

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-80438

(P2010-80438A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 B 5/14 (2006.01)		H O 1 B 5/14	Z	4 K O 1 8
H O 1 B 13/00 (2006.01)		H O 1 B 13/00	5 O 3 C	5 G 3 O 7
B 2 2 F 1/02 (2006.01)		B 2 2 F 1/02	B	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2009-198131 (P2009-198131) (22) 出願日 平成21年8月28日 (2009.8.28) (31) 優先権主張番号 特願2008-219931 (P2008-219931) (32) 優先日 平成20年8月28日 (2008.8.28) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000006068 三ツ星ベルト株式会社 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 (74) 代理人 100090686 弁理士 鎌田 充生 (74) 代理人 100142594 弁理士 阪中 浩 (72) 発明者 伊勢田 泰助 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内 Fターム(参考) 4K018 BA01 BB05 BC29 BD04 KA33 5G307 GA06 GC02
---	--

(54) 【発明の名称】 導電性基材およびその前駆体並びにその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 基材（特に無機基材）に対して、高い密着性で直接的に金属膜を基材上に形成できる導電性基材を提供する。

【解決手段】 基材と、この基材上に、直接形成された金属膜とで構成された導電性基材において、前記金属膜を、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子を含む塗膜を焼結した金属膜であって、前記保護コロイドが、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤とで構成されている膜とする。前記金属ナノ粒子は、銀ナノ粒子などの貴金属ナノ粒子であってもよい。このような導電性金属ナノ粒子の金属コロイド粒子を用いると、高い密着性であることに加えて、バルク又はそれに近い優れた導電性を有する金属膜を形成できる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材と、この基材上に直接形成された塗膜とで構成された導電性基材の前駆体であって、前記塗膜が、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子を含む塗膜であり、前記保護コロイドが、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤とで構成されている導電性基材の前駆体。

【請求項 2】

基材が無機基材である請求項 1 記載の導電性基材の前駆体。

【請求項 3】

金属ナノ粒子を構成する金属が、少なくとも貴金属を含む金属である請求項 1 又は 2 に記載の導電性基材の前駆体。

10

【請求項 4】

有機化合物が、脂肪族カルボン酸およびヒドロキシカルボン酸から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の導電性基材の前駆体。

【請求項 5】

有機化合物が、 C_{1-24} 脂肪族カルボン酸である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電性基材の前駆体。

【請求項 6】

高分子分散剤が、カルボキシル基又はアミノ基を有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の導電性基材の前駆体。

20

【請求項 7】

有機化合物と高分子分散剤との割合が、前者 / 後者 (質量比) = $84 / 16 \sim 4 / 96$ である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の導電性基材の前駆体。

【請求項 8】

保護コロイドの割合が、金属ナノ粒子 100 質量部に対して 1.0 ~ 60 質量部であり、有機化合物と高分子分散剤との割合が、前者 / 後者 (質量比) = $84 / 16 \sim 4 / 96$ である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の導電性基材の前駆体。

【請求項 9】

基材に、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子を含む分散液であって、前記保護コロイドが、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤とで構成されている分散液をコーティングした後、得られた前駆体を熱処理して金属膜を形成させ、導電性基材を製造する方法。

30

【請求項 10】

請求項 9 記載の方法によって得られた導電性基材。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属ナノ粒子を含む分散液により形成される金属膜を有する導電性基材 (金属複合膜) およびその前駆体並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

現在、銀ペーストなどの導電性ペーストは、電子部品などの電極や回路を形成するために用いられている。これらのペーストは、金属粉末に加えて、ガラスフリット、無機酸化物などを溶媒中に分散させたものであり、このペーストを印刷により所定のパターンに形成した後、500 以上の温度で加熱して有機成分を焼き飛ばし、粒子同士を焼結させて導体とすると同時に、軟化したガラスフリットなどが基材と導体の界面で密着層を形成し、密着性を確保している。

【0003】

このようなペーストの問題点として、焼結温度が高いサブミクロン金属粉末を使用していることや、密着性を確保するためにガラスフリットを添加しているため、高温焼成が必

50

要となり、基材、電極、回路、基材の耐熱温度が低い部分では使用できないこと、ガラスフリットが存在するため粒子間焼結が阻害され導体の比抵抗が高くなってしまふことなどが挙げられる。

【0004】

一方、焼結温度が低い金属ナノ粒子を用いたペーストでは、300 以下の焼成温度においてもバルクに近い導体を作製することが可能であるが、形成される金属膜の基材(例えばガラスなど)に対する密着性は弱い。そのため、このような密着性を改善する技術として、無機バインダ又は有機バインダなどの添加剤を添加したり、基材に表面処理を行う方法も知られている。例えば、特開2007-257869号公報(特許文献1)には、金属微粒子、無機バインダ及び溶剤を含有し、該無機バインダがTi又はAlを含むカップリング剤又はキレートからなる導電性インキが開示されている。しかし、このような技術では、バインダや基材の表面処理が必要であり、簡便性や経済性において十分でない。特に、バインダの添加は、金属膜の導電性を低下させる虞がある。

10

【0005】

これに対して、最近では、有機あるいは無機物質からなる添加剤を用いずに、ガラス等への密着が確保できる例も報告されている。例えば、特開2007-294730号公報(特許文献2)には、導電性の金属ナノ粒子と、沸点が150 以上の有機溶媒(多価アルコールなど)とを含有してなる反射導電膜形成用塗料を塗布し成膜してなる反射導電膜が開示されている。この文献においては、焼成過程で高沸点溶媒を徐々に揮発させることで、基材に集積されるナノ粒子の緻密性が増し、結果としてガラス基材との密着性を確保している。しかし、この文献の方法では、導電膜の膜厚が0.2 μm 以上になると、ナノ粒子同士が焼結する際に発生する内部応力の影響で密着性が低下してしまうことが報告されており、比較的厚膜の金属膜を形成することはできず、多様な用途への応用が困難である。

20

【0006】

また、特開2008-81789号公報(特許文献3)には、1分子中に1個以上の不飽和結合を有する分子量100~1000のアミン化合物からなる有機保護層を銀粒子表面に有し、TEM観察により測定される平均粒子径DTEMが50nm以下である銀粒子粉末Aと、分子量100~1000の脂肪酸および分子量100~1000のアミン化合物からなり、前記脂肪酸およびアミン化合物の少なくとも一方は1分子中に1個以上の不飽和結合を有する化合物である有機保護層を銀粒子表面に有し、平均粒子径DTEMが50nm以下である銀粒子粉末Bが混合された銀粒子複合粉末を、沸点が60~300 の非極性もしくは極性の小さい液状有機媒体に分散させてなる銀粒子複合粉末の分散液を基材上に塗布して塗膜を形成し、その後、前記塗膜を焼成することにより得られる銀焼成膜が開示されている。この文献には、「非極性もしくは極性の小さい」というのは25 での比誘電率が15以下であることを指し、より好ましく5以下である。比誘電率が15を超える場合、銀粒子の分散性が悪化し沈降することがあり好ましくないと記載されており、具体的には、イソオクタン、n-デカン、イソドデカン、イソヘキサン、n-ウンデカン、n-テトラデカン、n-ドデカン、トリデカン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、デカリン、テトラリン等の芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が好適に使用できると記載されている。

30

40

【0007】

この文献の方法では、基材との密着性はないが低抵抗な導体を作製可能な銀ナノ粒子Aと、基材との密着性は高いが高抵抗な導体を作製可能な銀ナノ粒子Bを適量で混合し、低極性溶媒に分散させ、基材に塗布し、焼成することで、高導電かつ高密着性導体を作製可能であることを報告している。しかし、この文献の方法では、形成された銀膜には、ガラスなどの基材に対する密着性に関与していると考えられる有機物が焼成後も多く残存しているため、銀ナノ粒子の焼結が不十分となり、銀ナノ粒子A単体の比抵抗と比較すると高くなってしまふ。また、脂肪酸やアミンの有機保護層を密着層として用いているため、高温で長時間使用した場合などにおいて、密着強度が低下し、品質の安定を維持する

50

ことが困難である。しかも、分散液に使用する溶媒がトルエンなどの低極性溶媒に限られているため、水、アルコールといった溶媒の適用は困難である。さらに、銀ナノ粒子を別々に２種類作製し、混合する必要があるため、工数が増えてしまうといった問題点もあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００７－２５７８６９号公報（請求項１）

【特許文献２】特開２００７－２９４７３０号公報（特許請求の範囲、段落番号〔００２９〕）

10

【特許文献３】特開２００８－８１７８９号公報（特許請求の範囲、段落番号〔００１７〕～〔００１９〕）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

従って、本発明の目的は、特別な添加剤（ガラスフリットなど）を用いたり、易接着層などを介することなく、基材（特にガラスなどの無機基材）に対して直接的に金属膜（特に導電膜）を形成できる導電性基材（金属複合膜）およびその前駆体並びにその製造方法を提供することにある。

【００１０】

20

本発明の他の目的は、厚膜であっても、基材に対して金属膜を高い密着性で強固に固定できる導電性基材およびその前駆体並びにその製造方法を提供することにある。

【００１１】

本発明のさらに他の目的は、基材に対して、バルクと同等かバルクに近い導電性を有する金属膜を簡便にかつ確実に形成できる導電性基材およびその前駆体並びにその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、金属コロイド粒子において、金属ナノ粒子を被覆又は保護する保護コロイド（又は分散剤）を、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤（例えば、カルボキシル基を有する高分子分散剤）とで構成し、このような金属コロイド粒子を含む分散液（ペースト）を用いることにより、基材（特に、ガラスなどの無機基材）に対して易接着層などを設けなくても、直接的に基材上に高い密着性で金属膜を形成できること、また、形成された金属膜は、厚みを大きくしても確実に固定でき、バルクと同様かバルクに近い優れた導電性を有していることを見出し、本発明を完成した。

30

【００１３】

すなわち、本発明の導電性基材（金属複合膜又は複合膜又は複合体又は金属積層膜）の前駆体は、基材と、この基材上に直接形成された塗膜とで構成された導電性基材の前駆体であって、前記塗膜が、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子を含む塗膜（又は金属コロイド粒子を含む分散液から形成された金属膜の前駆体）であり、前記保護コロイドが、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤とで構成されている導電性基材の前駆体である。

40

【００１４】

前記基材は、無機基材（例えば、ガラス基材など）であってもよい。また、前記金属ナノ粒子を構成する金属は、少なくとも貴金属を含む金属（例えば、銀など）であってもよい。

【００１５】

前記有機化合物は、脂肪族カルボン酸（例えば、 C_{1-24} 脂肪族カルボン酸特に C_{1-20} アルカン酸）およびヒドロキシカルボン酸〔例えば、脂肪族ヒドロキシカルボン酸

50

(例えば、コール酸などの C_{14-34} 縮合多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸など)など]から選択された少なくとも1種であってもよい。

【0016】

また、前記高分子分散剤は、カルボキシル基又はアミノ基、特にカルボキシル基を有していてもよい。代表的には、前記有機化合物が C_{1-20} 脂肪族カルボン酸および脂肪族 C_{2-34} ヒドロキシカルボン酸から選択された少なくとも1種であってもよい。

【0017】

前記金属コロイド粒子において、前記有機化合物と前記高分子分散剤との割合は、例えば、前者/後者(質量比) = 99/1 ~ 2/98 (例えば、84/16 ~ 4/96)程度であってもよい。

【0018】

代表的には、前記保護コロイドの割合が、金属ナノ粒子100質量部に対して1.0 ~ 60質量部程度であり、かつ、有機化合物と高分子分散剤との割合が、前者/後者(質量比) = 90/10 ~ 3/97 (例えば、84/16 ~ 4/96)程度であってもよい。

【0019】

前記塗膜の厚み(焼成後の金属膜の厚み)は、0.3 μm 以上(例えば、0.3 ~ 100 μm)であってもよい。本発明では、このような比較的厚膜であっても、高い密着性で優れた金属特性(導電性など)を有する金属膜を確実に形成できる。

【0020】

本発明には、前記基材に、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子を含む分散液であって、前記保護コロイドが、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤とで構成されている分散液をコーティングした後、得られた前駆体を熱処理して金属膜を形成させ、導電性基材を製造する方法も含まれる。前記分散液を構成する溶媒の極性パラメータは、3.1 ~ 10.2であってもよい。本発明では、このような極性溶媒(水、アルコール類など)を使用しても、高い密着性で金属膜を形成することができる。さらに、本発明には、この方法によって得られた導電性基材も含まれる。

【発明の効果】

【0021】

本発明の導電性基材(金属複合膜)の前駆体では、金属コロイド粒子を構成する保護コロイドを、カルボキシル基を有する有機化合物と高分子分散剤とで構成するので、このような金属コロイド粒子を含む分散液(ペースト)を用いることにより、特別な添加剤(ガラスフリットなど)を用いたり、易接着層などを介することなく、ガラスなどの基材に対して直接的に金属膜(特に導電膜)を形成できる。しかも、このような金属膜は、厚膜であっても、無機基材に対して金属膜を高い密着性で強固に固定できる。また、本発明では、特定の保護コロイドを用いることにより、基材に対して、バルクと同等かバルクに近い導電性を有する金属膜を簡便にかつ確実に形成できる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の導電性基材(又は導電性部材又は金属複合膜)は、基材と、この基材上に直接形成された金属膜とで構成された導電性基材であって、前記金属膜が、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する特定の保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子を含む塗膜を焼結した金属膜(又は焼結膜)である導電性基材(導電性基材)である。すなわち、このような金属膜は、通常、前記金属コロイド粒子を含む分散液(ペースト)を前記基材上にコーティング(塗布)して得られる金属膜(塗膜)であり、通常、金属ナノ粒子の焼結により形成された膜である。

【0023】

〔基材〕

基材(又は基板)としては、特に限定されず、用途に応じて適宜選択できる。基材を構成する材質は、無機材料(無機素材)であってもよく、有機材料(有機素材)であっても

10

20

30

40

50

よい。無機材料としては、例えば、ガラス類（ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、クラウンガラス、バリウム含有ガラス、ストロンチウム含有ガラス、ホウ素含有ガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス、結晶化透明ガラス、シリカガラス、石英ガラス、耐熱ガラスなど）、セラミックス〔金属酸化物（酸化珪素、石英、アルミナ又は酸化アルミニウム、ジルコニア、サファイア、フェライト、チタニア又は酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、ムライト、ベリリアなど）、金属窒化物（窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化炭素、窒化チタンなど）、金属炭化物（炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステンなど）、金属ホウ化物（ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウムなど）、金属複酸化物〔チタン酸金属塩（チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸ニオブ、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウムなど）、ジルコン酸金属塩（ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸鉛など）など〕など〕が挙げられる。

10

【0024】

有機材料としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂〔ポリアルキレンアリレート系樹脂（ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリアリレート系樹脂や液晶ポリマーを含む〕、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロース誘導体、フッ素樹脂などが挙げられる。

【0025】

これらの材料は、焼成工程を経るため、耐熱性の高い材料、例えば、無機材料、エンジニアリングプラスチック（例えば、芳香族ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンアリレート系樹脂、ポリアリレート系樹脂など）、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂など）、液晶ポリマー、フッ素樹脂などが好ましい。

20

【0026】

特に、本発明では、無機基材（無機材料で形成された基材）であっても、高い密着性で金属膜を形成できる。

【0027】

なお、基材は、表面処理されていてもよいが、通常、表面処理されていない。本発明では、このような表面処理（易接着処理）されていない基材であっても、金属膜を形成可能である。すなわち、本発明の導電性基材では、通常、易接着処理されていない基材（特に、無機基材）上に、直接的に金属膜が形成されている。

30

【0028】

基材の厚みは、用途に応じて適宜選択すればよく、例えば、0.001～10mm、好ましくは0.01～5mm、さらに好ましくは0.05～3mm（特に0.1～1mm）程度であってもよい。

【0029】

〔金属コロイド粒子〕

金属コロイド粒子は、金属ナノ粒子と、この金属ナノ粒子を被覆する保護コロイドとで構成された金属コロイド粒子であって、前記保護コロイドが、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤という特定の組み合わせで構成されている。このような保護コロイドで被覆された金属ナノ粒子を用いることにより、表面処理していない基材であっても、高い密着性で金属膜を形成できる。しかも、ガラスフリットのような特別な添加剤を必要とせず、金属ナノ粒子の焼結性が高いため、バルク又はそれに近い導電性を有する金属膜を形成できる。また、前記金属コロイド粒子は、前記特定の保護コロイドの組み合わせにより、粗大粒子が少ないにもかかわらず、金属ナノ粒子の割合を大きくでき、金属コロイド粒子（およびその分散液）の保存安定性にも優れている。

40

【0030】

このような理由は定かではないが次のような理由が考えられる。保護コロイドは、短いタイムスケールでは、金属ナノ粒子表面に対して吸着、脱離を繰り返しているが、高分子分散剤で保護した場合、吸着した部分が瞬間的に脱離した場合であっても、立体障害が大

50

きく、また、脱離しても、吸着に関与していた基に代わり他の基が金属ナノ粒子表面に吸着するため、粒子間の凝集や焼結が生じにくい。従って、良好な保存安定性を示す一方、その高い保護能力、分解温度のため、焼成温度も高温でなければ金属ナノ粒子の焼結は起こらず、高分子分散剤のみでは、低抵抗の導体を得ることはできない。一方、カルボキシル基を有する有機化合物は、通常金属ナノ粒子表面に対する吸着力は弱く、また、気化温度が低い場合が多い。そのため、低温焼成により低抵抗の導体を得やすいが、室温のような低温においても金属ナノ粒子の凝集、焼結が生じやすく、保存安定性が十分でないため、安定して金属膜などを形成することが困難である。

【0031】

そこで、本発明では、高分子分散剤とカルボキシル基を有する有機化合物とを組み合わせる。このような組み合わせにより、金属ナノ粒子表面には高分子分散剤が吸着した部分、前記有機化合物が吸着した部分が形成されている。そして、前記高分子分散剤が吸着した部分は、強い表面保護能力により安定化されて、保存安定性が向上されている一方、前記有機化合物が吸着した部分は金属ナノ粒子表面から脱離しやすく、低温焼結の反応サイトとしての役割を担う。このような反応サイトは、室温程度の雰囲気においては高分子分散剤の作用により保護されているが、比較的低温での焼成温度（例えば、数十度以上）において焼結反応を開始し、結果として低温焼成でも低抵抗の金属膜などを得ることができるようである。焼成温度が高くなれば、さらに高分子分散剤の保護能力よりも粒子間衝突や焼結性が高くなるため、導電性はバルク並になる。また、高分子分散剤は、基材に対する密着性を向上させる効果があり、しかも、本発明の導電性基材においてはこのような高分子分散剤の残存量を小さくでき、体積収縮が小さい緻密かつ密着性の高い膜を形成できるため、これらの点も基材に対する密着性に優れるとともに基材に強固に固定され、かつ金属膜の導電性を向上できる要因となっている。

【0032】

そのため、このような金属コロイド粒子を使用すると、上記のような金属膜を簡便にかつ確実に基材に形成できる。

【0033】

（金属ナノ粒子）

金属ナノ粒子を構成する金属（金属原子）としては、例えば、遷移金属（例えば、チタン、ジルコニウムなどの周期表第4A族金属；バナジウム、ニオブなどの周期表第5A族金属；モリブデン、タングステンなどの周期表第6A族金属；マンガンなどの周期表第7A族金属；鉄、ニッケル、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、イリジウム、白金などの周期表第8族金属；銅、銀、金などの周期表第1B族金属など）、周期表第2B族金属（例えば、亜鉛、カドミウムなど）、周期表第3B族金属（例えば、アルミニウム、ガリウム、インジウムなど）、周期表第4B族金属（例えば、ゲルマニウム、スズ、鉛など）、周期表第5B族金属（例えば、アンチモン、ビスマスなど）などが挙げられる。金属は、周期表第8族金属（鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウム、白金など）、周期表第1B族金属（銅、銀、金など）、周期表第3B族金属（アルミニウムなど）及び周期表第4B族金属（スズなど）などであってもよい。なお、金属（金属原子）は、保護コロイドに対する配位性の高い金属、例えば、周期表第8族金属、周期表第1B族金属などである場合が多い。

【0034】

金属ナノ粒子は、前記金属単体、前記金属の合金、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ホウ化物などであってもよい。これらの金属ナノ粒子は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。金属ナノ粒子は、通常、金属単体粒子、又は金属合金粒子である場合が多い。なかでも、金属ナノ粒子を構成する金属は、少なくとも銀などの貴金属（特に周期表第1B族金属）を含む金属（金属単体および金属合金）、特に貴金属単体（例えば、銀単体など）であるのが好ましい。

【0035】

金属ナノ粒子はナノメートルサイズである。例えば、本発明の金属コロイド粒子におけ

10

20

30

40

50

る金属ナノ粒子の平均粒子径（平均一次粒子径）は、1～100nm、好ましくは1.5～80nm、さらに好ましくは2～70nm、特に3～50nm程度であってもよく、通常1～40nm（例えば、2～30nm）程度であってもよい。

【0036】

また、本発明の金属コロイド粒子は、粗大粒子をほとんど含んでいなくてもよい。そのため、前記金属ナノ粒子の最大一次粒子径は、例えば、200nm以下、好ましくは150nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。さらに、金属ナノ粒子（又は金属コロイド粒子）において、一次粒子径が100nm以上の粒子の割合は、金属（又は金属成分）の質量基準で、例えば、10質量%以下（例えば、0～8質量%程度）、好ましくは5質量%以下（例えば、0.01～3質量%）、さらに好ましくは1質量%以下（例えば、0.02～0.5質量%程度）であってもよい。

10

【0037】

（保護コロイド）

保護コロイドは、カルボキシル基を有する有機化合物と、高分子分散剤とで構成されている。

【0038】

（カルボキシル基を有する有機化合物）

有機化合物は、カルボキシル基を有している。このようなカルボキシル基の数は、有機化合物1分子あたり、1以上であれば特に限定されず、例えば、1～10、好ましくは1～5、さらに好ましくは1～3程度であってもよい。

20

【0039】

なお、有機化合物において、一部又は全部のカルボキシル基は、塩（アミンとの塩、金属塩など）を形成していてもよい。特に、本発明では、カルボキシル基（特に、すべてのカルボキシル基）が、塩〔特に、塩基性化合物との塩（アミンとの塩又はアミン塩など）〕を形成していない有機化合物（すなわち、遊離のカルボキシル基を有する有機化合物）を好適に使用できる。

【0040】

また、有機化合物は、カルボキシル基を有している限り、カルボキシル基以外の官能基（又は金属化合物又は金属ナノ粒子に対する配位性基など）を有していてもよい。このようなカルボキシル基以外の官能基（又は配位性基）としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を有する基〔又は官能基、例えば、窒素原子を有する基〔アミノ基、置換アミノ基（ジアルキルアミノ基など）、イミノ基（-NH-）、窒素環基（ピリジル基などの5～8員窒素環基、カルバゾール基、モルホリニル基など）、アミド基（-CON<）、シアノ基、ニトロ基など〕、酸素原子を有する基〔ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのC₁～6アルコキシ基）、ホルミル基、カルボニル基（-CO-）、エステル基（-COO-）、酸素環基（テトラヒドロピラニル基などの5～8員酸素環基など）など〕、硫黄原子を有する基〔例えば、チオ基、チオール基、チオカルボニル基（-SO-）、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基などのC₁～4アルキルチオ基など）、スルホ基、スルファモイル基、スルフィニル基（-SO₂-）など〕、これらの塩を形成した基（アンモニウム塩基など）など〕などが挙げられる。これらの官能基は、単独で又は2種以上組み合わせて有機化合物が有していてもよい。

30

40

【0041】

有機化合物は、これらの官能基のうち、カルボキシル基と塩を形成可能な塩基性基（特に、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アンモニウム塩基など）を有していない化合物であるのが好ましい。

【0042】

代表的な有機化合物には、カルボン酸が含まれる。このようなカルボン酸としては、例えば、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸（又はオキシカルボン酸

50

）などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

モノカルボン酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸〔飽和脂肪族モノカルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸、カプロン酸、ヘキサノ酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、シクロヘキサノカルボン酸、デヒドロコール酸、コラン酸などの C_{1-34} 脂肪族モノカルボン酸、好ましくは C_{1-30} 脂肪族モノカルボン酸など）、不飽和脂肪族モノカルボン酸（例えば、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、アビエチン酸などの C_{4-34} 不飽和脂肪族カルボン酸、好ましくは C_{10-30} 不飽和脂肪族カルボン酸）〕、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、ナフトエ酸などの C_{7-12} 芳香族モノカルボン酸など）などが挙げられる。

10

【 0 0 4 4 】

ポリカルボン酸としては、例えば、脂肪族ポリカルボン酸〔例えば、脂肪族飽和ポリカルボン酸（例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸などの C_{2-14} 脂肪族飽和ポリカルボン酸、好ましくは C_{2-10} 脂肪族飽和ポリカルボン酸など）、脂肪族不飽和ポリカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ソルビン酸、テトラヒドロフタル酸などの C_{4-14} 脂肪族不飽和ポリカルボン酸、好ましくは C_{4-10} 脂肪族不飽和ポリカルボン酸など）など〕、芳香族ポリカルボン酸（例えば、フタル酸、トリメリット酸などの C_{8-12} 芳香族ポリカルボン酸など）などが挙げられる。

20

【 0 0 4 5 】

ヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシモノカルボン酸〔脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸（例えば、グリコール酸、乳酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、6-ヒドロキシヘキサノ酸、コール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、12-オキシケノデオキシコール酸、グリココール酸、リトコール酸、ヒオデオキシコール酸、ウルソデオキシコール酸、アポコール酸、タウロコール酸などの C_{2-50} 脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸、好ましくは C_{2-34} 脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸、さらに好ましくは C_{2-30} 脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸など）、芳香族ヒドロキシモノカルボン酸（サリチル酸、オキシ安息香酸、没食子酸などの C_{7-12} 芳香族ヒドロキシモノカルボン酸など）など〕、ヒドロキシポリカルボン酸〔脂肪族ヒドロキシポリカルボン酸（例えば、タルトロン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの C_{2-10} 脂肪族ヒドロキシポリカルボン酸など）など〕などが挙げられる。

30

【 0 0 4 6 】

なお、これらのカルボン酸は、塩を形成していてもよく、無水物、水和物などであってもよい。なお、カルボン酸は、前記と同様に、塩（特に、アミンとの塩などの塩基性化合物との塩）を形成していない場合が多い。

【 0 0 4 7 】

有機化合物は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

【 0 0 4 8 】

これらの有機化合物のうち、脂肪族カルボン酸（例えば、 C_{1-24} 脂肪族カルボン酸、好ましくは C_{1-20} 脂肪族カルボン酸、さらに好ましくは C_{1-18} 脂肪族カルボン酸）や、脂肪族ヒドロキシカルボン酸（脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸および脂肪族ヒドロキシポリカルボン酸、例えば、 C_{2-34} 脂肪族ヒドロキシカルボン酸）などのヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族カルボン酸の中でも、飽和脂肪族カルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸などの C_{1-24} アルカン酸（アルカンカルボン酸）、好ましくは C_{1-20} アルカン酸、さらに好ましくは C_{1-18} アルカン酸）が好ましい。また、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の中でも、さらに、脂環族ヒドロキシカルボン酸（又は脂環族骨格を有するヒドロキシカルボン酸、例えば、コール酸などの C_{6-34} 脂環族ヒドロキシカルボン酸、好ましくは C_{10-34} 脂環族ヒドロキシカルボン酸、さらに好ましくは C_{16-30} 脂環族ヒドロキシカルボン酸）が好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

50

また、コール酸などの多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸（例えば、縮合多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸、好ましくは C_{10-34} 縮合多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸、好ましくは C_{14-34} 縮合多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸、さらに好ましくは C_{18-30} 縮合多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸）、デヒドロコール酸、コラン酸などの多環式脂肪族カルボン酸（例えば、縮合多環式脂肪族カルボン酸、好ましくは C_{10-34} 縮合多環式脂肪族カルボン酸、好ましくは C_{14-34} 縮合多環式脂肪族ヒドロキシカルボン酸、さらに好ましくは C_{18-30} 縮合多環式脂肪族カルボン酸）などの多環式脂肪族カルボン酸（例えば、 C_{10-50} 縮合多環式脂肪族カルボン酸、好ましくは C_{12-40} 縮合多環式脂肪族カルボン酸、さらに好ましくは C_{14-34} 縮合多環式脂肪族カルボン酸、特に C_{18-30} 縮合多環式脂肪族カルボン酸）は、嵩高い構造を有しており、金属ナノ粒子の凝集を抑制する効果が大きいことが好ましい。

10

【0050】

さらに、カルボキシル基を有する有機化合物は、コロイド粒子の製造工程において、生成するコロイド粒子が溶媒中で適度に分散し、かつ焼結膜の形成において、低温で分解して焼結サイトを形成できる点から、炭素数が1～18、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6（特に1～4）程度が好ましい。このような有機化合物は、焼成温度で金属粒子から脱離又は消失し、焼結サイトを形成することにより金属膜の連続性及び導電性を向上できる。

【0051】

具体的には、金属ナノ粒子の表面と親和性が高く、適度な分散性（凝集性）及び焼結性にも優れる点から、前記炭素数を有するカルボン酸類、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸などの C_{1-10} アルカン酸（アルカンカルボン酸）が好ましく、酢酸やプロピオン酸などの C_{1-6} アルカン酸（好ましくは C_{1-4} アルカン酸、さらに好ましくは C_{2-3} アルカン酸、特に酢酸）がより好ましい。特に、酢酸などの C_{1-4} アルカン酸を用いると、金属コロイド粒子が適度に分散及び凝集されているためか、燃焼時の割れやボイドの発生が抑制され、緻密で硬質な焼成膜を形成できる。

20

【0052】

なお、有機化合物の分子量は、例えば、1000以下（例えば、46～900程度）、好ましくは800以下（例えば、50～700程度）、さらに好ましくは600以下（例えば、100～500程度）であってもよい。

30

【0053】

また、有機化合物の pK_a 値は、例えば、1以上（例えば、1～10程度）、好ましくは2以上（例えば、2～8程度）程度であってもよい。

【0054】

（高分子分散剤）

高分子分散剤（又は高分子型分散剤）としては、金属ナノ粒子を被覆可能であれば特に限定されないが、両親媒性の高分子分散剤（又はオリゴマー型分散剤）を好適に使用できる。

【0055】

高分子分散剤としては、通常、塗料、インキ分野などで着色剤の分散に用いられている高分子分散剤が例示できる。このような分散剤には、スチレン系樹脂（スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体など）、アクリル系樹脂（（メタ）アクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸などの（メタ）アクリル酸系樹脂）、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリルウレタン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、セルロース誘導体（ニトロセルロース；エチルセルロースなどのアルキルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなどのアルキル-ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのカルボキシアルキルセルロースなどのセルロースエーテル類など）、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール（液状のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ

40

50

コールなど)、天然高分子(ゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、カゼインなど)、ポリエチレンスルホン酸又はその塩、ポリスチレンスルホン酸又はその塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、窒素原子含有高分子化合物[例えば、ポリアルキレンイミン(ポリエチレンイミンなど)、ポリビニルピロリドン、ポリアリルアミン、ポリエーテルポリアミン(ポリオキシエチレンポリアミンなど)などのアミノ基を有する高分子化合物]などが含まれる。

【0056】

代表的な高分子分散剤(両親媒性の高分子分散剤)としては、親水性モノマーで構成された親水性ユニット(又は親水性ブロック)を含む樹脂(又は水溶性樹脂、水分散性樹脂)が含まれる。

10

【0057】

前記親水性モノマーとしては、例えば、カルボキシル基又は酸無水物基含有単量体(アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル系単量体、マレイン酸などの不飽和多価カルボン酸、無水マレイン酸など)、ヒドロキシル基含有単量体(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ビニルフェノールなど)などの付加重合系モノマー;アルキレンオキシド(エチレンオキシドなど)などの縮合系モノマーなどが例示できる。前記縮合系モノマーは、ヒドロキシル基などの活性基(例えば、前記ヒドロキシル基含有単量体など)との反応により、親水性ユニットを形成していてもよい。親水性モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて親水性ユニットを形成していてもよい。

20

【0058】

高分子分散剤は、少なくとも親水性ユニット(又は親水性ブロック)を含んでいればよく、親水性モノマーの単独又は共重合体(例えば、ポリアクリル酸又はその塩など)であってもよく、前記例示のスチレン系樹脂やアクリル系樹脂などのように、親水性モノマーと疎水性モノマーとのコポリマーであってもよい。疎水性モノマー(非イオン性モノマー)としては、(メタ)アクリル酸エステル[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸シクロアルキル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸アリール、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-フェニルエチルなどの(メタ)アクリル酸アラールキルなど]などの(メタ)アクリル系モノマー;スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー; α -C₂₋₂₀オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセンなど)などのオレフィン系モノマー;酢酸ビニル、酪酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル系モノマーなどが挙げられる。疎水性モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて疎水性ユニットを構成していてもよい。

30

【0059】

高分子分散剤がコポリマー(例えば、親水性モノマーと疎水性モノマーとのコポリマー)である場合、コポリマーは、ランダムコポリマー、交互共重合体、ブロックコポリマー(例えば、親水性モノマーで構成された親水性ブロックと、疎水性モノマーで構成された疎水性ブロックとで構成されたコポリマー)、星型ポリマー(又は星型ブロックコポリマー)、くし型コポリマー(又はくし型グラフトコポリマー)などであってもよい。前記ブロックコポリマーの構造は、特に限定されず、ジブロック構造、トリブロック構造(ABA型、BAB型)などであってもよい。また、前記くし型コポリマーにおいて、主鎖は、前記親水性ブロックで構成してもよく、前記疎水性ブロックで構成してもよく、親水性ブロックおよび疎水性ブロックで構成してもよい。

40

【0060】

なお、前記のように、親水性ユニットは、アルキレンオキシド(エチレンオキシドなど)で構成された親水性ブロック(ポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリブ

50

ロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド)などの縮合系ブロックで構成すること
もできる。親水性ブロック(ポリアルキレンオキシドなど)と疎水性ブロック(ポリオレ
フィンブロックなど)とは、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合な
どの連結基を介して結合していてもよい。これらの結合は、例えば、疎水性ブロック(ポ
リオレフィンなど)を変性剤[不飽和カルボン酸又はその無水物((無水)マレイン酸な
ど)、ラクタム又はアミノカルボン酸、ヒドロキシルアミン、ジアミンなど]で変性した
後、親水性ブロックを導入することにより形成してもよい。また、ヒドロキシル基やカル
ボキシル基などの親水性基を有するモノマー(前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ
ートなど)から得られるポリマーと、前記縮合系の親水性モノマー(エチレンオキシドな
ど)とを反応(又は結合)させることにより、くし型コポリマー(主鎖が疎水性ブロック
で構成されたくし型コポリマー)を形成してもよい。

10

【0061】

さらに、共重合成分として、親水性の非イオン性モノマーを使用することにより、親水
性と疎水性とのバランスを調整してもよい。このような成分としては、2-(2-メトキ
シエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート
(例えば、数平均分子量200~1000程度)などのアルキレンオキシ(特にエチレン
オキシ)ユニットを有するモノマー又はオリゴマーなどを例示できる。また、親水性基(
カルボキシル基など)を変性(例えば、エステル化)することにより親水性と疎水性との
バランスを調整してもよい。

20

【0062】

高分子分散剤は、官能基を有していてもよい。このような官能基としては、例えば、酸
基(又は酸性基、例えば、カルボキシル基(又は酸無水物基)、スルホ基(スルホン酸基
)など)、塩基性基(例えば、アミノ基など)、ヒドロキシル基などが挙げられる。これ
らの官能基は、単独で又は2種以上組み合わせて高分子分散剤が有していてもよい。

【0063】

これらの官能基のうち、高分子分散剤は、酸基又は塩基性基、特に、カルボキシル基を
有しているのが好ましい。

【0064】

また、高分子分散剤が、酸基(カルボキシル基など)を有している場合、少なくとも一
部又は全部の酸基(カルボキシル基など)は、塩(アミンとの塩、金属塩など)を形成し
ていてもよいが、特に、本発明では、カルボキシル基(特に、すべてのカルボキシル基)
などの酸基が、塩[特に、塩基性化合物との塩(アミンとの塩又はアミン塩など)]を形
成していない高分子分散剤[すなわち、遊離の酸基(特にカルボキシル基)を有する高
分子分散剤]を好適に使用できる。

30

【0065】

酸基(特にカルボキシル基)を有する高分子分散剤において、酸価は、例えば、1mg
KOH/g以上(例えば、2~1500mgKOH/g程度)、好ましくは3mgKOH
/g以上(例えば、4~1200mgKOH/g程度)、さらに好ましくは5mgKOH/
g以上(例えば、8~1000mgKOH/g程度)、特に10mgKOH/g以上(例
えば、12~900mgKOH/g程度)の範囲から選択できる。特に、酸基(特にカル
ボキシル基)を有する高分子分散剤が、親水性ユニットおよび疎水性ユニットを有する化
合物などである場合、酸価は、例えば、1mgKOH/g以上(例えば、2~100mg
KOH/g程度)、好ましくは3mgKOH/g以上(例えば、4~90mgKOH/g
程度)、さらに好ましくは5mgKOH/g以上(例えば、6~80mgKOH/g程
度)、特に7mgKOH/g以上(例えば、8~70mgKOH/g程度)であってもよく
、通常3~50mgKOH/g(例えば、5~30mgKOH/g)程度であってもよい
。なお、酸基を有する高分子分散剤において、アミン価は0(又はほぼ0)であってもよい。

40

【0066】

なお、高分子分散剤において、上記のような官能基の位置は、特に限定されず、主鎖で

50

あってもよく、側鎖であってもよく、主鎖および側鎖に位置していてもよい。このような官能基は、例えば、親水性モノマー又は親水性ユニット由来の官能基（例えば、ヒドロキシル基など）であってもよく、官能基を有する共重合性モノマー（例えば、無水マレイン酸など）の共重合によりポリマー中に導入することもできる。

【0067】

高分子分散剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】

なお、高分子分散剤として、特開平11-80647号公報に記載の高分子分散剤（高分子量顔料分散剤）を使用してもよい。

【0069】

また、高分子分散剤は、合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。以下に、市販の高分子分散剤（又は少なくとも両親媒性の分散剤で構成された分散剤）を具体的に例示すると、ソルスパース13240、ソルスパース13940、ソルスパース32550、ソルスパース31845、ソルスパース24000、ソルスパース26000、ソルスパース27000、ソルスパース28000、ソルスパース41090などのソルスパースシリーズ[アビシア（株）製]；ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック164、ディスパービック166、ディスパービック170、ディスパービック180、ディスパービック182、ディスパービック184、ディスパービック190、ディスパービック191、ディスパービック192、ディスパービック193、ディスパービック194、ディスパービック2001、ディスパービック2010、ディスパービック2050、ディスパービック2090、ディスパービック2091などのディスパービックシリーズ[ビッケミー（株）製]；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49、EFKA-1501、EFKA-1502、EFKA-4540、EFKA-4550、ポリマー100、ポリマー120、ポリマー150、ポリマー400、ポリマー401、ポリマー402、ポリマー403、ポリマー450、ポリマー451、ポリマー452、ポリマー453[EFKAケミカル（株）製]；アジスパーPB711、アジスパーPA111、アジスパーPB811、アジスパーPB821、アジスパーPW911などのアジスパーシリーズ[味の素（株）製]；フローレンDOPA-158、フローレンDOPA-22、フローレンDOPA-17、フローレンTG-700、フローレンTG-720W、フローレン-730W、フローレン-740W、フローレン-745Wなどのフローレンシリーズ[共栄社化学（株）製]；ジョンクリル678、ジョンクリル679、ジョンクリル62などのジョンクリルシリーズ[ジョンソンポリマー（株）製]などが挙げられる。

【0070】

これらのうち、代表的な酸基を有する高分子分散剤には、ポリ（メタ）アクリル酸類[又はポリアクリル酸系樹脂、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸と共重合性単量体（例えば、（メタ）アクリレート、無水マレイン酸など）との共重合体などの（メタ）アクリル酸を主成分とするポリマー、これらの塩（例えば、ポリアクリル酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩など）など]、ディスパービック190、ディスパービック194などが挙げられる。また、代表的な塩基性基（アミノ基）を有する高分子分散剤には、ポリアルキレンイミン（ポリエチレンイミンなど）、ポリビニルピロリドン、ポリアリルアミン、ポリエーテルポリアミン（ポリオキシエチレンポリアミンなど）などが挙げられる。

【0071】

高分子分散剤の数平均分子量は、例えば、1000～10000000（例えば、1200～9000000）、1500～8000000、好ましくは2000～7000000、さらに好ましくは3000～5000000（例えば、5000～3000000）、特に7000～2000000程度であってもよい。

【0072】

金属コロイド粒子において、保護コロイド（有機化合物および高分子分散剤の総量）の割合は、金属ナノ粒子100質量部に対して、例えば、0.1～100質量部（例えば、0.5～80質量部）、好ましくは1.0～60質量部（例えば、1.5～50質量部）、さらに好ましくは2～40質量部（例えば、3～30質量部）程度であってもよい。特に、金属コロイド粒子において、保護コロイドの割合は、金属ナノ粒子100質量部に対して、0.5～20質量部（例えば、0.8～18質量部）、好ましくは1～15質量部、さらに好ましくは1.2～12質量部（例えば、1.5～10質量部）程度であってもよい。本発明では、前記特定の組み合わせにより保護コロイドを構成するので、上記のような比較的少ない量の保護コロイドであっても、粗大粒子の少ない金属ナノ粒子とすることができる。

10

【0073】

なお、金属コロイド粒子において、有機化合物の割合は、例えば、金属ナノ粒子100質量部に対して、例えば、0.05～50質量部（例えば、0.1～40質量部）、好ましくは0.2～30質量部、さらに好ましくは0.3～20質量部程度であってもよい。特に、金属コロイド粒子において、有機化合物の割合は、金属ナノ粒子100質量部に対して、0.05～10質量部（例えば、0.1～8質量部）、好ましくは0.12～7質量部（例えば、0.15～5質量部）、さらに好ましくは0.18～4質量部（例えば、0.2～3質量部）程度であってもよい。

【0074】

また、金属コロイド粒子において、高分子分散剤の割合は、例えば、金属ナノ粒子100質量部に対して、例えば、0.01～50質量部、好ましくは0.05～30質量部、さらに好ましくは0.1～30質量部（例えば、0.5～20質量部）程度であってもよい。特に、本発明の金属コロイド粒子において、高分子分散剤の割合は、金属ナノ粒子100質量部に対して、0.05～15質量部（例えば、0.1～12質量部）、好ましくは0.12～10質量部（例えば、0.15～8質量部）、さらに好ましくは0.18～7質量部（例えば、0.2～6質量部）程度であってもよい。なお、本発明では、高分子分散剤の含有割合を、上記のように比較的少ない割合とすることができる。そのため、焼成により高分子分散剤由来の有機物の残留を小さくすることができ、高い導電性の金属膜とすることができる。

20

【0075】

さらに、金属コロイド粒子において、有機化合物と高分子分散剤との割合（溶媒などを含む場合は固形分）は、前者/後者（質量比）＝99/1～1/99（例えば、98/2～1/99）の範囲から選択でき、例えば、97/3～1/99（例えば、96/4～1/99）、好ましくは95/5～2/98（例えば、93/7～2/98）、さらに好ましくは92/8～3/97（例えば、90/10～3/97）、特に87/13～3/97（例えば、86/14～4/96）、通常99/1～2/98（例えば、99/1～5/95）程度であってもよい。

30

【0076】

なお、金属コロイド粒子は、保護コロイドとして少なくとも前記保護コロイドを含んでいればよく、他の保護コロイドを含んでいてもよい。他の保護コロイドは、無機化合物であってもよいが、通常、有機化合物である。

40

【0077】

他の保護コロイドとしては、例えば、酸素原子含有有機化合物〔例えば、アルコール類〔例えば、アルカノール類（ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、オクタデカノールなどの C_{6-20} アルカンモノオール）、シクロアルカノール類（シクロヘキサノールなど）、アルカンジオール類（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、ポリアルキレングリコール類（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなど）、アラキルアルコール類、多価アルコール類など〕、エーテル類（セロソルブ類、カルピトール類など）、ケトン類〔例えば、アルカノン類、シクロアルカノン類、ジケトン類（アセチルアセトンなどの β -ジケトン類）など〕、

50

エステル類（例えば、脂肪酸エステル類、グリコールエーテルエステル類など）、アルデヒド類（カプリルアルデヒド、ラウリルアルデヒド、パルミトアルデヒド、ステアリルアルデヒドなどの $C_{6} - 20$ 脂肪族アルデヒド）など）、硫黄原子含有有機化合物〔例えば、スルホキシド類、スルホン酸類（例えば、アルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのアレンスルホン酸など）など〕などが挙げられる。これらの他の保護コロイドは、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

【0078】

他の保護コロイドの割合は、前記保護コロイド100質量部に対して、例えば、0.1～100質量部、好ましくは0.5～50質量部、さらに好ましくは1～30質量部程度であってもよい。

10

【0079】

なお、金属コロイド粒子中の保護コロイド（例えば、(B1)、(B2)など）などの割合は、慣用の方法、例えば、熱分析（例えば、熱質量/示差熱同時分析など）により、測定することができる。

【0080】

〔分散液〕

基材に塗膜（金属膜の前駆体）を形成するための分散液は、前記金属コロイド粒子および溶媒を含んでいる。なお、溶媒は、新たに混合してもよく、少なくとも後述の金属コロイド粒子の製造において使用する溶媒で構成してもよく、これらを組み合わせてもよい。

【0081】

溶媒としては、前記金属コロイド粒子を分散可能な限り特に限定されず、保護コロイドの種類に応じて、極性溶媒（水溶性溶媒）であっても、疎水性溶媒（非水溶性溶媒）であってもよい。

20

【0082】

極性溶媒には、例えば、水、アルコール類〔脂肪族アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどの $C_1 - 4$ アルカノールなど）、脂肪族多価アルコール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなど）〕、アミド類（ホルムアミド、アセトアミドなどのアシルアミド類、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのモノ又はジ $C_1 - 4$ アシルアミド類など）、ケトン類（アセトンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、有機カルボン酸類（酢酸など）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどの $C_1 - 4$ アルキルセロソルブ類など）、セロソルブアセテート類（エチルセロソルブアセテートなどの $C_1 - 4$ アルキルセロソルブアセテート類）、カルピトール類（メチルカルピトール、エチルカルピトール、プロピルカルピトール、ブチルカルピトールなどの $C_1 - 4$ アルキルカルピトール類など）、ハロゲン系溶媒（塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類）などが例示できる。これらの極性溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。なお、これらの極性溶媒の極性パラメータは、通常、後述の極性パラメータの範囲内にある場合が多い。

30

【0083】

また、これらの極性溶媒のうち、環境保全性及び簡便性などの観点から、少なくとも水を含む極性溶媒であってもよい。さらに、用途に応じて、溶媒の蒸発を抑制するなどの点から、水にアルコール類（特に、グリセリンなどの脂肪族多価アルコール）を組み合わせてもよい。アルコール類の割合は、水100質量部に対して、例えば、0.1～50質量部、好ましくは1～30質量部、さらに好ましくは3～20質量部（特に5～15質量部）程度であってもよい。

40

【0084】

疎水性溶媒としては、例えば、炭化水素類（ヘキサン、トリメチルペンタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、トリクロ

50

ロエタンなどのハロゲン化炭化水素類など)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチルなど)、ケトン類(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エーテル類(ジエチルエーテル、ジプロピルエーテルなど)などが例示できる。これらの疎水性溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0085】

溶媒は、少なくとも極性溶媒(特に非芳香族系極性溶媒又は脂肪族系極性溶媒)で構成するのが好ましい。このような溶媒の極性パラメータ(Snyderによる極性パラメータ)は、例えば、 $2.8 \sim 11$ 、好ましくは $3 \sim 10.5$ 、さらに好ましくは $3.1 \sim 10.2$ 程度であってもよい。

【0086】

また、本発明では、溶媒としては、環境の負荷が少なく、取り扱いが簡便である点から、水、水溶性溶媒(アルコール類など)を好適に使用できる。

【0087】

このような分散液中において、金属コロイド粒子(又は金属ナノ粒子)は、溶媒に対して高い分散性を有しており、また、長期間に亘りこのような高い分散安定性を維持している。そして、このような分散液を用いることにより、基材に対して確実に金属膜を高い密着性で形成できる。分散液中の金属ナノ粒子の濃度は、金属膜の厚みなどに応じて適宜選択でき、例えば、 $0.1 \sim 99$ 質量%、好ましくは $1 \sim 95$ 質量%、さらに好ましくは $3 \sim 90$ 質量%程度であってもよい。特に、分散液をペースト(ペースト状分散液)として使用する場合、ペースト状分散液中の金属ナノ粒子の濃度は、例えば、 $30 \sim 95$ 質量%、好ましくは $50 \sim 90$ 質量%、さらに好ましくは $70 \sim 85$ 質量%程度であってもよい。このような分散液(ペースト状分散液を含む)は、このような高濃度で金属ナノ粒子を含んでいても、沈降などを生じることなく長期安定性(保存安定性)に優れている。そのため、例えば、分散液(ペーストなど)を長期間保存後、金属膜(焼結膜)を形成しても、金属膜において抵抗値が増大することなく、優れた導電性を維持できる。

【0088】

なお、分散液中において、保護コロイドで被覆された金属ナノ粒子もナノメートルサイズであり、その平均粒子径(平均一次粒子径)などは、前記と同様の範囲から選択できる。

【0089】

分散液には、用途に応じて、慣用の添加剤、例えば、バインダー樹脂(ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性高分子など)、着色剤(染料など)、色相改良剤、染料定着剤、光沢付与剤、金属腐食防止剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、界面活性剤又は分散剤(アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤など)、分散安定化剤、増粘剤又は粘度調整剤、保湿剤、チクソトロピー性賦与剤、レベリング剤、消泡剤、殺菌剤、充填剤などが含まれていてもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0090】

なお、分散液を構成する固形分全体に対する金属ナノ粒子の固形分濃度(又は金属コロイド粒子における金属ナノ粒子の濃度)は、例えば、 50 質量%以上(例えば、 $55 \sim 99.5$ 質量%)、好ましくは 60 質量%以上(例えば、 $70 \sim 99$ 質量%)、さらに好ましくは 80 質量%以下(例えば、 $85 \sim 98.5$ 質量%)、通常 $90 \sim 99$ 質量%程度であってもよい。

【0091】

[金属コロイド粒子および分散液の製造方法]

金属コロイド粒子(又は前記分散液)は、慣用の方法、例えば、前記金属ナノ粒子に対応する金属化合物を、保護コロイド(および必要に応じて前記他の保護コロイド)および還元剤の存在下、溶媒中で還元することにより調製できる。

【0092】

前記金属ナノ粒子に対応する金属化合物は、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属

10

20

30

40

50

硫化物、金属ハロゲン化物、金属酸塩〔金属無機酸塩（硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩などのオキソ酸塩など）、金属有機酸塩（酢酸塩など）など〕などであってもよい。なお、金属塩の形態は、単塩、複塩又は錯塩のいずれであってもよく、多量体（例えば、2量体）などであってもよい。これらの金属化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの金属化合物のうち、金属ハロゲン化物、金属酸塩〔金属無機酸塩（硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩などのオキソ酸塩など）、金属有機酸塩（酢酸塩など）など〕などを使用する場合が多い。なお、これらの金属化合物は、溶媒に溶解又は分散させて（例えば、水溶液などの水系溶媒の溶液の形態で）用いてもよい。

【0093】

還元剤としては、慣用の成分、例えば、水素化ホウ素ナトリウム類（水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリエチルホウ素ナトリウムなど）、水素化アルミニウムリチウム、次亜リン酸又はその塩（ナトリウム塩など）、ボラン類（ジボラン、ジメチルアミンボランなど）、ヒドラジン、ホルマリン、アミン類、アルコール類（前記例示のアルコール類、例えば、エチレングリコールなど）、フェノール性水酸基を有するカルボン酸（例えば、タンニン酸）などが例示できる。

【0094】

アミン類としては、脂肪族アミン類（例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノプロパンなどのアルカンアミン；トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミンなど）、脂環式アミン類（例えば、ピペリジン、N - メチルピペリジン、ピペラジン、N, N' - ジメチルピペラジン、ピロリジン、N - メチルピロリジン、モルホリンなど）、芳香族アミン類（例えば、アニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジンなど）、芳香脂肪族アミン類（例えば、ベンジルアミン、N - メチルベンジルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルキシリレンジアミンなどのアラルキルアミン）、アルコールアミン類〔特にアルカノールアミン類、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール（2 - （ジメチルアミノ）エタノール）、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2 - （3 - アミノプロピルアミノ）エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノールなどのC₂ - ₁₀アルカノールアミン、好ましくはC₂ - ₆アルカノールアミン〕が挙げることができる。

【0095】

これらのうち、水素化ホウ素ナトリウム、第3級アミン（例えば、2 - （ジメチルアミノ）エタノール、N - メチルジエタノールアミンなどの第3級アルカノールアミン）、エチレングリコール、タンニン酸などを好適に使用できる。また、安全性などの点で、アミン類、特に、アルカノールアミン類などのアルコールアミン類が好ましい。アルカノールアミン類は、通常、水溶性である場合が多く、水又は水系溶媒を溶媒とする場合には、好適である。

【0096】

これらの還元剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0097】

還元剤の使用量は、金属原子換算で前記金属化合物1当量（又は1モル）に対して、1～30モル（例えば、1.2～20モル）、好ましくは1.5～15モル、さらに好ましくは2～10モル程度であってもよく、通常1～5モル程度であってもよい。

【0098】

還元反応は、慣用の方法、例えば、温度10～75（例えば、15～50、好ましくは20～35）程度で行うことができる。反応系の雰囲気は、空気、不活性ガス（窒

10

20

30

40

50

素ガスなど)であってもよく、還元性ガス(水素ガスなど)を含む雰囲気であってもよい。また、反応は、通常、攪拌下(又は攪拌しながら)で行ってもよい。

【0099】

なお、反応溶媒は、前記と同様の溶媒(例えば、水など)を使用できる。反応溶媒は、前記分散液を構成する前記溶媒を用いてもよく、前記分散液を構成する溶媒とは異なる溶媒を用いてもよい。具体的には、反応溶媒は、保護コロイドの種類に応じて、前記極性溶媒及び疎水性溶媒の中から選択でき、通常、保護コロイドが水溶性化合物である場合には、水などの極性溶媒を用いることが多い。極性溶媒は反応系に添加される成分、例えば、還元剤などの溶媒に由来してもよい。一方、保護コロイドが非水溶性化合物である場合には、脂肪族炭化水素類(トリメチルペンタンなど)などの疎水性溶媒を用いることが多く、必要により、疎水性溶媒と極性溶媒(例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルアセトアミドなどのアミド類など)との混合溶媒を用いてもよい。なお、反応溶媒中の前記金属化合物の濃度は、金属の質量換算で、前記分散液中の金属ナノ粒子の濃度と同様の濃度、例えば、5質量%以上(例えば、6~50質量%)、好ましくは8質量%以上(例えば、9~40質量%)、さらに好ましくは10質量%以上(例えば、12~30質量%)、通常5~30質量%程度の高濃度であってもよい。本発明では、このような高濃度で反応させても、粗大粒子の生成をおさえつつ効率よく金属ナノ粒子を得ることができる。

10

20

【0100】

なお、反応溶媒の種類などに応じて反応系のpHを調製してもよい。

【0101】

pH調整は、慣用の方法、例えば、酸(塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、酢酸などの有機酸)、アルカリ[水酸化ナトリウム、アンモニアなどの無機塩基、アミン類(例えば、アルキルアミン、アルカノールアミンなどの第三級アミン類などの有機塩基)などの塩基類]を用いて行うことができる。

【0102】

還元反応の終了後、反応混合液を濃縮し、慣用の方法(例えば、遠心分離、メンブレンフィルタ、限外ろ過などのろ過処理など)で精製することにより、溶媒に対して分散性を有する金属コロイド粒子を調製することができる。なお、本発明では、前記特定の組み合わせにより保護コロイドを構成するので、前記のように、比較的少ない量の保護コロイドであっても、粗大粒子の少ない金属ナノ粒子とすることができ、精製しなくても金属コロイド粒子を調製できる。また、得られた金属コロイド粒子および溶媒を含む分散液をそのまま前記分散液としてもよく、得られた金属コロイド粒子および溶媒を含む分散液から反応に使用した溶媒を除去し、新たな異種の溶媒(必要により他の添加剤)を加えて新たに分散液を調製してもよい。また、分散液に、さらに新たな同種又は異種の溶媒や添加剤を加えてもよい。

30

【0103】

[導電性基材およびその製造方法]

本発明の導電性基材(又は金属複合膜)は、前記基材(例えば、無機基材)と、この基材上に形成された金属膜とで構成されており、この金属膜は、前記金属コロイド粒子を含む分散液の塗膜を焼結した膜(焼結膜、焼結パターン)である。

40

【0104】

金属膜(又は焼結後の塗膜)の厚みは、用途に応じて適宜選択でき、例えば、0.01~10000 μm 、好ましくは0.1~500 μm 、さらに好ましくは0.5~100 μm 程度であってもよい。本発明では、比較的厚膜、例えば、0.3 μm 以上(例えば、0.3~100 μm)、好ましくは0.5 μm 以上(例えば、0.8~80 μm)、さらに好ましくは1 μm 以上(例えば、2~50 μm)、特に3 μm 以上(例えば、5~30 μm)程度の厚みの金属膜を形成してもよい。このような厚膜であっても、基材に対する密着性を損なうことなく、高い導電性の金属膜とすることができる。

50

【0105】

このような本発明の導電性基材は、前記基材上に、前記分散液を少なくともコーティング（塗布）して得られた前駆体（塗膜）を焼結して、金属膜（詳細には、前記金属コロイド粒子又は分散液由来の金属膜）を形成することにより製造できる。通常、このような金属膜（焼結パターン、焼結膜、焼結体層、導体層）は、コーティングにより形成された塗膜（又はパターン）を、さらに熱処理（焼成処理）することにより形成できる。

【0106】

分散液のコーティング法としては、特に限定されず、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、スタンピング法、キャスト法、ディップ法、スピンコート法、電気泳動法、スプレー法、インクジェット法などの種々の方法が採用できる。

10

【0107】

熱処理は、通常、塗膜を所定の温度で加熱（又は焼成又は加熱処理）することにより行うことができる。なお、熱処理に先立って、必要に応じて乾燥処理を行ってもよい。熱処理温度（焼成温度）としては、金属ナノ粒子が融着して連続膜を形成できる限り特に限定されず、例えば、50～700、好ましくは80～500、さらに好ましくは100～400程度であってもよい。特に、前記金属コロイド粒子は、比較的低温であっても焼結するため、熱処理温度は、450以下（例えば、70～400程度）、好ましくは100～350、さらに好ましくは120～330（例えば、150～320）、通常100～350程度であってもよい。

【0108】

20

また、熱処理時間（加熱時間）は、熱処理温度などに応じて、例えば、10分～6時間、好ましくは15分～5時間、さらに好ましくは20分～3時間程度であってもよい。

【実施例】

【0109】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0110】

（合成例1）

（I）銀コロイド粒子の作製

硝酸銀66.8g、カルボキシル基を有する有機化合物（B1）として酢酸（和光純薬製、沸点118、炭素数2）10g、および高分子分散剤（B2）としてポリアクリル酸（和光純薬製、重合度5000、酸価780mg KOH/g）3.0gを、イオン交換水1000gに投入し、激しく攪拌した。これに2-ジメチルアミノエタノール（和光純薬製）100gを加えたのち、70で2時間加熱攪拌。この反応物を高速遠心分離器（Kokusai製、H-200 SERIES）を用い、7000rpm、1時間遠心分離し、銀ナノ粒子が保護コロイドにより保護された銀コロイド粒子（一次粒子径1～100nm、個数平均粒子径20nm）が凝集した沈殿物を回収した。なお、銀ナノ粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）により測定した。

30

【0111】

（II）分散剤量測定

40

銀コロイド粒子に含まれる保護コロイド（分散剤）（B）の量をTG-DTAで測定（一分間に10の速さで30から550まで昇温した時の質量減少から算出）したところ5.3質量%であり、（B1）/（B2）（質量比）は25/75であった。なお、（B1）/（B2）の比は、まず（B1）量を30から200までの質量減少から算出し、（B2）を（B）-（B1）から算出し、これらの値から求めた。

【0112】

（実施例1）

合成例1で得た銀コロイド粒子に、エチレングリコール（極性パラメータ6.9）を加えて作製した銀濃度80%のペーストを、5×5cmにカットされたアルカリガラス（松浪ガラス社製、マイクロスライドガラス、品番3233）にアプリケータを用いて塗布し

50

、 120 で30分間予備乾燥し、300 で30分間焼成した。形成された銀膜の厚みは15 μm であった。比抵抗を測定したところ2.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスでクロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず（すなわち、どのマスも剥がれず）強固に密着していた。また、鉛筆硬度（膜の表面を硬度の異なる鉛筆の芯で5回引っかき、その膜に「破れ」、「基板からの剥がれ」が生じる直前の芯の硬度）は7H以上であった。

【0113】

（実施例2）

合成例1で得た銀コロイド粒子に、エチレングリコール（極性パラメータ6.9）を加え作製した銀濃度80%のペーストを、5×5cmにカットされた無アルカリガラス（コーニング社製、品番1737）にアプリケーションタを用いて塗布し、120 で30分間予備乾燥し、300 で30分間焼成した。形成された銀膜の厚みは15 μm であった。比抵抗を測定したところ2.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスでクロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず（すなわち、どのマスも剥がれず）強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。

10

【0114】

（実施例3）

合成例1で得た銀コロイド粒子に、エチレングリコール（極性パラメータ6.9）を加え作製した銀濃度80%のペーストを、5×5cmにカットされたアルミナ基材（京セラ製、純度96%）にアプリケーションタを用いて塗布し、120 で30分間予備乾燥し、300 で30分間焼成した。形成された銀膜の厚みは15 μm であった。比抵抗を測定したところ2.2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスでクロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず（すなわち、どのマスも剥がれず）強固に密着していた。また鉛筆硬度は5H以上であった。

20

【0115】

（実施例4）

銀コロイド粒子に、エチレングリコール（極性パラメータ6.9）を加えて作製した銀濃度80%のペーストを、アプリケーションタを用いガラス基板に塗布し150、あるいは250 で30分間焼成し、比抵抗を測定した。また、このペーストを室温で6ヶ月放置した後、同様に比抵抗測定し、銀コロイド粒子ペーストの保存安定性を評価した。なお、形成された銀膜の厚みは5 μm であった。結果を表1に示した。なお、分散剤量の測定は、合成例1と同じ方法で求めた。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスでクロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず（すなわち、どのマスも剥がれず）強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。

30

【0116】

（実施例5）

（B1）をプロピオン酸（和光純薬製、沸点141、炭素数3）とした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μm であった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスでクロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず（すなわち、どのマスも剥がれず）強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。

40

【0117】

（実施例6）

（B1）をギ酸（和光純薬製、沸点100.7、炭素数1）とした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μm であった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスでクロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず（すなわち、どのマスも剥がれず）強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。

【0118】

50

(実施例 7)

(B 1) をコール酸 (和光純薬製、分解温度 198) とした以外は、実施例 4 と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは 5 μ m であった。銀膜を碁盤目に、10 個 $\times$ 10 個の計 100 個のマスキングでクロスカットシテーパー剥離試験を行ったところ、100/100 で剥がれず (すなわち、どのマスも剥がれず) 強固に密着していた。また鉛筆硬度は 7 H 以上であった。結果を表 1 に示した。

【0119】

(実施例 8)

(B 2) をディスパービック 190 (ビックケミー社製、親水性ユニットであるポリエチレンオキサイド鎖と疎水性ユニットであるアルキル基とを有する両親媒性分散剤、酸価 10 mg KOH / g、水 60 % 含有) 7.2 g とした以外は、実施例 4 と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは 5 μ m であった。銀膜を碁盤目に、10 個 $\times$ 10 個の計 100 個のマスキングでクロスカットシテーパー剥離試験を行ったところ、100/100 で剥がれず (すなわち、どのマスも剥がれず) 強固に密着していた。また鉛筆硬度は 7 H 以上であった。結果を表 1 に示した。

【0120】

(実施例 9)

(B 2) をディスパービック 190 (ビックケミー社製、酸価 10 mg KOH / g、水 60 % 含有) 7.2 g とした以外は、実施例 5 と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは 5 μ m であった。銀膜を碁盤目に、10 個 $\times$ 10 個の計 100 個のマスキングでクロスカットシテーパー剥離試験を行ったところ、100/100 で剥がれず (すなわち、どのマスも剥がれず) 強固に密着していた。また鉛筆硬度は 7 H 以上であった。結果を表 1 に示した。

【0121】

(実施例 10)

(B 2) をディスパービック 190 (ビックケミー社製、酸価 10 mg KOH / g、水 60 % 含有) 7.2 g とした以外は、実施例 6 と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは 5 μ m であった。銀膜を碁盤目に、10 個 $\times$ 10 個の計 100 個のマスキングでクロスカットシテーパー剥離試験を行ったところ、100/100 で剥がれず (すなわち、どのマスも剥がれず) 強固に密着していた。また鉛筆硬度は 7 H 以上であった。結果を表 1 に示した。

【0122】

(実施例 11)

(B 2) をディスパービック 190 (ビックケミー社製、酸価 10 mg KOH / g、水 60 % 含有) 7.2 g とした以外は、実施例 7 と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは 5 μ m であった。銀膜を碁盤目に、10 個 $\times$ 10 個の計 100 個のマスキングでクロスカットシテーパー剥離試験を行ったところ、100/100 で剥がれず (すなわち、どのマスも剥がれず) 強固に密着していた。また鉛筆硬度は 7 H 以上であった。結果を表 1 に示した。

【0123】

(実施例 12)

(B 2) をディスパービック 190 (ビックケミー社製、酸価 10 mg KOH / g、水 60 % 含有) 0.12 g とした以外は、実施例 4 と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは 5 μ m であった。銀膜を碁盤目に、10 個 $\times$ 10 個の計 100 個のマスキングでクロスカットシテーパー剥離試験を行ったところ、100/100 で剥がれず (すなわち、どのマスも剥がれず) 強固に密着していた。また鉛筆硬度は 7 H 以上であった。結果を表 1 に示した。

【0124】

(実施例 13)

(B 2) をディスパービック 190 (ビックケミー社製、酸価 10 mg KOH / g、水

60%含有) 0.72 gとした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μ mであった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスコロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず(すなわち、どのマスも剥がれず)強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。

【0125】

(実施例14)

(B2)をディスパービック190(ビックケミー社製、酸価10mg KOH/g、水60%含有) 2.12 gとした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μ mであった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスコロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず(すなわち、どのマスも剥がれず)強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。

10

【0126】

(実施例15)

(B2)をディスパービック190(ビックケミー社製、酸価10mg KOH/g、水60%含有) 5.04 gとした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μ mであった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスコロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず(すなわち、どのマスも剥がれず)強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。

20

【0127】

(実施例16)

(B2)をディスパービック190(ビックケミー社製、酸価10mg KOH/g、水60%含有) 14.4 gとした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μ mであった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスコロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず(すなわち、どのマスも剥がれず)強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。

【0128】

(実施例17)

(B1)をステアリン酸(和光純薬製、沸点376、炭素数18)とした以外は、実施例4と同様に行った。なお、形成された銀膜の厚みは5 μ mであった。銀膜を碁盤目に、10個×10個の計100個のマスコロスカットシテープ剥離試験を行ったところ、100/100で剥がれず(すなわち、どのマスも剥がれず)強固に密着していた。また鉛筆硬度は7H以上であった。結果を表1に示した。なお、ステアリン酸(B1)の沸点が200以上であり、また(B2)の分解による質量減少とステアリン酸(B1)の沸点とが重なるため、(B1)/(B2)の割合を求めることはできなかった。

30

【0129】

【表 1】

表1

	銀コロイド粒子に含まれる分散剤 (B) (重量%)	(B1)/(B2) (重量比)	比抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)			
			ペースト作製直後		30℃で6ヶ月保存後	
			150℃焼成	250℃焼成	150℃焼成	250℃焼成
実施例4	5.3	25/75	9.5	2.6	9.4	2.5
実施例5	5.8	20/80	9.8	2.5	9.7	2.6
実施例6	4.0	35/65	8.9	2.4	8.4	2.4
実施例7	8.2	28/72	—	3.6	—	3.5
実施例8	5.0	23/77	9.0	2.7	9.2	2.6
実施例9	5.5	18/82	9.4	2.6	9.5	2.4
実施例10	4.3	15/85	8.5	2.5	8.5	2.5
実施例11	7.3	28/72	—	3.0	—	3.1
実施例12	1.5	86/14	6.5	2.3	6.6	2.3
実施例13	1.9	53/47	6.7	2.4	6.6	2.6
実施例14	2.4	35/65	7.5	2.5	7.6	2.3
実施例15	3.9	20/80	8.0	2.7	7.9	2.5
実施例16	5.5	4/96	9.8	2.7	9.7	2.7
実施例17	8.5	—	—	3.8	—	3.7

【産業上の利用可能性】

【0130】

本発明の導電性基材の前駆体は、各種の導電体、例えば、プラズマディスプレイパネル (PDP)、蛍光表示管 (VFD)、液晶ディスプレイ (LCD)、有機及び無機エレクトロミネッセンスディスプレイ (ELD) などの表示装置、シリコン半導体系やグレッツェル式などの太陽電池、タッチパネル式表示装置などの電極、RFIDタグ、電磁波シールド、家庭又は学習用配線キットなどに使用される導電膜、導電性接合剤などとして利用できる。

10

20

30