202024248

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202024248 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：108114821 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C09D5/24 (2006.01)* *C09D11/52 (2014.01)*
*H01B1/00 (2006.01)*

(30)優先權：2018/12/27 日本 2018-245002

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

(72)發明人：吉田友秀 YOSHIDA, TOMOHIDE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

金屬微粒子之分散體

(57)摘要

本發明係關於一種[1]金屬微粒子之分散體、及[2]含有如上述[1]所記載之金屬微粒子之分散體之墨水，該[1]金屬微粒子之分散體含有羥基丙酮及丙二醇，該金屬微粒子之累積平均粒徑為 0.01 μm 以上 0.1 μm 以下。

202024248

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬微粒子之分散體

【中文】

本發明係關於一種[1]金屬微粒子之分散體、及[2]含有如上述[1]所記載之金屬微粒子之分散體之墨水，該[1]金屬微粒子之分散體含有羥基丙酮及丙二醇，該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬微粒子之分散體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種金屬微粒子之分散體、及含有該金屬微粒子之分散體之墨水。

【先前技術】

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

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

【0003】 例如，日本專利特開2013-69475號(專利文獻1)中以提供一種加熱、燒結時可抑制發生爆沸之導電性膏等為目的，而記載了一種導電性膏等，其係包含金屬微粒子(P)、及分散介質(D)且各者之含量(P/D)(質量%)為50~90/50~10者，該分散介質(D)係包含有機溶劑(S)及爆沸抑制溶劑(T)之有機分散介質(D1)，該有機溶劑(S)係包含特定之醇及/或多元醇之有機溶劑(S1)、或包含該有機溶劑(S1)及具有醯胺基之有機溶劑(SA)之(S2)，爆沸抑制溶劑(T)為具有羥基及羰基之特定之化合物，有機分散介質(D1)中之爆沸抑制溶劑(T)之比率(T/D1)為2~25質量%。

日本專利特開2010-209366號(專利文獻2)中以提供一種即便使用還原力較強之還原劑且亦由如貴金屬離子般之易於還原之金屬離子獲得可用作導電性材料之表現低溫燒結性之金屬奈米粒子的方法為目的，而記載了一種金屬奈米粒子之製造方法，該金屬奈米粒子之製造方法使包含金屬膠體用保護劑(1)及金屬化合物之混合物與包含金屬膠體用保護劑(2)及還原劑之混合物混合。

【發明內容】

【0004】本發明係關於一種金屬微粒子之分散體，其

含有羥基丙酮及丙二醇，

該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

【實施方式】

【0005】由於金屬微粒子之功能或物性較大程度上依賴於粒徑，故而粒徑超過0.1 μm之粗大金屬微粒子成為功能及物性降低之原因。又，若金屬微粒子之粒徑變大，則沈降速度變快，而降低金屬微粒子之分散穩定性，無法獲得充分之保存穩定性。另一方面，若金屬微粒子之粒徑較小，則分散系統內之能量提高，金屬微粒子之分散狀態變得不穩定。於專利文獻1之技術中，金屬微粒子之粒徑較大。又，於專利文獻2之技術中，金屬微粒子之分散穩定性不充分。因此，於該等專利文獻之技術中，無法確保於高溫下長時間保存金屬微粒子分散體時之保存穩定性。

本發明係關於一種金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下且高溫下之保存穩定性優異之金屬微粒子之分散體、及含有該金屬微粒子之分散體之墨水。

【0006】本發明者著眼於藉由金屬微粒子之分散體中含有羥基丙酮

及丙二醇而金屬微粒子之分散穩定性提高之情況，發現，即便金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下，高溫下之保存穩定性亦優異。

【0007】即，本發明係關於如下之[1]至[6]。

[1]一種金屬微粒子之分散體，其

含有羥基丙酮及丙二醇，

該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

[2]一種墨水，其含有如上述[1]所記載之金屬微粒子之分散體。

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

[4]一種RFID標籤用天線，其由如上述[2]所記載之墨水所形成。

[5]一種RFID標籤，其包含如上述[4]所記載之RFID標籤用天線。

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

【0008】根據本發明，可提供一種金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下且高溫下之保存穩定性優異之金屬微粒子之分散體、及含有該金屬微粒子之分散體之墨水。

【0009】[金屬微粒子分散體]

本發明之金屬微粒子之分散體(以下，亦稱為「金屬微粒子分散體」或「分散體」)含有羥基丙酮及丙二醇，該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

於本發明中，金屬微粒子分散體係金屬微粒子分散於包含羥基丙酮及丙二醇之介質中而成者。

【0010】根據本發明，可獲得金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm

以下，含有微細之金屬微粒子，且高溫下之保存穩定性(以下，亦簡稱為「保存穩定性」)優異之金屬微粒子分散體。其理由尚不明確，但認為如下所述。

本發明之金屬微粒子分散體含有羥基丙酮及丙二醇。認為，羥基丙酮於分子中包含羰基及羥基，丙二醇於分子中包含2個羥基，藉由該等官能基，羥基丙酮及丙二醇配位及吸附於金屬微粒子，故而藉由螯合效果而提高該金屬微粒子之分散穩定性。又，認為，羥基丙酮及丙二醇為低分子，故而位阻較小，可密集地配位及吸附於金屬微粒子表面。進而，認為，羥基丙酮(單羥基丙酮)於羰基之兩側具有疏水性之甲基及親水性之羥甲基，故而親疏水之平衡優異，即便於通常金屬微粒子之分散穩定性變差之高溫保管時，亦不易自金屬微粒子表面脫離，可提高分散穩定性。認為，其結果為，即便於高溫保管之嚴格條件下，亦可獲得保存穩定性優異之金屬微粒子分散體。

【0011】<金屬微粒子>

構成本發明之金屬微粒子之金屬(金屬原子)可列舉：鈦、鋯等第4族之過渡金屬；釩、鈮等第5族之過渡金屬；鉻、鉬、鎢等第6族之過渡金屬；錳、鎝、錸等第7族之過渡金屬；鐵、釕等第8族之過渡金屬；鈷、銠、銥等第9族之過渡金屬；鎳、鈀、鉑等第10族之過渡金屬；銅、銀、金等第11族之過渡金屬；鋅、鎘等第12族之過渡金屬；鋁、鎵、銦等第13族之金屬；鍺、錫、鉛等第14族之金屬等。構成金屬微粒子之金屬可將1種以單質金屬之形式使用，亦可併用2種以上而以合金之形式使用。其中，較佳為第4族~第11族中第4週期~第6週期之過渡金屬，更佳為銅或金、銀、鉑、鈀等貴金屬，進而較佳為選自金、銀、銅及鈀之至少1種，

進而更佳為選自金、銀及銅之至少1種，進而更佳為銀。金屬之種類可藉由高頻感應耦合電漿發光分析法而確認。

【0012】金屬微粒子分散體中之金屬微粒子之累積平均粒徑就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，為0.01 μm以上，較佳為0.015 μm以上，更佳為0.017 μm以上，進而較佳為0.02 μm以上，並且，就金屬微粒子之微細化之觀點而言，為0.1 μm以下，較佳為0.08 μm以下，更佳為0.06 μm以下，進而較佳為0.04 μm以下。上述累積平均粒徑藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0013】<分散劑B>

於本發明中，金屬微粒子較佳為用分散劑B分散而成。該分散劑B只要為具有使界面活性劑、聚合物等金屬微粒子分散之功能者，則並無特別限制。

金屬微粒子就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為使用聚合物b作為分散劑B分散而成。聚合物b較佳為包含親水性基者，更佳為於該聚合物b之側鏈具有親水性基者。

作為該親水性基，可列舉：羧基(-COOM)、磺酸基(-$SO_3M$)、磷酸基(-$OPO_3M_2$)等藉由解離並釋放氫離子而呈酸性之基、或其等之經解離之離子形(-COO-、-$SO_3$-、-$OPO_3^{2-}$、-$OPO_3^{-}M$)等陰離子性基；羥基、醯胺基、氧伸烷基等非離子性基；一級、二級、或三級胺基之質子酸鹽、及四級銨基等陽離子性基等。於上述化學式中，M表示氫原子、鹼金屬、銨或有機銨。

【0014】聚合物b就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為具有非離子性基之聚合物、具有陰離子性

基之聚合物，更佳為具有陰離子性基之聚合物。

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

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

【0015】聚合物b就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為於該聚合物b之側鏈具有羧基者，該羧基更佳為藉由具有羧基之單體(b-1)而導入至聚合物骨架而成者。即，聚合物b更佳為含有來自具有羧基之單體(b-1)之結構單元者。其中，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為包含來自具有羧基之單體(b-1)之結構單元、來自疏水性單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元之乙烯系聚合物。聚合物b可使包含單體(b-1)、單體(b-2)及單體(b-3)之原料單體共聚而獲得。聚合物b可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0016】[具有羧基之單體(b-1)]

單體(b-1)中包含之羧基如上所述。

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

單體(b-1)可單獨使用1種，或者將2種以上併用而使用。

單體(b-1)就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為選自(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之至少1種。

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

【0017】[疏水性單體(b-2)]

自提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點出發，較佳為將單體(b-2)用作聚合物b之單體成分。

於本發明中，所謂「疏水性」係指於將單體溶解於25℃之離子交換水100 g中直至飽和為止時，其溶解量未達10 g。單體(b-2)之上述溶解量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為5 g以下，更佳為1 g以下。

作為單體(b-2)，較佳為選自含芳香族基之單體及具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯之至少1種。

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

【0018】含芳香族基之單體較佳為可具有含有雜原子之取代基之具有碳數6以上22以下之芳香族基的乙烯系單體，更佳為選自苯乙烯系單體及含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯之1種以上。含芳香族基之單體之分子量較佳為未達500。

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

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

【0019】具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯較佳為具有碳數1以上22以下之來自脂肪族醇之烴基者。例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有直鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異十二烷基酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等具有支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸環己酯等具有脂環式烷基之(甲基)丙烯酸酯等。該等中，更佳為具有碳數6以上10以下之烷基者。

單體(b-2)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0020】單體(b-2)就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含芳香族基之單體，更佳為苯乙烯系單體，進而較佳為選自苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯及4-乙烯基甲苯(4-甲基苯乙烯)之至少1種，進而更佳為選自苯乙烯及α-甲基苯乙烯之至少1種。

【0021】[具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)]

自提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點出發，較佳為將單體(b-3)用作聚合物b之單體成分。

單體(b-3)就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為可導入聚伸烷基二醇鏈段作為聚合物b之側鏈之單

體。作為該單體，可列舉：聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。單體(b-3)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0022】單體(b-3)較佳為選自聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯及烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之至少1種，更佳為烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之烷氧基之碳數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下。

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

【0023】單體(b-3)之聚伸烷基二醇鏈段較佳為含有來自碳數2以上4以下之環氧烷之單元。作為上述環氧烷，可列舉：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等。

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

上述聚伸烷基二醇鏈段就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物。環氧乙烷單元(EO)與環氧丙烷單元(PO)之莫耳比[EO/PO]較佳為60/40以上，更佳為65/35以上，進而較佳為70/30以上，並且，較佳為90/10以下，更佳為85/15以下，進而較佳為80/20以下。

含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物可為嵌段

共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0024】作為可以商業方式獲得之單體(b-3)之具體例，可列舉：新中村化學工業股份有限公司之NK ESTER AM-90G、NK ESTER AM-130G、NK ESTER AMP-20GY、NK ESTER 230G、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G等；日油股份有限公司之BLEMMER PE-90、BLEMMER PE-200、BLEMMER PE-350等、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等、PP-500、PP-800、PP-1000等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等。

【0025】(原料單體中之各單體之含量或聚合物b中之各結構單元之含量)

就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，製造聚合物b時之單體(b-1)~(b-3)之原料單體中之含量(以未中和量計之含量。以下相同)或聚合物b中之來自單體(b-1)~(b-3)之結構單元之含量如下所述。

單體(b-1)之含量較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較佳為15莫耳%以上，並且，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳%以下，進而較佳為30莫耳%以下。

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

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

進而較佳為15莫耳%以下。

【0026】聚合物b較佳為包含來自作為單體(b-1)之(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之結構單元、來自作為單體(b-2)之苯乙烯系單體之結構單元、及來自作為單體(b-3)之烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之結構單元。

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

【0027】聚合物b之數量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為2,000以上，進而較佳為3,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為50,000以下，進而較佳為30,000以下，進而更佳為10,000以下，進而更佳為7,000以下。若聚合物b之數量平均分子量為上述範圍，則對金屬微粒子之吸附力充分且可表現分散穩定性。上述數量平均分子量係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0028】聚合物b之酸值較佳為5 mgKOH/g以上，更佳為10 mgKOH/g以上，進而較佳為15 mgKOH/g以上，並且，較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為100 mgKOH/g以下，進而較佳為50 mgKOH/g以下，進而更佳為30 mgKOH/g以下。

聚合物b之酸值係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0029】金屬微粒子分散體中之聚合物b之存在形態有聚合物b吸附於金屬微粒子之形態、聚合物b含有金屬微粒子之金屬微粒子內包(膠囊)形態、及聚合物b未吸附於金屬微粒子之形態。就金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為聚合物b含有金屬微粒子之形態，更佳為聚合物b含

有金屬微粒子之金屬微粒子內包狀態。

【0030】金屬微粒子分散體中之聚合物b相對於聚合物b及金屬之合計量之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.15以下。

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

【0031】<羥基丙酮>

本發明之金屬微粒子分散體就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，含有羥基丙酮。

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.05質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.2質量%以上，並且，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為10質量%以下，進而更佳為5質量%以下，進而更佳為3質量%以下。

【0032】金屬微粒子分散體中之羥基丙酮與金屬之質量比[羥基丙酮/金屬]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.005以上，更佳為0.01以上，並且，較佳為5以下，更佳為3以下，進而較佳為2以下，進而更佳為1以下，進而更佳為0.5以下，進而更佳為0.1以下。

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮之含量及上述質量比[羥基丙酮/金

屬]係藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0033】<丙二醇>

本發明之金屬微粒子分散體就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，含有丙二醇。

金屬微粒子分散體中之丙二醇之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上，並且，較佳為90質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為80質量%以下，進而更佳為75質量%以下，進而更佳為70質量%以下。

於本發明中，丙二醇亦可作為金屬微粒子分散體之分散介質。於此情形時，金屬微粒子分散體中之丙二醇之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上，並且，較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。

【0034】金屬微粒子分散體中之丙二醇與金屬之質量比[丙二醇/金屬]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.02以上，進而較佳為0.05以上，並且，較佳為20以下，更佳為10以下，進而較佳為5以下，進而更佳為4以下，進而更佳為3以下。

【0035】金屬微粒子分散體中之羥基丙酮及丙二醇之合計含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1質量%以上，進而更佳為10質量%以上，進而更佳為30質量%以上，進而更佳為50質量%以

上，並且，較佳為95質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為80質量%以下，進而更佳為75質量%以下。

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮與丙二醇之質量比[羥基丙酮/丙二醇]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.001以上，更佳為0.005以上，進而較佳為0.01以上，進而更佳為0.015以上，並且，較佳為5.5以下，更佳為5以下，進而較佳為4以下，進而更佳為3以下，進而更佳為2以下，進而更佳為1以下。

金屬微粒子分散體中之丙二醇之含量、羥基丙酮及丙二醇之合計含量及上述各質量比係藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0036】<羧酸>

本發明之金屬微粒子分散體就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為進而含有碳數1以上24以下之(聚)羧酸，更佳為含有碳數1以上24以下之單羧酸(以下，亦簡稱為「單羧酸」)。上述羧酸亦可具有除羧基以外之官能基。作為該官能基，例如可列舉：包含鹵素原子之官能基、羥基、硫醇基等包含至少1種雜原子之官能基等對金屬微粒子具有配位性之官能基。

【0037】單羧酸之碳數較佳為1以上，並且，較佳為20以下，更佳為16以下，進而較佳為10以下，進而更佳為8以下，進而更佳為6以下。

單羧酸就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為飽和脂肪族單羧酸。

作為飽和脂肪族單羧酸，可列舉：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、棕櫚酸等直鏈脂肪族羧酸等，其中，較佳為選自甲酸、乙酸及丙酸之至少1種，更佳為選自乙酸及甲酸之至少1

種，進而較佳為乙酸及甲酸之併用。

【0038】於金屬微粒子分散體中含有單羧酸之情形時，金屬微粒子分散體中之單羧酸之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性、提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，並且，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為10質量%以下，進而更佳為5質量%以下，進而更佳為3質量%以下，進而更佳為2質量%以下。

【0039】於金屬微粒子分散體中含有單羧酸之情形時，金屬微粒子分散體中之單羧酸與金屬之質量比[單羧酸/金屬]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.005以上，更佳為0.01以上，進而較佳為0.02以上，進而更佳為0.03以上，並且，較佳為1.5以下，更佳為1以下，進而較佳為0.5以下，進而更佳為0.1以下。

金屬微粒子分散體中之單羧酸之含量及上述質量比[單羧酸/金屬]係藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0040】金屬微粒子分散體之金屬濃度例如就使利用該分散體之墨水之製備變得容易之觀點而言，較佳為2質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為10質量%以上，進而更佳為15質量%以上，進而更佳為20質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為85質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為50質量%以下，進而更佳為40質量%以下。

再者，金屬微粒子分散體之金屬濃度藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0041】(金屬微粒子分散體之製造)

本發明之金屬微粒子分散體可藉由如下方法等而獲得：於利用公知之方法預先製備之金屬微粒子中添加及混合分散介質之方法(i)；將金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C混合，而將該金屬原料化合物A還原之方法(ii)。其中，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為包含下述步驟1之方法(ii)。

步驟1：將金屬原料化合物A、分散劑B、及還原劑C混合之步驟

藉由上述步驟1，金屬原料化合物A被還原劑C還原，而形成用分散劑B分散之金屬微粒子。於步驟1中，金屬原料化合物A、分散劑B、及還原劑C可利用公知之方法混合，混合順序並無特別限制。

【0042】還原反應較佳為於較佳為10℃以上、更佳為20℃以上、進而較佳為30℃以上並且較佳為70℃以下、更佳為60℃以下、進而較佳為50℃以下之溫度範圍進行。還原反應可為空氣氛圍下，亦可為氮氣等惰性氣體氛圍下。

【0043】<金屬原料化合物A>

作為金屬原料化合物A，只要為包含上述金屬之化合物，則並無特別限制，可列舉：無機酸或有機酸之金屬鹽、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬硫化物、金屬鹵化物等。作為上述金屬鹽，可列舉：硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、銨鹽、過氯酸鹽等無機酸之金屬鹽；乙酸鹽等有機酸之金屬鹽等。金屬原料化合物A可單獨使用1種，或者將2種以上混合使用。其中，較佳為選自無機酸或有機酸之金屬鹽及金屬氧化物之至少1種，更佳為選自硝酸之金屬鹽及金屬氧化物之至少1種，進而較佳為金屬氧化物。於金屬原料化合物A為金屬氧化物之情形時，所獲得之分散體中不包含金屬離子之抗衡離子作為雜質，無需透析等精製，可獲得金屬微粒

子分散體。

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

【0044】<還原劑C>

還原劑C並無特別限定，可使用無機還原劑、有機還原劑中任一者。

作為有機還原劑，可列舉：乙二醇、丙二醇等醇類；甲醛、乙醛、丙醛等醛類；抗壞血酸、檸檬酸等酸類及其鹽；乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺(2-(二甲胺基)乙醇)、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、丁醇胺、己醇胺等烷醇胺、丙胺、丁胺、己胺、二乙胺、二丙胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、三乙胺等烷基胺，伸乙基二胺、三伸乙基二胺、四甲基伸乙基二胺、二伸乙基三胺、二伸丙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺等(聚)伸烷基聚胺等脂肪族胺；哌啶、吡咯啶、N-甲基吡咯啶、味啉等脂環族胺；苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、甲氧苯胺、乙氧基苯胺等芳香族胺；苄胺、N-甲基苄胺等芳烷基胺等。

【0045】作為無機還原劑，可列舉：硼氫化鈉、硼氫化銨等硼氫化鹽；氫化鋁鋰、氫化鋁鉀等氫化鋁鹽；肼、碳酸肼等肼類；氫氣等。

再者，還原劑C可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

【0046】還原劑C較佳為有機還原劑，更佳為選自醇類及胺類之至少1種，進而較佳為選自乙二醇、丙二醇、及碳數2以上6以下之烷醇胺之至少1種，進而更佳為選自丙二醇及N,N-二甲基乙醇胺之至少1種。

於使用丙二醇作為還原劑C之情形時，還原反應時丙二醇被氧化而生成羥基丙酮，故而可藉由調整還原反應之條件而調整金屬微粒子分散體中之羥基丙酮及丙二醇之含量，又，丙二醇亦具有作為金屬微粒子分散體之分散介質之功能，故而無需另行添加分散介質之步驟，就製造容易性之觀點而言較佳。又，於金屬微粒子分散體進而含有單羧酸之態樣之情形時，藉由使用丙二醇作為還原劑C並調整還原反應之條件，還原反應時上述羥基丙酮進一步被氧化而生成甲酸及乙酸，故而無需另行添加單羧酸之步驟，就製造容易性之觀點而言較佳。

【0047】於使用除丙二醇以外之還原劑作為還原劑C之情形時，步驟1較佳為包含下述步驟1-1及步驟1-2。

步驟1-1：將含有金屬原料化合物A、及分散劑B之混合物與還原劑C混合，而獲得金屬微粒子之分散液之步驟

步驟1-2：於步驟1-1中所獲得之分散液中添加丙二醇後，添加羥基丙酮之步驟

【0048】步驟1-1中使用之金屬原料化合物A及分散劑B可列舉與上述同樣者，金屬原料化合物A較佳為硝酸之金屬鹽，更佳為硝酸銀。

於步驟1-1中，亦可進而使用水系溶劑D。所使用之水系溶劑D較佳為以水為主成分者，亦可進而含有有機溶劑。作為該有機溶劑，可列舉：乙醇、2-丙醇等碳數1以上4以下之脂肪族醇；丙酮等碳數3以上8以下之酮類；四氫呋喃等醚類等。

水系溶劑D中之水之含量就環境性之觀點而言，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。

於在步驟1-1中使用水系溶劑D之情形時，該水系溶劑D亦可作為所獲得之金屬微粒子分散體之分散介質。又，於步驟1-2中，亦可於步驟1-1中所獲得之分散液中添加丙二醇後，將水系溶劑D蒸餾去除。

【0049】(各成分之添加量)

就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及生產性之觀點而言，製造金屬微粒子分散體時之各成分相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量如下所述。

金屬原料化合物A相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且，較佳為60質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

分散劑B相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量較佳為0.2質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1質量%以上，並且，較佳為10質量%以下，更佳為7質量%以下，進而較佳為5質量%以下。

還原劑C相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量較佳為25質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上，並且，較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下，進而較佳為85質量%以下。

【0050】於使用水系溶劑D之情形時，水系溶劑D相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量100質量份之添加量較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，進而較佳為30質量份以上，並且，較佳為60質量份以下，更佳為50質量份以下，進而較佳為40質量份以

下。

【0051】於本發明中，就去除未反應之還原劑、無助於金屬微粒子之分散之剩餘之聚合物b等雜質之觀點而言，亦可進而具有將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體或步驟1-1中所獲得之金屬微粒子之分散液精製之步驟。

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

透析膜之區分分子量就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上，進而較佳為10,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為70,000以下。

【0052】本發明之金屬微粒子分散體由於金屬微粒子之分散穩定性優異，高溫下之保存穩定性優異，故而使用該金屬微粒子分散體形成之金屬膜之物性及功能優異，可用於廣泛之用途。作為該用途，例如可列舉：各種墨水；配線材料、電極材料、MLCC(積層陶瓷電容器，以下，亦稱為「MLCC」)等導電性材料；焊料等接合材料；各種感測器；使用近距離無線通信之自動識別技術(RFID(radio frequency identifier，射頻標識符)，以下，亦稱為「RFID」)標籤等之天線；觸媒；光學材料；醫療材料等。

【0053】[墨水]

本發明之墨水含有金屬微粒子分散體。該金屬微粒子分散體由於金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下，且含有微細之金屬微粒子，故而

形成金屬膜時可減少膜表面之凹凸。又，認為，由於羥基丙酮及丙二醇為低分子，故而於使用該墨水形成金屬膜時之乾燥步驟中易於自金屬膜表面脫離，由於金屬微粒子彼此接近，故而所謂電漿子色易於消色，而表現金屬本來之光澤，金屬膜之光澤質提高。

又，由於該金屬微粒子分散體中包含之羥基丙酮及丙二醇為低分子，故而於使用該墨水形成金屬膜時之燒結步驟中易於自金屬膜表面脫離，金屬微粒子彼此之頸縮快速地進行，可形成具有較高導電性之金屬膜。

【0054】上述墨水就減少對作業環境及自然環境之負擔之觀點而言，較佳為將該金屬微粒子分散體與水混合而獲得之水系墨水(以下，亦稱為「水系墨水」)。

於本發明中，所謂「水系墨水」意指於墨水中包含之介質中水占最大比率之墨水。

【0055】上述墨水就保存穩定性之觀點而言，較佳為含有有機溶劑。該有機溶劑較佳為包含1種以上之沸點90℃以上之有機溶劑。該有機溶劑之沸點之加權平均值較佳為150℃以上，更佳為180℃以上，並且，較佳為240℃以下，更佳為220℃以下，進而較佳為200℃以下。

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

再者，丙二醇亦可為來自上述金屬微粒子分散體者。

【0056】上述墨水可進而視需要添加通常用於墨水之聚合物粒子之分散體等之固定助劑、保濕劑、濕潤劑、滲透劑、界面活性劑、黏度調整劑、消泡劑、防腐劑、防黴劑、防銹劑等各種添加劑，進而利用過濾器等進行過濾處理。上述墨水之各成分之含量及物性如下所述。

【0057】(墨水中之各成分之含量)

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

上述墨水中之金屬之含量可藉由實施例所記載之方法進行測定。

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

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

上述墨水中之有機溶劑之含量就提高保存穩定性之觀點而言，較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為18質量%以上，進而

更佳為20質量%以上，並且，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

上述墨水中之水之含量就減少對作業環境及自然環境之負擔之觀點、以及提高墨水之保存穩定性之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為60質量%以上，並且，就印刷濃度之提高之觀點而言，較佳為80質量%以下，更佳為75質量%以下，進而較佳為70質量%以下。

上述墨水中之總固形物成分中之金屬之質量比[金屬/(墨水之總固形物成分)]就印刷濃度之提高之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.5以上，進而較佳為0.7以上，進而更佳為0.8以上，並且，就提高墨水之保存穩定性及金屬膜之光澤質之觀點而言，較佳為0.98以下，更佳為0.96以下，進而較佳為0.94以下。

上述質量比[金屬/(墨水之總固形物成分)]可藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0058】(墨水之物性)

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

上述墨水之32℃之黏度就保存穩定性之觀點而言，較佳為2 mPa・s以上，更佳為3 mPa・s以上，進而較佳為4 mPa・s以上，並且，較佳為12 mPa・s以下，更佳為9 mPa・s以下，進而較佳為7 mPa・s以下。上述墨水之黏度可使用E型黏度計進行測定。

上述墨水之20℃之pH就保存穩定性之觀點而言，較佳為7.0以上，更

佳為7.2以上，進而較佳為7.5以上。又，就構件耐性、皮膚刺激性之觀點而言，pH較佳為11以下，更佳為10以下，進而較佳為9.5以下。上述墨水之pH可藉由常規方法進行測定。

【0059】[噴墨印刷方法]

於本發明中，可將上述墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之印刷物。

上述墨水可形成減少了膜表面之凹凸之具有金屬光澤之金屬色調設計優異的金屬膜，且高溫下之保存穩定性優異，因此尤其可作為軟版印刷用墨水、凹版印刷用墨水、網版印刷用墨水、或噴墨記錄用墨水而較佳地用於金屬印刷。又，上述墨水可形成表現較高導電性之金屬膜。上述墨水尤其含有微細之金屬微粒子，故而就噴出性之觀點而言，更佳為用作噴墨記錄用墨水。即，作為上述墨水塗佈於印刷介質上之方法，較佳為噴墨印刷法。

於將上述墨水用作噴墨記錄用墨水之情形時，可將該墨水裝填於公知之噴墨記錄裝置，以墨水液滴之形式噴出至印刷介質而形成圖像等。

作為噴墨記錄裝置，有熱式及壓電式，但含有本發明之水系顏料分散體之墨水更佳為用作壓電式之噴墨記錄用墨水。

【0060】作為用於上述墨水之印刷之印刷介質，可列舉：普通紙、低吸水性之塗料紙、非吸水性之樹脂膜。作為塗料紙，可列舉通用光澤紙、多色泡沫光澤紙等。其中，就金屬膜之光澤質之觀點、及表現導電性之金屬膜之用途之觀點而言，較佳為樹脂膜。作為該樹脂膜，較佳為選自聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜、及聚乙烯膜之至少1種，更佳為聚酯膜。該樹脂膜亦可

使用經電暈處理之基材。

作為通常可獲得之樹脂膜，例如可列舉：LUMIRROR T60(TORAY股份有限公司製造，聚酯)、TEONEX Q51-A4(TEIJIN FILM SOLUTIONS股份有限公司製造，聚萘二甲酸乙二酯)、PVC80BP(LINTEC股份有限公司製造，聚氯乙烯)、DGS-210WH(Roland DG股份有限公司製造，聚氯乙烯)、透明氯乙烯RE-137(Mimaki Engineering股份有限公司製造，聚氯乙烯)、KINATH KEE70CA(LINTEC股份有限公司製造，聚乙烯)、YUPO SG90 PAT1(LINTEC股份有限公司製造，聚丙烯)、FOR、FOA(均為FUTAMURA CHEMICAL股份有限公司製造，聚丙烯)、BONYL RX(KOHJIN Film & Chemicals股份有限公司製造，尼龍)、EMBLEM ONBC(Unitika股份有限公司製造，尼龍)等。

【0061】(噴墨印刷條件)

噴墨頭之噴頭溫度就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為15℃以上，更佳為20℃以上，進而較佳為25℃以上，並且，較佳為45℃以下，更佳為40℃以下，進而較佳為35℃以下。

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

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

【0062】墨水之噴出液滴量就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，每1滴較佳為5 pL以上，更佳為10 pL以上，並且，較佳為

30 pL以下，更佳為20 pL以下。

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

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

【0063】(加熱處理)

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

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

加熱處理之方法並無特別限制，可列舉：對印刷介質上之墨水被膜面賦予熱風而進行加熱之方法、使加熱器接近印刷介質上之墨水被膜面而進行加熱之方法、使加熱器與印刷介質之與形成有墨水被膜之表面為相反

側之面接觸而進行加熱之方法、於常壓或高壓下藉由使用高溫蒸氣之蒸氣固化進行加熱之方法等。

加熱處理溫度較佳為未達印刷介質變形之溫度。

【0064】就提高光澤質之觀點而言，加熱處理較佳為於常壓下於較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、進而較佳為55℃以上並且較佳為90℃以下、更佳為80℃以下、進而較佳為70℃以下進行。此情形時之加熱處理時間較佳為1分鐘以上，並且，較佳為30分鐘以下，更佳為20分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下，進而更佳為5分鐘以下。

【0065】又，就提高導電性之觀點而言，加熱處理溫度較佳為130℃以上，更佳為150℃以上，進而較佳為170℃以上，並且，較佳為300℃以下，更佳為250℃以下，進而較佳為230℃以下，加熱處理壓力較佳為3 kPa以上，更佳為5 kPa以上，進而較佳為7 kPa以上，並且，較佳為50 kPa以下，更佳為30 kPa以下，進而較佳為10 kPa以下。此情形時之加熱處理時間較佳為10分鐘以上，更佳為30分鐘以上，進而較佳為50分鐘以上，並且，較佳為6小時以下，更佳為4小時以下，進而較佳為2小時以下。

【0066】金屬膜之膜厚較佳為0.1 μm以上，更佳為0.3 μm以上，進而較佳為0.5 μm以上，並且，較佳為5 μm以下，更佳為4 μm以下，進而較佳為3 μm以下。

金屬膜之體積電阻率值較佳為$5\times10^{-5}$ Ω・cm以下，更佳為$4\times10^{-5}$ Ω・cm以下，進而較佳為$3\times10^{-5}$ Ω・cm以下，進而更佳為$2\times10^{-5}$ Ω・cm以下，並且，就印刷物之生產容易性之觀點而言，較佳為$2\times10^{-6}$ Ω・cm以上，更佳為$4\times10^{-6}$ Ω・cm以上，進而較佳為$6\times10^{-6}$ Ω・cm以上。

上述體積電阻率值利用實施例所記載之方法進行測定。

【0067】由上述墨水形成之金屬膜表現較高之導電性，故而可用作各種電子電氣設備之導電性構件。該導電性構件較佳為用於：RFID標籤；MLCC等電容器；電子紙；液晶顯示器、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示器等圖像顯示裝置；有機EL元件；有機電晶體；印刷配線板、軟性配線板等配線板；有機太陽電池；軟性感測器等感測器；焊料等接合劑等。其等之中，就利用噴墨印刷法之製造容易性之觀點而言，較佳為用於RFID標籤、MLCC。

【0068】[RFID標籤]

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

作為上述RFID標籤用天線之基材，可列舉上述印刷介質。

【0069】形成上述RFID標籤用天線之情形之上述墨水之塗佈方法可列舉：噴墨印刷、網版印刷、軟版印刷、凹版印刷、膠版印刷、分注器印刷、狹縫式模嘴塗佈、浸漬塗佈、噴塗、旋轉塗佈、刮刀法、刀口塗佈、棒式塗佈等。其等之中，就天線圖案之形成容易性之觀點而言，較佳為噴墨印刷法。該噴墨印刷法中之印刷條件如上所述。

【0070】上述RFID標籤可藉由將半導體晶片等通信電路封裝於上述RFID標籤用天線，並將該天線與通信電路電性連接而獲得。具體而言，可將例如各向異性導電接著劑(ACP)等塗佈於上述RFID標籤用天線上之半導體晶片封裝部，配置半導體晶片後，使用熱壓接合裝置封裝。

上述RFID標籤就抑制RFID標籤用天線之導電性之降低之觀點而言，

亦可進而具有經由接著劑或黏著劑並藉由樹脂膜或紙等之貼合或樹脂之塗佈進行被覆而封入安裝有半導體晶片之RFID標籤用天線的構造。

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

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

【0071】[積層陶瓷電容器]

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

【0072】上述MLCC可藉由以介電體層與由上述墨水形成之內部電極層交替地積層之方式獲得多層積層片材後，將該多層積層片材燒成，獲得成為電容器本體之電容器燒成體而製造。

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

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

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

有機物之燃燒去除較佳為於例如180℃以上400℃以下之溫度下進行

0.5小時以上24小時以下。

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

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

【0073】上述MLCC中之內部電極層之厚度並無特別限定，但就內部電極層之薄層化及MLCC之小型化之觀點而言，較佳為5 μm以下，更佳為3 μm以下，進而較佳為1 μm以下，就MLCC之製造容易性之觀點而言，較佳為0.1 μm以上，更佳為0.3 μm以上，進而較佳為0.5 μm以上。

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

內部電極層及介電體層之厚度可使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行測定。

實施例

【0074】於以下之實施例及比較例中，「份」及「%」只要無特別記載，則為「質量份」及「質量%」。

【0075】(1)金屬微粒子之累積平均粒徑之測定

使用雷射粒子解析系統「ELS-8000」(大塚電子股份有限公司製造)進行累積解析，而測定累積平均粒徑。測定條件係溫度25℃、入射光與檢測器之角度90°、累計次數100次，輸入水之折射率(1.333)作為分散溶劑之折射率。測定樣本之濃度以$5\times10^{-3}$%(固形物成分濃度換算)進行。

【0076】(2-1)金屬微粒子分散體中之各成分之含量之測定

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮、丙二醇、聚合物分散劑、低分子羧酸等各成分之含量藉由使用下述$^{1}$H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)之方法進行定量。

(測定條件)

測定器：FT-NMR Mercury-400(VARIAN公司製造)

測定核：$^{1}$H

測定樣本：使用將金屬微粒子分散體0.2 g與下述包含內部標準之重水1.0 g混合而成者。

磁場強度：14.09637[T]

掃描次數：16次

測定溫度：30℃

緩和時間：45秒

(包含內部標準之重水之製備)

於100 mL容量瓶中稱量TSP(3-(三甲基矽烷基)(丙酸鈉-2,2,3,3-d4))0.1 g後，利用重水定容至100 mL，耗費一夜使其完全溶解，而製備包含TSP內部標準之重水。

(金屬微粒子分散體中之各成分之含量之定量)

由所獲得之$^{1}$H-NMR光譜，自各成分之質子之訊號之積分值進行定量。該定量係將TSP設為δ0 ppm，使用δ4.1 ppm之積分值(羥基丙酮之亞甲基質子)、δ1.1 ppm之積分值(丙二醇之甲基質子)、δ1.8 ppm之積分值(乙酸之乙醯基質子)、δ7.9 ppm之積分值(甲酸之甲醯基質子)。關於用於其他成分之定量之積分值，如下所述。

(2-2)金屬微粒子分散體中之各成分之定性分析

金屬微粒子分散體中之各成分之定性係藉由使用氣相層析儀(GC)之分析而進行。測定條件如下所述。

GC：Agilent Technology 6890N NetworkGC

氫產生裝置：GL Science HG26S

GC溫度條件：於40℃下保持5分鐘後，以10℃/min自40℃升溫至240℃，並保持5分鐘。

測定樣本：使用將金屬微粒子分散體0.1 g與丙酮9.9 g混合，於25℃下使用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

標準樣本之檢測時間：羥基丙酮10.03 min，甲酸5.87 min，乙酸11.47 min，丙酮2.48 min

【0077】(3)聚合物b之重量平均分子量及數量平均分子量之測定

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

測定樣本係使用將聚合物b 0.1g與上述溶離液10 mL混合於玻璃小瓶中，於25℃下使用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-

13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

【0078】(4)聚合物b之酸值之測定

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

【0079】(5)金屬微粒子分散體或墨水中之固形物成分濃度之測定

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

【0080】(6)質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]之算出

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

針對該金屬乾燥粉，使用示差熱熱重量同步測定裝置(TG/DTA)(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名：STA7200RV)，計量試樣10 mg於鋁鍋皿中，以10℃/分鐘之升溫速度自35℃升溫至550℃，於50 mL/min之空氣氣流下測定質量減少。以自35℃至550℃之質量減少作為聚合物b之質量，以550℃下之殘留質量作為金屬之質量，而算出質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]。

【0081】(7)金屬微粒子分散體或墨水之金屬濃度之算出

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

【0082】<金屬微粒子分散體之製造及評價>

實施例1-1

(步驟1)

於100 mL之茄形燒瓶中投入作為金屬原料化合物A之氧化銀(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司，特級)10 g、作為聚合物b之丙烯酸/順丁烯二酸/苯乙烯/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(環氧烷單元數量：32莫耳，莫耳比[EO/PO]=75/25)共聚物[將固形物成分40%之該共聚物水溶液(BYK公司製造，商品名：DISPERBYK-190)製成絕對乾燥狀態而成者](數量平均分子量：4,500，酸值：20 mgKOH/g)(以下，亦稱為「BYK-190dry」)0.8 g、作為還原劑C之丙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司，特級)(以下，亦稱為「PG」)20 g，並於常溫下使用磁力攪拌器攪拌1小時。其後，以該燒瓶內之內溫成為40℃之方式浸漬於40℃之水浴中，內溫達到40℃後，攪拌1小時並進行還原處理，繼而，進行空氣冷卻，而獲得金屬微粒子分散體D1。

藉由上述方法測定及算出所獲得之金屬微粒子分散體D1之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]及金屬濃度，而測定累積平均粒徑。

又，藉由GC而對所獲得之金屬微粒子分散體D1中之各成分進行定性，確認生成了羥基丙酮、乙酸、及甲酸。金屬微粒子分散體D1中之各成分之含量藉由上述$^{1}$H-NMR進行確認，並由該含量算出各質量比。其

中，金屬微粒子分散體D1中之BYK-190dry之含量由利用上述方法所獲得之金屬微粒子分散體D1之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]及金屬微粒子分散體之固形物成分濃度求出。

將該等結果示於表1中。

【0083】 實施例1-2

(步驟1-1)

於100 mL之玻璃燒杯中投入作為金屬原料化合物A之硝酸銀14 g、作為聚合物b之BYK-190dry 0.8 g、作為水系溶劑D之離子交換水14 g，並於常溫下使用磁力攪拌器攪拌至變得透明為止，而獲得混合物。繼而，於100 mL之滴液漏斗中添加作為還原劑C之N,N-二甲基乙醇胺(DMAE)23 g，並耗費30分鐘滴加至上述混合物中。其後，浸漬於40℃之水浴中，進行5小時之攪拌，其後，進行空氣冷卻，而獲得深棕色之金屬微粒子之水分散液(2)。靜置1小時。

(精製步驟)

將步驟1-1中所獲得之金屬微粒子之水分散液(2)投入至再生纖維素製透析管(Spectra Por公司製造，Spectra/Por 6MWCO=50K)中，並利用塞子將管上下密封。將該管浸漬於5 L玻璃燒杯中之5 L之離子交換水中，攪拌1小時。其後，每隔1小時將離子交換水全部更換，將該作業反覆進行3次後，攪拌24小時，完成透析，而獲得經精製之金屬微粒子之水分散液(2')。

(步驟1-2)

於精製之金屬微粒子之水分散液(2')中添加並混合22 gPG後，於80℃減壓(40 kPa)下進行濃縮直至不再去除水為止，而獲得以PG為分散介質之

金屬微粒子分散體(d2)。進而，一面使用磁力攪拌器進行攪拌，一面添加羥基丙酮(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)、乙酸(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)、及甲酸(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)，而獲得表1所示之金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)之金屬微粒子分散體D2。

又，藉由上述方法測定及算出所獲得之金屬微粒子分散體D2之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]及金屬濃度，而測定累積平均粒徑。將結果示於表1中。

【0084】 實施例1-3、1-4

變更實施例1-2中步驟1-2中添加之羥基丙酮之量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D3、D4。

【0085】 實施例1-5、1-6

於實施例1-5中，將實施例1-2中步驟1-2中添加之PG變更為PG與乙二醇(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)(以下，亦稱為「EG」)之併用，於實施例1-6，變更PG之量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D5、D6。EG之定量係使用$^{1}$H-NMR之δ3.7 ppm之積分值(EG之伸乙基質子)。

【0086】 實施例1-7~1-10

變更實施例1-2中步驟1-2中添加之羧酸之種類及量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D7~D10。

再者，代替乙酸及甲酸，於實施例1-8中，使用反丁烯二酸作為其他羧酸，於實施例1-9中，使用丙酸作為其他羧酸。反丁烯二酸之定量係使用$^{1}$H-NMR之δ6.6 ppm之積分值(反丁烯二酸之烯烴質子)，丙酸之定量係使用$^{1}$H-NMR之δ2.4 ppm之積分值(丙酸之亞甲基質子)。

【0087】 實施例1-11

於實施例1-1中，將金屬原料化合物A變更為氧化金(III)(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級試劑)，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體D11。

【0088】 實施例1-12

將實施例1-2中步驟1-2中添加之PG變更為PG與EG之併用，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D12。

【0089】 實施例1-13

變更實施例1-2中步驟1-2中添加之羥基丙酮及PG之量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D13。

【0090】 實施例1-14

於實施例1-2中，代替BYK-190dry而使用聚乙烯吡咯啶酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級試劑，重量平均分子量：10,000)作為聚合物b，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體D14。聚乙烯吡咯啶酮之定量係使用$^{1}$H-NMR之δ3.5 ppm之積分值(鍵結於聚乙烯吡咯啶酮之N原子之吡咯啶酮環之亞甲基質子)。

【0091】 比較例1-1

於實施例1-2中，不添加羥基丙酮，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體DC1。

【0092】比較例1-2

於實施例1-2中，使用EG代替PG，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體DC2。

【0093】(保存穩定性)

將實施例及比較例中獲得之各金屬微粒子分散體10 g放入至30 mL玻璃製小瓶中，於80℃之恆溫槽中加溫並保存7天(1週)。其後，於常溫下靜置1天，與上述同樣地測定累積平均粒徑。藉由累積平均粒徑比[保存後之累積平均粒徑/保存前之累積平均粒徑]對保存穩定性進行評價。該平均粒徑比越接近1，表示保存穩定性越高。將結果示於表1中。

【0094】 [表1]

表1

| | | 金屬微粒子分散體 | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 金屬微粒子分散體中之各成分之含量(質量%) | | | | | | | | 質量比[羥基丙酮/金屬] | 質量比[PG/金屬] | 質量比[單羧酸/金屬] | 質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)] | 金屬微粒子之累積平均粒徑(μm) | | 保存穩定性評價 |
| | | | 金屬 | 羥基丙酮 | PG | EG | 聚合物b | 乙酸 | 甲酸 | 其他羧酸 | | | | | 保存前 | 於80℃下保存1週後 | 累積平均粒徑比 |
| 實施例 | 1-1 | D1 | 31.7 | 1.7 | 62.6 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.054 | 2.0 | 0.041 | 0.08 | 0.025 | 0.025 | 1.00 |
| | 1-2 | D2 | 31.0 | 1.7 | 63.2 | 0.0 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.055 | 2.0 | 0.042 | 0.08 | 0.021 | 0.022 | 1.05 |
| | 1-3 | D3 | 31.8 | 0.2 | 63.7 | 0.0 | 2.8 | 1.1 | 0.4 | 0.0 | 0.006 | 2.0 | 0.047 | 0.08 | 0.022 | 0.030 | 1.36 |
| | 1-4 | D4 | 23.4 | 26.2 | 47.2 | 0.0 | 2.1 | 0.8 | 0.3 | 0.0 | 1.120 | 2.0 | 0.047 | 0.08 | 0.022 | 0.028 | 1.27 |
| | 1-5 | D5 | 31.2 | 1.6 | 0.5 | 62.6 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.051 | 0.016 | 0.042 | 0.08 | 0.024 | 0.033 | 1.38 |
| | 1-6 | D6 | 15.8 | 0.8 | 81.3 | 0.0 | 1.4 | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.051 | 5.1 | 0.044 | 0.08 | 0.023 | 0.029 | 1.26 |
| | 1-7 | D7 | 32.6 | 1.6 | 63.0 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.049 | 1.9 | 0.000 | 0.08 | 0.021 | 0.022 | 1.05 |
| | 1-8 | D8 | 29.9 | 1.6 | 64.4 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 1.4 (反丁烯二酸) | 0.054 | 2.2 | 0.047 | 0.09 | 0.024 | 0.034 | 1.42 |
| | 1-9 | D9 | 29.8 | 1.6 | 64.4 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 1.4 (丙酸) | 0.054 | 2.2 | 0.047 | 0.09 | 0.025 | 0.027 | 1.08 |
| | 1-10 | D10 | 31.4 | 1.6 | 63.9 | 0.0 | 2.8 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.051 | 2.0 | 0.0096 | 0.08 | 0.024 | 0.026 | 1.08 |
| | 1-11 | D11 | 29.9 | 1.6 | 64.8 | 0.0 | 2.6 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.054 | 2.2 | 0.043 | 0.08 | 0.021 | 0.023 | 1.10 |
| | 1-12 | D12 | 8.7 | 0.4 | 21.5 | 68.3 | 0.8 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 0.046 | 2.5 | 0.046 | 0.08 | 0.022 | 0.025 | 1.14 |
| | 1-13 | D13 | 80.3 | 3.6 | 5.4 | 0.0 | 7.2 | 2.7 | 0.9 | 0.0 | 0.045 | 0.1 | 0.045 | 0.08 | 0.030 | 0.040 | 1.33 |
| | 1-14 | D14 | 31.3 | 1.8 | 62.9 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.058 | 2.0 | 0.042 | 0.08 | 0.032 | 0.037 | 1.16 |
| 比較例 | 1-1 | DC1 | 31.6 | 0.0 | 64.3 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.000 | 2.0 | 0.041 | 0.08 | 0.022 | 0.052 | 2.36 |
| | 1-2 | DC2 | 31.9 | 1.6 | 0.0 | 62.4 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.050 | 0.0 | 0.041 | 0.08 | 0.025 | 0.051 | 2.04 |

【0095】 由表1可知，實施例1-1~1-14之金屬微粒子分散體與比較例1-1~1-2相比，雖然金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下，但是即便於80℃下保管1週之情形時，保存穩定性亦優異。

【0096】 <墨水之製造及印刷物之製作、以及評價>

(墨水之製造)

實施例2-1

進行與實施例1-1同樣之操作，而獲得金屬微粒子分散體D1。一面於放入有所獲得之金屬微粒子分散體D1總量之茄形燒瓶中添加離子交換水，一面使用磁力攪拌器進行攪拌，並進行攪拌，並將墨水中之金屬之含量調整為10%。其後，利用安裝有5 μm之膜濾器(SARTORIUS公司製造，商品名：Minisart)之容量25 mL之無針注射器(TERUMO股份有限公司製造)進行過濾，而獲得墨水。黏度為5.4 mPa・s(32℃)，pH為8.3(20℃)。

【0097】 實施例2-2~2-14、比較例2-1及2-2

於實施例2-1中，將金屬微粒子分散體D1變更為利用與實施例1-2~1-14、比較例1-1及1-2同樣之操作所獲得之金屬微粒子分散體D2~D14、DC1及DC2，除此以外，以與實施例2-1同樣之方式進行，而獲得各墨水(金屬之含量：10%)。

【0098】 (利用噴墨印刷之光澤質評價用印刷物之製作)

使用實施例及比較例中所獲得之各墨水，藉由根據下述印刷條件之方法進行印刷，利用下述所示之方法進行形成於印刷介質上之金屬膜之光澤質之評價。將結果示於表2中。

於溫度25±1℃、相對濕度30±5%之環境下，將墨水填充於裝備有噴

墨頭(KYOCERA股份有限公司製造，KJ4B-QA06NTB-STDV，壓電式，噴嘴數2,656個)之噴墨印刷評價裝置(TRYTECH股份有限公司製造)。

設定噴頭電壓26 V、噴頭之驅動頻率20 kHz、噴出液滴量18 pl、噴頭溫度32℃、解像度600 dpi、噴出前沖洗次數200發、負壓-4.0 kPa，沿印刷介質之長度方向與搬送方向相同之朝向，於減壓下將印刷介質固定於搬送台。將印刷命令傳送至上述印刷評價裝置，於負載(Duty)100%下，將墨水噴出且使其附著於印刷介質後，於加熱板上於60℃下將印刷介質上之墨水加熱乾燥2分鐘，而形成金屬膜，從而獲得光澤質評價用印刷物1~14及C1~C2。

再者，印刷介質係使用聚酯膜(TORAY股份有限公司製造，LUMIRROR T60，厚度75 μm)。

【0099】[金屬膜之光澤質之評價]

針對上述所獲得之光澤質評價用印刷物，藉由積分球方式分光測色計(柯尼卡美能達股份有限公司製造之CM-700d)於SCI模式(全光線模式)下測定b*。b*值越接近0，表示越表現出金屬本來之光澤，金屬膜之光澤質提高。將結果示於表2中。

【0100】 [表2]

表2

| | | 金屬微粒子分散體 | | 墨水 |
|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 金屬濃度<br>(質量%) | 金屬膜之光澤質之評價<br>金屬膜之b*值 |
| 實施例 | 2-1 | D1 | 31.7 | -0.3 |
| | 2-2 | D2 | 31.0 | -0.5 |
| | 2-3 | D3 | 31.8 | -14.0 |
| | 2-4 | D4 | 23.4 | -11.0 |
| | 2-5 | D5 | 31.2 | -9.0 |
| | 2-6 | D6 | 15.8 | -13.0 |
| | 2-7 | D7 | 32.6 | -15.0 |
| | 2-8 | D8 | 29.9 | -8.0 |
| | 2-9 | D9 | 29.8 | -12.0 |
| | 2-10 | D10 | 31.4 | -14.0 |
| | 2-11 | D11 | 29.9 | -1.1 |
| | 2-12 | D12 | 8.7 | -4.0 |
| | 2-13 | D13 | 80.3 | -2.0 |
| | 2-14 | D14 | 31.3 | -0.7 |
| 比較例 | 2-1 | DC1 | 31.6 | -26.0 |
| | 2-2 | DC2 | 31.9 | -21.0 |

【0101】由表2可知，實施例2-1~2-14之墨水與比較例2-1~2-2相比，更表現出金屬本來之光澤，金屬膜之光澤質更優異。

【0102】(利用噴墨印刷之導電性評價用印刷物之製作)

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

【0103】[導電性之評價]

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

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

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

導電性評價用印刷物1之體積電阻率值為$1.6\times10^{-5}$(Ω・cm)，表現出充分之導電性。

【0104】<RFID標籤之製造>

(利用噴墨印刷之RFID標籤用天線之製作)

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

【0105】(通信電路之表面封裝)

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

RFID標籤1。同樣地獲得RFID標籤1合計100個。

【0106】[UHF帶RFID之評價]

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

【0107】<MLCC之製造>

(介電體層形成用陶瓷漿料之製備)

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

【0108】(利用噴墨印刷之多層積層片材之製作)

於上述光澤質評價印刷物之製作中，將印刷介質變更為上述PEN膜(縱210 mm×橫297 mm，厚度25 μm)，除此以外，於同樣之印刷條件下，使用介電體形成層陶瓷漿料1及作為內部電極層形成用墨水之實施例2-1之

墨水，以介電體層與內部電極層交替地積層之方式印刷至該印刷介質上後，將該印刷介質剝離，而獲得多層積層片材1。多層積層片材1之積層數係介電體層及內部電極層之合計256層。

【0109】(MLCC之製作)

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

其次，藉由切割將經加熱處理之多層積層片材1沿預先決定之切割線切斷為晶片狀(尺寸32 mm×16 mm)，利用上述小型箱爐將切斷之晶片於$N_2$氛圍中於350℃下加熱3小時，使聚合物等有機物燃燒去除後，利用上述小型箱爐於還原性氣體氛圍中於900℃下燒成2小時，而獲得成為電容器本體之電容器燒成體1。

其次，於電容器燒成體1之兩端面塗佈含有玻璃料之銀漿(AS ONE股份有限公司製造，型號：TDPAG-TS1002-80)，利用上述小型箱爐，於$N_2$氛圍中於800℃下燒接而形成外部電極，而獲得該外部電極與內部電極層電性連接之MLCC1。

【0110】[MLCC之觀察評價]

藉由上述SEM對MLCC1之剖面進行觀察，並對介電體層及內部電極層之積層狀態進行評價。可知，介電體層及內部電極層之各層之厚度為0.6 μm，觀察了50個部位，但無厚度之不均，獲得了厚度精度較高之MLCC。

[產業上之可利用性]

【0111】根據本發明，可獲得高溫下之保存穩定性優異之金屬微粒

子分散體。又，本發明藉由使用含有該金屬微粒子分散體之墨水，可獲得形成有金屬光澤優異且表現較高導電性之金屬膜之印刷物。因此，該金屬微粒子分散體及含有該金屬微粒子分散體之墨水可較佳地用於各種領域。

# 【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種金屬微粒子之分散體，其

含有羥基丙酮及丙二醇，

該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

【第2項】

如請求項1之金屬微粒子之分散體，其係用聚合物b將金屬微粒子分散而成，該聚合物b於側鏈具有羧基。

【第3項】

如請求項1或2之金屬微粒子之分散體，其中羥基丙酮與金屬之質量比[羥基丙酮/金屬]為0.005以上5以下。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之金屬微粒子之分散體，其中丙二醇與金屬之質量比[丙二醇/金屬]為0.01以上20以下。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之金屬微粒子之分散體，其進而含有碳數1以上24以下之單羧酸。

【第6項】

如請求項5之金屬微粒子之分散體，其中上述單羧酸與金屬之質量比[單羧酸/金屬]為0.005以上1.5以下。

【第7項】

如請求項5或6之金屬微粒子之分散體，其中上述單羧酸為選自乙酸及甲酸之至少1種。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之金屬微粒子之分散體，其中金屬濃度為2質量%以上85質量%以下。

【第9項】

如請求項1至8中任一項之金屬微粒子之分散體，其中構成金屬微粒子之金屬為銀。

【第10項】

一種墨水，其含有如請求項1至9中任一項之金屬微粒子之分散體。

【第11項】

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

【第12項】

如請求項11之印刷物之製造方法，其中上述墨水塗佈於印刷介質上之方法為噴墨印刷法。

【第13項】

一種RFID標籤用天線，其由如請求項10之墨水所形成。

【第14項】

一種RFID標籤，其包含如請求項13之RFID標籤用天線。

【第15項】

一種積層陶瓷電容器，其包含由如請求項10之墨水形成之內部電極層。

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬微粒子之分散體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種金屬微粒子之分散體、及含有該金屬微粒子之分散體之墨水。

【先前技術】

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

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

【0003】 例如，日本專利特開2013-69475號(專利文獻1)中以提供一種加熱、燒結時可抑制發生爆沸之導電性膏等為目的，而記載了一種導電性膏等，其係包含金屬微粒子(P)、及分散介質(D)且各者之含量(P/D)(質量%)為50~90/50~10者，該分散介質(D)係包含有機溶劑(S)及爆沸抑制溶劑(T)之有機分散介質(D1)，該有機溶劑(S)係包含特定之醇及/或多元醇之有機溶劑(S1)、或包含該有機溶劑(S1)及具有醯胺基之有機溶劑(SA)之(S2)，爆沸抑制溶劑(T)為具有羥基及羰基之特定之化合物，有機分散介質(D1)中之爆沸抑制溶劑(T)之比率(T/D1)為2~25質量%。

日本專利特開2010-209366號(專利文獻2)中以提供一種即便使用還原力較強之還原劑且亦由如貴金屬離子般之易於還原之金屬離子獲得可用作導電性材料之表現低溫燒結性之金屬奈米粒子的方法為目的，而記載了一種金屬奈米粒子之製造方法，該金屬奈米粒子之製造方法使包含金屬膠體用保護劑(1)及金屬化合物之混合物與包含金屬膠體用保護劑(2)及還原劑之混合物混合。

【發明內容】

【0004】 本發明係關於一種金屬微粒子之分散體，其

含有羥基丙酮及丙二醇，

該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

【實施方式】

【0005】 由於金屬微粒子之功能或物性較大程度上依賴於粒徑，故而粒徑超過0.1 μm之粗大金屬微粒子成為功能及物性降低之原因。又，若金屬微粒子之粒徑變大，則沈降速度變快，而降低金屬微粒子之分散穩定性，無法獲得充分之保存穩定性。另一方面，若金屬微粒子之粒徑較小，則分散系統內之能量提高，金屬微粒子之分散狀態變得不穩定。於專利文獻1之技術中，金屬微粒子之粒徑較大。又，於專利文獻2之技術中，金屬微粒子之分散穩定性不充分。因此，於該等專利文獻之技術中，無法確保於高溫下長時間保存金屬微粒子分散體時之保存穩定性。

本發明係關於一種金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下且高溫下之保存穩定性優異之金屬微粒子之分散體、及含有該金屬微粒子之分散體之墨水。

【0006】 本發明者著眼於藉由金屬微粒子之分散體中含有羥基丙酮

及丙二醇而金屬微粒子之分散穩定性提高之情況，發現，即便金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下，高溫下之保存穩定性亦優異。

【0007】即，本發明係關於如下之[1]至[6]。

[1]一種金屬微粒子之分散體，其

含有羥基丙酮及丙二醇，

該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

[2]一種墨水，其含有如上述[1]所記載之金屬微粒子之分散體。

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

[4]一種RFID標籤用天線，其由如上述[2]所記載之墨水所形成。

[5]一種RFID標籤，其包含如上述[4]所記載之RFID標籤用天線。

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

【0008】根據本發明，可提供一種金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下且高溫下之保存穩定性優異之金屬微粒子之分散體、及含有該金屬微粒子之分散體之墨水。

【0009】[金屬微粒子分散體]

本發明之金屬微粒子之分散體(以下，亦稱為「金屬微粒子分散體」或「分散體」)含有羥基丙酮及丙二醇，該金屬微粒子之累積平均粒徑為0.01 μm以上0.1 μm以下。

於本發明中，金屬微粒子分散體係金屬微粒子分散於包含羥基丙酮及丙二醇之介質中而成者。

【0010】根據本發明，可獲得金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm

以下，含有微細之金屬微粒子，且高溫下之保存穩定性(以下，亦簡稱為「保存穩定性」)優異之金屬微粒子分散體。其理由尚不明確，但認為如下所述。

本發明之金屬微粒子分散體含有羥基丙酮及丙二醇。認為，羥基丙酮於分子中包含羰基及羥基，丙二醇於分子中包含2個羥基，藉由該等官能基，羥基丙酮及丙二醇配位及吸附於金屬微粒子，故而藉由螯合效果而提高該金屬微粒子之分散穩定性。又，認為，羥基丙酮及丙二醇為低分子，故而位阻較小，可密集地配位及吸附於金屬微粒子表面。進而，認為，羥基丙酮(單羥基丙酮)於羰基之兩側具有疏水性之甲基及親水性之羥甲基，故而親疏水之平衡優異，即便於通常金屬微粒子之分散穩定性變差之高溫保管時，亦不易自金屬微粒子表面脫離，可提高分散穩定性。認為，其結果為，即便於高溫保管之嚴格條件下，亦可獲得保存穩定性優異之金屬微粒子分散體。

【0011】<金屬微粒子>

構成本發明之金屬微粒子之金屬(金屬原子)可列舉：鈦、鋯等第4族之過渡金屬；釩、鈮等第5族之過渡金屬；鉻、鉬、鎢等第6族之過渡金屬；錳、鎝、錸等第7族之過渡金屬；鐵、釕等第8族之過渡金屬；鈷、銠、銥等第9族之過渡金屬；鎳、鈀、鉑等第10族之過渡金屬；銅、銀、金等第11族之過渡金屬；鋅、鎘等第12族之過渡金屬；鋁、鎵、銦等第13族之金屬；鍺、錫、鉛等第14族之金屬等。構成金屬微粒子之金屬可將1種以單質金屬之形式使用，亦可併用2種以上而以合金之形式使用。其中，較佳為第4族~第11族中第4週期~第6週期之過渡金屬，更佳為銅或金、銀、鉑、鈀等貴金屬，進而較佳為選自金、銀、銅及鈀之至少1種，

進而更佳為選自金、銀及銅之至少1種，進而更佳為銀。金屬之種類可藉由高頻感應耦合電漿發光分析法而確認。

【0012】金屬微粒子分散體中之金屬微粒子之累積平均粒徑就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，為0.01 μm以上，較佳為0.015 μm以上，更佳為0.017 μm以上，進而較佳為0.02 μm以上，並且，就金屬微粒子之微細化之觀點而言，為0.1 μm以下，較佳為0.08 μm以下，更佳為0.06 μm以下，進而較佳為0.04 μm以下。上述累積平均粒徑藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0013】<分散劑B>

於本發明中，金屬微粒子較佳為用分散劑B分散而成。該分散劑B只要為具有使界面活性劑、聚合物等金屬微粒子分散之功能者，則並無特別限制。

金屬微粒子就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為使用聚合物b作為分散劑B分散而成。聚合物b較佳為包含親水性基者，更佳為於該聚合物b之側鏈具有親水性基者。

作為該親水性基，可列舉：羧基(-COOM)、磺酸基($-SO_3M$)、磷酸基($-OPO_3M_2$)等藉由解離並釋放氫離子而呈酸性之基、或其等之經解離之離子形(-COO-、$-SO_3-$、$-OPO_3^{2-}$、$-OPO_3^{-}M$)等陰離子性基；羥基、醯胺基、氧伸烷基等非離子性基；一級、二級、或三級胺基之質子酸鹽、及四級銨基等陽離子性基等。於上述化學式中，M表示氫原子、鹼金屬、銨或有機銨。

【0014】聚合物b就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為具有非離子性基之聚合物、具有陰離子性

基之聚合物，更佳為具有陰離子性基之聚合物。

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

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

【0015】聚合物b就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為於該聚合物b之側鏈具有羧基者，該羧基更佳為藉由具有羧基之單體(b-1)而導入至聚合物骨架而成者。即，聚合物b更佳為含有來自具有羧基之單體(b-1)之結構單元者。其中，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為包含來自具有羧基之單體(b-1)之結構單元、來自疏水性單體(b-2)之結構單元、及來自具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)之結構單元之乙烯系聚合物。聚合物b可使包含單體(b-1)、單體(b-2)及單體(b-3)之原料單體共聚而獲得。聚合物b可為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0016】[具有羧基之單體(b-1)]

單體(b-1)中包含之羧基如上所述。

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

單體(b-1)可單獨使用1種，或者將2種以上併用而使用。

單體(b-1)就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為選自(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之至少1種。

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

【0017】[疏水性單體(b-2)]

自提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點出發，較佳為將單體(b-2)用作聚合物b之單體成分。

於本發明中，所謂「疏水性」係指於將單體溶解於25℃之離子交換水100 g中直至飽和為止時，其溶解量未達10 g。單體(b-2)之上述溶解量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為5 g以下，更佳為1 g以下。

作為單體(b-2)，較佳為選自含芳香族基之單體及具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯之至少1種。

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

【0018】含芳香族基之單體較佳為可具有含有雜原子之取代基之具有碳數6以上22以下之芳香族基的乙烯系單體，更佳為選自苯乙烯系單體及含芳香族基之(甲基)丙烯酸酯之1種以上。含芳香族基之單體之分子量較佳為未達500。

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

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

【0019】具有來自脂肪族醇之烴基之(甲基)丙烯酸酯較佳為具有碳數1以上22以下之來自脂肪族醇之烴基者。例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等具有直鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異十二烷基酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等具有支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸環己酯等具有脂環式烷基之(甲基)丙烯酸酯等。該等中，更佳為具有碳數6以上10以下之烷基者。

單體(b-2)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0020】單體(b-2)就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含芳香族基之單體，更佳為苯乙烯系單體，進而較佳為選自苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯及4-乙烯基甲苯(4-甲基苯乙烯)之至少1種，進而更佳為選自苯乙烯及α-甲基苯乙烯之至少1種。

【0021】[具有聚伸烷基二醇鏈段之單體(b-3)]

自提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點出發，較佳為將單體(b-3)用作聚合物b之單體成分。

單體(b-3)就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為可導入聚伸烷基二醇鏈段作為聚合物b之側鏈之單

體。作為該單體，可列舉：聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。單體(b-3)可單獨使用1種，或者將2種以上併用。

【0022】 單體(b-3)較佳為選自聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯及烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之至少1種，更佳為烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。該烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之烷氧基之碳數較佳為1以上8以下，更佳為1以上4以下。

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

【0023】 單體(b-3)之聚伸烷基二醇鏈段較佳為含有來自碳數2以上4以下之環氧烷之單元。作為上述環氧烷，可列舉：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等。

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

上述聚伸烷基二醇鏈段就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物。環氧乙烷單元(EO)與環氧丙烷單元(PO)之莫耳比[EO/PO]較佳為60/40以上，更佳為65/35以上，進而較佳為70/30以上，並且，較佳為90/10以下，更佳為85/15以下，進而較佳為80/20以下。

含有來自環氧乙烷之單元及來自環氧丙烷之單元之共聚物可為嵌段

共聚物、無規共聚物、交替共聚物中任一者。

【0024】作為可以商業方式獲得之單體(b-3)之具體例，可列舉：新中村化學工業股份有限公司之NK ESTER AM-90G、NK ESTER AM-130G、NK ESTER AMP-20GY、NK ESTER 230G、M-20G、M-40G、M-90G、M-230G等；日油股份有限公司之BLEMMER PE-90、BLEMMER PE-200、BLEMMER PE-350等、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等、PP-500、PP-800、PP-1000等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等。

【0025】(原料單體中之各單體之含量或聚合物b中之各結構單元之含量)

就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，製造聚合物b時之單體(b-1)~(b-3)之原料單體中之含量(以未中和量計之含量。以下相同)或聚合物b中之來自單體(b-1)~(b-3)之結構單元之含量如下所述。

單體(b-1)之含量較佳為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，進而較佳為15莫耳%以上，並且，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳%以下，進而較佳為30莫耳%以下。

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

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

進而較佳為15莫耳%以下。

【0026】聚合物b較佳為包含來自作為單體(b-1)之(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸之結構單元、來自作為單體(b-2)之苯乙烯系單體之結構單元、及來自作為單體(b-3)之烷氧基聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之結構單元。

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

【0027】聚合物b之數量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為2,000以上，進而較佳為3,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為50,000以下，進而較佳為30,000以下，進而更佳為10,000以下，進而更佳為7,000以下。若聚合物b之數量平均分子量為上述範圍，則對金屬微粒子之吸附力充分且可表現分散穩定性。上述數量平均分子量係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0028】聚合物b之酸值較佳為5 mgKOH/g以上，更佳為10 mgKOH/g以上，進而較佳為15 mgKOH/g以上，並且，較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為100 mgKOH/g以下，進而較佳為50 mgKOH/g以下，進而更佳為30 mgKOH/g以下。

聚合物b之酸值係藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0029】金屬微粒子分散體中之聚合物b之存在形態有聚合物b吸附於金屬微粒子之形態、聚合物b含有金屬微粒子之金屬微粒子內包(膠囊)形態、及聚合物b未吸附於金屬微粒子之形態。就金屬微粒子之分散穩定性之觀點而言，較佳為聚合物b含有金屬微粒子之形態，更佳為聚合物b含

有金屬微粒子之金屬微粒子內包狀態。

【0030】金屬微粒子分散體中之聚合物b相對於聚合物b及金屬之合計量之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，並且，較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.15以下。

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

【0031】<羥基丙酮>

本發明之金屬微粒子分散體就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，含有羥基丙酮。

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.05質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.2質量%以上，並且，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為10質量%以下，進而更佳為5質量%以下，進而更佳為3質量%以下。

【0032】金屬微粒子分散體中之羥基丙酮與金屬之質量比[羥基丙酮/金屬]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.005以上，更佳為0.01以上，並且，較佳為5以下，更佳為3以下，進而較佳為2以下，進而更佳為1以下，進而更佳為0.5以下，進而更佳為0.1以下。

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮之含量及上述質量比[羥基丙酮/金

屬]係藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0033】<丙二醇>

本發明之金屬微粒子分散體就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，含有丙二醇。

金屬微粒子分散體中之丙二醇之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上，並且，較佳為90質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為80質量%以下，進而更佳為75質量%以下，進而更佳為70質量%以下。

於本發明中，丙二醇亦可作為金屬微粒子分散體之分散介質。於此情形時，金屬微粒子分散體中之丙二醇之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上，並且，較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。

【0034】金屬微粒子分散體中之丙二醇與金屬之質量比[丙二醇/金屬]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.02以上，進而較佳為0.05以上，並且，較佳為20以下，更佳為10以下，進而較佳為5以下，進而更佳為4以下，進而更佳為3以下。

【0035】金屬微粒子分散體中之羥基丙酮及丙二醇之合計含量就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1質量%以上，進而更佳為10質量%以上，進而更佳為30質量%以上，進而更佳為50質量%以

上，並且，較佳為95質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為80質量%以下，進而更佳為75質量%以下。

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮與丙二醇之質量比[羥基丙酮/丙二醇]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.001以上，更佳為0.005以上，進而較佳為0.01以上，進而更佳為0.015以上，並且，較佳為5.5以下，更佳為5以下，進而較佳為4以下，進而更佳為3以下，進而更佳為2以下，進而更佳為1以下。

金屬微粒子分散體中之丙二醇之含量、羥基丙酮及丙二醇之合計含量及上述各質量比係藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0036】<羧酸>

本發明之金屬微粒子分散體就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為進而含有碳數1以上24以下之(聚)羧酸，更佳為含有碳數1以上24以下之單羧酸(以下，亦簡稱為「單羧酸」)。上述羧酸亦可具有除羧基以外之官能基。作為該官能基，例如可列舉：包含鹵素原子之官能基、羥基、硫醇基等包含至少1種雜原子之官能基等對金屬微粒子具有配位性之官能基。

【0037】單羧酸之碳數較佳為1以上，並且，較佳為20以下，更佳為16以下，進而較佳為10以下，進而更佳為8以下，進而更佳為6以下。

單羧酸就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為飽和脂肪族單羧酸。

作為飽和脂肪族單羧酸，可列舉：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、棕櫚酸等直鏈脂肪族羧酸等，其中，較佳為選自甲酸、乙酸及丙酸之至少1種，更佳為選自乙酸及甲酸之至少1

種，進而較佳為乙酸及甲酸之併用。

【0038】於金屬微粒子分散體中含有單羧酸之情形時，金屬微粒子分散體中之單羧酸之含量就提高金屬微粒子之分散穩定性、提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，並且，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為10質量%以下，進而更佳為5質量%以下，進而更佳為3質量%以下，進而更佳為2質量%以下。

【0039】於金屬微粒子分散體中含有單羧酸之情形時，金屬微粒子分散體中之單羧酸與金屬之質量比[單羧酸/金屬]就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為0.005以上，更佳為0.01以上，進而較佳為0.02以上，進而更佳為0.03以上，並且，較佳為1.5以下，更佳為1以下，進而較佳為0.5以下，進而更佳為0.1以下。

金屬微粒子分散體中之單羧酸之含量及上述質量比[單羧酸/金屬]係藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0040】金屬微粒子分散體之金屬濃度例如就使利用該分散體之墨水之製備變得容易之觀點而言，較佳為2質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為10質量%以上，進而更佳為15質量%以上，進而更佳為20質量%以上，並且，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為85質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為50質量%以下，進而更佳為40質量%以下。

再者，金屬微粒子分散體之金屬濃度藉由實施例所記載之方法測定及算出。

【0041】(金屬微粒子分散體之製造)

本發明之金屬微粒子分散體可藉由如下方法等而獲得：於利用公知之方法預先製備之金屬微粒子中添加及混合分散介質之方法(i)；將金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C混合，而將該金屬原料化合物A還原之方法(ii)。其中，就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點而言，較佳為包含下述步驟1之方法(ii)。

步驟1：將金屬原料化合物A、分散劑B、及還原劑C混合之步驟

藉由上述步驟1，金屬原料化合物A被還原劑C還原，而形成用分散劑B分散之金屬微粒子。於步驟1中，金屬原料化合物A、分散劑B、及還原劑C可利用公知之方法混合，混合順序並無特別限制。

【0042】還原反應較佳為於較佳為10℃以上、更佳為20℃以上、進而較佳為30℃以上並且較佳為70℃以下、更佳為60℃以下、進而較佳為50℃以下之溫度範圍進行。還原反應可為空氣氛圍下，亦可為氮氣等惰性氣體氛圍下。

【0043】<金屬原料化合物A>

作為金屬原料化合物A，只要為包含上述金屬之化合物，則並無特別限制，可列舉：無機酸或有機酸之金屬鹽、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬硫化物、金屬鹵化物等。作為上述金屬鹽，可列舉：硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、銨鹽、過氯酸鹽等無機酸之金屬鹽；乙酸鹽等有機酸之金屬鹽等。金屬原料化合物A可單獨使用1種，或者將2種以上混合使用。其中，較佳為選自無機酸或有機酸之金屬鹽及金屬氧化物之至少1種，更佳為選自硝酸之金屬鹽及金屬氧化物之至少1種，進而較佳為金屬氧化物。於金屬原料化合物A為金屬氧化物之情形時，所獲得之分散體中不包含金屬離子之抗衡離子作為雜質，無需透析等精製，可獲得金屬微粒

子分散體。

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

【0044】<還原劑C>

還原劑C並無特別限定，可使用無機還原劑、有機還原劑中任一者。

作為有機還原劑，可列舉：乙二醇、丙二醇等醇類；甲醛、乙醛、丙醛等醛類；抗壞血酸、檸檬酸等酸類及其鹽；乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺(2-(二甲胺基)乙醇)、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、丁醇胺、己醇胺等烷醇胺、丙胺、丁胺、己胺、二乙胺、二丙胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、三乙胺等烷基胺，伸乙基二胺、三伸乙基二胺、四甲基伸乙基二胺、二伸乙基三胺、二伸丙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺等(聚)伸烷基聚胺等脂肪族胺；哌啶、吡咯啶、N-甲基吡咯啶、味啉等脂環族胺；苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、甲氧苯胺、乙氧基苯胺等芳香族胺；苄胺、N-甲基苄胺等芳烷基胺等。

【0045】作為無機還原劑，可列舉：硼氫化鈉、硼氫化銨等硼氫化鹽；氫化鋁鋰、氫化鋁鉀等氫化鋁鹽；肼、碳酸肼等肼類；氫氣等。

再者，還原劑C可單獨使用1種，或者將2種以上組合使用。

【0046】還原劑C較佳為有機還原劑，更佳為選自醇類及胺類之至少1種，進而較佳為選自乙二醇、丙二醇、及碳數2以上6以下之烷醇胺之至少1種，進而更佳為選自丙二醇及N,N-二甲基乙醇胺之至少1種。

於使用丙二醇作為還原劑C之情形時，還原反應時丙二醇被氧化而生成羥基丙酮，故而可藉由調整還原反應之條件而調整金屬微粒子分散體中之羥基丙酮及丙二醇之含量，又，丙二醇亦具有作為金屬微粒子分散體之分散介質之功能，故而無需另行添加分散介質之步驟，就製造容易性之觀點而言較佳。又，於金屬微粒子分散體進而含有單羧酸之態樣之情形時，藉由使用丙二醇作為還原劑C並調整還原反應之條件，還原反應時上述羥基丙酮進一步被氧化而生成甲酸及乙酸，故而無需另行添加單羧酸之步驟，就製造容易性之觀點而言較佳。

【0047】於使用除丙二醇以外之還原劑作為還原劑C之情形時，步驟1較佳為包含下述步驟1-1及步驟1-2。

步驟1-1：將含有金屬原料化合物A、及分散劑B之混合物與還原劑C混合，而獲得金屬微粒子之分散液之步驟

步驟1-2：於步驟1-1中所獲得之分散液中添加丙二醇後，添加羥基丙酮之步驟

【0048】步驟1-1中使用之金屬原料化合物A及分散劑B可列舉與上述同樣者，金屬原料化合物A較佳為硝酸之金屬鹽，更佳為硝酸銀。

於步驟1-1中，亦可進而使用水系溶劑D。所使用之水系溶劑D較佳為以水為主成分者，亦可進而含有有機溶劑。作為該有機溶劑，可列舉：乙醇、2-丙醇等碳數1以上4以下之脂肪族醇；丙酮等碳數3以上8以下之酮類；四氫呋喃等醚類等。

水系溶劑D中之水之含量就環境性之觀點而言，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。

於在步驟1-1中使用水系溶劑D之情形時，該水系溶劑D亦可作為所獲得之金屬微粒子分散體之分散介質。又，於步驟1-2中，亦可於步驟1-1中所獲得之分散液中添加丙二醇後，將水系溶劑D蒸餾去除。

【0049】(各成分之添加量)

就提高金屬微粒子之分散穩定性，提高分散體之保存穩定性之觀點、及生產性之觀點而言，製造金屬微粒子分散體時之各成分相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量如下所述。

金屬原料化合物A相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且，較佳為60質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

分散劑B相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量較佳為0.2質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1質量%以上，並且，較佳為10質量%以下，更佳為7質量%以下，進而較佳為5質量%以下。

還原劑C相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量之添加量較佳為25質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為50質量%以上，並且，較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下，進而較佳為85質量%以下。

【0050】於使用水系溶劑D之情形時，水系溶劑D相對於金屬原料化合物A、分散劑B及還原劑C之合計添加量100質量份之添加量較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，進而較佳為30質量份以上，並且，較佳為60質量份以下，更佳為50質量份以下，進而較佳為40質量份以

下。

【0051】於本發明中，就去除未反應之還原劑、無助於金屬微粒子之分散之剩餘之聚合物b等雜質之觀點而言，亦可進而具有將步驟1中所獲得之金屬微粒子分散體或步驟1-1中所獲得之金屬微粒子之分散液精製之步驟。

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

透析膜之區分分子量就有效率地去除雜質之觀點而言，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上，進而較佳為10,000以上，並且，較佳為100,000以下，更佳為70,000以下。

【0052】本發明之金屬微粒子分散體由於金屬微粒子之分散穩定性優異，高溫下之保存穩定性優異，故而使用該金屬微粒子分散體形成之金屬膜之物性及功能優異，可用於廣泛之用途。作為該用途，例如可列舉：各種墨水；配線材料、電極材料、MLCC(積層陶瓷電容器，以下，亦稱為「MLCC」)等導電性材料；焊料等接合材料；各種感測器；使用近距離無線通信之自動識別技術(RFID(radio frequency identifier，射頻標識符)，以下，亦稱為「RFID」)標籤等之天線；觸媒；光學材料；醫療材料等。

【0053】[墨水]

本發明之墨水含有金屬微粒子分散體。該金屬微粒子分散體由於金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下，且含有微細之金屬微粒子，故而

形成金屬膜時可減少膜表面之凹凸。又，認為，由於羥基丙酮及丙二醇為低分子，故而於使用該墨水形成金屬膜時之乾燥步驟中易於自金屬膜表面脫離，由於金屬微粒子彼此接近，故而所謂電漿子色易於消色，而表現金屬本來之光澤，金屬膜之光澤質提高。

又，由於該金屬微粒子分散體中包含之羥基丙酮及丙二醇為低分子，故而於使用該墨水形成金屬膜時之燒結步驟中易於自金屬膜表面脫離，金屬微粒子彼此之頸縮快速地進行，可形成具有較高導電性之金屬膜。

【0054】上述墨水就減少對作業環境及自然環境之負擔之觀點而言，較佳為將該金屬微粒子分散體與水混合而獲得之水系墨水(以下，亦稱為「水系墨水」)。

於本發明中，所謂「水系墨水」意指於墨水中包含之介質中水占最大比率之墨水。

【0055】上述墨水就保存穩定性之觀點而言，較佳為含有有機溶劑。該有機溶劑較佳為包含1種以上之沸點90℃以上之有機溶劑。該有機溶劑之沸點之加權平均值較佳為150℃以上，更佳為180℃以上，並且，較佳為240℃以下，更佳為220℃以下，進而較佳為200℃以下。

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

再者，丙二醇亦可為來自上述金屬微粒子分散體者。

【0056】上述墨水可進而視需要添加通常用於墨水之聚合物粒子之分散體等之固定助劑、保濕劑、濕潤劑、滲透劑、界面活性劑、黏度調整劑、消泡劑、防腐劑、防黴劑、防銹劑等各種添加劑，進而利用過濾器等進行過濾處理。上述墨水之各成分之含量及物性如下所述。

【0057】(墨水中之各成分之含量)

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

上述墨水中之金屬之含量可藉由實施例所記載之方法進行測定。

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

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

上述墨水中之有機溶劑之含量就提高保存穩定性之觀點而言，較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為18質量%以上，進而

更佳為20質量%以上，並且，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

上述墨水中之水之含量就減少對作業環境及自然環境之負擔之觀點、以及提高墨水之保存穩定性之觀點而言，較佳為20質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為60質量%以上，並且，就印刷濃度之提高之觀點而言，較佳為80質量%以下，更佳為75質量%以下，進而較佳為70質量%以下。

上述墨水中之總固形物成分中之金屬之質量比[金屬/(墨水之總固形物成分)]就印刷濃度之提高之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.5以上，進而較佳為0.7以上，進而更佳為0.8以上，並且，就提高墨水之保存穩定性及金屬膜之光澤質之觀點而言，較佳為0.98以下，更佳為0.96以下，進而較佳為0.94以下。

上述質量比[金屬/(墨水之總固形物成分)]可藉由實施例所記載之方法進行測定。

【0058】(墨水之物性)

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

上述墨水之32℃之黏度就保存穩定性之觀點而言，較佳為2 mPa・s以上，更佳為3 mPa・s以上，進而較佳為4 mPa・s以上，並且，較佳為12 mPa・s以下，更佳為9 mPa・s以下，進而較佳為7 mPa・s以下。上述墨水之黏度可使用E型黏度計進行測定。

上述墨水之20℃之pH就保存穩定性之觀點而言，較佳為7.0以上，更

佳為7.2以上，進而較佳為7.5以上。又，就構件耐性、皮膚刺激性之觀點而言，pH較佳為11以下，更佳為10以下，進而較佳為9.5以下。上述墨水之pH可藉由常規方法進行測定。

【0059】[噴墨印刷方法]

於本發明中，可將上述墨水塗佈於印刷介質上，而獲得形成有金屬膜之印刷物。

上述墨水可形成減少了膜表面之凹凸之具有金屬光澤之金屬色調設計優異的金屬膜，且高溫下之保存穩定性優異，因此尤其可作為軟版印刷用墨水、凹版印刷用墨水、網版印刷用墨水、或噴墨記錄用墨水而較佳地用於金屬印刷。又，上述墨水可形成表現較高導電性之金屬膜。上述墨水尤其含有微細之金屬微粒子，故而就噴出性之觀點而言，更佳為用作噴墨記錄用墨水。即，作為上述墨水塗佈於印刷介質上之方法，較佳為噴墨印刷法。

於將上述墨水用作噴墨記錄用墨水之情形時，可將該墨水裝填於公知之噴墨記錄裝置，以墨水液滴之形式噴出至印刷介質而形成圖像等。

作為噴墨記錄裝置，有熱式及壓電式，但含有本發明之水系顏料分散體之墨水更佳為用作壓電式之噴墨記錄用墨水。

【0060】作為用於上述墨水之印刷之印刷介質，可列舉：普通紙、低吸水性之塗料紙、非吸水性之樹脂膜。作為塗料紙，可列舉通用光澤紙、多色泡沫光澤紙等。其中，就金屬膜之光澤質之觀點、及表現導電性之金屬膜之用途之觀點而言，較佳為樹脂膜。作為該樹脂膜，較佳為選自聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜、及聚乙烯膜之至少1種，更佳為聚酯膜。該樹脂膜亦可

使用經電暈處理之基材。

作為通常可獲得之樹脂膜，例如可列舉：LUMIRROR T60(TORAY股份有限公司製造，聚酯)、TEONEX Q51-A4(TEIJIN FILM SOLUTIONS股份有限公司製造，聚萘二甲酸乙二酯)、PVC80BP(LINTEC股份有限公司製造，聚氯乙烯)、DGS-210WH(Roland DG股份有限公司製造，聚氯乙烯)、透明氯乙烯RE-137(Mimaki Engineering股份有限公司製造，聚氯乙烯)、KINATH KEE70CA(LINTEC股份有限公司製造，聚乙烯)、YUPO SG90 PAT1(LINTEC股份有限公司製造，聚丙烯)、FOR、FOA(均為FUTAMURA CHEMICAL股份有限公司製造，聚丙烯)、BONYL RX(KOHJIN Film & Chemicals股份有限公司製造，尼龍)、EMBLEM ONBC(Unitika股份有限公司製造，尼龍)等。

【0061】(噴墨印刷條件)

噴墨頭之噴頭溫度就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，較佳為15℃以上，更佳為20℃以上，進而較佳為25℃以上，並且，較佳為45℃以下，更佳為40℃以下，進而較佳為35℃以下。

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

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

【0062】墨水之噴出液滴量就提高金屬光澤之觀點、及提高導電性之觀點而言，每1滴較佳為5 pL以上，更佳為10 pL以上，並且，較佳為

30 pL以下，更佳為20 pL以下。

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

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

【0063】(加熱處理)

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

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

加熱處理之方法並無特別限制，可列舉：對印刷介質上之墨水被膜面賦予熱風而進行加熱之方法、使加熱器接近印刷介質上之墨水被膜面而進行加熱之方法、使加熱器與印刷介質之與形成有墨水被膜之表面為相反

側之面接觸而進行加熱之方法、於常壓或高壓下藉由使用高溫蒸氣之蒸氣固化進行加熱之方法等。

加熱處理溫度較佳為未達印刷介質變形之溫度。

【0064】就提高光澤質之觀點而言，加熱處理較佳為於常壓下於較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、進而較佳為55℃以上並且較佳為90℃以下、更佳為80℃以下、進而較佳為70℃以下進行。此情形時之加熱處理時間較佳為1分鐘以上，並且，較佳為30分鐘以下，更佳為20分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下，進而更佳為5分鐘以下。

【0065】又，就提高導電性之觀點而言，加熱處理溫度較佳為130℃以上，更佳為150℃以上，進而較佳為170℃以上，並且，較佳為300℃以下，更佳為250℃以下，進而較佳為230℃以下，加熱處理壓力較佳為3 kPa以上，更佳為5 kPa以上，進而較佳為7 kPa以上，並且，較佳為50 kPa以下，更佳為30 kPa以下，進而較佳為10 kPa以下。此情形時之加熱處理時間較佳為10分鐘以上，更佳為30分鐘以上，進而較佳為50分鐘以上，並且，較佳為6小時以下，更佳為4小時以下，進而較佳為2小時以下。

【0066】金屬膜之膜厚較佳為0.1 μm以上，更佳為0.3 μm以上，進而較佳為0.5 μm以上，並且，較佳為5 μm以下，更佳為4 μm以下，進而較佳為3 μm以下。

金屬膜之體積電阻率值較佳為$5\times10^{-5}$ Ω・cm以下，更佳為$4\times10^{-5}$ Ω・cm以下，進而較佳為$3\times10^{-5}$ Ω・cm以下，進而更佳為$2\times10^{-5}$ Ω・cm以下，並且，就印刷物之生產容易性之觀點而言，較佳為$2\times10^{-6}$ Ω・cm以上，更佳為$4\times10^{-6}$ Ω・cm以上，進而較佳為$6\times10^{-6}$ Ω・cm以上。

上述體積電阻率值利用實施例所記載之方法進行測定。

【0067】由上述墨水形成之金屬膜表現較高之導電性，故而可用作各種電子電氣設備之導電性構件。該導電性構件較佳為用於：RFID標籤；MLCC等電容器；電子紙；液晶顯示器、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示器等圖像顯示裝置；有機EL元件；有機電晶體；印刷配線板、軟性配線板等配線板；有機太陽電池；軟性感測器等感測器；焊料等接合劑等。其等之中，就利用噴墨印刷法之製造容易性之觀點而言，較佳為用於RFID標籤、MLCC。

【0068】[RFID標籤]

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

作為上述RFID標籤用天線之基材，可列舉上述印刷介質。

【0069】形成上述RFID標籤用天線之情形之上述墨水之塗佈方法可列舉：噴墨印刷、網版印刷、軟版印刷、凹版印刷、膠版印刷、分注器印刷、狹縫式模嘴塗佈、浸漬塗佈、噴塗、旋轉塗佈、刮刀法、刀口塗佈、棒式塗佈等。其等之中，就天線圖案之形成容易性之觀點而言，較佳為噴墨印刷法。該噴墨印刷法中之印刷條件如上所述。

【0070】上述RFID標籤可藉由將半導體晶片等通信電路封裝於上述RFID標籤用天線，並將該天線與通信電路電性連接而獲得。具體而言，可將例如各向異性導電接著劑(ACP)等塗佈於上述RFID標籤用天線上之半導體晶片封裝部，配置半導體晶片後，使用熱壓接合裝置封裝。

上述RFID標籤就抑制RFID標籤用天線之導電性之降低之觀點而言，

亦可進而具有經由接著劑或黏著劑並藉由樹脂膜或紙等之貼合或樹脂之塗佈進行被覆而封入安裝有半導體晶片之RFID標籤用天線的構造。

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

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

【0071】[積層陶瓷電容器]

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

【0072】上述MLCC可藉由以介電體層與由上述墨水形成之內部電極層交替地積層之方式獲得多層積層片材後，將該多層積層片材燒成，獲得成為電容器本體之電容器燒成體而製造。

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

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

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

有機物之燃燒去除較佳為於例如180℃以上400℃以下之溫度下進行

0.5小時以上24小時以下。

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

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

【0073】上述MLCC中之內部電極層之厚度並無特別限定，但就內部電極層之薄層化及MLCC之小型化之觀點而言，較佳為5 μm以下，更佳為3 μm以下，進而較佳為1 μm以下，就MLCC之製造容易性之觀點而言，較佳為0.1 μm以上，更佳為0.3 μm以上，進而較佳為0.5 μm以上。

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

內部電極層及介電體層之厚度可使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行測定。

實施例

【0074】於以下之實施例及比較例中，「份」及「%」只要無特別記載，則為「質量份」及「質量%」。

【0075】(1)金屬微粒子之累積平均粒徑之測定

使用雷射粒子解析系統「ELS-8000」(大塚電子股份有限公司製造)進行累積解析，而測定累積平均粒徑。測定條件係溫度25℃、入射光與檢測器之角度90°、累計次數100次，輸入水之折射率(1.333)作為分散溶劑之折射率。測定樣本之濃度以$5\times10^{-3}$%(固形物成分濃度換算)進行。

【0076】(2-1)金屬微粒子分散體中之各成分之含量之測定

金屬微粒子分散體中之羥基丙酮、丙二醇、聚合物分散劑、低分子羧酸等各成分之含量藉由使用下述$^{1}$H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)之方法進行定量。

(測定條件)

測定器：FT-NMR Mercury-400(VARIAN公司製造)

測定核：$^{1}$H

測定樣本：使用將金屬微粒子分散體0.2 g與下述包含內部標準之重水1.0 g混合而成者。

磁場強度：14.09637[T]

掃描次數：16次

測定溫度：30℃

緩和時間：45秒

(包含內部標準之重水之製備)

於100 mL容量瓶中稱量TSP(3-(三甲基矽烷基)(丙酸鈉-2,2,3,3-d4))0.1 g後，利用重水定容至100 mL，耗費一夜使其完全溶解，而製備包含TSP內部標準之重水。

(金屬微粒子分散體中之各成分之含量之定量)

由所獲得之$^{1}$H-NMR光譜，自各成分之質子之訊號之積分值進行定量。該定量係將TSP設為δ0 ppm，使用δ4.1 ppm之積分值(羥基丙酮之亞甲基質子)、δ1.1 ppm之積分值(丙二醇之甲基質子)、δ1.8 ppm之積分值(乙酸之乙醯基質子)、δ7.9 ppm之積分值(甲酸之甲醯基質子)。關於用於其他成分之定量之積分值，如下所述。

(2-2)金屬微粒子分散體中之各成分之定性分析

金屬微粒子分散體中之各成分之定性係藉由使用氣相層析儀(GC)之分析而進行。測定條件如下所述。

GC：Agilent Technology 6890N NetworkGC

氫產生裝置：GL Science HG26S

GC溫度條件：於40℃下保持5分鐘後，以10℃/min自40℃升溫至240℃，並保持5分鐘。

測定樣本：使用將金屬微粒子分散體0.1 g與丙酮9.9 g混合，於25℃下使用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

標準樣本之檢測時間：羥基丙酮10.03 min，甲酸5.87 min，乙酸11.47 min，丙酮2.48 min

【0077】(3)聚合物b之重量平均分子量及數量平均分子量之測定

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

測定樣本係使用將聚合物b 0.1g與上述溶離液10 mL混合於玻璃小瓶中，於25℃下使用磁力攪拌器攪拌10小時，並利用針筒過濾器(DISMIC-

13HP PTFE 0.2 μm，ADVANTEC股份有限公司製造)過濾而成者。

【0078】(4)聚合物b之酸值之測定

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

【0079】(5)金屬微粒子分散體或墨水中之固形物成分濃度之測定

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

【0080】(6)質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]之算出

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

針對該金屬乾燥粉，使用示差熱熱重量同步測定裝置(TG/DTA)(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名：STA7200RV)，計量試樣10 mg於鋁鍋皿中，以10℃/分鐘之升溫速度自35℃升溫至550℃，於50 mL/min之空氣氣流下測定質量減少。以自35℃至550℃之質量減少作為聚合物b之質量，以550℃下之殘留質量作為金屬之質量，而算出質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]。

【0081】(7)金屬微粒子分散體或墨水之金屬濃度之算出

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

【0082】<金屬微粒子分散體之製造及評價>

實施例1-1

(步驟1)

於100 mL之茄形燒瓶中投入作為金屬原料化合物A之氧化銀(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司，特級)10 g、作為聚合物b之丙烯酸/順丁烯二酸/苯乙烯/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(環氧烷單元數量：32莫耳，莫耳比[EO/PO]=75/25)共聚物[將固形物成分40%之該共聚物水溶液(BYK公司製造，商品名：DISPERBYK-190)製成絕對乾燥狀態而成者](數量平均分子量：4,500，酸值：20 mgKOH/g)(以下，亦稱為「BYK-190dry」)0.8 g、作為還原劑C之丙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司，特級)(以下，亦稱為「PG」)20 g，並於常溫下使用磁力攪拌器攪拌1小時。其後，以該燒瓶內之內溫成為40℃之方式浸漬於40℃之水浴中，內溫達到40℃後，攪拌1小時並進行還原處理，繼而，進行空氣冷卻，而獲得金屬微粒子分散體D1。

藉由上述方法測定及算出所獲得之金屬微粒子分散體D1之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]及金屬濃度，而測定累積平均粒徑。

又，藉由GC而對所獲得之金屬微粒子分散體D1中之各成分進行定性，確認生成了羥基丙酮、乙酸、及甲酸。金屬微粒子分散體D1中之各成分之含量藉由上述$^{1}$H-NMR進行確認，並由該含量算出各質量比。其

中，金屬微粒子分散體D1中之BYK-190dry之含量由利用上述方法所獲得之金屬微粒子分散體D1之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]及金屬微粒子分散體之固形物成分濃度求出。

將該等結果示於表1中。

【0083】 實施例1-2

(步驟1-1)

於100 mL之玻璃燒杯中投入作為金屬原料化合物A之硝酸銀14 g、作為聚合物b之BYK-190dry 0.8 g、作為水系溶劑D之離子交換水14 g，並於常溫下使用磁力攪拌器攪拌至變得透明為止，而獲得混合物。繼而，於100 mL之滴液漏斗中添加作為還原劑C之N,N-二甲基乙醇胺(DMAE)23 g，並耗費30分鐘滴加至上述混合物中。其後，浸漬於40℃之水浴中，進行5小時之攪拌，其後，進行空氣冷卻，而獲得深棕色之金屬微粒子之水分散液(2)。靜置1小時。

(精製步驟)

將步驟1-1中所獲得之金屬微粒子之水分散液(2)投入至再生纖維素製透析管(Spectra Por公司製造，Spectra/Por 6MWCO=50K)中，並利用塞子將管上下密封。將該管浸漬於5 L玻璃燒杯中之5 L之離子交換水中，攪拌1小時。其後，每隔1小時將離子交換水全部更換，將該作業反覆進行3次後，攪拌24小時，完成透析，而獲得經精製之金屬微粒子之水分散液(2')。

(步驟1-2)

於精製之金屬微粒子之水分散液(2')中添加並混合22 gPG後，於80℃減壓(40 kPa)下進行濃縮直至不再去除水為止，而獲得以PG為分散介質之

金屬微粒子分散體(d2)。進而，一面使用磁力攪拌器進行攪拌，一面添加羥基丙酮(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)、乙酸(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)、及甲酸(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)，而獲得表1所示之金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)之金屬微粒子分散體D2。

又，藉由上述方法測定及算出所獲得之金屬微粒子分散體D2之質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)]及金屬濃度，而測定累積平均粒徑。將結果示於表1中。

【0084】 實施例1-3、1-4

變更實施例1-2中步驟1-2中添加之羥基丙酮之量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D3、D4。

【0085】 實施例1-5、1-6

於實施例1-5中，將實施例1-2中步驟1-2中添加之PG變更為PG與乙二醇(東京化成工業股份有限公司製造，特級試劑)(以下，亦稱為「EG」)之併用，於實施例1-6，變更PG之量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D5、D6。EG之定量係使用$^{1}$H-NMR之δ3.7 ppm之積分值(EG之伸乙基質子)。

【0086】 實施例1-7~1-10

變更實施例1-2中步驟1-2中添加之羧酸之種類及量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D7~D10。

再者，代替乙酸及甲酸，於實施例1-8中，使用反丁烯二酸作為其他羧酸，於實施例1-9中，使用丙酸作為其他羧酸。反丁烯二酸之定量係使用$^1$H-NMR之δ6.6 ppm之積分值(反丁烯二酸之烯烴質子)，丙酸之定量係使用$^1$H-NMR之δ2.4 ppm之積分值(丙酸之亞甲基質子)。

【0087】 實施例1-11

於實施例1-1中，將金屬原料化合物A變更為氧化金(III)(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級試劑)，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體D11。

【0088】 實施例1-12

將實施例1-2中步驟1-2中添加之PG變更為PG與EG之併用，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D12。

【0089】 實施例1-13

變更實施例1-2中步驟1-2中添加之羥基丙酮及PG之量，並將金屬微粒子分散體中之各成分之含量(%)如表1所示般變更，除此以外，同樣地獲得金屬微粒子分散體D13。

【0090】 實施例1-14

於實施例1-2中，代替BYK-190dry而使用聚乙烯吡咯啶酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製造，特級試劑，重量平均分子量：10,000)作為聚合物b，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體D14。聚乙烯吡咯啶酮之定量係使用$^1$H-NMR之δ3.5 ppm之積分值(鍵結於聚乙烯吡咯啶酮之N原子之吡咯啶酮環之亞甲基質子)。

【0091】 比較例1-1

於實施例1-2中，不添加羥基丙酮，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體DC1。

【0092】比較例1-2

於實施例1-2中，使用EG代替PG，除此以外，同樣地獲得表1所示之金屬微粒子分散體DC2。

【0093】(保存穩定性)

將實施例及比較例中獲得之各金屬微粒子分散體10 g放入至30 mL玻璃製小瓶中，於80℃之恆溫槽中加溫並保存7天(1週)。其後，於常溫下靜置1天，與上述同樣地測定累積平均粒徑。藉由累積平均粒徑比[保存後之累積平均粒徑/保存前之累積平均粒徑]對保存穩定性進行評價。該平均粒徑比越接近1，表示保存穩定性越高。將結果示於表1中。

【0094】 [表1]

表1

| | | 金屬微粒子分散體 | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 金屬微粒子分散體中之各成分之含量(質量%) | | | | | | | | 質量比[羥基丙酮/金屬] | 質量比[PG/金屬] | 質量比[單羧酸/金屬] | 質量比[聚合物b/(聚合物b+金屬)] | 金屬微粒子之累積平均粒徑(μm) | | 保存穩定性評價 |
| | | | 金屬 | 羥基丙酮 | PG | EG | 聚合物b | 乙酸 | 甲酸 | 其他羧酸 | | | | | 保存前 | 於80℃下保存1週後 | 累積平均粒徑比 |
| 實施例 | 1-1 | D1 | 31.7 | 1.7 | 62.6 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.054 | 2.0 | 0.041 | 0.08 | 0.025 | 0.025 | 1.00 |
| | 1-2 | D2 | 31.0 | 1.7 | 63.2 | 0.0 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.055 | 2.0 | 0.042 | 0.08 | 0.021 | 0.022 | 1.05 |
| | 1-3 | D3 | 31.8 | 0.2 | 63.7 | 0.0 | 2.8 | 1.1 | 0.4 | 0.0 | 0.006 | 2.0 | 0.047 | 0.08 | 0.022 | 0.030 | 1.36 |
| | 1-4 | D4 | 23.4 | 26.2 | 47.2 | 0.0 | 2.1 | 0.8 | 0.3 | 0.0 | 1.120 | 2.0 | 0.047 | 0.08 | 0.022 | 0.028 | 1.27 |
| | 1-5 | D5 | 31.2 | 1.6 | 0.5 | 62.6 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.051 | 0.016 | 0.042 | 0.08 | 0.024 | 0.033 | 1.38 |
| | 1-6 | D6 | 15.8 | 0.8 | 81.3 | 0.0 | 1.4 | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.051 | 5.1 | 0.044 | 0.08 | 0.023 | 0.029 | 1.26 |
| | 1-7 | D7 | 32.6 | 1.6 | 63.0 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.049 | 1.9 | 0.000 | 0.08 | 0.021 | 0.022 | 1.05 |
| | 1-8 | D8 | 29.9 | 1.6 | 64.4 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 1.4 (反丁烯二酸) | 0.054 | 2.2 | 0.047 | 0.09 | 0.024 | 0.034 | 1.42 |
| | 1-9 | D9 | 29.8 | 1.6 | 64.4 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 1.4 (丙酸) | 0.054 | 2.2 | 0.047 | 0.09 | 0.025 | 0.027 | 1.08 |
| | 1-10 | D10 | 31.4 | 1.6 | 63.9 | 0.0 | 2.8 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.051 | 2.0 | 0.0096 | 0.08 | 0.024 | 0.026 | 1.08 |
| | 1-11 | D11 | 29.9 | 1.6 | 64.8 | 0.0 | 2.6 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.054 | 2.2 | 0.043 | 0.08 | 0.021 | 0.023 | 1.10 |
| | 1-12 | D12 | 8.7 | 0.4 | 21.5 | 68.3 | 0.8 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 0.046 | 2.5 | 0.046 | 0.08 | 0.022 | 0.025 | 1.14 |
| | 1-13 | D13 | 80.3 | 3.6 | 5.4 | 0.0 | 7.2 | 2.7 | 0.9 | 0.0 | 0.045 | 0.1 | 0.045 | 0.08 | 0.030 | 0.040 | 1.33 |
| | 1-14 | D14 | 31.3 | 1.8 | 62.9 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.058 | 2.0 | 0.042 | 0.08 | 0.032 | 0.037 | 1.16 |
| 比較例 | 1-1 | DC1 | 31.6 | 0.0 | 64.3 | 0.0 | 2.7 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.000 | 2.0 | 0.041 | 0.08 | 0.022 | 0.052 | 2.36 |
| | 1-2 | DC2 | 31.9 | 1.6 | 0.0 | 62.4 | 2.8 | 1.0 | 0.3 | 0.0 | 0.050 | 0.0 | 0.041 | 0.08 | 0.025 | 0.051 | 2.04 |

【0095】 由表1可知，實施例1-1~1-14之金屬微粒子分散體與比較例1-1~1-2相比，雖然金屬微粒子之累積平均粒徑為0.1 μm以下，但是即便於80℃下保管1週之情形時，保存穩定性亦優異。

【0096】 <墨水之製造及印刷物之製作、以及評價>

(墨水之製造)

實施例2-1

進行與實施例1-1同樣之操作，而獲得金屬微粒子分散體D1。一面於放入有所獲得之金屬微粒子分散體D1總量之茄形燒瓶中添加離子交換水，一面使用磁力攪拌器進行攪拌，並將墨水中之金屬之含量調整為10%。其後，利用安裝有5 μm之膜濾器(SARTORIUS公司製造，商品名：Minisart)之容量25 mL之無針注射器(TERUMO股份有限公司製造)進行過濾，而獲得墨水。黏度為5.4 mPa・s(32℃)，pH為8.3(20℃)。

【0097】 實施例2-2~2-14、比較例2-1及2-2

於實施例2-1中，將金屬微粒子分散體D1變更為利用與實施例1-2~1-14、比較例1-1及1-2同樣之操作所獲得之金屬微粒子分散體D2~D14、DC1及DC2，除此以外，以與實施例2-1同樣之方式進行，而獲得各墨水(金屬之含量：10%)。

【0098】 (利用噴墨印刷之光澤質評價用印刷物之製作)

使用實施例及比較例中所獲得之各墨水，藉由根據下述印刷條件之方法進行印刷，利用下述所示之方法進行形成於印刷介質上之金屬膜之光澤質之評價。將結果示於表2中。

於溫度25±1℃、相對濕度30±5%之環境下，將墨水填充於裝備有噴

墨頭(KYOCERA股份有限公司製造，KJ4B-QA06NTB-STDV，壓電式，噴嘴數2,656個)之噴墨印刷評價裝置(TRYTECH股份有限公司製造)。

設定噴頭電壓26 V、噴頭之驅動頻率20 kHz、噴出液滴量18 pl、噴頭溫度32℃、解像度600 dpi、噴出前沖洗次數200發、負壓-4.0 kPa，沿印刷介質之長度方向與搬送方向相同之朝向，於減壓下將印刷介質固定於搬送台。將印刷命令傳送至上述印刷評價裝置，於負載(Duty)100%下，將墨水噴出且使其附著於印刷介質後，於加熱板上於60℃下將印刷介質上之墨水加熱乾燥2分鐘，而形成金屬膜，從而獲得光澤質評價用印刷物1~14及C1~C2。

再者，印刷介質係使用聚酯膜(TORAY股份有限公司製造，LUMIRROR T60，厚度75 μm)。

【0099】[金屬膜之光澤質之評價]

針對上述所獲得之光澤質評價用印刷物，藉由積分球方式分光測色計(柯尼卡美能達股份有限公司製造之CM-700d)於SCI模式(全光線模式)下測定b*。b*值越接近0，表示越表現出金屬本來之光澤，金屬膜之光澤質提高。將結果示於表2中。

【0100】 [表2]

表2

| | | 金屬微粒子分散體 | | 墨水 |
|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 金屬濃度 (質量%) | 金屬膜之光澤質之評價 金屬膜之b*值 |
| 實施例 | 2-1 | D1 | 31.7 | -0.3 |
| | 2-2 | D2 | 31.0 | -0.5 |
| | 2-3 | D3 | 31.8 | -14.0 |
| | 2-4 | D4 | 23.4 | -11.0 |
| | 2-5 | D5 | 31.2 | -9.0 |
| | 2-6 | D6 | 15.8 | -13.0 |
| | 2-7 | D7 | 32.6 | -15.0 |
| | 2-8 | D8 | 29.9 | -8.0 |
| | 2-9 | D9 | 29.8 | -12.0 |
| | 2-10 | D10 | 31.4 | -14.0 |
| | 2-11 | D11 | 29.9 | -1.1 |
| | 2-12 | D12 | 8.7 | -4.0 |
| | 2-13 | D13 | 80.3 | -2.0 |
| | 2-14 | D14 | 31.3 | -0.7 |
| 比較例 | 2-1 | DC1 | 31.6 | -26.0 |
| | 2-2 | DC2 | 31.9 | -21.0 |

【0101】由表2可知，實施例2-1~2-14之墨水與比較例2-1~2-2相比，更表現出金屬本來之光澤，金屬膜之光澤質更優異。

【0102】(利用噴墨印刷之導電性評價用印刷物之製作)

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

【0103】[導電性之評價]

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

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

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

導電性評價用印刷物1之體積電阻率值為$1.6\times10^{-5}$(Ω・cm)，表現出充分之導電性。

【0104】<RFID標籤之製造>

(利用噴墨印刷之RFID標籤用天線之製作)

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

【0105】(通信電路之表面封裝)

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

RFID標籤1。同樣地獲得RFID標籤1合計100個。

【0106】[UHF帶RFID之評價]

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

【0107】<MLCC之製造>

(介電體層形成用陶瓷漿料之製備)

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

【0108】(利用噴墨印刷之多層積層片材之製作)

於上述光澤質評價印刷物之製作中，將印刷介質變更為上述PEN膜(縱210 mm×橫297 mm，厚度25 μm)，除此以外，於同樣之印刷條件下，使用介電體形成層陶瓷漿料1及作為內部電極層形成用墨水之實施例2-1之

墨水，以介電體層與內部電極層交替地積層之方式印刷至該印刷介質上後，將該印刷介質剝離，而獲得多層積層片材1。多層積層片材1之積層數係介電體層及內部電極層之合計256層。

【0109】(MLCC之製作)

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

其次，藉由切割將經加熱處理之多層積層片材1沿預先決定之切割線切斷為晶片狀(尺寸32 mm×16 mm)，利用上述小型箱爐將切斷之晶片於$N_2$氛圍中於350℃下加熱3小時，使聚合物等有機物燃燒去除後，利用上述小型箱爐於還原性氣體氛圍中於900℃下燒成2小時，而獲得成為電容器本體之電容器燒成體1。

其次，於電容器燒成體1之兩端面塗佈含有玻璃料之銀漿(AS ONE股份有限公司製造，型號：TDPAG-TS1002-80)，利用上述小型箱爐，於$N_2$氛圍中於800℃下燒接而形成外部電極，而獲得該外部電極與內部電極層電性連接之MLCC1。

【0110】[MLCC之觀察評價]

藉由上述SEM對MLCC1之剖面進行觀察，並對介電體層及內部電極層之積層狀態進行評價。可知，介電體層及內部電極層之各層之厚度為0.6 μm，觀察了50個部位，但無厚度之不均，獲得了厚度精度較高之MLCC。

[產業上之可利用性]

【0111】根據本發明，可獲得高溫下之保存穩定性優異之金屬微粒

子分散體。又，本發明藉由使用含有該金屬微粒子分散體之墨水，可獲得形成有金屬光澤優異且表現較高導電性之金屬膜之印刷物。因此，該金屬微粒子分散體及含有該金屬微粒子分散體之墨水可較佳地用於各種領域。