揭示

[0018] 以往，为了在通过印刷进行图案形成后将金属微粒固定化，导电性糊料包含作为粘合剂的树脂。为了使其包含树脂，溶剂采用有机溶剂。但是，有机溶剂在操作性、安全性、环境影响性方面仍存在课题，例如操作时必须进行换气、烧结时需要使蒸发的溶剂燃烧的处理、不能将清洗中产生的废液直接废弃至环境中等。

[0019] 此外，作为金属微粒的制造方法，从产业上的量产性的观点来看，适合通过液相法进行。此外，液相中的合成中，特别好是可在以水为代表的极性溶剂中合成、可容易地回收该合成后的金属微粒且干燥状态下也稳定存在、所得的干燥状态的粒子可容易地再分散于极性溶剂。专利文献 3 或 4 可以获得这样的金属微粒，但在制造的条件等方面所得的微粒的粒度还存在不稳定的部分。此外，通过专利文献 4 中记载的合成得到的干燥状态的金属微粒需要在对极性溶剂的再分散性方面进一步改善。

[0020] 本发明是鉴于这样的现有技术所存在的课题而完成的发明，其目的在于提供可以形成粒度均匀的微细的描绘图案且环境负担小的微小银粒子的制造方法、含微小银粒子的组合物及其制造方法以及具有微小银粒子的糊料。

[0021] 本发明人为了实现上述目的而反复认真研究后发现，通过在液相中进行银粒子的合成，并且藉由使所得的粒子分散于极性溶剂中可稳定地存在，从而可以实现上述目的，解决了本发明的课题。

[0022] 即，本发明的含微小银粒子的组合物的特征在于，包含与碳数在 6 以下的直链脂肪酸结合的银粒子。

[0023] 此外，本发明的微小银粒子的制造方法的特征在于，包括：制备含水、氨水、己酸、胍水合水溶液的还原液的工序；将硝酸银水溶液添加至所述还原液中并使其反应的工序；将所述反应工序的生成物过滤后，用水清洗的工序。本发明的含微小银粒子的组合物的制造方法的特征在于，在所述微小银粒子的制造方法中进一步包括使微小银粒子分散于极性溶剂的工序。

[0024] 另外，本发明的糊料的特征在于，具有含微小银粒子的组合物所含的微小银粒子。

[0025] 本发明通过使用碳数在 6 以下的直链脂肪酸作为保护剂，可以获得在包括水在内的极性溶剂中也可稳定地存在的微小银粒子的制造方法、含微小银粒子的组合物及其制造

方法以及具有微小银粒子的糊料。

[0026] 附图的简单说明

[0027] 图 1 是表示本发明的实施例的 SEM 照片的图。

[0028] 图 2 是表示比较例 2 的 SEM 照片的图。

[0029] 图 3 是表示无保护剂的情况的比较例的 SEM 照片的图。

[0030] 图 4 是表示本发明的实施例的 TEM 照片的图。

[0031] 图 5 是表示保护剂采用庚酸的比较例的 TEM 照片的图。

[0032] 图 6 是表示比较例 2 的 TEM 照片的图。

[0033] 图 7 是表示无保护剂的情况的比较例的 TEM 照片的图。

[0034] 图 8 是表示溶剂与分散性的关系的图。

[0035] 图 9 是表示贮存期与粘度的关系的图。

[0036] 实施发明的最佳方式

[0037] 本发明的说明中,凝集是指多个粒子在分别作为独立的粒子存在的同时聚集且各粒子可通过适度的分散处理而再次离解的状态,凝结是指多个粒子相互熔合而形成 1 个粗大粒子且即使实施分散处理也无法再次离解的状态。

[0038] 本发明的含微小银粒子的组合物包含与碳数在 6 以下的直链脂肪酸结合的银粒子。通过这样的构成,干燥时在凝集的状态下稳定地存在,且该干燥状态的微小银粒子分散至极性溶剂中时所述凝集体离解成独立的粒子而稳定地存在。

[0039] 在这里,碳数在 6 以下的直链脂肪酸起到保护剂的作用。该保护剂通过与银粒子结合,换言之,通过附着于银粒子的表面而阻碍粒子的相互结合,从而具有获得稳定的微小银粒子的效果。本发明中,较好是较短的直链脂肪酸。具体来说,较好是使用己酸。

[0040] 此外,本发明的含微小银粒子的组合物中可以包含极性溶剂,使微小银粒子分散于该极性溶剂中。作为所述极性溶剂,可以使用水或具有极性基团的有机溶剂。具体来说,可以例示水、醇、多元醇、二元醇醚、1-甲基吡咯烷酮、吡啶、萘品醇、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、TEXANOL、苯氧基丙醇等。

[0041] 下面,对本发明的微小银粒子的制造方法进行说明。微小银粒子的制造方法中,代表性的是实施制备原料液和还原液的制液工序、使温度上升的升温工序、将原料液添加至还原液中并使其进行反应的反应工序、使液中的金属粒子(特别是银粒子)生长的熟化工序、反复进行过滤和水洗而除去多余的有机物质的过滤清洗工序以及通过干燥除去液中的水分的干燥工序。

[0042] 在这里,若对所述过滤工序进一步进行说明,以往的大多数的银微粒的反应中,由于反应后在反应液中一次粒子完全分散,因此大多悬浮于反应液中而无法容易地进行回收。这样的银微粒通常通过离心分离使其在液中沉降来回收。但是,如果采用本发明的制造方法,则纳米级的一次微粒缓缓地形成凝集体,在反应液中自然地沉降,因此可以容易地回收。即,可以在不进行离心分离等处理的情况下,通过采用例如滤布等的过滤来进行回收。这非常有利于银微粒的量产性、低成本化。

[0043] 本发明中,如下进行还原液的制液工序、银反应工序、过滤清洗工序。具体来说,所述还原液制液工序中使用的还原液含水、氨水、己酸、胼水合水溶液。所述银反应工序中,向该还原液中添加硝酸银水溶液并使其反应。所述过滤清洗工序中,过滤回收反应工序中所

得的生成物后用水清洗。还有,还原液中所含的氨水作为用于使酸溶解于水中的稳定剂添加。

[0044] 所述银反应工序中,较好是将反应槽内升温至  $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  的范围来使其反应。这时,反应槽中添加的硝酸银水溶液较好是预先调整至与反应槽相同的温度。还有,如果反应槽内超出所述温度范围,不足  $40^{\circ}\text{C}$  时,金属的过饱和度上升,核生成得到促进,因此微粒容易增多。高于  $80^{\circ}\text{C}$  时,虽然核生成受到抑制,但粒子生长、粒子凝结容易被促进。

[0045] 此外,所述银反应工序中,从实现溶液内的均匀反应的观点来看,较好是一次性添加需添加的硝酸银水溶液。如果不一次性添加,则溶液内形成不均匀体系,核生成和粒子凝集同时发生,因而可能会得到粒度分布大、不均匀的银粒子。因此,这里所说的“一次性添加”只要是还原剂和保护剂的浓度或 pH、温度等反应要素实质上不随硝酸银水溶液的添加时间而变化的形态即可,没有特别限定。

[0046] 在这里,所述胼水合物只要可作为还原剂还原金属即可。也可以并用除胼水合物以外的还原剂,具体有胼、硼氢化碱金属盐 ( $\text{NaBH}_4$  等)、氢化锂铝 ( $\text{LiAlH}_4$ )、抗坏血酸、伯胺、仲胺、叔胺等。

[0047] 还有,本发明中的微小银粒子的比表面积采用由 BET 法得到的测定值,较好是  $5\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。粒子的表面积对分散液的粘度有较大的影响。因此,通过控制微小银粒子的表面积,可以控制分散液的粘度。关于表面积的控制方法,可以通过适当调整还原剂的量和保护剂的量、反应温度等来实现。但是,BET 不足  $5\text{m}^2/\text{g}$  时,可能会发生微小粒子的存在比例减少或者凝结产生的粗大粒子过度增加的情况,难以在维持粒径等的情况下控制 BET。如果使用这样的粒子,则采用印刷法时可能会产生喷嘴的堵塞或不适合微细配线描绘等问题。此外,由于该粗大粒子过度增加,后述的滤纸通液评价时被捕集在滤纸上的比例可能会增加。

[0048] 此外,BET 的上限设为  $20\text{m}^2/\text{g}$ ,该设定表示可实际制造的现阶段的制造极限。本发明中,由于在大规模的反应中也可稳定地制造,适合于量产,较优选的 BET 范围为  $7 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ ,更好是  $10 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。还有,采用 BET 法的比表面积的测定在于  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $45\text{cc}/\text{分钟}$  的  $\text{N}_2$  气氛下进行预处理后,使用汤浅埃欧尼克斯株式会社 (エアサアイオニクス) 制的 4S-U2 或与其同等的制品来进行。

[0049] 还有,堆积密度优选  $0.5 \sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。这是因为低于  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  时,膜中的粒子不够紧密,烧结后的膜密度降低,电阻值可能会恶化。较好是  $1.0 \sim 4.5\text{g}/\text{cm}^3$ ,更好是  $1.5 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。还有,堆积密度的测定使用日本专利特开 2007-263860 中所记载的测定方法进行。

[0050] 下面,对银含量进行说明。本发明的含微小银粒子的组合物也可能在电子材料领域中用于配线形成等用途。配线形成用途等的情况下,采用下述方法:通过各种印刷法将本申请的含微小银粒子的组合物印刷至基板上后,烧成而形成银配线。这时,被覆银的保护剂量多时,该烧成工序中蒸散的保护剂量多,因此该银配线的烧成前后的体积收缩率变大,在基板制造方面不理想。这是因为发生配线剥离等不良情况。

[0051] 因此,含微小银粒子的组合物的银含量理想的是尽可能接近 100 质量%,优选 95 质量%以上。不足 95 质量%时,被覆银粒子的保护剂量过多,因而体积收缩率变大。本发明中的较优选的范围为 96 质量%以上,更好是在 96.5 质量%以上。

[0052] 还有,银含量的测定如下进行:在灰分测定用灰盘 (矩形  $50 \times 30 \times 10$ ) 中以  $1 \sim$

2mm 的厚度加入干燥状态的含微小银粒子的组合物,将该灰分测定用灰盘在马弗炉(大和科学株式会社(ヤマト科学株式会社)制 F0310)中烧成,根据该烧成前后的质量比算出。此外,该烧成的条件为下述条件:在大气中以 10℃/分钟的升温速度从 25℃升温至 700℃,然后自然冷却至室温。

[0053] 此外,作为本发明中的微小银粒子的微晶径,在 1~30nm 的范围内。微晶径不足 1nm 时,烧结过度进行,因此可能实质上不存在;超过 30nm 时,烧成时的烧结性可能会变差。优选的范围为 5~20nm,较好是 9~15nm。还有,作为本发明中的微晶径的测定方法,通过株式会社理学(株式会社リガク)制 RINT2000,使用 Co 射线源(40kV/30mA)对(111)面在 40~60°/2θ 的范围内以 6 次累计进行测定。将由该测定得到的半峰宽 β 使用以下面的(1)式表示的谢乐(Scherrer)公式算出微晶径。

$$[0054] \quad Dhkl = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \cdots (1)$$

[0055] 在这里,各变量如下。

[0056] D:微晶径(nm)

[0057] λ:测定 X 射线波长(nm)

[0058] β:微晶产生的衍射幅度的范围

[0059] θ:衍射角的布拉格角

[0060] K:谢乐常数

[0061] 还有,上述(1)式中的测定 X 射线波长 λ 代入 1.79,谢乐常数 K 代入 0.94。

[0062] 其次,本发明的含微小银粒子的组合物的制造方法的特征在于,在进行上述的还原液的制液工序、银反应工序、过滤清洗工序、干燥工序后,进行使该含微小银粒子的组合物分散于极性溶剂中的工序。在这里,分散是指微小粒子稳定地存在于极性溶剂中的状态,允许静置后微粒的一部分沉淀。

[0063] 通过这样的工序,银粒子在干燥时凝集而稳定地存在,而再分散于溶剂时通过适当地实施再分散处理在包括水在内的极性溶剂中也稳定地存在。

[0064] 在这里,对表示凝集状态下的粒径的凝集径进行说明。本发明的说明中,作为凝集径,使用库尔特(Coulter)平均径。由于如前所述在反应时凝集,本发明的含微小银粒子的组合物可以通过过滤法进行固液分离。因此,过滤清洗工序、干燥工序后的干燥状态下,以凝集的状态存在。此外,可以将该干燥状态的微小粒子在作为分散液或糊料使用时再分散于溶剂中。

[0065] 为了对该现象定量化,通过湿式激光衍射的库尔特计数器(日语:コールター)测定再分散于溶剂后的溶剂中的分散粒径。即,库尔特平均径表示使该干燥状态的微小粒子再分散于溶剂时的溶剂中的分散粒径。

[0066] 库尔特平均径的测定方法如下所述。通过相对于 100 质量份纯水混合 20 质量份 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)使其完全溶解,从而制成 SDBS 混合水溶液。然后,对相对于 100 质量份所述纯水混合 0.9 质量份干燥状态的微小粒子而得的试样进行 1 小时的超声波处理,制成测定用试样。该超声波处理使用夏普株式会社(シャープ株式会社)制 UT-205S,以 100%的输出功率进行。将该测定用试样用贝克曼库尔特公司(ベックマン・コールター株式会社)制 LS-230 进行测定。

[0067] 本发明的纳米粒子的情况下,所述库尔特平均径的值理想的是在 5μm 以下。库尔

特平均径超过  $5\ \mu\text{m}$  时,意味着再分散性差,因此不理想。较好是在  $3\ \mu\text{m}$  以下,更好是在  $2\ \mu\text{m}$  以下。本发明中,通常为  $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$  左右的值,如果增加分散处理时间,则值更小。因此,本发明的纳米粉末可以通过再分散处理条件来控制分散粒径。实际制成糊料时大多进行比本发明中的库尔特平均径测定的再分散处理更强的分散处理,认为这时达到更小的值。

[0068] 此外,作为度量经干燥的含微小粒子的组合物对溶剂的再分散性的指标之一,一般采用测定过滤分散液时所捕集的粒子质量的方法。将其称为通液试验。本发明中,将该库尔特平均径测定试样用保留粒径  $1\ \mu\text{m}$  的滤纸过滤时,也根据以(滤纸上所捕集的粒子质量/过滤前的分散液中的粒子质量)表示的滤纸所捕集的比例对再分散性进行了评价。本发明中,该滤纸所捕集的比例优选不足 10 质量%。较好是不足 5 质量%,更好是不足 1 质量%。

[0069] 该值在 10 质量%以上时,意味着再分散性差。还有,本发明中,滤纸使用保留粒径  $1\ \mu\text{m}$  的艾凡特公司(ADVANTEC 社)制 5C 号滤纸( $\Phi 90\text{mm}$ ),过滤通过采用布氏漏斗的抽滤进行。此外,通液试验中使用的液量过多时,估计会发生因滤纸堵塞而导致的捕集,因此作为使用的液量,较好是在  $150\text{cm}^3$  以下。

[0070] 下面,对保存稳定性进行说明。银微粒通常分散于溶剂,以分散液的状态使用。因此,分散液状态下的贮存期在实际使用方面是重要的。本发明中,作为分散液的贮存期评价指标,使用保存前后的该分散液的粘度变化。制造本发明的分散液时,由于在干燥状态下凝集存在,因此再分散时需要一定程度的分散处理。

[0071] 这时,随着凝集粒子因分散处理而分离,粘度不断增加。该现象被认为是由于凝集粒子分离而与溶剂接触的面积增大,因而游离的溶剂量相应减少。因此,分散性因保存而劣化的情况下,由于粒子再次凝集而游离的溶剂量增加,因此该分散液的粘度减小。

[0072] 基于以上的理由,可以使用分散液粘度的变化作为贮存期的评价指标。本发明的情况下,保存前后没有粘度变化时,可以解释为分散性没有因保存而劣化,而如果保存前后发生粘度减少,则可以解释为分散性劣化。

[0073] 以上说明的本发明的微小银粒子的制造方法及含该微小银粒子的组合物的制造方法中,作为反应槽,较好是使用具有可获得搅拌的均匀性的形状和结构的反应槽。这是因为虽然微小银粒子通过还原反应而获得,但由于期望得到的粒子的尺寸非常小,因而局部的浓度和 pH 的分布对粒度分布有较大的影响。

[0074] 下面,对于本发明的微小银粒子的制造方法的一种实施方式,按照反应的流程说明各制造工序。

[0075] <制液工序>

[0076] 本工序中,准备 2 种溶液。一种为溶解有具还原性的物质的溶液 I(以下称为还原液),另一种为溶解有作为原料的金属盐(特别是银盐)的溶液 II(以下称为原料液)。还原液通过使上述还原剂溶解于纯水并分别添加保护剂和稳定剂的氨水,混合至均匀而获得。此外,原料液通过使金属盐的结晶溶解于纯水而获得。

[0077] <升温工序>

[0078] 分别准备溶液后,用水浴或加热器将溶液升温,上升至反应温度。这时,如果还原液和反应液预先同样地进行加热,则具有反应时反应的不均匀得到防止的效果,可保持粒子的均匀性,所以优选。这时,升温的目标温度(后述的反应温度)在  $40\sim 80^\circ\text{C}$  的范围内。

[0079] < 银反应工序 >

[0080] 溶液都上升至目标温度后,向还原液添加原料液。从反应的均匀性方面来看,添加较好是在注意暴沸的同时一次性进行。

[0081] < 熟化工序 >

[0082] 混合反应液后,持续搅拌 10 ~ 30 分钟左右,使粒子完成生长。这时的反应通过确认对取样的反应液滴加肼时是否发生未还原银的反应来判断终点。

[0083] < 过滤清洗工序 >

[0084] 所得的浆料可以通过过滤法进行固液分离。作为过滤装置,可以适当使用现有的装置,如果是数升左右的小规模反应时,可以使用铺有滤纸的布氏漏斗。这时可使用的滤纸的种类没有特别限定,使用保留粒径为数微米的滤纸也没有问题。

[0085] 此外,如果是数十升以上的大规模反应时,可以使用压滤机等。清洗工序中,对通过该过滤工序得到的滤饼加入纯水,再过滤该纯水来进行。

[0086] 此外,所得的浆料也可以使用离心分离机强制使粒子沉降来进行固液分离。该情况下,离心分离通过以 3000rpm 运转 30 分钟来进行。固液分离后废弃上清,加入纯水,用超声波分散机分散 10 分钟。通过进行 3 次离心分离、上清废弃、纯水添加、超声波分离的工序,进行附着于粒子的多余的有机物质的除去,作为清洗工序。

[0087] < 干燥工序 >

[0088] 所得的金属块(银块)经 60°C、12 小时的干燥工序而获得干燥的金属粒子块。

## 实施例

[0089] 以下,对实施例进行详细说明。

[0090] (实施例 1)

[0091] 反应槽使用 1L 烧杯。此外,为了搅拌,在反应槽的中心设置具有叶片的搅拌棒。反应槽中设置用于监测温度的温度计。此外,配置喷嘴,使得可以从下部向溶液中供给氮。

[0092] 首先,在反应槽中加入 273g 水,为了除去残存氧而从反应槽下部以 500mL/ 分钟的流量通入氮 600 秒。然后,从反应槽上部以 500mL/ 分钟的流量供给,使反应槽中呈氮气氛。

[0093] 搅拌棒的旋转速度调整至 280 ~ 320rpm。接着,进行温度调整,使反应槽内的溶液温度达到 60°C。

[0094] 将 7.5g 氨水(以氨计含 30 质量%)投入反应槽后,搅拌 1 分钟而使溶液均匀。

[0095] 接着,添加 7.5g(相对于银为 2.01 当量)作为保护剂的己酸(和光纯药工业株式会社(和光純薬工業株式会社)制特级试剂),搅拌 10 分钟而使保护剂溶解。还有,保护剂在本发明的实施例和比较例中使用不同的材料。然后,添加 20.9g 作为还原剂的 50 质量%的肼水合物(大塚化学株式会社(大塚化学株式会社)制)水溶液。将其作为还原液。还有,本发明中的己酸相对于银的当量是指摩尔比,2.01 当量表示己酸/银的摩尔比为 2.01。

[0096] 在另一容器中准备将 36g 硝酸银结晶(和光纯药工业株式会社制特级试剂)溶解于 175g 水而得的硝酸银水溶液。将其作为原料液。还有,硝酸银水溶液的温度调整至与反应槽内的溶液同样的 60°C。

[0097] 然后,将原料液通过一次性添加加入还原液中,进行还原反应。搅拌连续地进行,在该状态下熟化 10 分钟。然后,停止搅拌,经过过滤清洗工序、干燥工序,得到微小银粒子

块。

[0098] 对清洗工序的结束阶段得到的粒子进行了 TEM 观察, 结果为获得如图 4 所示的结合有己酸的粒子, 得到平均粒径 14nm 且粒径相对一致的微小银粒子。还有由 TEM 得到的该一次粒子平均径通过测定存在于 174000 倍的视野中的 300 个以上的粒子的圆当量径, 算出它们的个数平均径来获得。

[0099] 此外, 对干燥品通过 SEM 进行了确认, 结果为以如图 1 所示的块状获得了粒子, 但若以高倍数观察, 则观察到由极小的微量粒子集合体形成。此外, 混合 100g 纯水、20g SDBS 和 0.9g 干燥状态的银微小粒子, 进行 1 小时的超声波处理而制成分散液。然后, 进行了该分散液的库尔特径测定和作为再分散性的评价的对滤纸的通液试验。

[0100] (实施例 2)

[0101] 除了将反应温度设为 50℃ 以外, 以相同的条件进行实施例 1 的反应。这时的 BET 为 7.1m<sup>2</sup>/g。

[0102] (比较例 1)

[0103] 除了将己酸变更为碳数为 7 的庚酸以外, 与实施例 1 同样地进行操作, 合成了银粒子。此外, 以与实施例 1 同样的条件制成分散液, 进行库尔特平均径和对滤纸的通液试验。

[0104] (比较例 2)

[0105] 将 7.5g 氨水 (以氨计含 30 质量%) 投入反应槽后, 搅拌 1 分钟而使溶液均匀。

[0106] 接着, 添加 7.5g (相对于银为 2.01 当量) 作为保护剂的庚酸 (和光纯药工业株式会社制特级试剂), 搅拌 10 分钟而使保护剂溶解。然后, 添加 20.9g 作为还原剂的 50 质量%的胍水合物水溶液。将其作为还原液。

[0107] 在另一容器中准备将 36g 硝酸银结晶 (和光纯药工业株式会社制特级试剂) 溶解于 175g 水而得的硝酸银水溶液。将其作为原料液。还有, 硝酸银水溶液的温度调整至与反应槽内的溶液同样的 60℃。

[0108] 然后, 以 5mL/ 分钟的添加速度 (至添加结束为止花费了 35 分钟) 通过软管泵将原料液慢慢地加入还原液中, 进行还原反应。搅拌连续地进行, 在该状态下熟化 10 分钟。然后, 停止搅拌, 经过过滤清洗工序、干燥工序, 得到微小银粒子块。

[0109] (比较例 3)

[0110] 实施例 1 中, 除了不添加庚酸以外, 同样地制成银粒子。

[0111] 下面, 为了确认本发明的含微小银粒子的组合物的贮存期, 实施了下述实施例 20 ~ 23。

[0112] (实施例 20)

[0113] 向本发明的银微粒加入萘品醇至银浓度达到 60 质量%, 分散而获得糊料。关于分散, 在进行人工搅拌后, 以株式会社新基 (株式会社シンキー) 制脱泡练太郎 AR-250 的混合模式进行 1 分钟的分散处理, 然后使用 3 根辊进行分散处理。

[0114] 将该糊料加入 25℃ 的恒温箱, 在当天、保存 7 天后、保存 13 天后进行再分散, 用流变仪测定了粘度。还有, 再分散为, 以脱泡练太郎 AR-250 的混合模式进行 1 分钟的分散处理后, 进行人工搅拌, 再以脱泡练太郎 AR-250 的混合模式进行 1 分钟。

[0115] (实施例 21)

[0116] 除了将溶剂改为 2- 苯氧基 -1- 丙醇 (以下称为 “Downol”) 以外, 与实施例 20 同

样地进行操作。

[0117] (实施例 22)

[0118] 除了将溶剂改为 TEXANOL 以外,与实施例 20 同样地进行操作。

[0119] (实施例 23)

[0120] 除了将溶剂改为丁基卡必醇乙酸酯(以下称为“BCA”)以外,与实施例 20 同样地进行操作。

[0121] 实施例 30 ~ 34 是考察分散剂对贮存期的影响的实施例。

[0122] (实施例 30)

[0123] 分散剂采用了相对于银为 5 质量%的 DisperBYK2001(日本毕克化学株式会社(ビツクケミー・ジヤパン株式会社)制)。除此以外与实施例 20 同样地进行操作。

[0124] (实施例 31)

[0125] 除了将溶剂改为 Downol 以外,与实施例 30 同样地进行操作。

[0126] (实施例 32)

[0127] 除了将溶剂改为 TEXANOL 以外,与实施例 30 同样地进行操作。

[0128] (实施例 33)

[0129] 除了将溶剂改为 BCA 以外,与实施例 30 同样地进行操作。

[0130] (实施例 34)

[0131] 除了将溶剂改为  $\gamma$ -丁内酯以外,与实施例 30 同样地进行操作。

[0132] 实验条件示于表 1。此外,实施例 1 和比较例 1 中测得的库尔特径和通液试验的结果示于表 2。另外,实施例 20 ~ 34 的结果示于表 3 和图 8 及图 9。

[0133] [表 1]

	有机保护剂	原料		向还原液的添加方法	反应温度
		Ag加入量	相对于Ag的保护剂当量		
[0134] 实施例1	己酸	0.05mol/L	2.01当量	一次性添加	60℃
实施例2	己酸	0.05mol/L	2.01当量	一次性添加	50℃
比较例1	庚酸	0.05mol/L	2.01当量	一次性添加	60℃
比较例2	庚酸	0.05mol/L	2.01当量	连续添加	60℃
比较例3	无	0.05mol/L	-	一次性添加	60℃

[0135] 各样品的通过扫描电子显微镜(FE-SEM)得到的照片示于图 1 ~ 图 3,通过透射电子显微镜(TEM)得到的照片示于图 4 ~ 图 7。图 1(a)的倍数为 10000 倍,图 1(b)的倍数为 100000 倍。照片中,两侧箭头在(a)中为 3.0  $\mu$ m,在(b)中为 300nm。这在图 1 ~ 图 3 中都相同。

[0136] 实施例 1(图 1)中,通过 10000 倍的 SEM 观察,观察到粒度一致的微小粒子聚集。在 100000 倍数的观察中粒子也非常均匀,且以分别独立的状态制成,比较例 2(图 2)的粒子发生大量的粒子间的凝集和烧结,无法获得粒径的均匀性。此外,未添加保护剂的比较例 3(图 3)的粒子确认粒子本身烧结,可知所确认的一次粒子也大且不定形。

[0137] 图 4 是通过实施例 1 得到的粒子的 TEM 照片。图 4(a)的倍数为 30000 倍,(b)的倍数为 174000 倍。照片中,(a)中标有 500nm 的基准线,(b)中标有 100nm 的基准线。30000 倍时,可知不存在因烧结而生成的粗大粒子。另一方面,放大至 174000 倍的照片中,以 30000 倍确认时可见粒子呈块状的粒子块分别由数个粒子的集合体形成,分别独立,分离。此外,

可知获得粒径较一致的呈球状的粒子。

[0138] 另一方面,比较例 1(图 5)中,确认与实施例同样,仅粒子间相互凝集,单独的粒子相互独立。但是,若分别确认各粒子,则可知粒径不均匀,且粒子的形状也不统一。比较例 2(图 6)中也可以说是同样的情况,可知粒径的偏差更显著,粒子存在于数纳米~数十纳米的宽幅范围内。到了比较例 3(图 7),可知因烧结而导致的粒子的粗大化和不定形化进一步加剧,为了保持粒子的独立性,必须存在保护剂。

[0139] 由以上的结果,不论是庚酸还是己酸,如果不存在保护剂,则无法制造 100nm 以下的微粒。即,示意不存在保护剂时,无法阻止反应槽中形成了成为核的粒子后的进一步的还原反应引发的银的生长和粒子间的烧结,导致粒子的无序生长和粗大化。换言之,可以说如果在存在保护剂的状态下进行银的还原反应,则保护剂吸附或结合于反应物粒子表面而存在。

[0140] 接着,根据实施例 1 与比较例 2 的比较,比较例 2 的粒径小的粒子数更多。这一点不仅由 174000 倍的 TEM 的照片可知,也可以由在 SEM 的 10000 倍的照片中看似连续的不定形这一点以较高的可能性推测。即,可以说明 SEM 的 10000 倍中,无法观测到数纳米的银粒子分离,而是看似连续物。

[0141] 保护剂被认为具有阻止投入反应槽的原料液的银粒子表面的还原反应引起的银生长的效果,所以认为己酸和庚酸的不同是决定是否能形成粒子形状和粒度分布均匀整齐的粒子的主要因素。即,庚酸显示不足以形成粒子形状均匀整齐的粒子,庚酸的添加采用连续添加时也生成大粒子,该现象被认为是在反应初期的阶段,作为保护剂的庚酸被用尽,硝酸银水溶液的投入结束时不存在足以保护反应的庚酸。因此,可知为了使粒径较均匀整齐,溶液的添加较好是一次性进行。

[0142] 因此,认为不仅是保护剂采用己酸,一次性添加硝酸银水溶液也对于获得数十纳米水平的均匀的微小银粒子有一定的贡献。

[0143] 下面,参照表 2。实施例 1 为通过使用己酸的反应制成的银微小粒子和含银微小粒子的组合物,但库尔特平均径小至 0.201  $\mu\text{m}$ ,通过分散液过滤而捕集于滤纸上的比例也非常少。可知在干燥状态下凝集存在,但可再分散于溶剂中。

[0144] [表 2]

[0145]

	有机保护剂	库尔特径(平均) ( $\mu\text{m}$ )	通液试验 (%)
实施例 1	己酸	0.201	0.23
比较例 1	庚酸	9.34	66.6

[0146] 与之相对,比较例 1 的通过使用庚酸的反应制成的银微小粒子的库尔特平均径非常大,分散液过滤时的捕集率也非常高,达到 66.6 质量%。由此可知,保护剂采用己酸时,干燥状态粒子对溶剂的再分散性显著得到改善。

[0147] 下面,参照表 3 和图 8。还有,表 3 中记载的粘度为使用 RheoStressRS600(哈克公司(HAAKE 社))在 25°C 于剪切速度  $d\gamma/dt$  (1/s) 为 3.038 时测得的值。银微粒的情况下,如果粒子分散,则根据分散程度,与溶剂接触的面积越大,游离的溶剂越少,粘度就越高。即,粘度的高低成为分散性的程度的指标。

[0148] [表 3]

	溶剂	分散剂	粘度				
			当天	7天	13天	14天	21天
实施例20	萘品醇	无	12800	11400	9660	-	-
实施例21	Downol	无	9000	7220	7170	-	-
实施例22	TEXANOL	无	4960	3950	3240	-	-
[0149] 实施例23	BCA	无	1460	577	1320	-	-
实施例30	萘品醇	有	36900	21900	-	25900	24200
实施例31	Downol	有	64300	67400	-	80000	79900
实施例32	TEXANOL	有	20300	14200	-	13700	14400
实施例33	BCA	有	12200	9340	-	12300	10600
实施例34	$\gamma$ -丁内酯	有	12000	1890	-	3880	-

[0150] 将表 3 的实施例 20 ~ 23 的粘度制图而得的图表示于图 8。横轴为保存天数,纵轴表示粘度。如上所述,认为粘度越高,则分散性越高。所有的实施例中都存在粘度因经时变化而下降的倾向,分散性趋于劣化。但是,Downol、萘品醇原来的粘度高,可以判断分散性高。

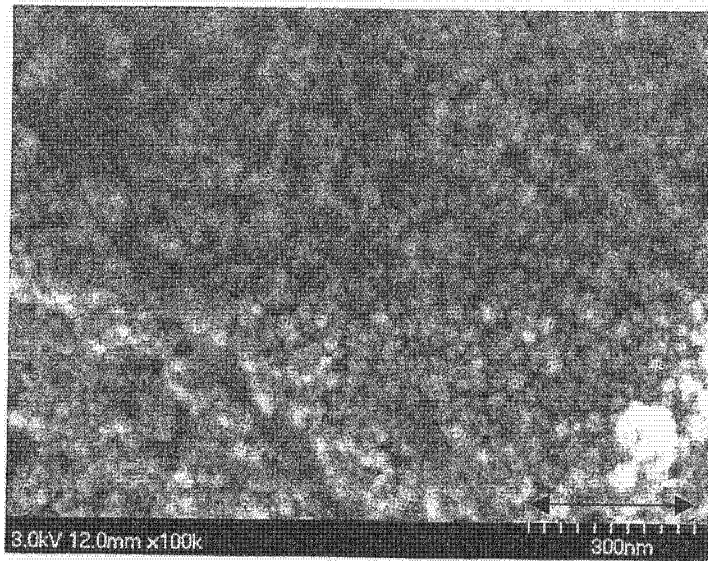
[0151] 下面,对糊料中的分散剂的影响进行说明。糊料的贮存期在实际使用方面是重要的项目。于是,制成了在本发明的含微小银微粒的组合物中添加溶剂和分散剂而得的实施例 30 ~ 34。表 3 的实施例 30 ~ 34 的粘度的结果示于图 9。由于分散剂的影响,自初始粘度开始,所有的实施例中的粘度都比没有分散剂时的实施例高。由此可知在糊料中加入分散剂的效果。此外,可知实施例 30 ~ 34 的 7 天后的粘度都达到一定值,通过使糊料包含分散剂,贮存期变长。

[0152] 产业上利用的可能性

[0153] 通过本发明,可以获得对溶剂的再分散性良好的含微小银粒子的组合物及采用该含微小银粒子的组合物的分散液,因此可以良好地用于采用该含微小银粒子的组合物或分散液各种用途。例如,可以用于以下的各种用途:FPD、太阳能电池、有机 EL 用的电极形成,RFID 的配线形成,微细的沟道、通孔接触孔等埋入式等的配线,车或船的涂装用色料,医疗、诊断、生物技术领域中的吸附生化物质的载体,利用抗菌作用的抗菌涂料,催化剂,通过与导电性粘接剂、树脂的混合而形成的导电性糊料和使用该糊料的柔性印刷电路,高弯曲性护罩,电容器等。通过本发明,可以获得在极性溶剂中均匀地单分散有微小银粒子的组合物,所以可以用于认为藉由粒径的一致可获得效果的用途(例如反射膜)。



(a)



(b)

图 1

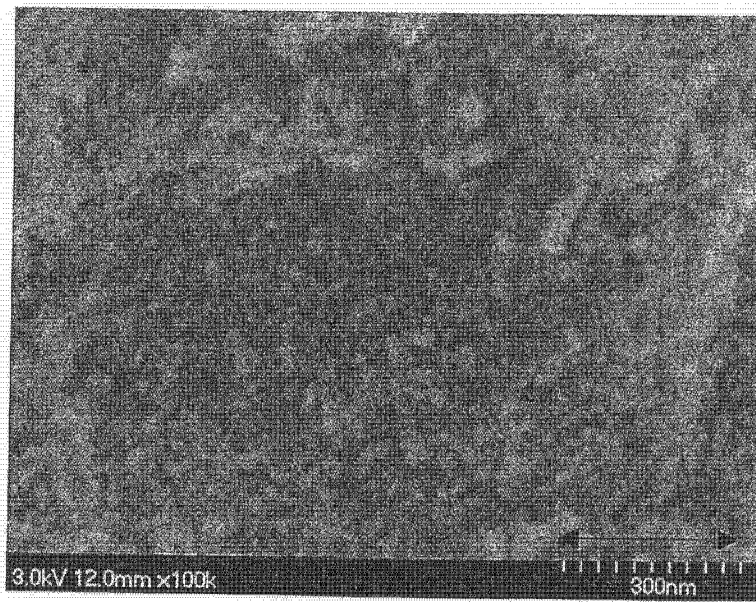
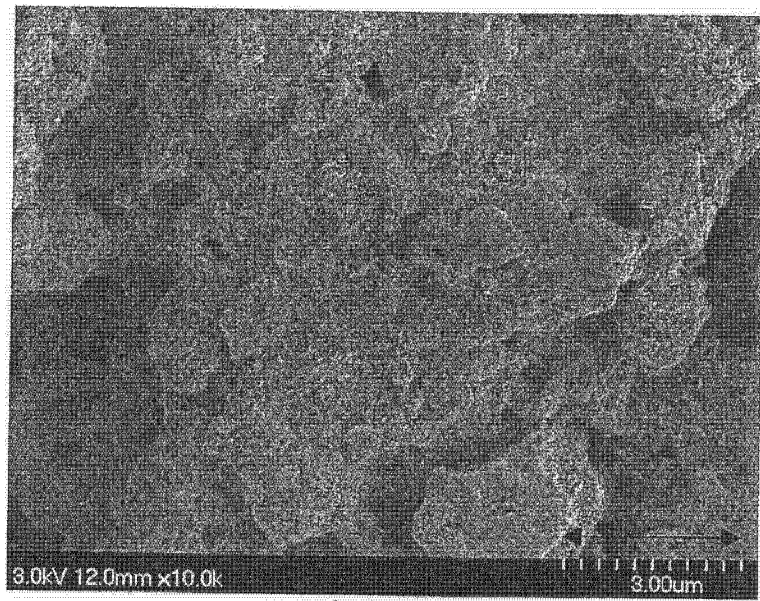
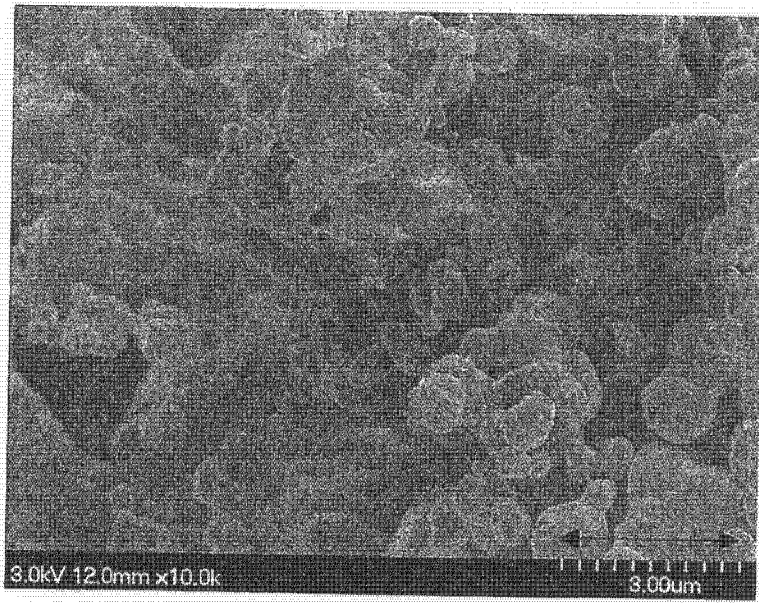


图 2

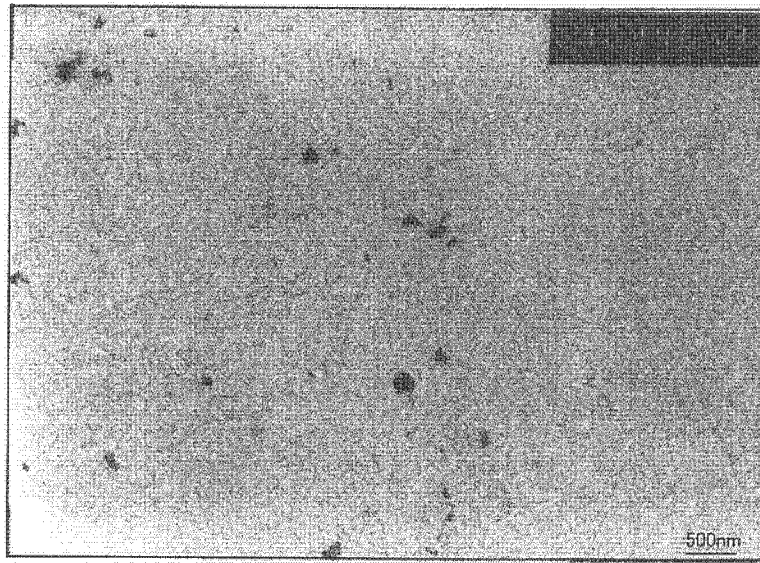


(a)

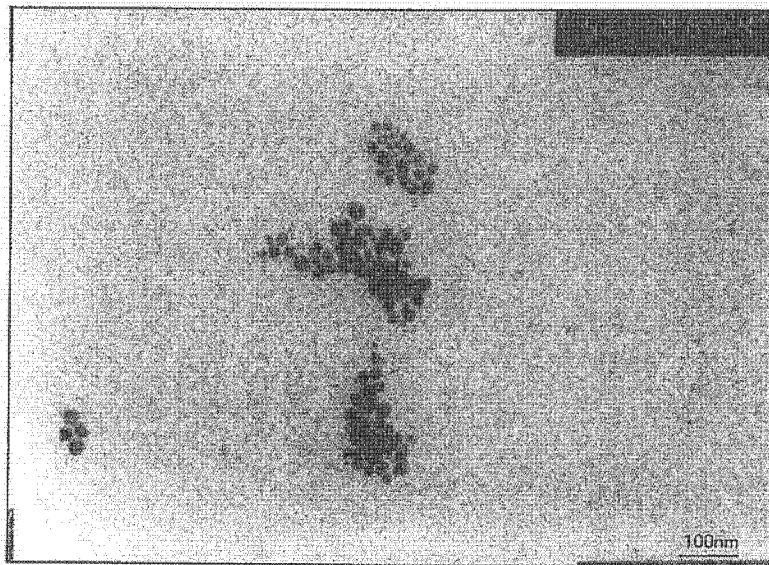


(b)

图 3

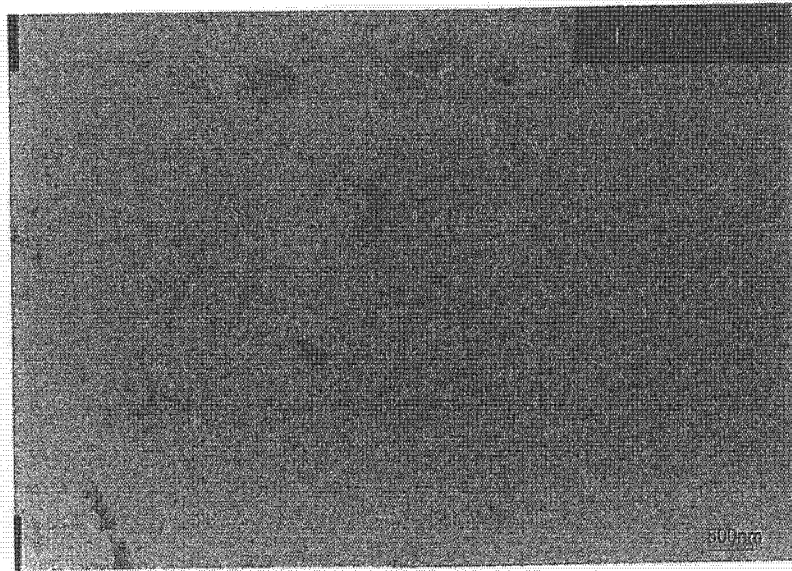


(a)

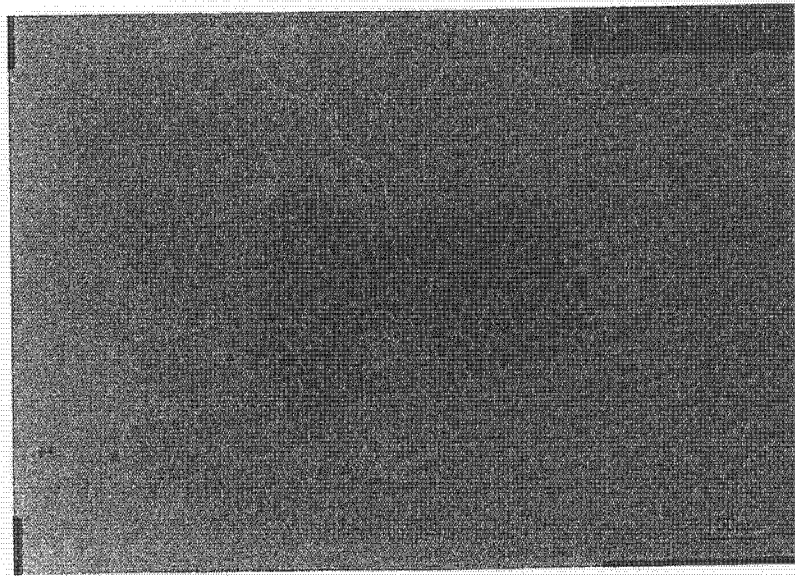


(b)

图 4

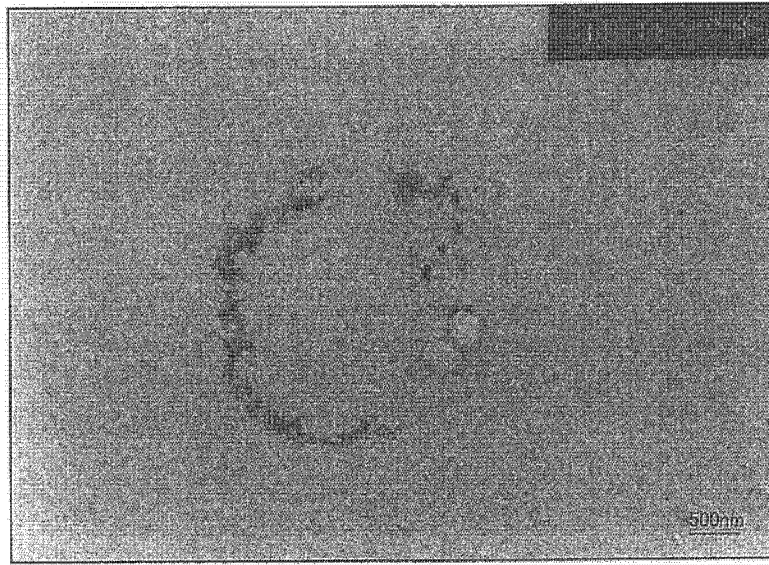


(a)

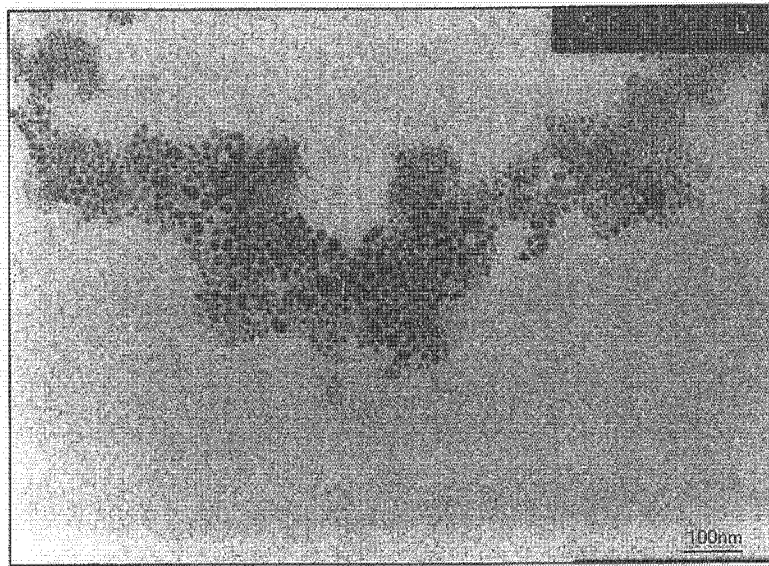


(b)

图 5

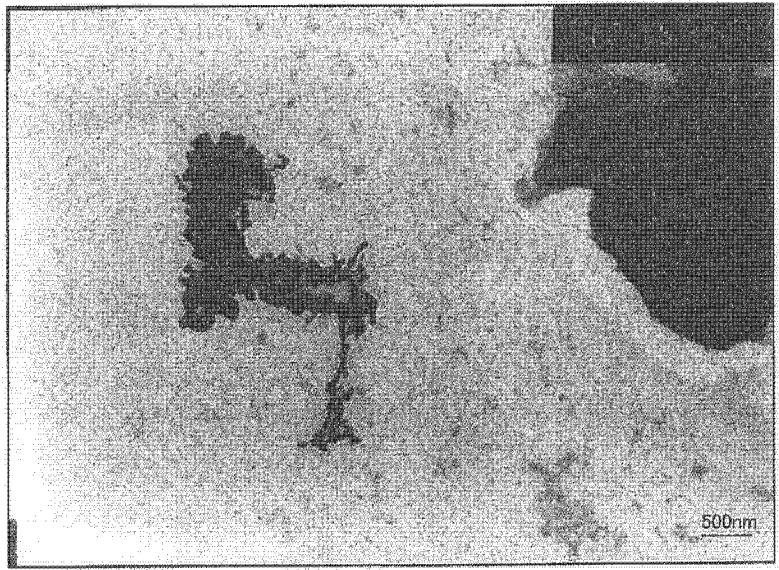


(a)

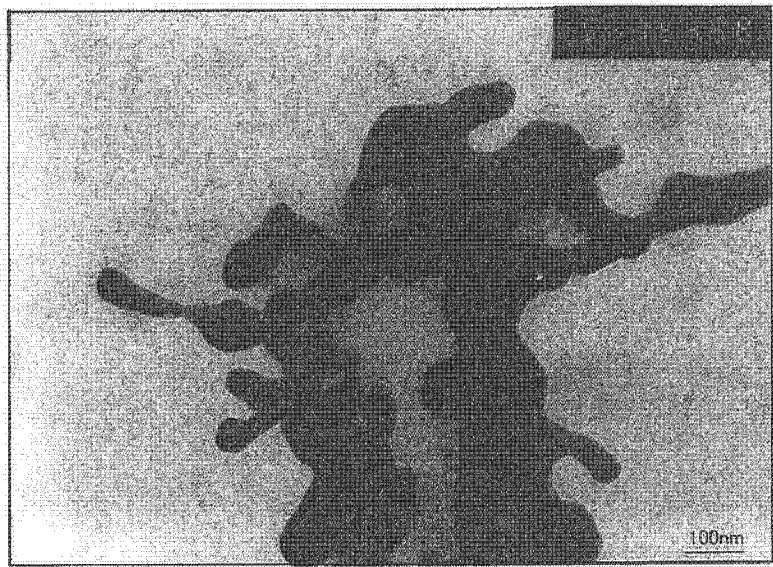


(b)

图 6



(a)



(b)

图 7

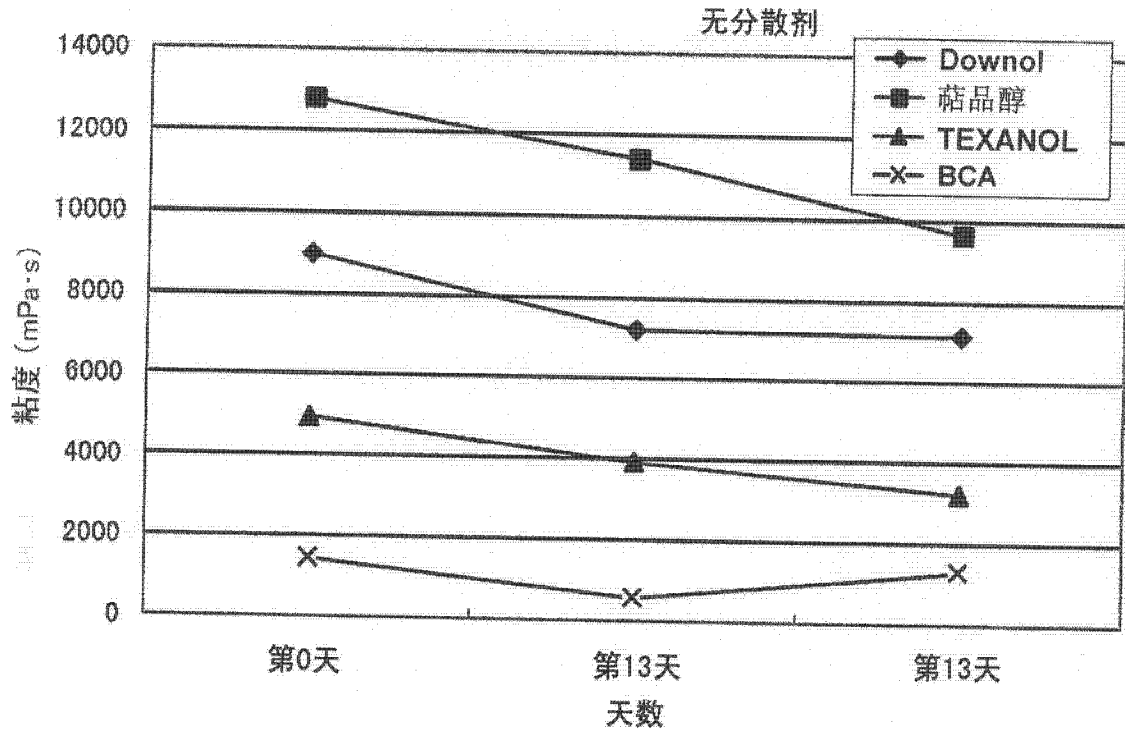


图 8

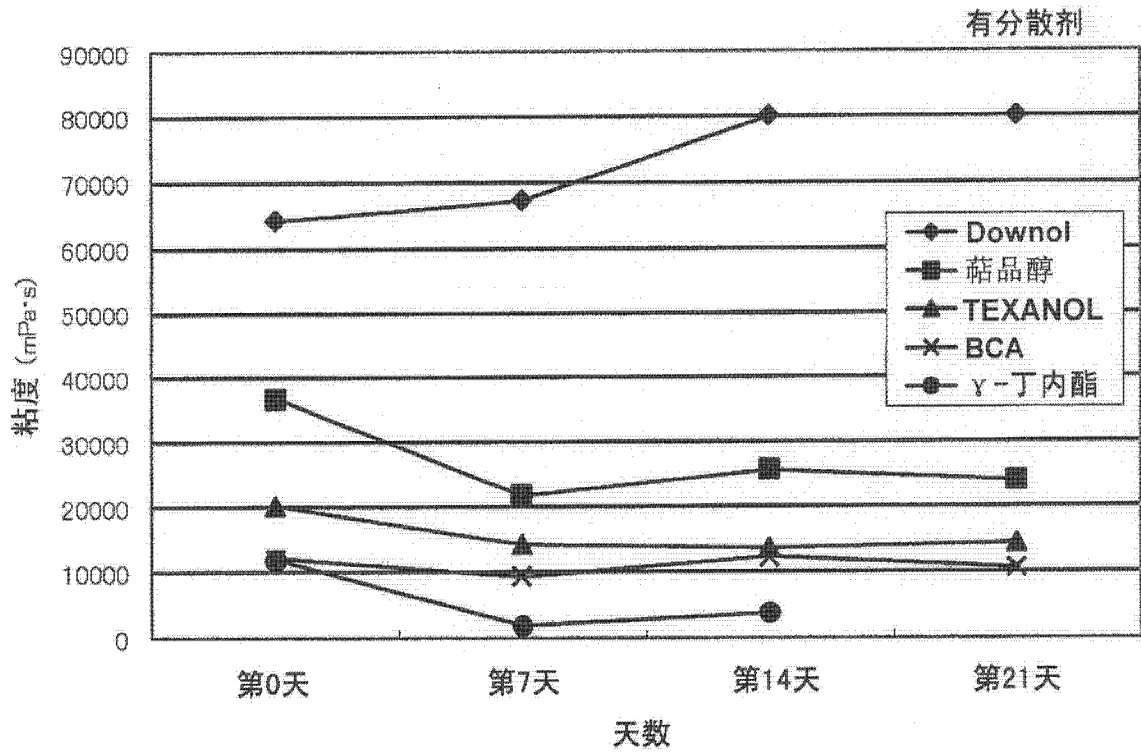


图 9