

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年1月31日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013199 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/24 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064577
- (22) 国際出願日: 2007年7月25日 (25.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-205984 2006年7月28日 (28.07.2006) JP
特願2006-304360 2006年11月9日 (09.11.2006) JP
特願2006-304361 2006年11月9日 (09.11.2006) JP
特願2007-074950 2007年3月22日 (22.03.2007) JP
特願2007-167286 2007年6月26日 (26.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 琢也 (HARADA, Takuya) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 英道 (FUJIWARA, Hidemichi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 高柴 和宏

(TAKASHIBA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 山中 信光 (YAMANAKA, Nobumitsu) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 山田 悠介 (YAMADA, Yusuke) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 西久保 英郎 (NISHIKUBO, Hideo) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 海野 隆 (UNNO, Takashi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 細井 勇, 外 (HOSOI, Isamu et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座8-19-3 銀座竹葉亭ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FINE PARTICLE DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING FINE PARTICLE DISPERSION

(54) 発明の名称: 微粒子分散液、及び微粒子分散液の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a fine particle dispersion which is excellent in dispersibility and storage stability. Specifically disclosed is a fine particle dispersion wherein fine particles (P) composed of one or more of metals, alloys and metal compounds and having an average primary particle diameter of 1-150 nm, at least a part of whose surfaces are covered with a polymer dispersing agent (D) are dispersed in a mixed organic solvent. This fine particle dispersion is characterized in that the weight ratio (D/P) between the polymer dispersing agent (D) covering the surfaces of the fine particles (P) in the dispersion and the fine particles (P) is 0.001-10, and the mixed organic solvent is (i) a mixed organic solvent containing 50-95% by volume of an organic solvent (A) having an amide group and 5-50% by volume of a low-boiling point organic solvent (B) having a boiling point at normal pressure of 20-100°C, (ii) a mixed organic solvent containing 50-95% by volume of an organic solvent (A) having an amide group and 5-50% by volume of an organic solvent (C) having a boiling point at normal pressure of more than 100°C and composed of an alcohol having one or more hydroxy groups in a molecule and/or a polyhydric alcohol, or (iii) a mixed organic solvent containing 50-94% by volume of an organic solvent (A) having an amide group, 5-49% by volume of a low-boiling point organic solvent (B) having a boiling point at normal pressure of 20-100°C and 1-45% by volume of an organic solvent (C) having a boiling point at normal pressure of more than 100°C and composed of an alcohol having one or more hydroxy groups in a molecule and/or a polyhydric alcohol.

(57) 要約: 分散性と保存安定性優れる微粒子分散液を提供する。金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1~150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している微粒子分散液であって、該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001~10であり、かつ該混合有機溶媒が(i)アミド基を有する有機溶媒(A)50~95体積%、及び常圧における沸点が20~100°Cである低沸点の有機溶媒(B)5~50体積%を含む混合有機溶媒、(ii)アミド基を有する有機溶媒(A)50~95体積%、及び常圧における沸点が100°Cを超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び/もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C)5~50体積%を含む混合有機溶媒、又は、(iii)アミド基を有する有機溶媒(A)50~94体積%、常圧における沸点が20~100°Cである低沸点の有機溶媒(B)5~49体積%、並びに常圧における沸点が100°Cを超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び/もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C)1~45体積%を含む混合有機溶媒、であることを特徴とする、微粒子分散液。

WO 2008/013199 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

微粒子分散液、及び微粒子分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる微粒子が特定の混合有機溶媒に分散されている、分散性、保存安定性等に優れる微粒子分散液、及び微粒子分散液の製造方法に関する。

尚、本出願の基礎出願である、(1)2006年7月28日に出願された日本特許出願 特願2006-205984、(2)2006年11月9日に出願された日本特許出願 特願2006-304360、(3)2006年11月9日に出願された日本特許出願 特願2006-304361、(4)2007年3月22日に出願された日本特許出願 特願2007-074950、及び(5)2007年6月26日に出願された日本特許出願 特願2007-167286の出願内容は、本明細書の一部をなす参照文献として本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] 粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の金属微粒子は、バルク材料にはない様々な特異な特性を持つことが知られている。そしてこの特性を生かした様々な工学的応用が、現在、エレクトロニクス、バイオ、エネルギー等の各分野で、大いに期待されている。

中でも、銅、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、スズ、銀等の工業的な汎用金属及びそれらの合金からなる粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の金属微粒子は、導電回路、パンプ、ビア、パッド等の実装部品の形成材料、高密度磁気記憶媒体やアンテナ用の磁性素子、ガス改良フィルタや燃料電池電極用の触媒材料として、大いに期待されている。

[0003] このような粒子径の小さな金属微粒子を製造する方法としては、気相合成法と液相合成法の2種類の製法が知られている。ここで気相合成法とは、気相中に導入した金属蒸気から固体の金属微粒子を形成する方法であり、他方、液相合成法とは、溶液中に分散させた金属イオンを還元することにより金属微粒子を析出させる方法である。

また、液相合成法においては、一般にその金属イオンを還元するための還元剤を使用する方法と、電気化学的にカソード電極上で還元を行う方法とが知られている。

[0004] また、最近では、金属微粒子を含有するインクを使用して、配線パターンをインクジェット法により形成し、焼成して配線を形成する技術が注目されている。しかし、インクジェット用のインクとして、金属微粒子を含有するインクを使用する場合、インク中において分散性を長期間保つことが重要である。そのため、インク中において分散性を長期間保つ金属微粒子の製造方法が提案されている。

[0005] また、金属微粒子分散液を乾燥後に焼成して金属薄膜又は金属細線を得る方法として下記の特許文献が公開されている。

特許文献1には、銅微粒子を得る方法として、核生成のためのパラジウムイオンを添加すると共に、分散剤としてポリエチレンイミンを添加してポリエチレングリコール又はエチレングリコール溶液中でパラジウムを含有する粒径50nm以下の銅微粒子を形成し、ついでこの銅微粒子分散液を用いて、基板上にパターン印刷を行い、4% H_2 - N_2 気流中において250°C×3時間の熱処理を行うことによって、微細な銅の導電膜を形成することが開示されている。

[0006] 特許文献2には、一次粒径が100nm以下である金属酸化物微粒子を含むインクジェット用インクをインクジェット法により基板上に塗布した後、水素ガス雰囲気下で350°C／1時間の熱処理を施して、酸化第一銅の還元を行い、金属配線のパターンを得ることが開示されている。

特許文献3には、金属の周りに分散剤として有機金属化合物が付着している金属ナノ粒子をスピンコート法により、基板(ガラス)上に塗布し、100°Cで乾燥し、250°Cでの焼成により銀の薄膜を作製することが開示されている。

また、特許文献4には、ジェチレングリコール中に懸濁された、二次粒子の平均粒径500nmの酢酸銅を濃度が30重量%になるように濃縮し、さらに超音波処理を施して、導電性インクとした後、スライドガラス上に塗布して、還元雰囲気下で350°C、1時間加熱して銅薄膜を得ることが開示されている。

[0007] 特許文献1:特開2005-330552号公報

特許文献2:特開2004-277627号公報

特許文献3:特開2005-81501号公報

特許文献4:特開2004-323568公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記した特許文献1、2をはじめ、特許文献3及び特許文献4における従来の製造方法では、金属粒子の周りに分散剤として有機金属化合物を付着させるか、350℃程度の比較的高温で熱処理をするか、又は熱処理のときに水素ガス等の還元性ガス雰囲気下で行わなければ導電性の金属部材を得ることができないという問題点があった。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、少なくとも表面の一部が高分子分散剤で覆われている金属等の微粒子を有機溶媒に分散させる際に、アミド基を有する有機溶媒と特定の他の有機溶媒を含む混合有機溶媒を使用すると、分散性と長期保存安定性に優れ、該微粒子分散液を基板上に配置して乾燥後に焼成して金属薄膜、金属細線等を得る際に、還元性ガス雰囲気を必要とせず、比較的低温で焼成が可能であり、得られる金属薄膜、金属細線等は優れた導電性と基板密着性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち本発明は、(1)金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1～150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している微粒子分散液であって、該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001～10であり、かつ該混合有機溶媒が
- (i) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S1)、
 - (ii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S2)
- 又は、(iii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～94体積%、常圧における

沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B)5～49体積%、並びに常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C)1～45体積%を含む混合有機溶媒(S3)、

であることを特徴とする、微粒子分散液、を提供するものである(以下、第1の態様とすることがある)。

[0011] 上記第1の態様である「微粒子分散液」においては更に下記(2)ないし(7)に記載の態様とすることができる。

(2)前記有機溶媒(A)がN-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルプロパンアミド、ホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、及びアセトアミドの中から選択される1種又は2種以上である。

(3)前記有機溶媒(B)が、一般式 R^1-O-R^2 (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるエーテル系化合物(B1)、一般式 R^3-OH (R^3 は、アルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるアルコール(B2)、 $R^4-C(=O)-R^5$ (R^4 、 R^5 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～2である。)で表されるケトン系化合物(B3)、及び一般式 $R^6-(N-R^7)-R^8$ (R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立にアルキル基、又は水素原子で、炭素原子数は0～2である。)で表されるアミン系化合物(B4)、の中から選択される1種又は2種以上である。

[0012] (4)前記有機溶媒(B)が、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、*t*-アミルメチルエーテル、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、及びアリルエーテルの中から選択される1種又は2種以上であるエーテル系化合物(B1)、

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、及び2-メチル2-プロパノールの中から選択される1種又は2種以上であるアルコール(B2)、

アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトンの中から選択される1種又は2種以

上であるケトン系化合物(B3)、

又はトリエチルアミン、及び／もしくはジエチルアミンであるアミン系化合物(B4)

である。

[0013] (5)前記有機溶媒(C)がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセロール、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トレイトール、エリトリール、ペンタエリスリール、ペンチトリール、及びヘキシトリールの中から選択される1種又は2種以上である。

(6)前記高分子分散剤(D)が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、デンプン、及びゼラチンの中から選択される1種又は2種以上である。

(7)前記金属が、銅、銀、金、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、スズ、アルミニウム、ビスマス、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、マンガン、クロム、バナジウム、及びチタンの中から選択される1種又は2種以上、前記合金が前記金属の2種以上からなる合金、並びに前記金属化合物が前記金属及び合金の酸化物である。

[0014] また、本発明は、(8)金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1~150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している、微粒子分散液の製造方法であって、

該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001~10であり、かつ少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)を、

(i)少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A)50~95体積%、及び常圧における沸点が20~100℃である低沸点の有機溶媒(B)5~50体積%を含む混合有機溶媒(S1)、

(ii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S2)

又は、(iii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～94体積%、常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～49体積%、並びに常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 1～45体積%を含む混合有機溶媒(S3)、

に分散することを特徴とする、微粒子分散液の製造方法、を提供するものである(以下、第2の態様ということがある)。

[0015] 上記第2の態様である「微粒子分散液の製造方法」においては更に下記(9)ないし(15)に記載の態様とすることができる。

(9) 前記少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)が、

(a) 工程1

少なくとも1種の金属イオンと、高分子分散剤(D)とが溶解している水溶液中で電解還元又は還元剤を使用した無電解還元により該金属イオンを還元して、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1～150nmである微粒子(P)が該高分子分散剤(D)で覆われて分散している微粒子分散水溶液を形成する工程、

(b) 工程2

工程1で得られた微粒子分散水溶液から、少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)を分離・回収する工程から得られる。

(10) 前記有機溶媒(A)がN-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルプロパンアミド、ホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、及びアセトアミドの中

から選択される1種又は2種以上である。

- [0016] (11)前記有機溶媒(B)が、一般式 R^1-O-R^2 (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるエーテル系化合物(B1)、一般式 R^3-OH (R^3 は、アルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるアルコール(B2)、 $R^4-C(=O)-R^5$ (R^4 、 R^5 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～2である。)で表されるケトン系化合物(B3)、及び一般式 $R^6-(N-R^7)-R^8$ (R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立にアルキル基、又は水素原子で、炭素原子数は0～2である。)で表されるアミン系化合物(B4)、の中から選択される1種又は2種以上である。
- (12)前記有機溶媒(B)が、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、*t*-アミルメチルエーテル、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、及びアリルエーテルの中から選択される1種又は2種以上であるエーテル系化合物(B1)、
- メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、及び2-メチル2-プロパノールの中から選択される1種又は2種以上であるアルコール(B2)、
- アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトンの中から選択される1種又は2種以上であるケトン系化合物(B3)、
- 又はトリエチルアミン、及び／もしくはジエチルアミンであるアミン系化合物(B4)である。

- [0017] (13)前記有機溶媒(C)がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセロール、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トレイトール、エリトリール、ペンタエリスリトリール、ペンチトリール、及びヘキシトリールの中から選択される1種又は2種以上である。

(14)前記高分子分散剤(D)が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリ

ル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、デンプン、及びゼラチンの中から選択される1種又は2種以上である。

(15)前記金属が、銅、銀、金、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、スズ、アルミニウム、ビスマス、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、マンガン、クロム、バナジウム、及びチタンの中から選択される1種又は2種以上、前記合金が前記金属の2種以上からなる合金、並びに前記金属化合物が前記金属及び合金の酸化物である。

発明の効果

[0018] 本発明の微粒子分散液は、微粒子(P)を分散する混合有機溶媒として、上記混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)又は混合有機溶媒(S3)を使用するので、高分子分散剤(D)の分散作用とこれらの混合有機溶媒の分散作用が相乗的に作用して、分散性と長期保存安定性に優れるものである。更に、本発明の微粒子分散液を基板上に配置して乾燥後に焼成して金属薄膜、金属細線等を得る際に、還元性ガス雰囲気は不要でかつ比較的低温で焼成が可能であり、得られる金属薄膜、金属細線等は優れた導電性と基板密着性を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の微粒子を「微粒子(P)」と、微粒子(P)を構成する金属、合金、及び金属化合物を「金属等」と、アミド基を有する有機溶媒(A)を「有機溶媒(A)」と、常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B)を「有機溶媒(B)」と、常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C)を「有機溶媒(C)」と、「混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)、及び混合有機溶媒(S3)」を併せて「混合有機溶媒等」と、それぞれ記載することがある。

[0020] [1]第1の態様の「微粒子分散液」

本発明の第1の態様である「微粒子分散液」は、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1～150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している微粒子分散液であって、

該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001～10であり、かつ該混合有機溶媒が

(i) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S1)、

(ii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S2)

又は、(iii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～94体積%、常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～49体積%、並びに常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 1～45体積%を含む混合有機溶媒(S3)、

であることを特徴とする。

[0021] 本発明の微粒子(P)は、混合有機溶媒等中で微粒子(P)の少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている状態のものであれば、気相合成法と液相合成法(又は液相還元法)のいずれの方法で製造された微粒子(P)をも使用することが可能である。尚、気相合成法で製造された微粒子は一旦他の有機溶媒、又は水溶液等の無機溶媒に高分子分散剤(D)と共に添加して、攪拌、分散した後に、高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)をこれらの溶媒から回収したものでも良い。この回収の際には、後述する微粒子(P)を二次凝集させる処理を行い、少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)として回収することができる。

また、高分子分散剤(D)の存在下に液相還元により微粒子(P)を形成した場合には、還元反応終了後、微粒子(P)が高分子分散剤(D)で覆われて分散している溶液中に酸化性物質を添加して微粒子(P)を凝集又は沈殿させ、高分子分散剤(D)で覆われて凝集している微粒子(P)をろ過等の操作で回収したものでもよい。

更に、高分子分散剤(D)で覆われていない微粒子(P)と、高分子分散剤(D)を本

発明の混合有機溶媒等に分散させたものも本発明の技術的範囲に含まれる。

以下に、第1の態様である「微粒子分散液」における、金属、合金、及び金属化合物、高分子分散剤(D)、及び混合有機溶媒について説明する。

[0022] (1) 金属、合金、及び金属化合物

本発明の「金属、合金、及び金属化合物(金属等)」は、特に制限されるものではなく、目的・用途に合わせて適宜選定することが可能であり、例えば、銅、銀、金、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、スズ、アルミニウム、ビスマス、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、マンガン、クロム、バナジウム、チタン等の中から選択された金属の1種又は2種以上、これらの金属の2種以上からなる合金、及びこれらの金属の1種又は2種以上の金属化合物等から選定することが可能である。

尚、上記金属化合物には、金属及び合金の酸化物も含まれる。本発明の微粒子(P)を液相還元により製造する際に金属及び合金の酸化物が含まれてくる場合も多い、特に銅をはじめとする遷移金属粒子の場合に酸化物がまったく含まれないものは少ないといえる。この場合の酸化レベルは微粒子生成時および保管時の雰囲気、温度、保持時間によりさまざまであり、微粒子(P)の最表面だけ薄く酸化されて内側は金属のままの場合、微粒子(P)が殆ど酸化されている場合もある。本発明でいう「金属化合物」はこのようなさまざまな酸化状態の粒子をすべて包含する。

上記金属の中でも、Cu、Ag、及びAu等の金属から選ばれた1種もしくは2種以上の金属、又はこれらの金属の2種以上からなる合金が好ましい。

[0023] (2) 微粒子(P)の一次粒子の平均粒径について

微粒子(P)の一次粒子の平均粒径は、1～150nmである。ここで、一次粒径とは、二次粒子を構成する個々の金属等の微粒子(P)の一次粒子の直径を意味する。該一次粒径は、電子顕微鏡を用いて測定することができる。また、平均粒径とは、金属等の微粒子(P)の数平均粒径を意味する。

微粒子(P)の一次粒子の平均粒径は、分散液を基板上に配置して、焼成により緻密な金属被膜を形成すること等を考慮すると、一次粒子径が150nm以下であるのが好ましく、微粒子(P)の製造を考慮すると実用的には、1～100nmであるのが好ましい。

[0024] (3) 高分子分散剤(D)について

高分子分散剤(D)は、水に対して溶解性を有していると共に、溶媒中で金属等からなる微粒子の表面を覆うように存在して、金属等の微粒子の凝集を抑制して分散性を良好に維持する作用を有する。

本発明の高分子分散剤(D)は、例えば金属等の微粒子(P)が気相合成法より製造される場合には、金属等が形成された後、有機溶媒に分散させる際に分散性を向上するために使用される。また、金属等の微粒子(P)が水溶液中で金属イオンを電解還元又は還元剤を使用した無電解還元等の液相還元により製造される場合には、該水溶液中に水溶性の高分子分散剤(D)を溶解させておいて、還元反応により析出する金属等の微粒子(P)の凝集を抑制して、微粒子(P)を効率良く形成することもできる。

また、気相合成法又は液相還元法により、金属等の微粒子を形成して、その表面が高分子分散剤(D)で覆われていない金属等の微粒子と、高分子分散剤(D)を本発明の混合有機溶媒に添加して攪拌することにより、金属等の微粒子(P)の表面が高分子分散剤(D)で覆われて、分散性が向上されるものでも良い。

本発明の高分子分散剤(D)は上記作用を有し、かつ本発明の混合有機溶媒中で、金属等の微粒子(P)の凝集を抑制して分散作用を奏するものであれば、特に制限されるものではない。

このような高分子分散剤(D)が金属等の微粒子(P)を分散させるメカニズムは完全に解明されているものではないが、例えば高分子分散剤(D)に存在する官能基の非共有電子対を有する原子部分が金属等の微粒子(P)の表面に吸着して、高分子の分子層を形成し、互いに金属等の微粒子(P)同士の接近をさせない、斥力が発生していることが予想される。

[0025] このような高分子分散剤(D)は、水溶性であると共に、反応系中で析出した金属等からなる微粒子(P)の表面を覆うように存在して、金属等の微粒子(P)の凝集を抑制して分散性を良好に維持する作用を有すると共に、本発明で使用する有機溶媒中でも金属等の微粒子(P)の凝集を抑制し、分散を維持する働きをするものである。

高分子分散剤(D)存在下の液相還元により、金属等の微粒子(P)を水溶液中で形

成する場合には、これらの高分子分散剤(D)は、水に対して溶解性を有すると共に、析出した金属等の微粒子(P)の表面を覆うように存在して、金属等の微粒子(P)の凝集を抑制し、分散を維持する働きをする。このような液相還元の場合、高分子分散剤(D)は、還元反応終了後に金属等の微粒子(P)から積極的に分離せずに、必要により他の不純物を除去して、金属等の微粒子(P)の分散性を向上する材料として使用される。

高分子分散剤(D)としては、その化学構造にもよるが分子量が100～100,000程度の、水に対して溶解性を有し、かつ金属等の微粒子(P)の表面を覆っている状態で水溶液から分離回収され、更に本発明の混合有機溶媒中で金属等の微粒子(P)を良好に分散させることができるものであればいずれも使用可能である。

[0026] 高分子分散剤(D)として好ましいのは、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン等のアミン系の高分子;ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等のカルボン酸基を有する炭化水素系高分子;ポリアクリルアミド等のアクリルアミド;ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、更にはデンプン、及びゼラチンの中から選択される1種又は2種以上である。

上記例示した高分子分散剤(D)化合物の具体例として、ポリビニルピロリドン(分子量:1000～500,000)、ポリエチレンイミン(分子量:100～100,000)、カルボキシメチルセルロース(アルカリセルロースのヒドロキシル基Na塩のカルボキシメチル基への置換度:0.4以上、分子量:1000～100,000)、ポリアクリルアミド(分子量:100～6,000,000)、ポリビニルアルコール(分子量:1000～100,000)、ポリエチレングリコール(分子量:100～50,000)、ポリエチレンオキシド(分子量:50,000～900,000)、ゼラチン(平均分子量:61,000～67,000)、水溶性のデンプン等が挙げられる。

[0027] 上記かつこ内にそれぞれの高分子分散剤(D)の数平均分子量を示すが、このような分子量範囲にあるものは水溶性を有するので、本発明において好適に使用できる。尚、これらの2種以上を混合して使用することもできる。

その他、チオール、カルボン酸、アミド、カルボニトリル、エステル類が挙げられる。また、極性基を有するポリマーとしてポリメチルビニルエーテル等を例示できる。

[0028] 該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001以上であり、実用的な面からは10以下である。

前記重量比が、0.001未満では、微粒子(P)同士の凝集を抑制する効果が十分に得られない場合がある。また、前記範10を超える場合には、分散上に支障がなくとも、微粒子分散液を塗布後、乾燥・焼成時に、過剰の高分子分散剤(D)が、金属等の微粒子(P)の焼結を阻害して、膜質の緻密さを低下する場合があると共に、高分子分散剤(D)の焼成残渣が、金属被膜中に残存して、導電性を低下するおそれがある。

尚、分散溶液中において前記重量比が(D/P)0.001～10の範囲であることについては、微粒子分散溶液から、高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を遠心分離等の操作により回収して定量分析により、確認することが可能である。

その具体的例として、微粒子分散溶液をサンプリングして、遠心分離操作により高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を分析用サンプルとして回収し、酸化性の溶液中で、高分子分散剤(D)が反応しない条件下で銅粒子を溶解した溶液を調製し、該溶液を液体クロマトグラフィー(Liquid Chromatography)等により定量分析すれば、重量比(D/P)を測定することができる。

また、前記微粒子(P)分析用サンプルを、微粒子(P)から高分子分散剤(D)を溶剤中に抽出した後に、必要がある場合には蒸発等の濃縮操作を行い、液体クロマトグラフィー、又は高分子分散剤(D)中の特定の元素(窒素、イオウ等)をX線光電子分光(XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy))、オージェ電子分光分析(AES(Auger Electron Spectroscopy))等の分析により行うことが可能である。

[0029] (4)混合有機溶媒等

上記混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)及び混合有機溶媒(S3)における、各溶媒種の配合割合は、溶媒混合前の各溶媒の体積割合を基準とする(以下、第2の態様の態様においても同じ。)。

(4-1)混合有機溶媒(S1)について

混合有機溶媒(S1)は、「少なくとも、有機溶媒(A)50～95体積%、及び有機溶媒(B)5～50体積%を含む混合有機溶媒」である。

混合有機溶媒(S1)において、有機溶媒(A)は、混合有機溶媒中で分散性と保存安定性を向上し、更に前記金属等の微粒子(P)が含有されている状態で基板上に焼成した場合に基板密着性を向上する作用を有している。

[0030] 有機溶媒(B)は、混合有機溶媒中で溶媒分子間の相互作用を低下させて、金属等の微粒子(P)と溶媒に対する親和性を向上する作用を有していると考えられる。このような効果は一般に沸点の低い溶媒において期待され、特に常圧における沸点が100℃以下の有機溶媒は、有効な溶媒分子間の相互作用を低減する効果が得られることから好ましい。好ましい有機溶媒(B)としては、後述するエーテル系化合物(B1)、アルコール(B2)、ケトン系化合物(B3)、及びアミン系化合物(B4)が例示できるが、これらの中でも特にエーテル系化合物(B1)が、その溶媒分子間の相互作用を低減する効果が大きいことから好ましい。

また、有機溶媒(B)を使用すると超音波等の照射により微粒子分散液を調製する際に攪拌時間を著しく短縮する、例えば1/2程度に短縮することが可能である。また、混合有機溶媒中に有機溶媒(B)が存在していると一端、粒子が凝集状態になってもより容易に再分散させることが可能である。

「混合有機溶媒(S1)は、少なくとも、有機溶媒(A)50～95体積%、及び有機溶媒(B)5～50体積%を含む混合有機溶媒」とは、有機溶媒(S1)が有機溶媒(A)、及び有機溶媒(B)から前記配合割合で100体積%となるように配合されていてもよく、また前記配合割合の範囲内で更に、本発明の効果を損なわない範囲で他の有機溶媒成分を配合してもよいことを意味する。この場合、有機溶媒(A)、及び有機溶媒(B)からなる成分が90体積%以上含まれることが好ましく、95体積%以上がより好ましい。

上記有機溶媒(A)と有機溶媒(B)以外の他の有機溶媒成分を配合する場合には、テトラヒドロフラン、ジグライム、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、スルホラン、ジメチルスルホキシド、等の極性有機溶媒が使用できる。

上記した特徴を効果的に発揮するには、混合有機溶媒(S1)中の有機溶媒(A)の配合量は、60～90体積%がより好ましい、また、有機溶媒(B)の配合量は、10～30体積%がより好ましい。

[0031] (4-2) 混合有機溶媒(S2)について

混合有機溶媒(S2)は、「少なくとも、有機溶媒(A) 50～95体積%、及び有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒」である。

混合有機溶媒(S2)において、有機溶媒(A)は、上記混合有機溶媒(S1)における作用と同様の作用を有している。

有機溶媒(C)は、混合有機溶媒中で分散性を向上させると共に、時間の経過により微粒子(P)同士が接合するのを抑制する作用を有する。また有機溶媒(C)を混合有機溶媒中に存在させると、その微粒子分散液を基板上に塗布焼結させる際に、比較的焼結温度が低い温度でも、その焼結膜の均一性が向上し、導電性の高い焼成膜を得ることが出来る。

「混合有機溶媒(S2)は、少なくとも、有機溶媒(A) 50～95体積%、及び有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒」とは、有機溶媒(S2)が有機溶媒(A)、及び有機溶媒(C)から前記配合割合で100体積%となるように配合されていてもよく、また前記配合割合の範囲内で更に、本発明の効果を損なわない範囲で他の有機溶媒成分を配合してもよいことを意味するが、この場合、有機溶媒(A)、及び有機溶媒(C)からなる成分が90体積%以上含まれていることが好ましく、95体積%以上がより好ましい。

上記以外の他の有機溶媒成分を配合する場合には、テトラヒドロフラン、ジグライム、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、スルホラン、ジメチルスルホキシド、等の極性有機溶媒が使用できる。

上記した特徴を効果的に発揮するには、混合有機溶媒(S2)中の有機溶媒(A)の配合量は、60～90体積%がより好ましく、また、有機溶媒(C)の配合量は、10～40体積%がより好ましい。

[0032] (4-3) 混合有機溶媒(S3)について

混合有機溶媒(S3)は、「少なくとも、有機溶媒(A) 50～94体積%、有機溶媒(B) 5～49体積%、及び有機溶媒(C) 1～45体積%を含む混合有機溶媒」である。

混合有機溶媒(S3)における有機溶媒(A)及び有機溶媒(B)については、有機溶媒(A)の濃度が50～94体積%である以外は、上記混合有機溶媒(S1)に記載した

と同様である。

有機溶媒(C)は、混合有機溶媒中で分散性を向上させるが、特に以下の効果を有する。すなわち、有機溶媒(A)と有機溶媒(B)とを含有する混合有機溶媒は、攪拌により優れた分散性を有するが、一般的に有機溶媒において時間の経過により微粒子同士が接合する傾向がある。有機溶媒(C)を混合有機溶媒中に存在させるとこのような接合をより効果的に抑制して、分散液の一層の長期安定化を図ることが可能になる。また有機溶媒(C)を混合有機溶媒中に存在させると、その微粒子分散液を基板上に塗布焼結した際、その焼結膜の均一性が向上し、導電性の高い焼成膜を得ることが出来る。

「混合有機溶媒(S3)は、少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 有機溶媒(B) 5～49体積%、及び有機溶媒(C) 1～45体積%を含む混合有機溶媒」とは、有機溶媒(S2)が有機溶媒(A)、有機溶媒(B)、及び有機溶媒(C)から前記配合割合で100体積%となるように配合されていてもよく、また前記配合割合の範囲内で更に、本発明の効果を損なわない範囲で他の有機溶媒成分を配合してもよいことを意味するが、この場合、有機溶媒(A)、有機溶媒(B)、及び有機溶媒(C)からなる成分が90体積%以上含まれることが好ましく、95体積%以上がより好ましい。

上記以外の他の有機溶媒成分を配合する場合には、テトラヒドロフラン、ジグリム、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、スルホラン、ジメチルスルホキシド、等の極性有機溶媒が好ましい。

上記した特徴を効果的に発揮するには、混合有機溶媒(S3)中の有機溶媒(A)の配合量は、60～90体積%がより好ましく、有機溶媒(B)の配合量は、10～30体積%がより好ましい。また、有機溶媒(C)の配合量は、10～30体積%がより好ましい。

[0033] 上記したように、(i) 有機溶媒(A)、及び有機溶媒(B)をそれぞれ一定割合含む混合有機溶媒(S1)は、超音波等の攪拌により容易に分散して、かつ分散性にも優れており、一端、粒子が凝集状態になっても容易に再分散させることが可能である。

(ii) 有機溶媒(A)、及び有機溶媒(C)をそれぞれ一定割合含む混合有機溶媒(S2)は、長期の分散安定性に優れ、その微粒子分散液を基板上に塗布焼結した際、比較的定温での焼結が可能となる。

(iii)有機溶媒(A)、有機溶媒(B)、及び有機溶媒(C)をそれぞれ一定割合含む混合有機溶媒(S3)は、更に分散性、安定性と焼結性を向上させる。

このような、混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)、及び混合有機溶媒(S3)は、インクジェット方式によりパターンを形成する際に分散性に優れる混合有機溶媒である。

[0034] 以下に、有機溶媒(A)、有機溶媒(B)、及び有機溶媒(C)についてそれぞれ例示する。

有機溶媒(A)は、アミド基(—CONH—)を有する化合物であり、特に比誘電率が高いものが好ましい。有機溶媒(A)として、N—メチルアセトアミド(191.3 at 32°C)、N—メチルホルムアミド(182.4 at 20°C)、N—メチルプロパンアミド(172.2 at 25°C)、ホルムアミド(111.0 at 20°C)、N, N—ジメチルアセトアミド(37.78 at 25°C)、1, 3—ジメチル—2—イミダゾリジノン(37.6 at 25°C)、N, N—ジメチルホルムアミド(36.7 at 25°C)、1—メチル—2—ピロリドン(32.58 at 25°C)、ヘキサメチルホスホリックトリアミド(29.0 at 20°C)、2—ピロリジノン、ε—カプロラクタム、アセトアミド等が挙げられるが、これらを混合して使用することもできる。尚、上記アミド基を有する化合物名の後の括弧中の数字は各溶媒の測定温度における比誘電率を示す。これらの中でも比誘電率が100以上である、N—メチルアセトアミド、N—メチルホルムアミド、ホルムアミド、アセトアミドなどが好適に使用できる。尚、N—メチルアセトアミド(融点:26~28°C)のように常温で固体の場合には他の溶媒と混合して作業温度で液状として使用することができる。

[0035] 有機溶媒(B)は、常圧における沸点が20~100°Cの範囲にある有機化合物である。

常圧における沸点が20°C未満であると、有機溶媒(B)を含む粒子分散液を常温で保存した際、容易に有機溶媒(B)の成分が揮発し、分散液中の溶媒組成が変化してしまうおそれがある。また常圧における沸点が100°C以下の場合に、該溶媒添加による溶媒分子間の相互引力を低下させ、微粒子(P)の分散性を更に向上させる効果が有効に発揮されることが期待できる。

有機溶媒(B)として、一般式 R^1-O-R^2 (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にアルキル基で

、炭素原子数は1～4である。)で表されるエーテル系化合物(B1)、一般式 R^3-OH (R^3 は、アルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるアルコール(B2)、一般式 $R^4-C(=O)-R^5$ (R^4 、 R^5 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～2である。)で表されるケトン系化合物(B3)、及び一般式 $R^6-(N-R^7)-R^8$ (R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立にアルキル基、又は水素原子で、炭素原子数は0～2である。)で表されるアミン系化合物(B4)が例示できる。

以下に上記有機溶媒(B)を例示するが、化合物名の後のカッコ内の数字は常圧における沸点を示す。

[0036] 前記エーテル系化合物(B1)としては、ジエチルエーテル(35℃)、メチルプロピルエーテル(31℃)、ジプロピルエーテル(89℃)、ジイソプロピルエーテル(68℃)、メチル-*n*-ブチルエーテル(55.3℃)、*t*-アミルメチルエーテル(85℃)、ジビニルエーテル(28.5℃)、エチルビニルエーテル(36℃)、アリルエーテル(94℃)等が例示出来る。

前記アルコール(B2)としては、メタノール(64.7℃)、エタノール(78.0℃)、1-プロパノール(97.15℃)、2-プロパノール(82.4℃)、2-ブタノール(100℃)、2-メチル2-プロパノール(83℃)等が例示できる。

前記ケトン系化合物(B3)としては、アセトン(56.5℃)、メチルエチルケトン(79.5℃)、ジエチルケトン(100℃)等が例示できる。

また、前記アミン系化合物(B4)としては、トリエチルアミン(89.7℃)、ジエチルアミン(55.5℃)等が例示できる。

[0037] 有機溶媒(C)は、常圧における沸点が100℃を超える、分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／又は多価アルコールからなる有機化合物であるが、この場合、アルコールと多価アルコールは共に常圧における沸点が100℃を超えるものである。また、炭素数が5以上のアルコール、及び炭素数が2以上の多価アルコールが好ましく、常温で液状であり、比誘電率が高いもの、例えば10以上のものが好ましい。

有機溶媒(C)の具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタン

ジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセロール、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール等が例示できる。

[0038] また、トレイトール(D-Threitol)、エリトリール(Erythritol)、ペンタエリスリール(Pentaerythritol)、ペンチトール(Pentitol)、ヘキシトール(Hexitol)等の糖アルコール類も使用可能であり、ペンチトールには、キシリトール(Xylitol)、リビトール(Ribitol)、アラビトール(Arabitol)が含まれる。前記ヘキシトールには、マンニトール(Mannitol)、ソルビトール(Sorbitol)、ズルシトール(Dulcitol)等が含まれる。更に、グリセリンアルデヒド(Glyceraldehyde)、ジオキシアセトン(Dioxy-acetone)、トレオース(threose)、エリトルロース(Erythrulose)、エリトロース(Erythrose)、アラビノース(Arabinose)、リボース(Ribose)、リブロース(Ribulose)、キシロース(Xylose)、キシルロース(Xylulose)、リキソース(Lyxose)、グルコース(Glucose)、フルクトース(Fructose)、マンノース(Mannose)、イドース(Idose)、ソルボース(Sorbose)、グロース(Gulose)、タロース(Talose)、タガトース(Tagatose)、ガラクトース(Galactose)、アロース(Allose)、アルトロース(Altrose)、ラクトース(Lactose)、キシロース(Xylose)、アラビノース(Arabinose)、イソマルトース(Isomaltose)、グルコヘプトース(Gluco-heptose)、ヘプトース(Heptose)、マルトトリオース(Maltotriose)、ラクツロース(Lactulose)、トレハロース(Trehalose)、等の糖類も使用可能である。

上記アルコール類のなかでは、分子中に2個以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールがより好ましく、エチレングリコール(Ethylene glycol)及びグリセリン(Glycerin)が特に好ましい。

[0039] 有機溶媒(A)は、混合有機溶媒(S1)及び混合有機溶媒(S2)中に50～95体積%、及び混合有機溶媒(S3)中に50～94体積%含まれていることが必要である。有機溶媒(A)が50体積%未満では、極性有機溶媒における金属等の微粒子(P)の分散性と保存安定性が不十分になるおそれがある。また、混合有機溶媒(S1)において有機溶媒(B)を5体積%以上含有させるためには有機溶媒(A)が95体積%以下とする必要があり、また混合有機溶媒(S3)において有機溶媒(B)を5体積%以上、

かつ有機溶媒(C)を1体積%以上それぞれ含有させるためには有機溶媒(A)を94体積%以下とする必要がある。混合有機溶媒(S1)と混合有機溶媒(S2)における好ましい有機溶媒(A)の濃度は60～90体積%であり、特に好ましくは65～85体積%である。有機溶媒(A)は、混合有機溶媒中で微粒子(P)の分散性と保存安定性を向上する作用を有し、また本発明の微粒子分散液を基板上に塗布後焼成して得られる焼成膜の導電性を向上する作用をも有する。

[0040] 有機溶媒(B)は、混合有機溶媒(S1)、及び混合有機溶媒(S3)中に5体積%以上含まれていることが必要である。有機溶媒(B)が5体積%未満では、金属等の微粒子(P)の物理的な攪拌による分散時間の短縮化、と再分散性が不十分になるおそれがある。

有機溶媒(C)は、混合有機溶媒(S2)中に5～50体積%以上含まれていることが必要であり、混合有機溶媒(S3)中に1～45体積%含まれていることが必要である。有機溶媒(C)をこのような配合割合とすることにより、混合有機溶媒(S2)及び混合有機溶媒(S3)において、長期間保存しても金属等の微粒子(P)が凝集するのを抑制して分散安定性がより向上し、またその微粒子分散液を焼結した際に得られる焼成膜の緻密性および導電性もより向上する。

有機溶媒(C)の一部は、混合有機溶媒(S3)中で微粒子(P)表面を覆うようにして存在して上記作用を発揮させていると推定されるので、好ましい濃度は混合有機溶媒(S3)中に存在する微粒子(P)濃度に対応して変動するが、好ましくは10～30体積%、より好ましくは15～25体積%である。

本発明で使用する混合有機溶媒において、実用的には、有機溶媒(A)濃度を50～90体積%程度とし、その他の成分を有機溶媒(B)とする混合有機溶媒(S1)、又はその他の成分を有機溶媒(B)及び有機溶媒(C)とする混合有機溶媒(S3)とするのがより好ましい。

[0041] (5) 混合有機溶媒中における平均二次凝集サイズ

本発明において、混合有機溶媒に分散されている微粒子(P)の一次粒子の平均粒径は、1～150nmであるが、本発明の混合有機溶媒は微粒子(P)の分散性に優れているので、これらの微粒子(P)からなる二次凝集粒子の平均二次凝集サイズを

超音波照射等の攪拌により500nm以下、好ましくは300nm以下とすることは容易に可能である。

(6)微粒子分散液

第1の態様の微粒子分散液において、高分子分散剤(D)でその表面が覆われた微粒子(P)を回収して、本発明の混合有機溶媒等に分散した場合には、微粒子(P)の表面に存在しないで、該混合有機溶媒等中のみ溶解している高分子分散剤(D)の存在量は相対的に少ないと考えられる。

従って、第1の態様である微粒子分散液は、金属等の微粒子(P)の分散性と、保存安定性に優れ、またインクジェット法により基板上に配置して、乾燥後、加熱焼成すると、優れた基板密着性と導電性を有する金属薄膜、金属細線等を得ることができる。

[0042] [2]第2の態様の「微粒子分散液の製造方法」

本発明の第2の態様である、「微粒子分散液の製造方法」は、

金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1～150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している、微粒子分散液の製造方法であって、
該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001～10であり、

かつ少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)を、

(i) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S1)、

(ii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S2)

又は、(iii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～94体積%、常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～49体積%、並びに常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及

び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C)1～45体積%を含む混合有機溶媒(S3)、

に分散する、ことを特徴とする。

[0043] (1)微粒子(P)について

第2の態様における、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、微粒子(P)は、その製造方法には特に制限がなく、その一次粒子の平均粒径1～150nmであれば、気相合成法、又は後述する液相還元法のいずれの製法で形成されたものでもよい。

前記金属、合金、及び金属化合物は第1の態様に記載した金属、合金、及び金属化合物と同様である。また、微粒子(P)の一次粒子の平均粒径も第1の態様に記載したのと同様である。

微粒子(P)が気相合成法で形成される場合には、本発明の混合有機溶媒中に微粒子(P)と高分子分散剤(D)を添加、攪拌して少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を分散させることもできる。また、予め他の溶媒中で、微粒子(P)と高分子分散剤(D)を攪拌後、溶媒中でその表面が高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を形成し、該微粒子(P)を溶媒中で凝集、沈殿等させて、少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を回収してもよい。

微粒子(P)が液相還元で形成される場合には、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる微粒子(P)は、微粒子(P)の分散作用を有する高分子分散剤(D)を溶解させた水溶液中又は有機溶媒中で液相還元により金属イオンを還元して、高分子分散剤(D)でその表面が覆われた微粒子として形成されることが望ましい。上記液相還元は、電解還元又は還元剤を使用した無電解還元により金属イオンを還元することにより行うことができるが、これらの液相還元は公知の方法を用いることができる。

[0044] (2)高分子分散剤(D)

第2の態様における高分子分散剤(D)は、第1の態様で記載した高分子分散剤(D)と同様である。

また、該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)は0.001~10である。高分子分散剤(D)の割合が、前記範囲未満では、微粒子同士の凝集を抑制する効果が十分に得られず、粒子が粗大化したり、もしくは架橋効果により粒子同士が強固な凝集体を形成したりする場合がある。また、前記範囲を超える場合には、微粒子分散液を塗布後、乾燥・焼成時に、過剰の高分子分散剤(D)が、金属微粒子の焼結を阻害して、膜質の緻密さを低下する場合があると共に、高分子分散剤(D)の焼成残渣が、金属被膜中に残存して、導電性を低下する場合がある。

より好ましい上記添加量比は0.5~10である。尚、高分子分散剤(D)は、2種以上を混合して使用することもできる。

[0045] (3)液相還元による高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)の製造

液相還元による、高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)の好ましい製造例として、下記工程1、2を含む製造方法を挙げることができる。

(a)工程1

液相還元による少なくとも1種の金属イオンと、高分子分散剤(D)とが溶解している水溶液中で電解還元又は還元剤を使用した無電解還元により該金属イオンを還元して、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる一次粒子の平均粒径が1~150nmである微粒子(P)が該高分子分散剤(D)で覆われて分散している微粒子分散水溶液を形成する工程、

(b)工程2

工程1で得られた微粒子(P)が分散している水溶液中から高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を分離・回収する工程

[0046] (a)工程1について

工程1で使用可能な金属イオンの金属は、第1の態様で例示したと同様の金属のイオンであり、高分子分散剤(D)との割合は、第2の態様で説明したのと同様である。

上記液相還元としては、一次粒子の平均粒径が1~150nmの微粒子(P)が形成できれば電解還元と無電解還元のいずれをも採用することができ、該電解還元と無電解還元方法は、公知の方法を採用することができる。使用した金属イオンは、液相

還元されて高分子分散剤(D)で覆われた金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる微粒子(P)として水溶液中に分散して存在する。上記金属、合金、及び金属化合物は第1の態様に記載した金属、合金、及び金属化合物と同様である。

- [0047] また、高分子分散剤(D)の添加量は、還元反応水溶液から生成する金属等の微粒子(P)の濃度にもよるが、金属等の微粒子(P)100重量部に対して、1～5000重量部が好ましく、5～1000重量部がより好ましい。高分子分散剤(D)の添加量が前記1未満では凝集を抑制する効果が十分に得られない場合があり、一方、前記5000重量部を超える場合には、本発明の微粒子分散液を焼成して導電性を有する薄膜、細線等を形成する際に過剰の高分子分散剤が、金属等の微粒子(P)の焼結を阻害したり、導電性を低下させるおそれがある。

尚、無電解還元の場合に使用する好ましい還元剤の例としては、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ジメチルアミノボラン、トリメチルアミノボラン等が挙げられ、これらの2種以上を併用することもできる。前記還元剤を用いた公知の液相還元により、高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)が形成される。

- [0048] 電解還元の場合には、金属イオンを含む水溶液中に設けられたアノードとカソード間に電位を加えることによりカソード付近に、高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)が形成される。

上記金属のイオンの液相還元により生成される微粒子(P)の一次粒子の平均粒径は、1～150nmであるが、実用的に平均粒径2～20nmの微粒子(P)を形成することが可能である。

ここで、一次粒子の平均粒径とは、二次粒子を構成する個々の金属等の微粒子の一次粒子の直径の意味である。該一次粒子径は、電子顕微鏡を用いて測定することができる。また、平均粒径とは、一次粒子の数平均粒径を意味する。微粒子(P)の一次粒子の平均粒径は、1～150nmであるが、製造と取り扱い等の実用的な面からは、1～100nmの微粒子(P)が好ましい。

尚、微粒子(P)の一次粒子の平均粒径の制御は、金属イオン、高分子分散剤(D)、還元剤の種類と配合濃度の調整、及び金属イオンを還元反応させる際の、かく拌速度、温度、時間、pH等の調整により行うことが可能である。具体的には、例えば、

無電解の液相還元の場合には、水溶液中で、ポリビニルピロリドン(PVP、数平均分子量約3500)の存在下に金属イオン(酢酸第二銅等)を水素化ホウ素ナトリウムで還元する際に、還元温度が80℃程度であれば、一次粒子の平均粒径が100nmの銅微粒子を得ることが可能である。

[0049] (b)工程2

工程2においては、前記工程1で得られた、微粒子(P)が分散している水溶液中から微粒子(P)を分離・回収する工程であり、例えば、酸化性物質を添加して、該微粒子(P)を二次粒子として凝集又は沈殿させて、高分子分散剤(D)で覆われた微粒子(P)を水溶液から分離、回収することができる。上記酸化性物質としては、酸素ガス、過酸化水素、硝酸等が例示できる。

[0050] 上記酸化性物質の添加により、高分子分散剤(D)の分散作用が低下して水溶液中の一次微粒子(P)の二次凝集が進行し、凝集又は沈殿物となる。尚、この場合、高分子分散剤(D)は二次凝集粒子の表面を覆うように存在していると推定され、微粒子(P)表面から高分子分散剤(D)の脱離は多くはないと推定される。

前記凝集又は沈殿物は遠心分離等の操作によりろ過して回収される。液相還元で還元剤を使用した場合等、不純物を除去する必要がある場合には、高分子分散剤(D)が除去されずらいような条件で、水又はアルコールによる洗浄を行い、不純物を除去して高分子分散剤(D)でその表面が覆われた微粒子(P)を得ることができる。

[0051] かくして得られた微粒子(P)は、一次粒子の平均粒径が1～150nmであり、二次凝集している微粒子(P)の少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われているものである。

該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)の量は、下記工程において、微粒子(P)の混合有機溶媒等への分散後に微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001～10とする必要があるが、上記した操作を行うことにより、微粒子(P)を混合有機溶媒等に分散した場合に、上記重量比(D/P)は0.001～10とすることが可能であり、微粒子(P)は混合有機溶媒等に良好に分散される。

[0052] (4)微粒子(P)の混合有機溶媒等への分散

前記金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、少なくとも表面の

一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)を、混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)、又は、混合有機溶媒(S3)に再分散して、該微粒子(P)がこれらの混合有機溶媒に分散されている微粒子分散液を得る工程である。

第2の態様における、混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)、及び混合有機溶媒(S3)にそれぞれ使用する溶媒種とその配合割合は、第1の態様に記載したのと同様である。

上記微粒子(P)を混合有機溶媒等に再分散する方法としては、公知の攪拌方法を採用することができるが、超音波照射方法を採用するのが好ましい。

上記超音波照射時間は、特に制限はなく任意に選択することが可能である。例えば、超音波照射時間を5～60分間の間で任意に設定すると照射時間が長い方が平均二次凝集サイズが小さくなる傾向にある。

[0053] (5)微粒子分散液について

上記再分散された微粒子分散液は、製造後使用されるまで保管されるが、本発明の微粒子分散液は保存安定性に優れているのが特徴である。

微粒子分散液中の、微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)は、例えば、下記(a)又は(b)の方法により行うことができる。

(a)微粒子分散液を採取して、遠心分離等の操作により、微粒子分散液から微粒子(P)を分離し、酸化性の溶液中で、高分子分散剤(D)が反応しない条件下で銅粒子を溶解した溶液を調製し、該溶液を液体クロマトグラフィー(Liquid Chromatography)等により高分子分散剤(D)を定量分析して、重量比(D/P)を測定する。尚、該分析法による高分子分散剤(D)の検出限界は、0.02重量%程度とすることが可能である。金属の分析は公知の方法で行うことができる。

(b)微粒子分散液を採取して、遠心分離等の操作により、微粒子分散液から微粒子(P)を分離し、溶剤抽出等の操作により、微粒子(P)から高分子分散剤(D)を溶剤中に抽出した後に、必要がある場合には蒸発等の濃縮操作を行い、液体クロマトグラフィー、又は高分子分散剤(D)中の特定の元素(窒素、イオウ等)をX線光電子分光(XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy))、オージェ電子分光分析(AES(Auger Electron Spectroscopy))等の分析により行うことが可能である。

かくして得られた一次粒子の平均粒径が1～150nmである微粒子(P)が、混合有機溶媒(S1)、混合有機溶媒(S2)、又は混合有機溶媒(S3)に分散されている微粒子分散液は、例えば200℃程度の比較的低温でかつ水素ガス等の還元性ガスを使用することなくインクジェット法により基板上に配置して、乾燥後焼成して、導電性を有する金属含有薄膜又は金属含有細線を形成することが可能である。

上記基板は特に制限はなく使用目的等により、ガラス、ポリイミド等が使用でき、乾燥と焼成は、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われる。乾燥条件は、使用する極性溶媒にもよるが例えば100～200℃で15～30分程度であり、焼成条件は、塗布厚みにもよるが例えば190～250℃で20～40分間程度、好ましくは190～220℃で20～40分間程度である。

このようにして得られる金属含有薄膜又は金属含有細線は、導電性を有しており、その電気抵抗値は、 $1.0\ \Omega\text{cm}$ 以下で例えば、 $1.0 \times 10^{-5}\ \Omega\text{cm} \sim 10 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ 程度を達成することが可能である。更に、上記金属含有薄膜は、基板密着性にも優れている。

実施例

[0054] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に記載される方法に限定されるものではない。

尚、以下の実施例、比較例において、微粒子分散液中の一次粒子の平均粒径は、透過電子顕微鏡(日本電子(株)(JEOL Ltd.)製、型式:JEM—3010)による観察から求め、またその二次凝集サイズは、動的光散乱型粒度分布測定装置(シスメックス(株)(Sysmex Corporation)製、型式:ゼータサイザーナノシリーズ(Zetasizer Nano Series) Nano-ZSによる粒度分布測定から求めた。

[0055] [実施例1、比較例1]

銅微粒子分散液の一次粒子の平均粒径と分散性の評価を以下の通りに行った。

(1)銅微粒子の調製

まず、高分子分散剤でその表面が覆われた銅微粒子を下記方法で調製した。

銅微粒子の原料として酢酸銅($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)0.2gを蒸留水10mlに溶解させた酢酸銅水溶液10mlと、金属イオンの還元剤として水素化ホウ素ナトリウム

を5.0mol／リットル(l)の濃度になるように蒸留水に溶解して、水素化ホウ素ナトリウム水溶液100mlを調製した。その後、該水素化ホウ素ナトリウム水溶液に、更に高分子分散剤としてポリビニルピロリドン(PVP、数平均分子量約3500)0.5gを添加、攪拌して溶解させた。

窒素ガス雰囲気中で、前記還元剤と高分子分散剤が溶解している水溶液に、上記酢酸銅水溶液10mlを滴下した。この混合液を約60分間よく攪拌しながら反応させた結果、粒径5～10nmの銅微粒子が水溶液中に分散した微粒子分散液を得た。次に、上記方法で得られた銅微粒子が分散した分散液100mlに酸素ガスを5分間吹き込んだ後、ガラス製容器にいれ、室温下で24時間静置することにより、銅微粒子が沈殿した水溶液を得た。該水溶液を遠心分離機に入れ、銅微粒子を回収した。その後、試験管に回収した微粒子と蒸留水30mlを入れ、超音波ホモジナイザーを用いてよく攪拌した後、遠心分離機で粒子成分を回収する洗浄操作を1度行うことで、高分子分散剤にその表面が覆われた銅微粒子を得た。

[0056] 以上の工程により回収した銅微粒子を、本発明の混合有機溶媒の一例として有機溶媒(A)としてN-メチルアセトアミドと、有機溶媒(B)としてジエチルエーテルを、有機溶媒(C)としてエチレングリコールとを、体積割合90:10:0、60:40:0、90:0:10、60:0:40、90:5:5、70:15:15、60:20:20、60:10:30、50:20:30で混合した溶媒10mlにそれぞれ分散させ、超音波ホモジナイザーを用いて分散液中に1時間超音波振動を与えることで、本発明の微粒子分散液を得た。また比較例として、同じ銅微粒子を上記有機溶媒(A)、(B)、及び(C)の体積割合がそれぞれ20:0:80、20:40:40、0:0:100である混合溶媒に分散させた微粒子分散液を得た。

[0057] (2)銅微粒子分散液の保存安定性の評価

上記で得られた銅微粒子分散液の調製直後に一次粒子の平均粒径を上記透過電子型顕微鏡を用いて測定した。またこの微粒子分散液をそれぞれ表1に示す所定時間、室温(20℃)で保持した後の微粒子のその二次凝集サイズを、上記動的光散乱型粒度分布測定装置を用いて測定した。これらの結果を表1、2に示す。この結果、実施例1-1～9においては、銅微粒子を本発明の有機溶媒(A)と有機溶媒(B)と有機溶媒(C)からなる混合有機溶媒に分散させることで、保存安定性が極めて高い

微粒子分散液が得られることが確認された。一方、比較例1-1～3においては、保存安定性は、相対的に劣っていた。

[0058] [表1]

実施例番号		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
(1) 溶媒混合比							
N-メチルアセトアミド	(体積%)	90	60	90	60	90	70
ジエチルエーテル	(体積%)	10	40	0	0	5	15
エチレングリコール	(体積%)	0	0	10	40	5	15
(2) 評価結果							
一次粒子の平均粒径	(nm)	15	20	15	20	15	15
平均2次凝集サイズ							
調製直後	(nm)	110	130	120	125	105	125
保持時間: 24h	(nm)	115	130	120	130	110	130
保持時間: 2 days	(nm)	115	135	125	130	110	130
保持時間: 7 days	(nm)	125	140	125	135	115	130

[0059] [表2]

		実施例番号			比較例番号		
		1-7	1-8	1-9	1-1	1-2	1-3
(1) 溶媒混合比							
N-メチルアセトアミド	(体積%)	60	60	50	20	20	0
ジエチルエーテル	(体積%)	20	10	20	0	40	0
エチレングリコール	(体積%)	20	30	30	80	40	100
(2) 評価結果							
一次粒子の平均粒径	(nm)	15	15	20	20	20	20
平均2次凝集サイズ							
調製直後	(nm)	115	110	115	120	160	155
保持時間: 24h	(nm)	115	120	125	180	305	210
保持時間: 2 days	(nm)	115	125	130	265	420	290
保持時間: 7 days	(nm)	120	125	135	310	480	345

[0060] [実施例2、比較例2]

微粒子分散液を焼成して形成した焼成膜の導電性の評価を以下の通りに行った。

実施例1に記載したのと同様の方法で調製した銅微粒子分散液を、本発明の有機溶媒(A)としてN-メチルアセトアミドと、有機溶媒(B)としてジエチルエーテルを、有機溶媒(C)としてエチレングリコールとを、体積割合90:10:0、60:40:0、90:0:10

、60:0:40、90:5:5、70:15:15、60:20:20、60:10:30、50:20:30で混合した溶媒10mlに分散させた混合溶媒に分散された実施例2-1～9の微粒子分散液、並びに比較例2として(株)アルバック (ULVAC, Inc.) 製、銅ナノ粒子分散液(商品名:Cuナノメタルインク「Cu1T」)をそれぞれガラス基板(サイズ:2cm×2cm)上に塗布した後、窒素雰囲気中140℃で30分間乾燥した後、さらに窒素雰囲気中、180℃、210℃、250℃、280℃、300℃でそれぞれ1時間熱処理することによって焼成膜を得た。得られた焼成膜に対し、直流四端子法(使用測定機:ケースレー社製(Keithley Instruments, KK)、デジタルマルチメータDMM2000型(四端子電気抵抗測定モード))によりその電気抵抗を測定した。

測定結果を表3、4に示す。表3、4から、実施例2-1～9の銅微粒子分散液は、ガラス基板塗乾燥後、窒素雰囲気中250℃以上の温度での熱処理により導電性の良い焼成膜とすることができた。尚、比較例2におい得られた焼成膜は、絶縁性であった。

[0061] [表3]

実施例番号		2-1	2-2	2-3	2-4
(1) 溶媒混合比					
N-メチルアセトアミド	(体積%)	90	60	90	60
ジエチルエーテル	(体積%)	10	40	0	0
エチレングリコール	(体積%)	0	0	10	40
(2) 評価結果(電気抵抗)					
焼結温度:180℃	(Ω cm)	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性
焼結温度:210℃	(Ω cm)	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性
焼結温度:250℃	(Ω cm)	2.6×10^{-3}	3.4×10^{-3}	9.4×10^{-4}	6.1×10^{-4}
焼結温度:280℃	(Ω cm)	1.1×10^{-3}	1.7×10^{-3}	7.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}
焼結温度:300℃	(Ω cm)	7.9×10^{-4}	8.2×10^{-4}	3.8×10^{-4}	9.3×10^{-5}

*絶縁性: 1.0×10^6 (Ω cm) 以上

[0062] [表4]

		実施例番号					比較例番号
		2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2
(1) 溶媒混合比							
N-メチルアセトアミド	(体積%)	90	70	60	60	50	アルバック社 製銅ナノ粒子
ジエチルエーテル	(体積%)	5	15	20	10	20	
エチレングリコール	(体積%)	5	15	20	30	30	
(2) 評価結果(電気抵抗)							
焼結温度:180℃	(Ω cm)	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性
焼結温度:210℃	(Ω cm)	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性	絶縁性
焼結温度:260℃	(Ω cm)	8.6×10^{-4}	5.2×10^{-4}	4.8×10^{-4}	4.3×10^{-4}	6.1×10^{-4}	絶縁性
焼結温度:280℃	(Ω cm)	6.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	3.4×10^{-4}	絶縁性
焼結温度:300℃	(Ω cm)	2.2×10^{-4}	8.9×10^{-5}	8.3×10^{-5}	7.8×10^{-5}	1.9×10^{-4}	絶縁性

*絶縁性: 1.0×10^6 (Ω cm)以上

[0063] [実施例3、比較例3]

微粒子分散液から得られた焼成膜の基板密着性の評価を下記の通りに行った。

まず実施例1で記載したのと同様の方法で調製した銅微粒子を、本発明の有機溶媒(A)としてN-メチルアセトアミドと、有機溶媒(B)としてジエチルエーテルを、有機溶媒(C)としてエチレングリコールとを、体積割合90:10:0、60:40:0、90:0:10、60:0:40、90:5:5、70:15:15、60:20:20、60:10:30、50:20:30で混合した溶媒10mlに分散させた混合溶媒に分散された実施例3-1~6の微粒子分散液、並びに比較例として、同様に有機溶媒(A)、(B)、(C)を体積割合98:2:0、33.4:66.6:0、0:0:100で混合した溶媒10mlに分散させた混合溶媒に分散された比較例3-1、3-2、3-3の微粒子分散液を準備した。これらの微粒子分散液を、それぞれガラス基板(サイズ:2cm×2cm)上に塗布した後、窒素雰囲気中で140℃で乾燥後、さらに窒素雰囲気中、210℃で1時間熱処理することによって焼成膜を得た。得られた焼成膜についてクロスカットテープ剥離試験(1mm幅クロスカット10×10、使用テープ:(株)寺岡製作所製(TERAOKA SEISAKUSHO CO., LTD.)、型番631S #25)を行った。

その結果を表5、6に示す。

表5、6の結果から、本発明の混合溶媒に分散された微粒子分散液をガラス基板上に塗布焼成した焼成膜(実施例3-1~9)ではテープ剥離が観察されなかった。一

方、比較例3-1～3においてはテープ剥離、又は一部テープ剥離が観察された。

上記から、本発明の混合溶媒に分散された微粒子分散液をガラス基板上に塗布焼成した焼成膜は、強い基板密着性を有することが確認された。

[0064] [表5]

実施例番号		3—1	3—2	3—3	3—4	3—5	3—6
(1) 溶媒混合比							
N-メチルアセトアミド	(体積%)	90	60	90	60	90	70
ジエチルエーテル	(体積%)	10	40	0	0	5	15
エチレングリコール	(体積%)	0	0	10	40	5	15
(2) 評価結果							
剥離試験結果		剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし

[0065] [表6]

		実施例番号			比較例番号		
		3—7	3—8	3—9	3—1	3—2	3—3
(1) 溶媒混合比							
N-メチルアセトアミド	(体積%)	60	60	50	98	33.4	0
ジエチルエーテル	(体積%)	20	10	20	2	66.6	0
エチレングリコール	(体積%)	20	30	30	0	0	100
(2) 評価結果							
剥離試験結果		剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離	剥離	剥離

[0066] [実施例4]

本発明の銅微粒子中の高分子分散剤の有無に対する評価を下記のように行った。

まず、実施例1の方法により、有機溶媒(A)としてN-メチルアセトアミドと、有機溶媒(B)としてジエチルエーテルを、有機溶媒(C)としてエチレングリコールとを、体積割合90:5:5の割合で分散させることで調製した銅微粒子分散液中の高分子分散剤で覆われた微粒子成分を遠心分離機を用いて遠心沈降させて回収した。得られた銅微粒子に、0.2M硝酸水溶液、0.2M塩酸、メタノールを1:1:2で混合することで作成した溶離液を入れ、銅粒子成分を溶解させた。得られた溶液を適量の水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、昭和電工(株)(Showa Denko K.K.)製、ゲル濾過クロマトグラム(GPC、ディテクター:Shodex RI SE-61、カラム:Tosoh TSKgel G30

00PWXL)を用いて高分子成分の含有量を調べた。その結果、得られたスペクトルデータには、使用した高分子成分(ポリビニルピロリドン)を意味する分子量域に明らかなピークが見られ、このピーク強度の定量分析の結果、本製法により得られた銅微粒子に付着した高分子分散剤の量(D)は、微粒子量(P)との重量比(D/P)として、0.002であることが確認された。このことから、実施例1～3で使用された銅微粒子は水溶性の高分子分散剤で覆われていることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明における、金属等の微粒子を有機溶媒中に分散させた、微粒子分散液は、インクジェットインク、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、誘電体パターン、電極(導体回路)パターン、電子部品の配線パターン、導電性ペースト、導電性インク、導電フィルム、等に広く用いることができる。

請求の範囲

- [1] 金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1～150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している微粒子分散液であって、
 該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001～10であり、かつ該混合有機溶媒が
 (i) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S1)、
 (ii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S2)
 又は、(iii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～94体積%、常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～49体積%、並びに常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 1～45体積%を含む混合有機溶媒(S3)、
 であることを特徴とする、微粒子分散液。
- [2] 前記有機溶媒(A)がN-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルプロパンアミド、ホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、及びアセトアミドの中から選択される1種又は2種以上である、請求項1に記載の微粒子分散液。
- [3] 前記有機溶媒(B)が、一般式 R^1-O-R^2 (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるエーテル系化合物(B1)、一般式 R^3-OH (R^3 は、アルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるアルコール(B2)、 $R^4-C(=O)-R^5$ (R^4 、 R^5 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～2で

ある。)で表されるケトン系化合物(B3)、及び一般式 $R^6-(N-R^7)-R^8$ (R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立にアルキル基、又は水素原子で、炭素原子数は0～2である。)で表されるアミン系化合物(B4)、の中から選択される1種又は2種以上である、請求項1又は2に記載の微粒子分散液。

- [4] 前記有機溶媒(B)が、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、*t*-アミルメチルエーテル、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、及びアリルエーテルの中から選択される1種又は2種以上であるエーテル系化合物(B1)、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、及び2-メチル2-プロパノールの中から選択される1種又は2種以上であるアルコール(B2)、アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトンの中から選択される1種又は2種以上であるケトン系化合物(B3)、又はトリエチルアミン、及び／もしくはジエチルアミンであるアミン系化合物(B4)である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の微粒子分散液。

- [5] 前記有機溶媒(C)がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセロール、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トレイトール、エリトリール、ペンタエリスリール、ペンチトール、及びヘキシトールの中から選択される1種又は2種以上である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の微粒子分散液。

- [6] 前記高分子分散剤(D)が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、デンプン、及びゼラチンの中から選択される1種又は2種以上である、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の微粒子分散液。

- [7] 前記金属が、銅、銀、金、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、スズ、アルミニウム、ビスマス、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、マンガン、クロム、バナジウム、及びチタンの中から選択される1種又は2種以上、前記合金が前記金属の2種以上からなる合金、並びに前記金属化合物が前記金属及び合金の酸化物である、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の微粒子分散液。
- [8] 金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる、一次粒子の平均粒径1～150nmの微粒子(P)が少なくともその表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われて混合有機溶媒に分散している、微粒子分散液の製造方法であって、
該分散液中で微粒子(P)表面を覆っている高分子分散剤(D)と微粒子(P)との重量比(D/P)が0.001～10であり、
かつ少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)を、
(i) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S1)、
(ii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～95体積%、及び常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 5～50体積%を含む混合有機溶媒(S2)
又は、(iii) 少なくとも、アミド基を有する有機溶媒(A) 50～94体積%、常圧における沸点が20～100℃である低沸点の有機溶媒(B) 5～49体積%、並びに常圧における沸点が100℃を超え、かつ分子中に1又は2以上の水酸基を有するアルコール及び／もしくは多価アルコールからなる有機溶媒(C) 1～45体積%を含む混合有機溶媒(S3)、
に分散することを特徴とする、微粒子分散液の製造方法。
- [9] 混合有機溶媒に分散する前の、少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)が、
(a) 工程1
少なくとも1種の金属イオンと、高分子分散剤(D)とが溶解している水溶液中で電解

還元又は還元剤を使用した無電解還元により該金属イオンを還元して、金属、合金、及び金属化合物の1種又は2種以上からなる一次粒子の平均粒径が1～150nmである微粒子(P)が該高分子分散剤(D)で覆われて分散している微粒子分散水溶液を形成する工程、

(b) 工程2

工程1で得られた微粒子(P)が分散している水溶液中から、少なくとも表面の一部が高分子分散剤(D)で覆われている微粒子(P)を分離・回収する工程、
から得られることを特徴とする、請求項8に記載の微粒子分散液の製造方法。

- [10] 前記有機溶媒(A)がN-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルプロパンアミド、ホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、及びアセトアミドの中から選択される1種又は2種以上である、請求項8又は9に記載の微粒子分散液の製造方法。
- [11] 前記有機溶媒(B)が、一般式 R^1-O-R^2 (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるエーテル系化合物(B1)、一般式 R^3-OH (R^3 は、アルキル基で、炭素原子数は1～4である。)で表されるアルコール(B2)、 $R^4-C(=O)-R^5$ (R^4 、 R^5 は、それぞれ独立にアルキル基で、炭素原子数は1～2である。)で表されるケトン系化合物(B3)、及び一般式 $R^6-(N-R^7)-R^8$ (R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立にアルキル基、又は水素原子で、炭素原子数は0～2である。)で表されるアミン系化合物(B4)、の中から選択される1種又は2種以上である、請求項8ないし10のいずれか1項に記載の微粒子分散液の製造方法。
- [12] 前記有機溶媒(B)が、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、*t*-アミルメチルエーテル、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、及びアリルエーテルの中から選択される1種又は2種以上であるエーテル系化合物(B1)、
メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、及び2-メチル2-プロパノールの中から選択される1種又は2種以上であるアルコール(B

2)、

アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトンの中から選択される1種又は2種以上であるケトン系化合物(B3)、

又はトリエチルアミン、及び／もしくはジエチルアミンであるアミン系化合物(B4)である、請求項8ないし11のいずれか1項に記載の微粒子分散液の製造方法。

- [13] 前記有機溶媒(C)がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセロール、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トレイトール、エリトリール、ペンタエリスリール、ペンチトール、及びヘキシトールの中から選択される1種又は2種以上である、請求項8ないし12のいずれか1項に記載の微粒子分散液の製造方法。

- [14] 前記高分子分散剤(D)が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキッド、デンプン、及びゼラチンの中から選択される1種又は2種以上である、請求項8ないし13のいずれか1項に記載の微粒子分散液の製造方法。

- [15] 前記金属が、銅、銀、金、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、スズ、アルミニウム、ビスマス、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、マンガン、クロム、バナジウム、及びチタンの中から選択される1種又は2種以上、前記合金が前記金属の2種以上からなる合金、並びに前記金属化合物が前記金属及び合金の酸化物である、請求項8ないし14のいずれか1項に記載の微粒子分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/24(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F9/24, B22F9/00, H01B1/22, H01B5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-248204 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0027] & US 2005-0189520 A1 & EP 1571186 A1	1-15
Y	JP 2004-311265 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2007 (24.10.07)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2007 (06.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/023923 A2 (NANOSYS, INC.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims; Par. No. [0008] & US 6878871 B2 & US 2005150541 A1 & US 6949206 B2 & US 2005214967 A1 & KR 2006079209 A & CN 1845776 A & JP 2007-505991 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F9/24(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F9/24, B22F9/00, H01B1/22, H01B5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-248204 A (住友電気工業株式会社) 2005.09.15, 特許請求の範囲、第0001段落、第0027段落 & US 2005-0189520 A1 & EP 1571186 A1	1 - 1 5
Y	JP 2004-311265 A (住友電気工業株式会社) 2004.11.04, 特許請求の範囲、第0011段落 (ファミリーなし)	1 - 1 5
Y	WO 2005/023923 A2 (NANOSYS, INC.) 2005.03.17, 特許請求の範囲、第0008段落 & US 6878871 B2 & US 2005150541 A1 & US 6949206 B2 & US 2005214967 A1 & KR 2006079209 A & CN 1845776 A & JP 2007-505991 A	1 - 1 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 1 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7