

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/073420 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/002873
- (22) 国際出願日: 2009年6月23日(23.06.2009)
- (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 2008-335188 2008年12月26日(26.12.2008) JP
特願 2009-146921 2009年6月19日(19.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): DOWAエレクトロニクス株式会社(DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1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): 金田秀治(KANEDA, Shuji) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 本村公一(MO-TOMURA, Kimikazu) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千

代田区外神田四丁目14番1号DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 荻安達也(KARIYASU, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 久枝穰(HISAEDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 伊波興祐(IHA, Kosuke) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 廣幸正樹(HIROKOH, Masaki); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目1番6号 辰野西天満ビル Osaka (JP).

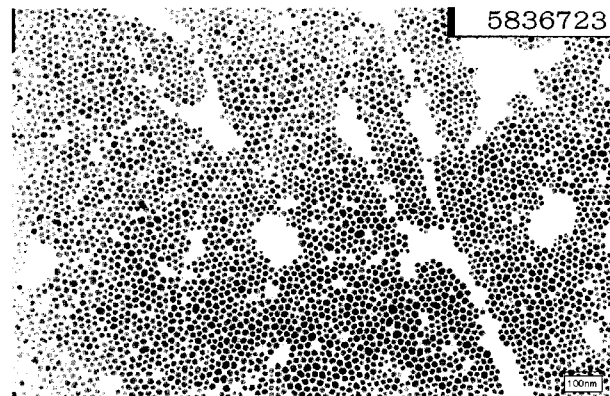
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

(54) Title: SILVER PARTICLES CONTAINING COPPER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND DISPERSION USING THE SAME

(54) 発明の名称: 銅を含有する銀粒子及びその製造方法とそれを用いた分散液

[図3]



(57) Abstract: Provided is a method suitable for the simple, mass production of nanoparticles having a uniform grain size, and silver particles produced by the same production method. One or more selected from the group consisting of copper, copper compounds, and copper ions is added prior to completion of the reduction reaction during the silver particle reaction in which a silver compound solution, protector, and reducing agent solution are mixed and reduction is performed. As a result, regardless of the reaction scale, it is possible to produce particles having a uniform grain size by a reaction in which silver particles are obtained such that the average grain size in the solution is 1 to 100 nm.

(57) 要約: 粒子径の揃ったナノ粒子の簡便且つ大量生産に適した製造方法及び該製造方法によって製造した銀粒子を提供することを目的とする。銀化合物溶液、保護剤、及び還元剤溶液を混合して還元する銀粒子反応において、還元反応終了前に銅、銅化合物及び銅イオンからなる群より選ばれる1種以上を添加する。これによって、溶液中における平均粒子径が1~100nmであるような銀粒子を得る反応操作においても、反応スケールに関わらず粒子径の均整なものを得ることができる。



WO 2010/073420 A1



SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

- (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

銅を含有する銀粒子及びその製造方法とそれを用いた分散液

技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイスなどの配線や電極等に好適に使用できる銀粒子、銀粒子含有分散液、及び該銀粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ナノオーダーの粒子径を持つ粒子は、ミクロンオーダー以上の粒子と比べて特異な性質を持つことが一般的によく知られており、その性質を生かした利用方法の検討がなされてきている。例えば、電気・電子機器業界では各種デバイスの小型化のため、ナノ粒子のサイズや低温焼結性を生かした基板上への微細配線を形成することの検討が行われている。

[0003] 例示した以外にも多種多様な用途で利用することが検討されているナノ粒子であるが、その製造法は大別して、気相法と液相法の2パターンが知られている。気相法による製造は一般的に真空条件下で作成されることが多いため、装置などの初期投資コストが高くなることや、また大量生産に向かないことがデメリットとして挙げられている。また、液相法の場合は大量生産に向いているが、反応初期と終了付近時での液性の違い、また反応槽内での液性のバラつきといった要因から得られる粒子の大きさ、あるいは形状にバラつきが起こることがあるため、結果として粒度分布が広くなりやすいという問題点がある。

[0004] 従来の液相法による合成では、例えば銀粒子を液相反応で得る場合、銀塩溶液と還元剤溶液を直接接触させることで反応を開始する場合が多い。ところが、このような反応を用いる場合、反応は急激に起こるため、反応が完了するまでの時間は極端な場合、秒単位となってしまうことがある。このような反応では、液を添加した部分から局所的に反応が進行してしまうことがある。その場合には、得られる粒子の形態を均一なものとするのが困難である。

といえる。それでも粒子径の比較的均一なものを得るには、高度に反応状態の制御を行うことや、あるいは還元剤として比較的緩慢なものを選択し、反応速度を落とすことで、均一化を図るという試みがなされてきた。

[0005] 加えてナノ粒子には、粒子凝集の問題がある。ナノ粒子はその特徴である粒子径の微細さに起因して、粒子間の凝集力が従来知られているミクロンオーダーやサブミクロンオーダーの粒子に比較して大きく、粒子そのものの反応性が高いことから、粒子の凝集と結合が同時に起こる、いわゆる凝結の状態に陥ることがあり、そのような状態に陥ればもはやナノ粒子として期待される性質を呈さないことがある。

[0006] こうした事態を解決するため、様々な検討がなされてきた。具体的には、反応形態そのものを変更することや、前述のように還元を緩慢な条件下で行い、反応系を比較的均一なものとするところである。前者の例としては、例えば特許文献1のように従来行われていたバッチ式の反応から連続式の反応に変更することが挙げられる。当該文献の技術によれば、連続式にすることで混合状態を常に一定なものとするができる。そのため、従来のバッチ式反応に見られる局所的な濃度のばらつきが小さくなり、反応が反応系のいずれの部分でも均一になるため、結果として均一な粒径を呈する銀微粒子を得ることができている。

[0007] また、後者の例としては、特許文献2のように銀塩溶液と弱い還元剤を保護剤の存在下で混合した後、徐々に加温していくことによって還元を開始する方法が試みられている。この場合、還元剤の還元力が緩慢であるため、原料溶液に還元剤を接触させただけでは反応は開始されない。還元を開始させるためには、系外から熱を加えて反応を開始させる必要がある。すなわち、還元が開始される温度までに反応槽内の液を均一なものとするよう調整することもできる。その結果、還元開始温度に達した時点から反応槽全域において、ほぼ均一に還元が開始されるようになるため、粒子径のバラつきが少ない粉末を得ることができている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-068072号明細書

特許文献2：特開2007-146279号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 前述した特許文献1～2はいずれも粒度の揃ったナノ粒子が得られていることから、期待されていた粒子径の均一化、という課題に関しては満足するものである。しかし、特許文献1の場合、その特徴でもある連続式反応であるために、生産管理の面で劣る部分が発生してしまうことがある。具体的には、通常大量の生産を検討した場合、様々な要因から不具合が発生することがある。そうした場合、連続式反応の場合は異常原因がつかみづらい。また、粒子がナノオーダーのものの場合には、不具合を*in-situ*で確認することが難しい。その結果として不良条件で連続製造してしまうことになり、多くの製造物が廃棄などの処分となる場合がある。このことからわかるように、不具合が発生した場合に出来る限り損失を少なくするという観点から言えばバッチ式反応のほうが好ましい。また、特許文献1の方法により、単純にバッチ式の反応としても、該文献の比較例の記載から明らかなとおり、粒子径が不均一なものとなるため、当初期待されている粒子径の均一性向上効果が得られない結果になってしまう。よって、この方式を用いて生産性と粒子径の均一さを同時に満足するにはやや難がある。

[0010] また、特許文献2の場合、故意に還元力の弱い還元剤を用いて、所定温度まで昇温して徐々に還元を進めるため、反応時間が数時間と長くなってしまい生産能力が低いものになってしまうものであった。また、温度をきっかけとして還元を進める反応であるため、反応槽が数百リットル以上などの大容量となった場合には反応槽内での温度バラつきが大きくなり、粒子径が不揃いとなる虞がある。

[0011] また溶媒を所望のものに変更するには、いわゆる溶媒の置換作業を行う必要があった。更に得られる溶媒における銀濃度は1.5～9.5%といった

比較的希薄なものであるため、利用に適した濃度とするためには濃縮が必要となり、その限外濾過による濃縮工程に時間がかかるという問題があった。そのため、量産性の観点からはさらなる改善が必要なものであった。

[0012] こうした従来技術の有する問題点に鑑み、本発明は粒子径の揃ったナノ粒子の簡便且つ大量生産に適した製造方法及び該製造方法によって製造した銀粒子およびその集合体である粉末を提供することを目的とした。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、反応液中に銅成分を微量に存在させた状態で還元反応を行えば、上記目的を達成できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0014] すなわち、本発明の銀粒子の製造方法は、反応槽中にて銀化合物溶液と保護剤と還元剤溶液とを混合して還元する銀粒子の製造方法において、還元反応終了前に銅、銅化合物及び銅イオンからなる群より選ばれる１種以上の物質（銅成分）を添加することを特徴とする。

[0015] また、本発明の銀粒子の製造方法の好適形態は、前銅成分を、銀化合物溶液、保護剤、還元剤溶液、銀化合物溶液と保護剤の混合溶液及び、還元剤溶液と保護剤の混合溶液からなる群より選ばれる少なくとも１つに添加することを特徴とする。

[0016] また、前記銀粒子の製造方法の好適形態は、前記銅、銅化合物及び銅イオンからなる群より選ばれる１種以上の合計添加量が、銅換算で前記反応液中の銀に対して１～２０００ppm含有された状態で行われることを特徴とする。

[0017] また、前記銀粒子の製造方法の好適形態は、前記還元反応を４０～８０℃で行うことを特徴とする。

[0018] また、前記銀粒子の製造方法の好適形態は、前記保護剤が炭素、窒素、酸素のいずれか一種以上を含む１種以上であることを特徴とする。

[0019] また、前記銀粒子の製造方法の好適形態は、前記保護剤の沸点が２５０℃以下であることを特徴とする。

- [0020] また、前記銀粒子の製造方法の好適形態は、前記保護剤が持つ官能基が、カルボキシル基及びアミノ基からなる群より選ばれる１種以上であることを特徴とする。
- [0021] また、本発明の銀粒子からなる粉末（本明細書における「粉末」という用語は、物理特性を測定する際に与えられる数値が複数個の粒子の平均値として与えられる場合に使用する）は、１～１０００ppmの銅を含み、TEM像から計測される粒子径の算術平均値が１～１００nmであり、BET法で測定した粉末の比表面積が５～４０m²/gである銅を含むことを特徴とする。
- [0022] また、前記銀粒子の好適形態は、粒子径計測値の変動係数が３０％未満であることを特徴とする。
- [0023] また、前記銀粒子の好適形態は、前記保護剤の沸点が２５０℃以下であることを特徴とする。
- [0024] また、前記銀粒子の好適形態は、炭素、窒素、酸素のいずれか一種以上を含む保護剤が存在することを特徴とする。
- [0025] また、前記保護剤は有機カルボン酸もしくはその誘導体からなり、炭素数が３～８であることを特徴とする。
- [0026] また、本発明の分散液は、前記本発明の銀粒子を含むことを特徴とする。

発明の効果

- [0027] 本明細書で開示する方法を採用することにより、溶液中における平均粒子径が１～１００nmであるような銀粒子を得る反応操作においても、反応スケールに関わらず粒子径の均整なものを得ることができるようになる。

図面の簡単な説明

- [0028] [図１]実施例１で作製した粒子を１７４０００倍で撮影したTEM像。
[図２]実施例３で作製した粒子を１７４０００倍で撮影したTEM像。
[図３]実施例５で作製した粒子を１７４０００倍で撮影したTEM像。
[図４]比較例１で作製した粒子を１７４０００倍で撮影したTEM像。
[図５]実施例８で作製した粒子を１７４０００倍で撮影したTEM像。

[図6]実施例 11 で作製した粒子を 174000 倍で撮影した TEM 像。

[図7]比較例 5 で作製した粒子を 174000 倍で撮影した TEM 像。

[図8]比較例 6 で作製した粒子を 174000 倍で撮影した TEM 像。

[図9]比較例 8 で作製した粒子を 174000 倍で撮影した TEM 像。

[図10]実施例及び比較例で行った 5 L 反応に関する銅成分添加量と BET 比表面積の関係を示したグラフ。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下に、本発明の好適な実施形態について説明する。

[0030] 本発明の銀粒子製造方法は、反応槽中にて銀化合物溶液と保護剤と還元剤溶液とを混合して還元する銀粒子の製造方法において、該反応系中に銅を存在させることを特徴とする。なお、本明細書においては銅成分とは、銅、銅化合物及び銅イオンのいずれか若しくは複数が存在することをいう。

[0031] 本発明では、溶液中の銀が還元剤との反応により、銀に還元されるまでの間に銅成分を混合液中に存在させるようにする工程を銅添加工程という。銅添加工程は、例えば銅を反応系中に存在させた後、銅の存在する反応液の液温を上昇させる操作を含んでも良い。

[0032] 本発明の製造方法においては、反応液中に銅成分が存在した状態で還元反応が行われれば効果を発揮するため、添加する時期は還元反応終了前であれば良いことになるが、反応の均一性を確保するためには、還元反応に至るまでの間に存在させておくことが好ましい。その添加の形態は、別段制限されるものではないが、液中において作用する銅はイオンの状態となっていることがより好ましい。

[0033] 銅成分の添加は、銀化合物溶液、保護剤、還元剤溶液、銀化合物溶液と保護剤の混合溶液及び、還元剤溶液と保護剤の混合溶液のような還元反応実施前の原料溶液の段階で該原料溶液の 1 つ以上に添加しても良いし、該原料溶液を混合して還元反応を始めてから終了するまでの間でも良い。ただし、還元反応は場合により、数分間という短時間で完了してしまうこともあるため、還元反応中に添加する場合には、還元力が弱いものを選択して実施するこ

とが推奨される。なお、本発明において反応終了とは反応溶液中からサンプリングした液に還元剤を添加した際に未還元銀の銀反応が起こらなくなった時点のことを言う。

[0034] 最終的な生成物において、銅はほぼ存在が確認されないことから見て、銅は粒子に取り込まれることは必須の構成要件ではない。すなわち、反応メカニズムには不明なところが多いが、本発明において銅は、反応時において反応液中に存在することで足るといえる。従って、添加される銅の形態はなんら制限は受けない。例えば塊状での添加であれば、銅がイオンとして溶出するような条件下において、粉、箔、塊のいずれの形態であっても良い。ただし、この場合には粉、箔、塊は反応終了後に分離できる手法を講じておくことが、不純物の混入を抑制するという観点からは好ましい。

[0035] 本発明においては、銅成分の添加量は反応スケールによっても異なるが一定量以上になると効果が飽和する。そのため、銅成分の添加量の上限は特に決められるものではない。そのため、必要以上に銅の存在は必要とはされず、高くとも液全体に対し2000ppm未満、好ましくは1000ppm未満とするのがよい。

[0036] 銅は、銀よりも卑な金属であるため、銅と銀が共存する液中において、銅はイオン形態の方が安定である。従って、最終生成物の銀粒子中には溶液中に添加された銅はほとんど含有されない。なお、本発明にかかる銀粒子は乾燥工程を経ることにより、粉末状として提供することもできる。従って、本明細書における銀粒子とは、乾燥形態にしたときの粉末の意味も包含する。

[0037] 本願に従う方法により形成される銀粉末に含まれる銅は、1～1000ppmの範囲になる。1ppm未満の場合には、本発明に従う方法では製造していないとすることができるが、湿式法で作成した場合には粒径は不均一なものになってしまう。一方、1000ppmを超える場合には、液中における銅と銀の置換が不十分であることを示し、粒径が均整なものであったとしても、導電性に悪影響を与える可能性があるので好ましくない。純粋な銀とするためには、十分な置換が行われていることが必要であるため、残存する

銅含有量は1～1000 ppm、好ましくは1～500 ppm、より好ましくは1～300 ppmである。

[0038] 以下、本発明の原料溶液について説明する。前記銀化合物溶液とは銀化合物を溶媒に溶解させたものを言う。前記銀化合物の種類は溶媒に応じて溶解するものを適宜選択すれば良く、例えば溶媒が水であれば硝酸銀を好適に使用することができる。

[0039] 本発明に従う粒子を構成する官能基は、銀粒子表面に対してなじみやすい、いわゆる親和性の高い性質を有するものが好適に利用される。具体的にはカルボキシル基、アミノ基などが例示できる。

[0040] 本発明にかかる銀粒子の使用形態としては、溶剤等に混入させて導電性分散液、あるいはペーストとして使用することがあげられる。この時、導電性の高いものとするには、できるだけ不純物の少ない高純度のものとするのが好ましい。

[0041] 高純度の金属膜を形成するには、不純物の混入を可能な限り少なくする必要がある。そのため、保護剤は焼成後の導電膜組成物中において、ほぼ消失し確認されない程度にすることが望まれる。したがって、表面を構成する界面活性剤の沸点は低いことが好ましい。具体的には250℃以下、より好ましくは200℃以下、さらに好ましくは150℃以下が良い。

[0042] 本発明における保護剤は前記の特性を兼ね揃えるものであれば特に制限はないが、例としては、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ソルビン酸、乳酸、コハク酸、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。また、保護剤の添加量は銀に対するモル比（保護剤分子モル数／銀モル数）で0.1～4.0が好ましい。0.1未満である場合、銀に対して保護剤の量が少なすぎるため、粒子同士の凝結が多数発生する可能性がある。

[0043] また、4.0を超える場合は銀の周囲を被覆する保護剤が多くなりすぎることを示す。このことは最終的に生成する銀組成物中において、不純物が多く残存する虞が高いことを示し、高純度の銀膜を得にくくなる虞があるので

好ましくない。従って、保護剤の添加量／銀の比は、好ましくは0.5～3.0、更に好ましくは1.0～2.0の範囲である。

[0044] また、前記還元剤は銀イオンを銀にまで還元できるものであれば特に制限はなく、従来から広く使用されている水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、L-アスコルビン酸、ヒドロキノン、没食子酸、ホルマリン、ホスフィン、グルコン酸やそれらの誘導体などを用いることができる。

[0045] 還元剤の添加量は銀に対する当量にして1.0～9.0の範囲が好ましい。1.0未満の場合未還元が発生する可能性があり、9.0を超える場合は還元剤が多すぎるため反応が過剰に早くなることで、凝結粒子が増加し最終的に粒子径のバラつきが大きくなる可能性があるので好ましくない。

[0046] また、前記還元剤溶液には、更に保護剤の溶解剤を含むことができる。これは、本発明の製造方法で使用する保護剤が溶媒への溶解性に乏しい場合に前記保護剤を溶解させるためのものである。保護剤が還元剤溶液中で溶解せず不均一に存在する場合、反応が不均一になる可能性があるため、保護剤溶解剤を添加して保護剤を溶解させることが好ましい。前記保護剤溶解剤の種類は保護剤の種類によっても変わるが、保護剤が酸の場合はアンモニアなどを使用することができる。また、添加量は保護剤を溶解させるのに必要な最低量あれば十分である。

[0047] また、前記銀粒子の製造方法は40～80℃の範囲内で行われることが好ましい。40℃未満の場合、銀の過飽和度が上がることから、過剰な核発生が生じてしまい、1次粒子の過剰な微粒子化が進むことになる。一般的に1次粒子径が小さい場合には凝集力が強くなるため、粒子同士の凝結が進んでしまうことから、粒子径のバラつきにつながる。また、他の反応条件によっては、還元を生じさせるには不十分なものになってしまうため、未還元が発生してこともある。また、80℃を超える場合は反応が早すぎるため保護剤によって十分に保護される前に粒子同士が融着し合い、凝結粒子の増加とそれに伴う粒子径のバラつきが発生することがある。

[0048] 「還元反応を40～80℃で行う」とは、反応槽中に投入する溶液をそれ

ぞれ40～80℃に加熱しておいてもよいし、最初に反応槽中で40～80℃に溶液を加熱しておき、そこに40～80℃の他の溶液を入れるといった方法を行ってもよい。

[0049] 次に本発明の製造法で作製できる銀粒子について詳細に説明する。

[0050] 本発明の製造法によれば、反応スケールに関わらず粒子径の揃ったナノオーダーの銀粒子を得ることができる。ここで、銀粒子の粒子径とはTEM像から後述する測定法によって測定される1次粒子径を意味する。本発明にかかる銀粒子は前記1次粒子径の平均値が1～100nmの範囲内にあることが好ましい。この1次粒子径の平均値が1nm未満である場合、粒子の凝集力が強すぎるため粒子凝結の発生を防ぐことが困難となる。また、100nmを超える場合は低温焼結性が悪化するため、本発明の銀粒子が使用されることが予測される金属配線用途などにおいて不適なものとなることが考えられる。

[0051] また、本発明の銀粒子粉末をBET法で測定した比表面積は5～40m²/gであり、好ましくは15～40m²/g、より好ましくは20～30m²/gである。本発明の製造方法で作製した銀粒子は、製造時に銅成分を添加することによって比表面積が著しく増加する。この原因については不明であるが、銅を添加する場合としない場合の反応の様子を見比べると、その反応速度が著しく早くなっていることが分かった。このことから触媒的な働きをしている可能性が考えられる。

[0052] また、銀粒子粉末の比表面積は製造時に添加する銅分量によって調整することができる。銀粒子を分散液化する際などには、用途や印刷法に合った粘度に調整することが行われる。分散液の粘度は粒子粉末の比表面積が大きく影響する。例えば、粒子粉末の比表面積が大きい場合には粒子表面と接する溶媒量が増加するため、該粒子表面と接さない溶媒量が少なくなって粘度が増加する。また、粒子粉末の表面積が小さい場合には粒子表面と接する溶媒量が減少するため、フリーな溶媒量が多くなるため粘度が低下する。

[0053] 一般的には粉末の表面積を調整すること以外にも、粘度調整剤の添加や溶

媒添加量の調整などで分散液の粘度調整に対応しているが、粘度調整剤の添加は前述の理屈と同じく、残存する不純物が多くなるため導電性阻害要因となり、金属膜にした際の体積抵抗値が高くなってしまふことがある。このような可能性を排除するため、粒子粉末の比表面積の変化で調整できることが好ましい。その点で、本発明のように様々な比表面積の銀粒子粉末を簡便に得られる製造方法は、様々な用途に適した分散液粘度の調整に容易に対応できるというメリットを有している。

[0054] また、粒子粉末の比表面積調整に関しては、本発明の製造方法を用いずとも、還元剤量や反応温度の調整など従来から行われているような方法によっても粒子粉末の比表面積を調整することが考えられるが、本発明者らの検討によれば、そのような反応条件の変更によっても、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する乾燥銀粒子粉末は得られなかった。また、その都度液性が変化して形状まで変化するなどの望ましくない銀粒子となる場合や、反応条件によっては突沸する危険もあり、その都度対策を取る必要があるため、反応条件の変更はあくまで微調整程度に留めたほうが良い。

[0055] ここで本発明の特性の一つである粒子径のバラつきに関して説明する。粒子径のバラつきについては、一般的にTEM像から測定される一次平均粒子径の標準偏差値を平均値で割った値である変動係数を指標に用いている。本発明にかかる銀粒子の場合、前記変動係数は35%未満となる。この値が35%以上だと、粒子径のバラつきが大きいことを示し好ましくない。好ましくは30%未満である。

[0056] 本発明に従う銀粒子においては上述の構成を採用することで、低温焼結性に優れた性質を呈するようになる。銀のバルク抵抗値は $1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であるが、本発明に従う粒子を採用することによって、焼成温度を 250°C 程度としても、この値に近似した抵抗値を取ることができるようになる。また、こうした性質を与えるためには、後述する分散液としたときの構成、とりわけ分散媒や添加剤の分解点や沸点に対しても配慮が必要であることは言うまでもない。

[0057] また、本発明の銀粒子製造方法によれば簡便に様々な比表面積の銀粒子粉末を作製することができるため、様々な用途、印刷法に対応できる分散液を作製することができる。本発明の分散液とは、本発明の銀粒子が、溶媒中に分散されている液体をいう。

[0058] また、本発明の好適な実施形態によれば、反応後に凝集沈降するため濾過によって簡便に固液分離ができ、更にその粉末は様々な溶媒に再分散させることができる。この際に使用できる分散液溶媒としては、水、アルコール、ポリオール、グリコールエーテル、1-メチルピロリジノン、ピリジン、ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テキサノール、フェノキシプロパノールなどが例示できる。

[0059] また分散液の分散性やチキソトロピー性をより向上させるために、適宜分散液溶媒と共にバインダーや分散剤のいずれか、あるいはその両方を添加することも好適な形態を構成する。バインダーは、粒子に対して分散独立性を与えるために必要な要素となるので、溶剤並びに粒子との親和性を少なくとも有することが必要である。また、いくら分散性が高くなっても、焼結時に系外に排出されるものでなければ、本願発明の目的には合致しない。すなわち、分解もしくは揮散温度は250℃以下のものがより好適に選択される。少なくとも上述の性質を有していれば、市販の有機、無機を問わず好適に使用することができる。また、単独の種類のみならず、併用使用しても構わない。

[0060] 具体的にバインダーとしては、有機バインダーとして、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、DAP樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチルセルロースおよびポリビニルアルコール等を添加することができ、無機バインダーとしては、シリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル等を使用することができる。

[0061] 具体的名称を挙げると次のようなものが知られているが、上述の性質を有する場合には、本欄に記載のもの以外のものの使用を排除するものではない

。アクリル樹脂としては、BR-102、BR-105、BR-117、BR-118、BR-1122、MB-3058（三菱レイヨン株式会社製）、アルフロンUC-3000、アルフロンUG-4010、アルフロンUG-4070、アルフロンUH-2041、アルフロンUP-1020、アルフロンUP-1021、アルフロンUP-1061（東亜合成株式会社製）、ポリエステル樹脂としては、バイロン220、バイロン500、バイロンUR1350（東洋紡績株式会社製）、マルキードNo1（荒川化学工業株式会社製）、エポキシ樹脂としては、アデカレジンEP-4088S、アデカレジンEP-49-23（株式会社アデカ製）、871（ジャパンエポキシレジン株式会社製）、フェノール樹脂としては、レヂトップPL-4348、レヂトップPL-6317（群栄化学工業株式会社製）、フェノキシ樹脂としては、1256、4275（ジャパンエポキシレジン株式会社製）、タマノル340（荒川化学工業株式会社製）、DAP樹脂としては、ダップA、ダップK（ダイソー株式会社製）、ウレタン樹脂としては、ミリオネートMS-50（日本ポリウレタン工業株式会社製）、エチルセルローズとしては、エトセルSTANDARD4、エトセルSTANDARD7、エトセルSTANDARD20、エトセルSTANDARD100（日進化成株式会社製）、ポリビニルアルコールとしては、RS-1713、RS-1717、RS-2117（株式会社クラレ製）といったものが例示できる。

[0062] また分散剤としても、粒子表面と親和性を有するとともに分散媒に対しても親和性を有するものであれば、市販汎用のものであっても足りる。また、単独の種類のみならず、併用使用しても構わない。

[0063] 分散剤としては、脂肪酸塩（石けん）、 α -スルホ脂肪酸エステル塩（MES）、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ABS）、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、アルキル硫酸塩（AS）、アルキルエーテル硫酸エステル塩（AES）、アルキル硫酸トリエタノールといった低分子陰イオン性（アニオン性）化合物、脂肪酸エタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

(APE)、ソルビトール、ソルビタンといった低分子非イオン系化合物、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムクロリド、といった低分子陽イオン性（カチオン性）化合物、アルキルカルボキシルベタイン、スルホベタイン、レシチンといった低分子両性系化合物や、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ビニル化合物とカルボン酸系単量体の共重合体塩、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどに代表される高分子水系分散剤、ポリアクリル酸部分アルキルエステル、ポリアルキレンポリアミンといった高分子非水系分散剤、ポリエチレンイミン、アミノアルキルメタクリレート共重合体といった高分子カチオン系分散剤が代表的なものであるが、本発明の粒子に好適に適用されるものであれば、ここに例示したような形態のもの以外の構造を有するものを排除しない。

[0064] 分散剤として、具体的名称を挙げると次のようなものが知られている。フローレンDOPA-15B、フローレンDOPA-17（共栄社化学株式会社製）、ソルプラスAX5、ソルプラスTX5、ソルスパース9000、ソルスパース12000、ソルスパース17000、ソルスパース20000、ソルスパース21000、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32000、ソルスパース35100、ソルスパース54000、ソルシックス250、（日本ルーブリゾール株式会社製）、EFKA4008、EFKA4009、EFKA4010、EFKA4015、EFKA4046、EFKA4047、EFKA4060、EFKA4080、EFKA7462、EFKA4020、EFKA4050、EFKA4055、EFKA4400、EFKA4401、EFKA4402、EFKA4403、EFKA4300、EFKA4330、EFKA4340、EFKA6220、EFKA6225、EFKA6700、EFKA6780、EFKA6782、EFKA8503（エフカアディディブズ社製）、アジスパーPA111、

アジスパーパーPB711、アジスパーパーPB821、アジスパーパーPB822、アジスパーパーPN411、フェイメックスL-12（味の素ファインテクノ株式会社製）、TEXAPHOR-UV21、TEXAPHOR-UV61（コグニスジャパン株式会社製）、DisperBYK101、DisperBYK102、DisperBYK106、DisperBYK108、DisperBYK111、DisperBYK116、DisperBYK130、DisperBYK140、DisperBYK142、DisperBYK145、DisperBYK161、DisperBYK162、DisperBYK163、DisperBYK164、DisperBYK166、DisperBYK167、DisperBYK168、DisperBYK170、DisperBYK171、DisperBYK174、DisperBYK180、DisperBYK182、DisperBYK192、DisperBYK193、DisperBYK2000、DisperBYK2001、DisperBYK2020、DisperBYK2025、DisperBYK2050、DisperBYK2070、DisperBYK2155、DisperBYK2164、BYK220S、BYK300、BYK306、BYK320、BYK322、BYK325、BYK330、BYK340、BYK350、BYK377、BYK378、BYK380N、BYK410、BYK425、BYK430（ビックケミー・ジャパン株式会社製）、ディスパロン1751N、ディスパロン1831、ディスパロン1850、ディスパロン1860、ディスパロン1934、ディスパロンDA-400N、ディスパロンDA-703-50、ディスパロンDA-725、ディスパロンDA-705、ディスパロンDA-7301、ディスパロンDN-900、ディスパロンNS-5210、ディスパロンNVI-8514L、ヒップラードED-152、ヒップラードED-216、ヒップラードED-251、ヒップラードED-360（楠本化成株式会社）、FTX-207S、FTX-212P、FTX-220P、FTX-220S、FTX-228P、FTX-710LL、F

TX-750LL、フタージェント212P、フタージェント220P、フタージェント222F、フタージェント228P、フタージェント245F、フタージェント245P、フタージェント250、フタージェント251、フタージェント710FM、フタージェント730FM、フタージェント730LL、フタージェント730LS、フタージェント750DM、フタージェント750FM（株式会社ネオス製）、AS-1100、AS-1800、AS-2000（東亜合成株式会社製）、カオーセラ2000、カオーセラ2100、KDH-154、MX-2045L、ホモゲノールL-18、ホモゲノールL-95、レオドールSP-010V、レオドールSP-030V、レオドールSP-L10、レオドールSP-P10（花王株式会社製）、エバンU103、シアノールDC902B、ノイゲンEA-167、ブライサーフA219B、ブライサーフAL（第一工業製薬株式会社製）、メガファックF-477、メガファック480SF、メガファックF-482、（DIC株式会社製）、シルフェイスSAG503A、ダイノール604（日信化学工業株式会社製）、SNスパーズ2180、SNスパーズ2190、SNレベラーS-906（サンノプロ株式会社製）、S-386、S420（AGCセイミケミカル株式会社製）といったものが例示できる。

[0065] また、分散液の調整時を適切な機械的な分散処理を用いることもできる。機械的な分散処理には粒子の著しい改質を伴わないという条件下において、公知のいずれの方法も採用することが可能である。具体的には、超音波分散、ディスパー、三本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、二軸ニーダー、自公転式攪拌機などが例示でき、これらは単独あるいは複数を併用して使用することもできる。

[0066] 以下に本発明で用いた測定方法を説明する。

[0067] （TEM像からの一次粒子径の平均値の測定）

乾燥状態の銀粒子粉末2質量部をシクロヘキサン96質量部とオレイン酸2質量部との混合溶液に添加し、超音波によって分散させた。分散溶液を支持膜付きCuマイクログリッドに滴下し、乾燥させることでTEM試料とし

た。作成したマイクログリッドを透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-100CX Mark-II 型）を使用し、100 kV の加速電圧で、明視野で粒子を観察した像を、倍率 30,000 倍及び 174,000 倍で撮影した。

- [0068] 一次粒子平均径の算出には、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製 A 像くん（登録商標））を用いた。この画像解析ソフトは色の濃淡で個々の粒子を識別するものであり、174,000 倍の TEM 像に対して「粒子の明度」を「暗」、「雑音除去フィルタ」を「有」、「円形しきい値」を「20」、「重なり度」を「50」の条件で円形粒子解析を行って一次粒子平均径を測定した。なお、TEM 像中に凝結粒子や異形粒子が多数ある場合は、測定不能であるとした。

- [0069] （1 次粒子径からの変動係数の算出）

上記の測定方法での 1000 個以上での測定値から平均値、標準偏差を算出し、標準偏差を平均値で割った値を変動係数として算出した。

- [0070] （銀粒子粉末中の銅含有量測定）

銀成分が残留していると分析誤差が発生する可能性があるため、銀成分を除くため、以下の前処理を施した。300 ml コニカルビーカーに銀粒子粉末 10 g を入れ、次に硝酸溶液 15 ml を添加して銀粒子粉末を溶解させる。溶解した溶液を 250℃ に設定したホットプレート上で加熱し、蒸発乾固にならない程度まで濃縮する。濃縮された溶液を放冷した後、純水を添加する。溶液中に白濁や浮遊物がないことを確認する。もし溶液中に白濁や浮遊物がある場合には、なくなるまで硝酸添加、加熱濃縮、放冷の工程を繰り返す。白濁や浮遊物がない溶液に塩酸を添加し、塩化銀を生成する。その後濾過で固液分離して塩化銀と濾液を分別し、該濾液を ICP-MS（アジレントテクノロジー株式会社製 AGILENT 7500i）を用いて銅量の分析を行った。

- [0071] （BET 法による比表面積測定）

銀粒子粉末 0.2 g を 25℃、45 cc/min の N₂ 雰囲気下で 20 分間

前処理を行った後、ユアサイオニクス製の4S-U2若しくはこの製品の同等品を用いて行った。

[0072] (TAP密度測定)

特開2007-263860号に記載されている測定法を用いて行った。

[0073] (銀膜の体積抵抗値)

銀粒子粉末をペースト化し、ガラス基板に塗膜した。塗膜したガラス基板を乾燥機（ヤマト科学株式会社製）にて各々実施例、比較例中に示す温度と時間で焼成した。焼成した膜の厚さ1 μm 当りの体積抵抗値を抵抗率計（三菱化学アナリテック株式会社製ロレスタGP）を用いて測定し、膜の厚さは表面粗度計（株式会社東京精密製サーフコム1500D）を用いて測定をすることで膜の体積抵抗値を算出した。

実施例

[0074] 以下実施例について詳細に説明する。

[0075] (実施例1)

実施例1～7には反応槽に5L反応槽を使用した。また、攪拌のために羽根のついた攪拌棒を反応槽中心に設置した。反応槽には温度をモニターするための温度計を設置し、また溶液に下部より窒素を供給できるようにノズルを配設した。

[0076] まず、反応槽に水を3400g入れ、残存酸素を除くため反応槽下部から窒素を3000mL/分の流量で600秒間流した。その後、反応槽上部から3000mL/分の流量で供給し、反応槽中を窒素雰囲気とした。そして、反応槽内の溶液温度が60℃になるように攪拌しながら温度調整を行った。そして、アンモニアとして28質量%含有するアンモニア水7gを反応槽に投入した後、液を均一にするために1分間攪拌した。

[0077] 次に保護剤としてヘキサン酸（和光純薬工業株式会社製）45.5g（銀に対してモル比で1.98にあたる）を添加し、保護剤を溶解するため4分間攪拌した。その後、還元剤として50質量%のヒドラジン水和物（大塚化学株式会社製）水溶液を23.9g（銀に対して4.82当量にあたる）添

加し、これを還元剤溶液とした。

[0078] 別の容器に硝酸銀結晶（和光純薬工業株式会社製）33.8 gを水180 gに溶解した硝酸銀水溶液を用意し、これを銀塩水溶液とした。この銀塩水溶液中に更に硝酸銅三水和物（和光純薬工業株式会社製）を銅換算で銀に対して1 ppm相当量添加した。なお、ここでの硝酸銅三水和物の添加は、予め既知濃度の硝酸銅三水和物水溶液を作製し、それを希釈したものを添加することで調整を行っている。また、銀塩水溶液は反応槽内の還元剤溶液と同じ60℃に温度調整を行った。

[0079] その後、銀塩水溶液を還元剤溶液に一挙添加により混合し、還元反応を開始させた。この際、スラリーの色は添加終了から直ちに変化した。攪拌は連続して行い、その状態のまま10分間熟成させた。その後、攪拌を止め、吸引濾過による固液分離を行い、洗浄廃液の電気伝導率が $2.0 \mu S/cm$ 未満となるまで純水による洗浄を行った後、40℃で12時間乾燥させることにより、微小銀粒子粉末を得た。なお、得られる粉末は熱に対する感応性が高いため、この温度以上での乾燥は塊状銀になる可能性がある。

[0080] （実施例2）

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物水溶液を、銅換算で銀に対して5 ppmとなる量に変更した以外は実施例1を繰り返した。

[0081] （実施例3）

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物水溶液を、銅換算で銀に対して10 ppmとなる量に変更した以外は実施例1を繰り返した。

[0082] （銀粒子含有分散液の作製）

作製した銀粒子粉末6 gとターピネオール4 gを混合した。その後、ディスパーを用いて1400 rpmで90秒間処理し、三本ロールで10パスさせて銀粒子含有分散液を作製した。

[0083] （銀塗布膜の作製及び焼成）

作製した銀粒子含有分散液を、スライドガラス上にアプリケーションャーを用いて塗膜した。その後、乾燥機（ヤマト科学株式会社製）を用いて150℃で

30分間焼成した。また、200℃で30分間焼成したサンプルも作製し、それぞれの体積抵抗値を測定した。

[0084] (実施例4)

銀塩水溶液中に添加する銅源を、亜酸化銅に変更した以外は実施例3の銀粒子の作製工程を繰り返した。

[0085] (実施例5)

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物水溶液を、銅換算で銀に対して100ppmとなる量に変更した以外は実施例1を繰り返した。

[0086] (実施例6)

銀塩水溶液中に添加する銅源を、銅粉に変更した以外は実施例5を繰り返した。

[0087] (実施例7)

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物水溶液を、銅換算で銀に対して1000ppmとなる量に変更した以外は実施例1を繰り返した。

[0088] (実施例8)

実施例8～13では反応槽に200L反応槽を用いた。5L反応槽同様に攪拌棒、温度計、窒素ノズルを設置した。まず、反応槽に水を137kg入れ、残存している酸素を抜くため下部より窒素を20L/分で600秒間流した。その後、反応槽上部より20L/分で窒素を供給して反応槽内部を窒素雰囲気にした。そして、反応槽内の溶液温度が60℃になるように攪拌しながら温度を調節した。そして、アンモニアとして28質量%含有するアンモニア水282.3gを反応槽に投入した後、液を均一にするために1分間攪拌した。

[0089] 次に保護剤としてヘキサノ酸（和光純薬工業株式会社製）1818.8g（銀に対してモル比で1.98にあたる）を添加し、保護剤を溶解するため4分間攪拌した。その後、還元剤として80質量%のヒドラジン水和物（大塚化学株式会社製）水溶液を596.3g（銀に対して4.82当量にあたる）添加し、これを還元剤溶液とした。

[0090] 別の容器に硝酸銀結晶（和光純薬工業株式会社製）1350.3 gを水7200 gに溶解した硝酸銀水溶液を用意し、これを銀塩水溶液とした。この銀塩水溶液中に更に硝酸銅三水和物（和光純薬工業株式会社製）0.0325 g（銅換算で銀に対して10 ppmにあたる）を添加した。なお、銀塩水溶液は反応槽内の還元剤溶液と同じ60℃に温度調整を行った。

[0091] その後、銀塩水溶液を還元剤溶液に一挙添加することにより混合し、還元反応を開始させた。攪拌は連続して行い、その状態のまま10分間熟成させた。その後、攪拌を止め、フィルタープレスによる固液分離、洗浄液の電気伝導率が $2.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満となるまで純水による洗浄を行った後、及び40℃12時間以上の乾燥を経て、微小銀粒子粉末を得た。

[0092] （分散液の作成）

得られた微小銀粒子粉末を溶媒等へ添加して分散液を作成した。微小銀粒子粉末1.0 g、ブチルカルビトールアセテート（和光純薬工業株式会社製）10.0 g、分散剤としてDisperBYK2020（ビックケミー・ジャパン社製）0.1 gをそれぞれ秤量した。それらを試験管中で混合し、超音波分散機で10分間分散させた。その結果、均一に分散して試験管底にも沈殿物は見られなかった。また、24時間静置した後にも試験管底に沈殿物は見られず、再分散性が良好であった。

[0093] （実施例9）

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物量を、銅換算で銀に対して20 ppmとなる量に変更した以外は実施例8を繰り返した。

[0094] （実施例10）

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物量を、銅換算で銀に対して50 ppmとなる量に変更した以外は実施例8を繰り返した。

[0095] （実施例11）

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物量を、銅換算で銀に対して100 ppmとなる量に変更した以外は実施例8を繰り返した。

[0096] （実施例12）

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物量を、銅換算で銀に対して 300 ppm となる量に変更した以外は実施例 8 を繰り返した。

[0097] (実施例 13)

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物量を、銅換算で銀に対して 500 ppm となる量に変更した以外は実施例 8 を繰り返した。

[0098] (比較例 1)

銀塩水溶液中に硝酸銅三水和物を添加しなかったこと以外は実施例 1 を繰り返した。反応スラリーの色は添加終了から約 30 秒で変化が終了していた。

[0099] (比較例 2)

銀塩水溶液中に硝酸銅三水和物を添加しなかったこと以外は実施例 8 を繰り返した。

[0100] (比較例 3)

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物水溶液量を、銅換算で銀に対して 6000 ppm となる量に変更した以外は実施例 1 を繰り返した。

[0101] (比較例 4)

銀塩水溶液中に添加する硝酸銅三水和物水溶液量を、銅換算で銀に対して 60000 ppm となる量に変更した以外は実施例 1 を繰り返した。

[0102] (比較例 5)

硝酸銅三水和物の代わりに硝酸ニッケル六水和物水溶液（和光純薬工業株式会社製）をニッケル換算で 100 ppm となる量を添加することに変更した以外は実施例 1 を繰り返した。

[0103] (比較例 6)

硝酸銅三水和物の代わりに硝酸鉄（III）九水和物水溶液（和光純薬工業株式会社製）を鉄換算で 100 ppm となる量を添加することに変更した以外は実施例 1 を繰り返した。

[0104] (比較例 7)

比較例 1 の還元反応終了後に反応スラリーに対して、硝酸銅三水和物水溶

液を銅換算で銀に対して3000ppmとなる量添加し、そのまま5分間攪拌を続けた。その後、攪拌を止めて濾過・洗浄を行った。

[0105] (比較例8)

還元剤のヒドラジン水和物を銀に対して9.6当量となる量に変更した以外は、比較例1を繰り返した。還元反応開始後直ちに反応スラリーの色変化が終了し、反応が完結していることが確認された。

[0106] 実施例及び比較例の反応スケール、製造時に添加した添加物及びその添加量、反応後の銀粒子粉末の中に含有されるCu含有量、乾燥状態の銀粒子粉末のBET比表面積、TAP密度、TEM径及び変動係数、銀膜の体積抵抗値を表1に示した。また、図1～3に実施例1、3及び5のTEM像を、図4に比較例1のTEM像を示した。TEM写真の倍率は全て174,000倍である。なお、図1～9の写真の右下の矢印はすべて100nmをあらわす。

[0107]

[表1]

番号	添加物	反応スケール (L)	添加量(ppm) (添加金属換算でAg に対して)	Cu含有量(ppm) (銀粒子全体に対し て)	BET (m ² /g)	TAP密度 (g/cm ³)	1次粒子径		体積抵抗値	
							TEM平均径 (nm)	TEM径変動 係数 (%)	体積抵抗値 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 150℃30min	体積抵抗値 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 200℃30min
実施例1	硝酸銅三水和物	5	1	-	21.8	2.2	131	21	-	-
実施例2		5	5	-	28.3	2.0	138	16	-	-
実施例3		5	10	1.2	30.4	2.0	132	19	333	2.1
実施例4	亜酸化銅	5	10	-	29.8	2.0	133	20	-	-
実施例5		5	100	-	29.6	2.0	133	17	-	-
実施例6	硝酸銅三水和物 銅粉末	5	100	-	28.8	1.8	132	19	-	-
実施例7		5	1000	-	29.2	1.9	14	17	-	-
実施例8	硝酸銅三水和物	200	10	1.2	21.7	2.8	13	20	-	-
実施例9		200	20	1.4	23.1	2.0	123	26	-	-
実施例10		200	50	5.2	26.5	2.1	133	20	-	-
実施例11		200	100	8.7	27.7	2.1	129	17	-	-
実施例12		200	300	24.5	30.0	2.1	132	20.6	-	-
実施例13		200	500	114.3	30.7	2.0	122	22.2	-	-
比較例1	-	5	0	0.2	14.2	2.5	-	-	-	-
比較例2	-	200	0	0.2	13.6	2.7	-	-	-	-
比較例3	硝酸銅三水和物	5	6000	1800	29.7	2.0	135	18	6.06	6.05
比較例4		5	60000	48000	25.6	2.0	133	17	329	339
比較例5	硝酸ニッケル六水和物	5	100	-	11.1	2.0	-	-	-	-
比較例6	硝酸鉄(III)九水和物	5	100	-	11.4	2.0	測定不能	測定不能	-	-
比較例7	硝酸銅三水和物	5	3000	-	12.6	2.0	測定不能	測定不能	-	-
比較例8	-	5	0	-	10.6	2.2	測定不能	測定不能	-	-

- [0108] また、図 5、6 には実施例 8 及び 11 の TEM 像を、図 7、8 には比較例 6、7 の TEM 像を示し、図 9 には比較例 8 の TEM 像を示した。また、図 10 には実施例及び比較例に関して、Cu 添加量と BET の関係を表すグラフを 5 L 反応時と 200 L 反応時に分けて示した。
- [0109] まず、表 1 の実施例 1～7、比較例 1 及び図 10 を参照する。図 10 は縦軸が BET、横軸が Ag に対する Cu の添加量をとったものである。白丸と白三角はそれぞれ 5 L と 200 L の反応槽で作製した実施例の結果を表わす。なお、黒丸印と黒三角印は、それぞれ 5 L と 200 L の反応槽で比較例である。具体的には黒丸印が比較例 1 で黒三角印は比較例 2 である。
- [0110] Cu が添加されていない比較例に対して、Cu が 1 ppm 添加された実施例 1 でさえ、BET は $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上高かった。すなわち、実施例に対して比較例 Cu を添加して反応した際に銀粒子粉末の BET が増加していることが分かる。また、銅粉末（実施例 6）、亜酸化銅（実施例 4）の添加によっても同様の効果が得られていたため、添加する銅成分の形態に関わらず本発明の効果が得られることが分かる。また、その効果は Cu の 1 ppm 添加から顕著に現れ、10 ppm 付近で飽和していた。
- [0111] これより極微量の銅添加が BET の増大に対して非常に顕著な効果が現れていることが分かる。また、図 4 の比較例 1 の TEM 像を見ると、小さな粒子と粗大粒子とが混在している他、凝結状の粒子が多数存在していた。一方、図 1 で示した実施例 1 の写真では一次粒子が明確に識別でき粗大粒子は見当たらなかった。このことから、銅を添加した場合には凝結した粒子が減少し、粒度が揃う効果が得られることが分かる。
- [0112] このことは、TEM 像から得られる変動係数によっても、示されている。すなわち、実施例 1～7 の変動係数は 17～21% と小さい値となっており、非常に粒度分布の狭いことを示したが、図 4 を見ると明らかに粒度分布が広がっている。また、図 1～3 を見ると銅を添加した場合には全て銀粒子がそれぞれ孤立して存在しており、非常に分散性に優れ且つ粒子径バラつきが小さいものができていた。

- [0113] 次に実施例 8 ～ 13、比較例 2 及び図 5、6 を参照する。5 L 反応同様、銅成分の添加によって銀粒子粉末の B E T が増加していた。また、200 L 反応においても粒子径の整った銀粒子が作製できていた。これより、本発明にかかる製造方法は反応スケールに関わらず粒子径バラつきを改善することができることが分かった。
- [0114] また、図 10 から 200 L 反応の場合、銅成分添加量と B E T の関係が 5 L 反応時よりも緩い傾きとなっていることが分かる。これは、製造上の観点から見ると非常に好ましいことである。すなわち、前述のように銅成分添加量の制御によって所望の B E T を有する銀粒子粉末を作製しようとした場合、200 L 反応ではこの銅成分添加量の制御幅が広がっているため、簡便に所望の銀粒子を得ることが可能であると考えられる。
- [0115] 次に比較例 3、4 を参照する。比較例 3、4 は銅成分をそれぞれ 6000 ppm (0.6 質量%)、60000 ppm (6 質量%) 添加したものであるが、このようにして得られる銀粒子では銀粒子中に含まれる銅量も非常に多くなっている。比較例 3、4 の銀粒子を銀膜にした場合、抵抗値が悪化しているのはこのことに起因していると考えられる。
- [0116] また、比較例 5、6 及び図 7、8 を参照する。比較例 5、6 はそれぞれ銅成分の代わりにニッケル成分、鉄成分を添加したものだが、本発明のような効果が得られていない。本発明にかかる製造方法においては、銅成分を添加することが必要であることが分かる。
- [0117] また、比較例 7 を参照する。比較例 7 は還元反応終了後に銅成分を添加したものであるが、本発明のような効果が得られなかった。本発明にかかる製造方法においては、銅成分を還元反応終了前に添加することが必要であることが分かる。
- [0118] また、比較例 8 と図 9 を見ると、還元剤量を増加させることで還元反応は早くなったものの図から粗大粒子が多数発生していることが分かる。これより、単純に還元反応を早くすれば良いわけではなく、銅成分の存在が粒度分布や分散性にとって必要であることが分かる。

[0119] また、本実施例では、銅成分を銀成分と予め混合しておき、還元剤液と混ぜた。従って、還元反応が開始される時点から銅成分が混合液中に存在していたので、還元反応の終了点を反応スラリーの色変化で判断した。しかし、反応スラリーの色変化が終了しても、還元反応自体はまだ終了してはいない場合もある。従って、銀化合物溶液と保護剤と還元剤溶液だけで還元反応を行い、反応スラリーの色変化が終了した場合でも、銅成分を添加することで本発明の効果を得ることはできる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の製造方法は大スケールの反応でも小スケール同様の銀粒子を容易に作製することができるため、量産性に優れている。また、本発明にかかる銀粒子は、粒子径のバラつきが小さく、また各種溶媒に再分散させることができるため、金属配線用途に用いる分散液にとって好適なものである。

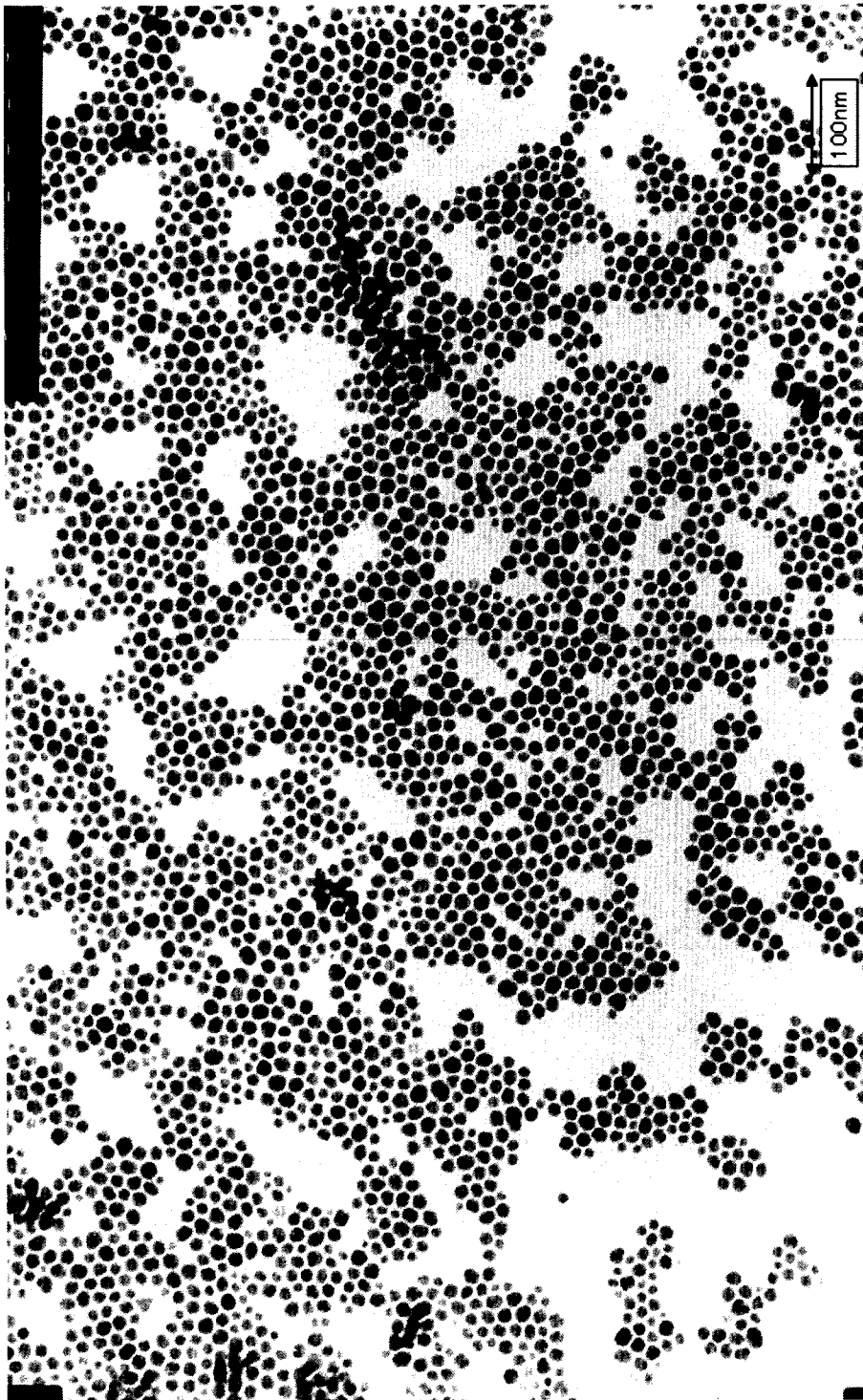
請求の範囲

- [請求項1] 銅の存在下で銀化合物と保護剤と還元剤とを混合し反応させる銀粒子の製造方法。
- [請求項2] 銀化合物溶液と液状保護剤とを混合する工程、混合液に銅化合物を加えて反応液中に銅を存在させる工程、その後液状還元剤を添加して液中の銀イオンを還元する工程を各々備える、銀粒子の製造方法。
- [請求項3] 液状保護剤と液状還元剤を混合し保護剤と還元剤の混合溶液を得る工程と、
銀化合物溶液と銅化合物溶液を混合し銀化合物と銅化合物の混合溶液を得る工程と、
前記保護剤と還元剤の混合溶液に前記銀化合物と銅化合物の混合溶液を添加し還元反応させる銀粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記銅成分の合計添加量が、銅換算で前記反応液中の銀に対して1～2000ppmの量である請求項1乃至3のいずれか一の請求項に記載された銀粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記還元反応は40～80℃で行う、請求項1～4のいずれか一の請求項に記載された銀粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記保護剤は炭素、窒素、酸素のいずれか一種以上を含む、請求項1～5のいずれか一の請求項に記載された銀粒子の製造方法。
- [請求項7] 前記保護剤の沸点は250℃以下である、請求項1～6のいずれか一の請求項に記載された銀粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記保護剤が持つ官能基が、カルボキシル基及びアミノ基のいずれか、もしくはその両方を有している、請求項1～7のいずれか一の請求項に記載された銀粒子の製造方法。
- [請求項9] 1～1000ppmの銅を含み、TEM像から計測される粒子径の算術平均値が1～100nmであり、BET法で測定した比表面積が5～40m²/gである、銀粒子。
- [請求項10] 前記粒子径計測値の変動係数が30%未満である請求項9に記載の銀

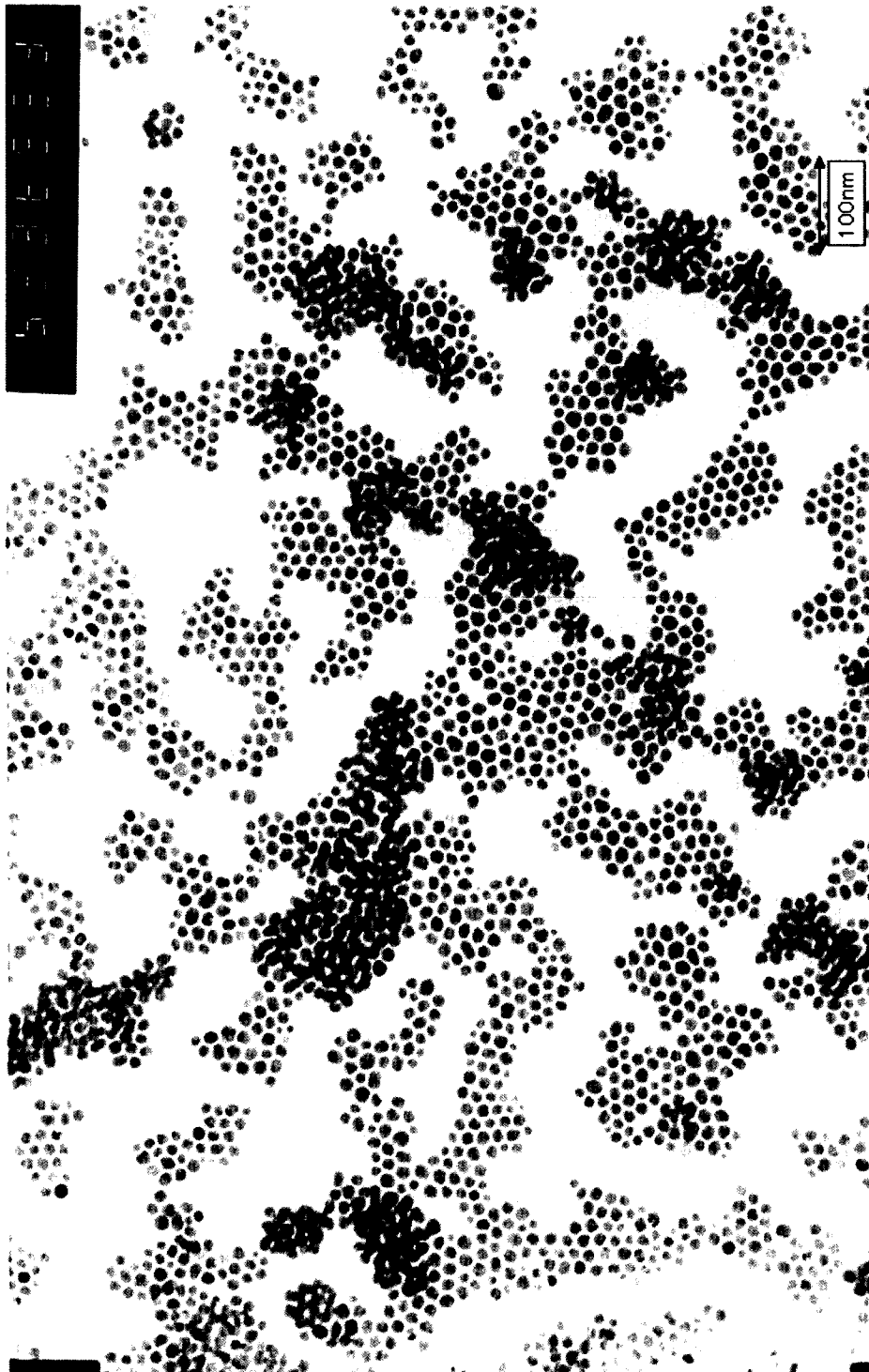
粒子。

- [請求項11] 前記銀粒子表面に炭素、窒素、酸素のいずれか一種以上を含む保護剤が存在する、請求項9又は10に記載の銀粒子。
- [請求項12] 前記保護剤は有機カルボン酸もしくはその誘導体からなり、炭素数が3～8である、請求項9ないし11のいずれか一の請求項に記載された銀粒子。
- [請求項13] 前記保護剤の沸点が250℃以下である請求項8～12のいずれか一の請求項に記載された銀粒子。
- [請求項14] 前記官能基は、カルボキシ基又はアミノ基からなる群より選ばれる1種以上の官能基である請求項8～13のいずれか一の請求項に記載された銀粒子。
- [請求項15] 請求項8～14のいずれか一の請求項に記載された銀粒子を含む分散液。

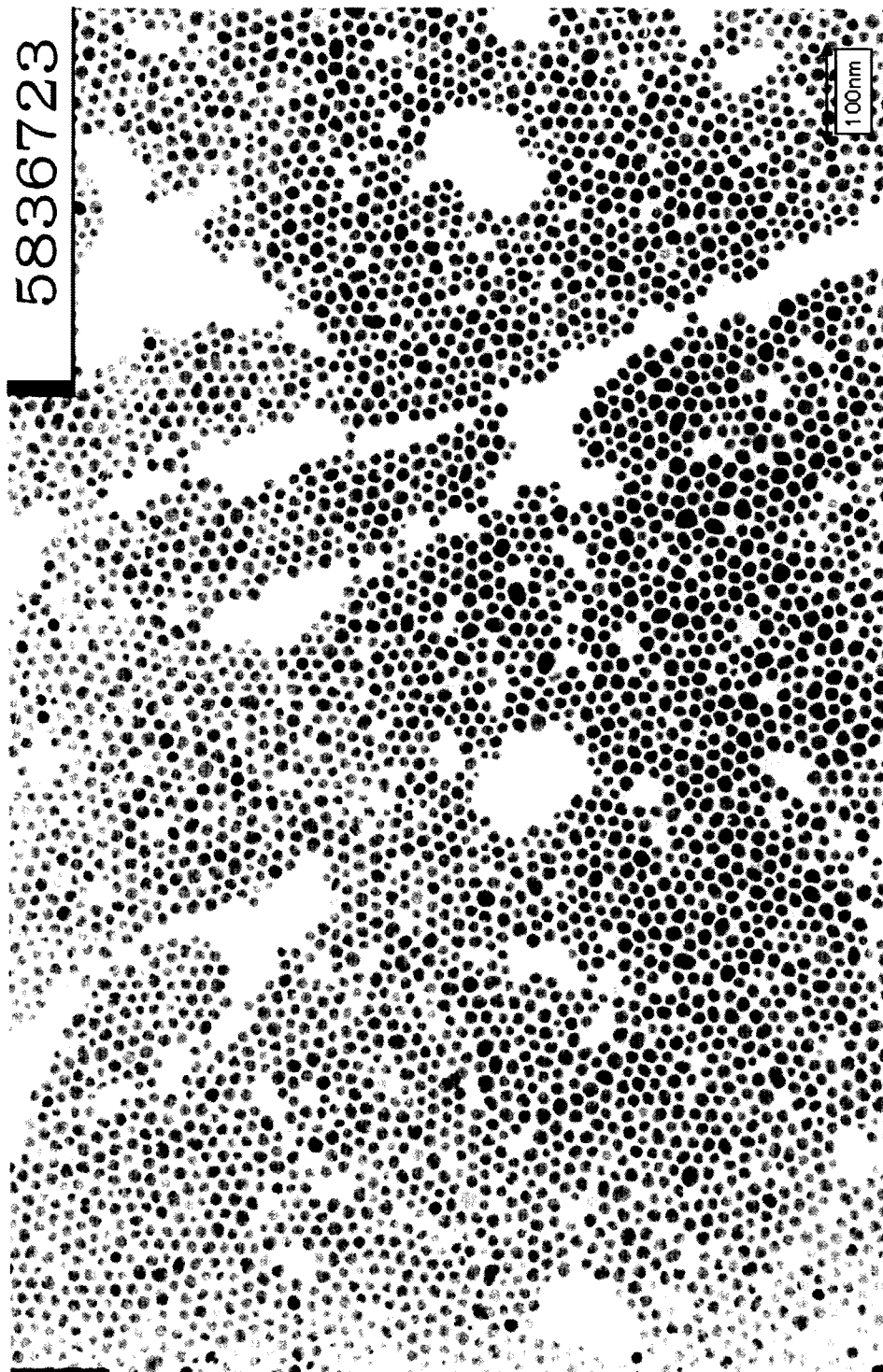
[図1]



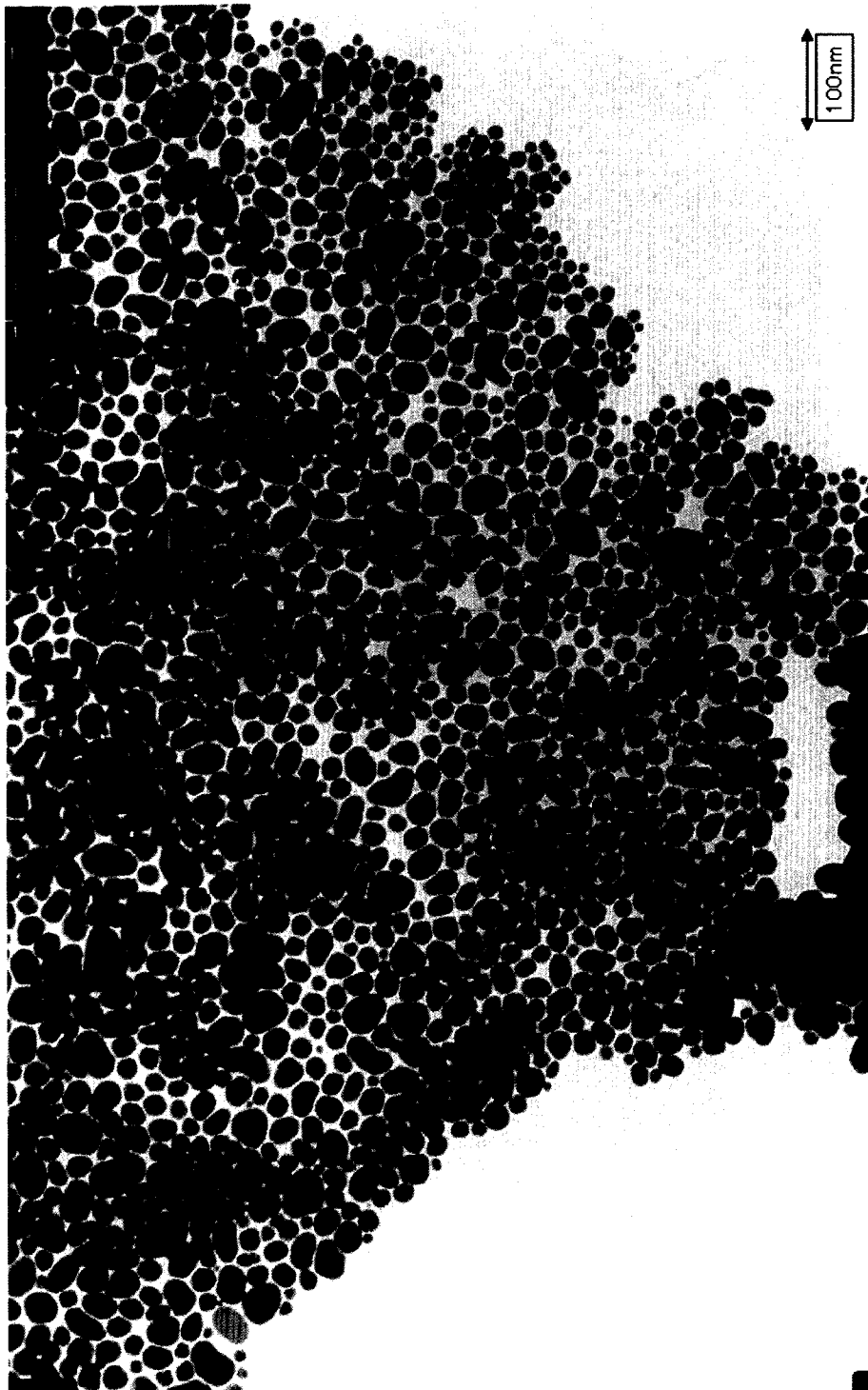
[図2]



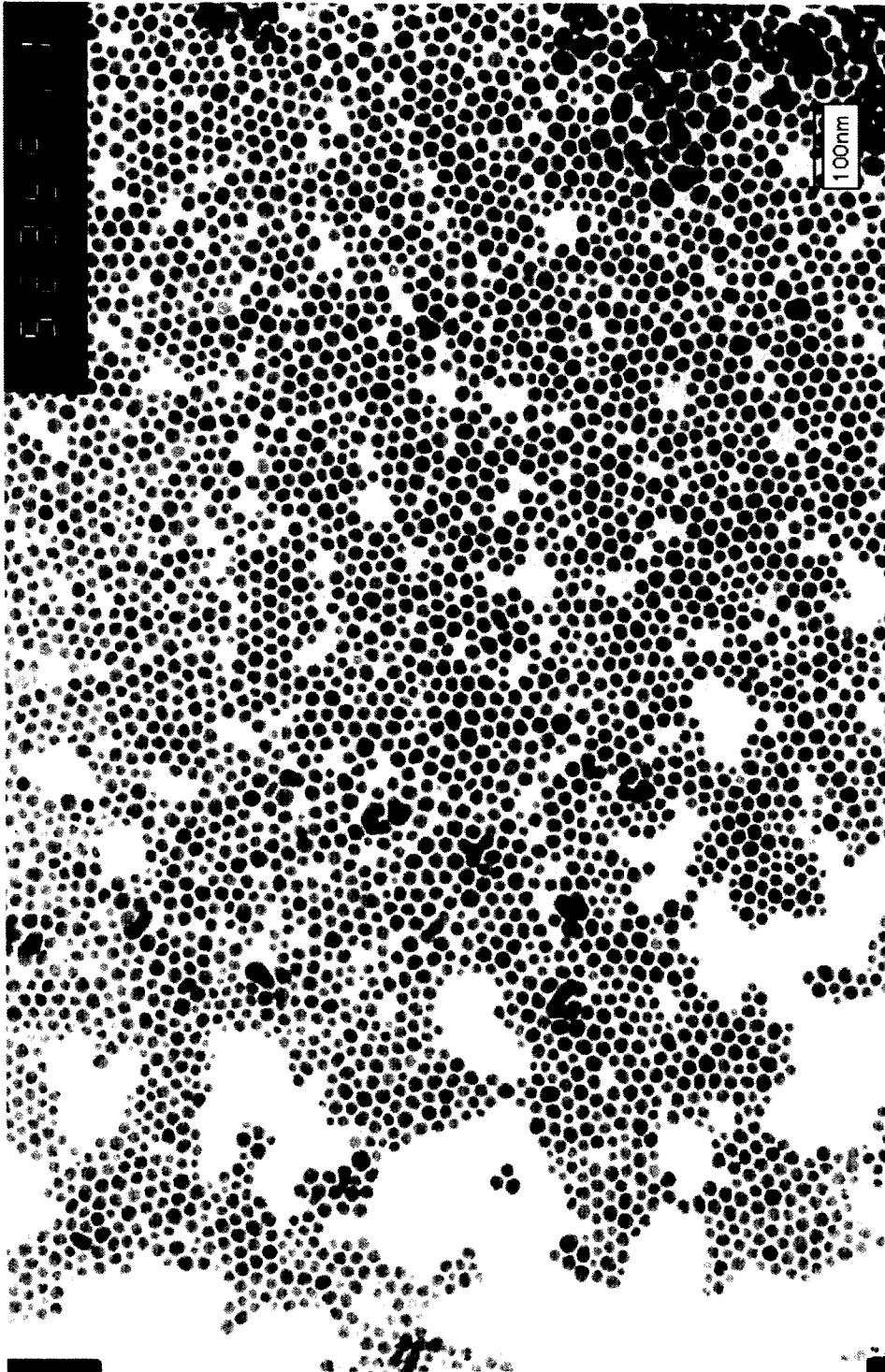
[図3]



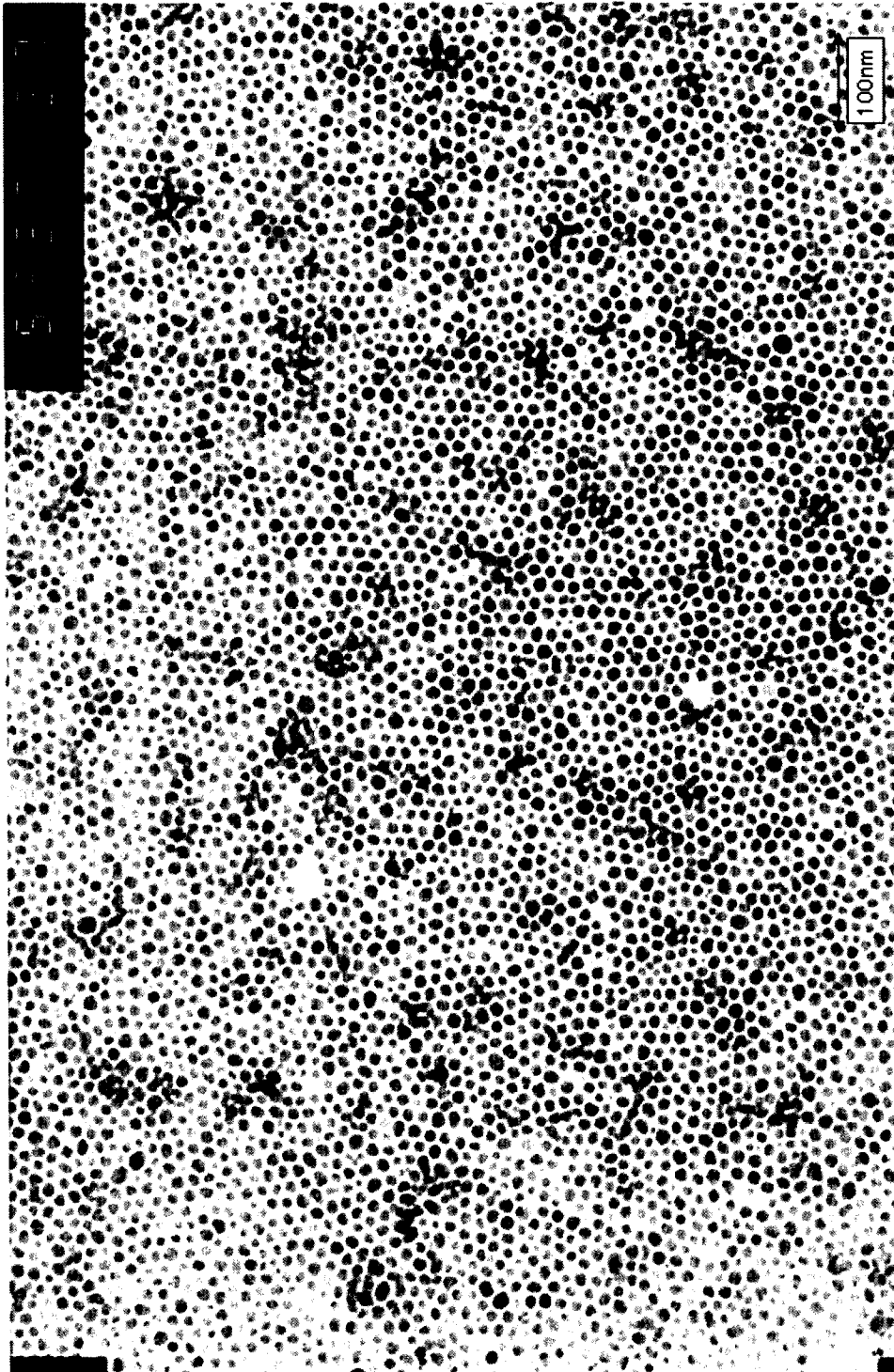
[図4]



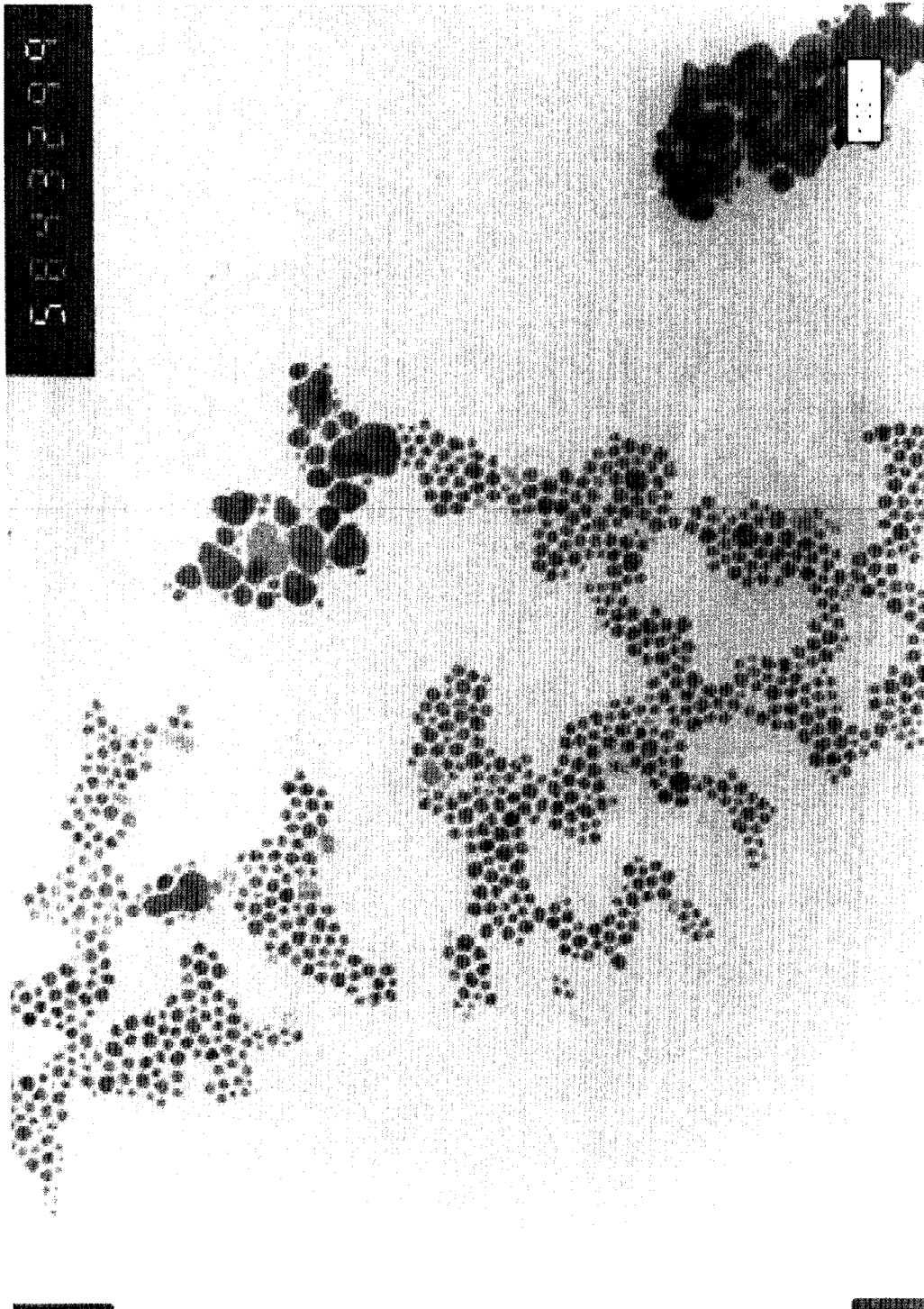
[図5]



[図6]



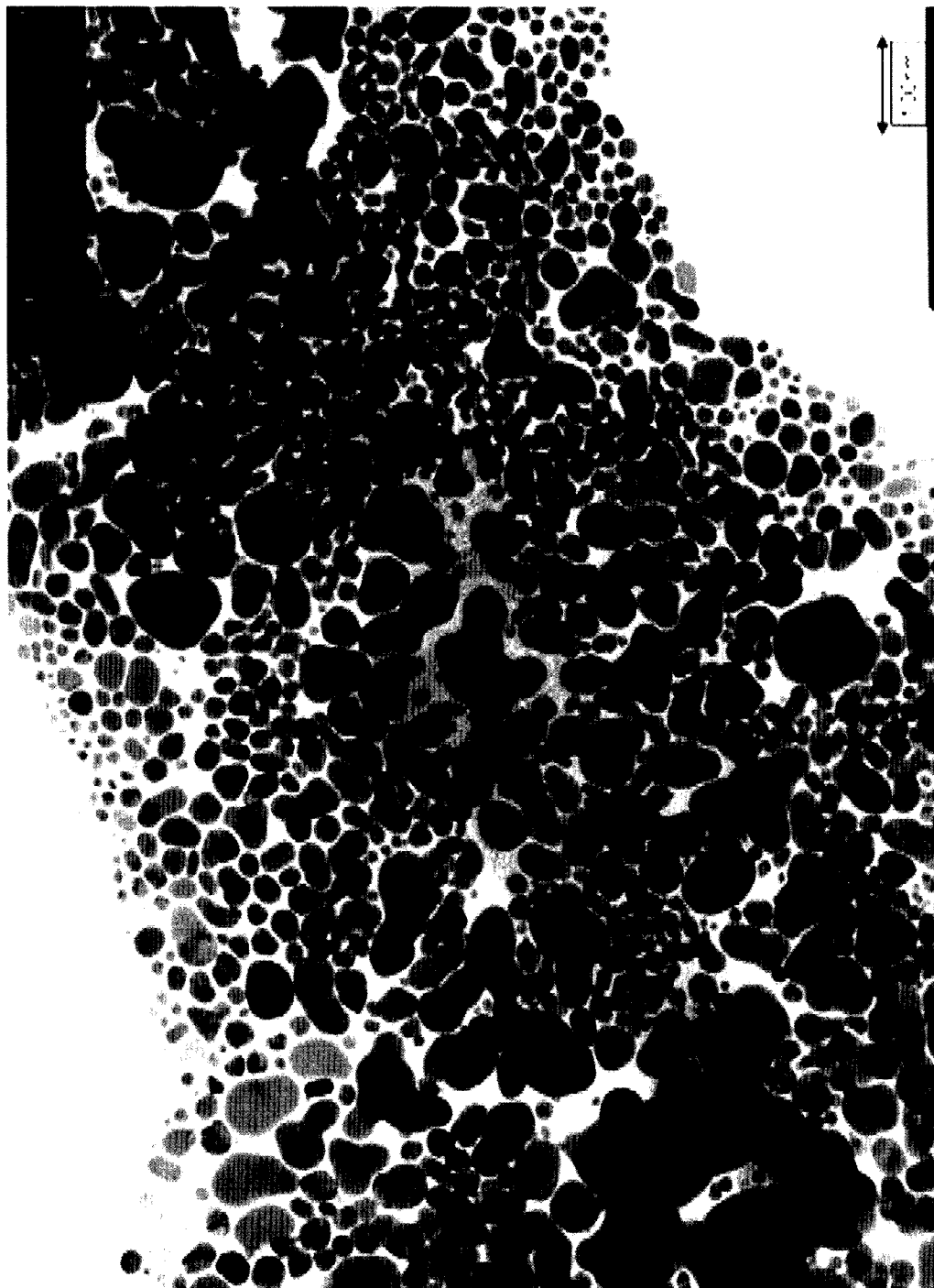
[図7]



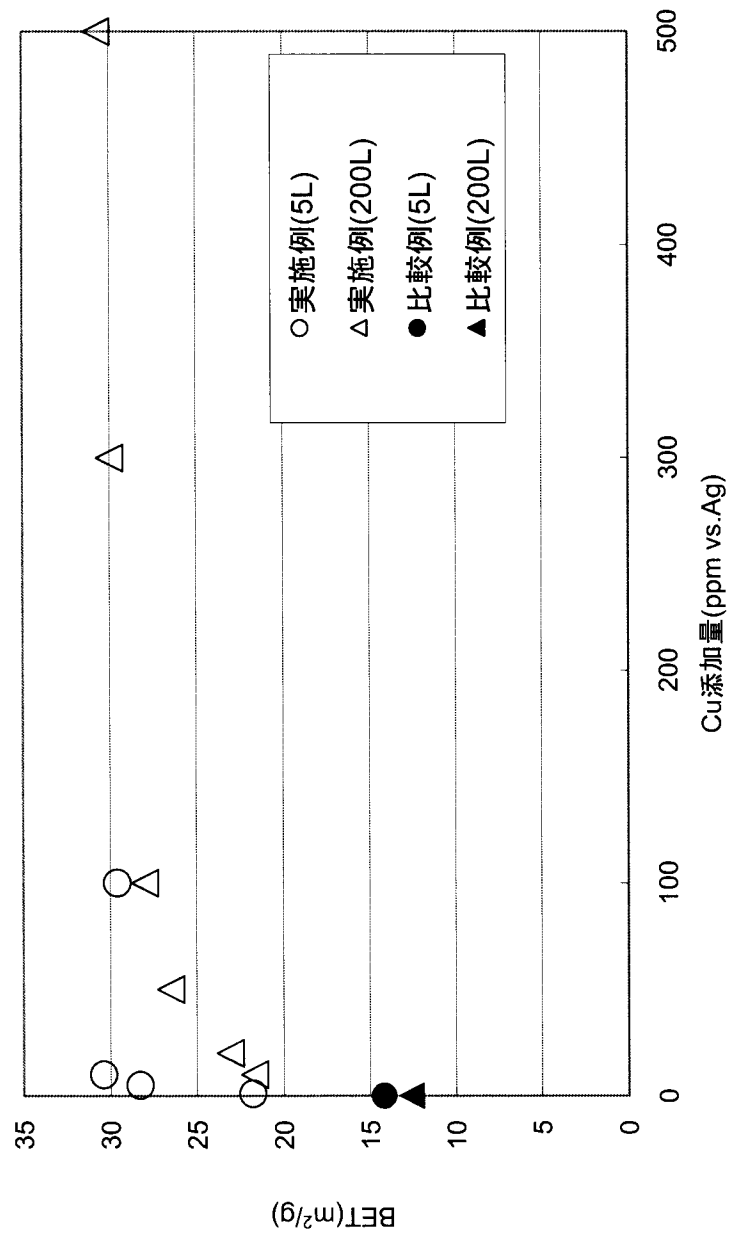
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/002873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/24(2006.01)i, B22F1/00(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, B22F1/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
X Y	JP 2006-111903 A (Shoei Chemical Inc.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claims; Par. Nos. [0027], [0030] (Family: none)	1-8 9-15
Y	JP 2007-291513 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 November, 2007 (08.11.07), Claims (Family: none)	1-15
Y	JP 05-156326 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims & US 5250101 A & EP 508757 A1	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
14 September, 2009 (14.09.09)

Date of mailing of the international search report
29 September, 2009 (29.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, B22F1/00(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, B22F1/00

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求項の番号
X Y	JP 2006-111903 A（昭栄化学工業株式会社）2006.04.27, 特許請求の範囲、第0027段落、第0030段落（ファミリーなし）	1 - 8 9 - 1 5
Y	JP 2007-291513 A（三井金属鉱業株式会社）2007.11.08, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 1 5
Y	JP 05-156326 A（三菱瓦斯化学株式会社）1993.06.22, 特許請求の範囲 & US 5250101 A & EP 508757 A1	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

1 4 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 0 9

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100-8915

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