

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5732520号
(P5732520)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl.		F 1			
B 2 2 F	9/30	(2006. 01)	B 2 2 F	9/30	Z
B 2 2 F	1/00	(2006. 01)	B 2 2 F	1/00	K

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-256182 (P2013-256182)	(73) 特許権者	509352945
(22) 出願日	平成25年12月11日 (2013. 12. 11)		田中貴金属工業株式会社
審査請求日	平成26年12月11日 (2014. 12. 11)		東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
		(74) 代理人	110000268
			特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ
		(72) 発明者	久保 仁志
			茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内
		(72) 発明者	牧田 勇一
			茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内
		(72) 発明者	大嶋 優輔
			茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀粒子の製造方法及び当該方法により製造される銀粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱分解性を有する銀化合物とアミン化合物とを混合して前駆体である銀 - アミン錯体を製造する工程と、前記銀 - アミン錯体をその分解温度以上の加熱温度で加熱して銀粒子を析出させる工程と、を含む平均粒径 20 ~ 200 nm の銀粒子の製造方法において、

前記銀化合物として炭酸銀を用い、

前記アミン化合物は、少なくとも一方の末端が1級アミノ基である下記式で示されるアミン化合物であり、

前記炭酸銀への前記アミン化合物の混合量は、炭酸銀中の銀のモル量に対して、1.5 ~ 10 倍モル量であり、

前記銀 - アミン錯体を加熱する工程は、銀 - アミン錯体を加熱温度に達するまで 2.5 ~ 50 / 分の昇温速度で加熱するものである銀 - アミン錯体を製造する銀粒子の製造方法。

【化 1】



式中、R は (1) 又は (2) の条件を満たす置換基である。

(1) 炭素数 5 以上 10 以下の直鎖構造又は分枝構造若しくは環状構造を有する炭化水素基。但し、R は、その一部において酸素を含んでいても良い。また、R は、その一部にお

いて1級アミノ基又は2級アミノ基若しくは3級アミノ基を含んでいても良い。

(2)炭素数4の直鎖構造の炭化水素基。但し、Rは、その一部において酸素を含んでいても良い。また、Rは、その一部において1級アミノ基又は2級アミノ基を含んでいても良い。

【請求項2】

銀-アミン錯体を加熱する工程の加熱温度は、65～160である請求項1に記載の銀粒子の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の方法により製造される銀粒子であって、

平均粒径20～200nmであり、アミン炭酸塩の含有量が5質量%以下である銀粒子

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀粒子の製造方法に関する。詳しくは、20nm～200nmの中程度の平均粒径を有する銀粒子を製造することのできる方法であって、大きさを制御しつつ、粒径の揃った銀粒子を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

銀(Ag)は、優れた導電性、光反射率を有すると共に、触媒作用や抗菌作用等の特異な特性も有することから、電極・配線材料、接着材・接合材、熱伝導材、導電性接着材・導電性接合材、反射膜材料、触媒、抗菌材等の各種の工業的用途への利用が期待される金属である。これら各種用途への銀の利用態様として、銀粒子を適宜の溶媒に分散・懸濁させたものがある。例えば、半導体デバイス等の電子部品に実装される配線板の電極・配線形成や接着材・接合材、導電性接着材・導電性接合材、熱伝導材において、銀粒子をペースト化し、この金属ペーストを塗布・焼成することで所望の電極・配線・接合部・パターンを形成することができる。

20

【0003】

銀粒子の製造方法として一般に知られているのは液相還元法である。液相還元法による銀粒子の製造方法では、溶媒に前駆体となる銀化合物を溶解し、ここに還元剤を添加することで銀を析出させる。このとき、析出する銀粒子が凝集して粗大化するのを抑制するため、保護剤と称される化合物を添加するのが通例である。保護剤は、還元析出した銀粒子に結合し、銀粒子が相互に接触するのを抑制するため、銀粒子の凝集防止となる。

30

【0004】

液相還元法による銀粒子の製造方法は、溶媒中の銀化合物濃度や還元剤の種類及び添加量の調整、更に、保護剤の適切な選択により、効率的に銀粒子を製造することができる。しかし、液相還元法により製造される銀粒子は、比較的粒径が大きくなる傾向があり、また、溶媒中の反応物質の濃度勾配により粒径分布が広がる傾向がある。かかる大粒径の銀粒子では、数ミクロンオーダーの電極や配線を形成することができず、近年の半導体機器等の微細化に対応することができない。また、粒径分布が広範な銀粒子を使用すると、膜厚にムラが生じる傾向があるため、平滑さが要求される用途への適用は困難であるといわざるを得ない。

40

【0005】

そこで、液相還元法に替わる銀粒子の製造方法として、銀錯体を前駆体とする熱分解法が報告されている(特許文献1)。この方法は、基本としてシュウ酸銀($Ag_2C_2O_4$)等の熱分解性を有する銀化合物の特性を利用するものであり、銀化合物と保護剤となる有機化合物との錯体を形成し、これを前駆体として加熱して銀粒子を得る方法である。上記特許文献1では、シュウ酸銀に保護剤としてアミンを添加して銀-アミン錯体を形成し、これを所定温度で加熱して熱分解させて銀粒子を製造している。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-265543号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の銀錯体の熱分解法によれば、数nmの極めて微小な銀微粒子を製造可能であり、比較的粒径の揃ったものとする事ができる。しかし、この方法で得られる銀粒子は、逆に粒径が小さすぎて用途によっては適用が困難な場合がある。例えば、これを配線用材料、接着材・接合材、導電性接着材・導電性接合材、熱伝導材として利用した場合、焼成時の体積収縮によるクラックが生じ易くなり断線や剥離が懸念される。

10

【0008】

上述の通り、銀粒子の利用分野は広がる傾向にあり、そのため数nmの微小な銀微粒子だけでなく、用途によっては数十～数百nm程度の中程度に小さな粒径を有する銀粒子も必要である。この要求に応えるためには、任意の粒径で銀粒子を制御しつつ製造する方法が必要となる。

【0009】

この点、上記した従来の熱分解法による銀粒子の製造方法は、粒径調整という観点からは十分に対応することができない。上記特許文献では、銀化合物としてシュウ酸銀を用いたアミン錯体から製造された銀粒子の物性が具体的に検討されているが、この銀粒子はいずれも粒径数nm～20nmの範囲内に止まり、これより大きい中程度の粒径を有する銀粒子を製造するのは困難であると見受けられる。

20

【0010】

そこで、本発明は、銀粒子の製造方法について、平均粒径20nm～200nmの範囲内で粒径を制御することができ、更に、粒径の揃った銀粒子を製造することができる方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、上記課題を解決するための銀粒子の製造方法として、まず、熱分解法による銀粒子製造方法を基礎に検討を行うこととした。上記の通り、熱分解法では、液相還元法よりは粒径調整が可能であり、更に比較的粒径の揃った銀粒子製造が可能であると考えたからである。そして、本発明者等は、熱分解法においては原料となる銀化合物の熱分解特性が生成する粒径の銀粒子に影響を及ぼすと考察した。ここで、上記特許文献1における熱分解法では、銀化合物としてシュウ酸銀を用いた銀粒子の製造例が報告されている。シュウ酸銀から生成される錯体は、容易に分解し金属銀を生成することに加え、分解後は二酸化炭素を放出して不純物を残留させないという利点を有することによるものである。

30

【0012】

シュウ酸銀から生成されるアミン錯体は容易に熱分解するということであるが、これは銀粒子析出の際の核生成速度が比較的高いことを意味する。銀粒子の析出は、核生成と核周辺部での錯体分解による核成長との組合せで進行するが、核生成速度が高い場合、銀粒子の粒径は小さいものになる傾向がある。つまり、従来法で製造される銀粒子が微小となるのは、原料である銀化合物(シュウ酸銀)に依存したものであり、粒径の大きい銀粒子製造のためには、それに応じた分解特性の銀化合物を適用すれば良いと考えられる。そこで、本発明者等は、熱分解法の原料銀化合物として、シュウ酸銀に替えて炭酸銀(Ag_2CO_3)の適用の可否を検討することとした。炭酸銀は、シュウ酸銀よりも分解温度が若干高く、これにより比較的大粒径の銀粒子を製造することができることと考えたことによる。

40

【0013】

もっとも、原料となる銀化合物として炭酸銀を適用した場合、ここからスムーズに銀粒子が析出するとは限らない。これは、炭酸銀の分解特性を考慮したものであるが、炭酸銀

50

の分解過程においては、炭酸銀から直ちに銀を生成するものではなく、まず酸化銀 (AgO) を生成し、これを経て銀を生成するという2段階の分解現象が明確に発現する(後述する図6参照)。熱分解法による銀粒子製造では、銀化合物から生成されるアミン錯体を前駆体とするが、このアミン錯体までも段階的な分解挙動を示すことは好ましいとはいえない。

【0014】

そこで、本発明者等は炭酸銀を原料化合物としつつ、加熱により速やかに銀粒子を生成することができるアミン錯体を形成するための方法を検討することとした。その結果、限定された範囲のアミン化合物を炭酸銀に反応させて得られるアミン錯体を利用することで、目的とする粒径範囲の銀粒子を製造することができること見出し、本発明に想到した。

10

【0015】

即ち、本発明は、熱分解性を有する銀化合物とアミン化合物とを混合して前駆体である銀-アミン錯体を製造する工程と、前記銀-アミン錯体を加熱して銀粒子を析出させる工程と、を含む銀粒子の製造方法において、前記銀化合物として炭酸銀を用い、前記アミン化合物として、下記式で示される、少なくとも一方の末端が1級アミノ基であるアミン化合物を混合して前記銀-アミン錯体を製造する銀粒子の製造方法である。

【0016】

【化1】



20

式中、Rは(1)又は(2)の条件を満たす置換基である。

(1)炭素数5以上10以下の直鎖構造又は分枝構造若しくは環状構造を有する炭化水素基。但し、Rは、その一部において酸素を含んでも良い。また、Rは、その一部において1級アミノ基又は2級アミノ基若しくは3級アミノ基を含んでも良い。

(2)炭素数4の直鎖構造の炭化水素基。但し、Rは、その一部において酸素を含んでも良い。また、Rは、その一部において1級アミノ基又は2級アミノ基を含んでも良い。

【0017】

上記の通り、本発明は、原料となる熱分解性銀化合物として炭酸銀を用い、特定のアミンを反応させたアミン錯体を製造しこれを前駆体とする銀粒子の製造方法である。本発明は、炭酸銀とアミンを反応させて銀-アミン錯体を製造する工程と、この銀-アミン錯体を加熱して銀粒子を析出させる工程からなる。以下、本発明の各構成について詳細に説明する。

30

【0018】

原料である炭酸銀は、市販品であっても良いが、本発明実施のために製造しても良い。この炭酸銀は、乾燥状態(水分量1質量%以下)のものが好ましい。また、炭酸銀は光によっても分解する特性があり、遮光状態で保管されていないと部分的に酸化銀を含む場合がある。かかる純度の低い炭酸銀を使用すると、銀粒子の収率が悪化する可能性があることから、本発明で使用する炭酸銀は、酸化銀の含有量が3質量%以下のものが好ましい。

40

【0019】

そして、炭酸銀と反応させるアミンとしては、末端が1級アミノ基となるアミン化合物(H_2N-R)であり、置換基Rが、炭素数5以上の炭化水素基又は炭素数4の直鎖の炭化水素基であるアミン化合物である。このように炭素数に基づいて、炭酸銀と反応させるアミンを限定するのは、炭素数が3以下のアミン、又は、炭素数が4であっても分枝構造のアミンを適用した場合、炭酸銀との反応が速過ぎて、錯体形成が局所的となり均一な錯体を得ることができず、好適な銀粒子を生成することができないからである。また、アミンの種類として、末端のアミノ基が1級アミノ基であるものに限るのは、2級アミン又は3級アミンのみで構成されるアミン化合物を反応させても、錯体形成反応が進行し難く未反応部分が残し、加熱しても銀粒子を析出させないからである。

50

【0020】

本発明に係る方法で好ましいアミン化合物の具体的態様についてより詳細に説明すると、まず、好ましいものとして挙げられるのが、1級アミノ基を末端とし、炭素数5以上の炭化水素基が結合するアミン化合物である。このアミン化合物が好ましい理由としては、炭酸銀との反応性が適正な範囲であり均一な錯体形成が見られるからである。尚、炭素数の上限を10とするのは、炭素数が多いアミン類を使うと炭酸銀-アミン錯体の形成が起き難く、銀粒子を生成しないからである。

【0021】

この炭素数5以上のアミン化合物の置換基は、直鎖構造又は分枝構造若しくは環状構造を有する炭化水素基であり、例えば、炭素数5以上のアルキル基、アリール基等である。但し、この置換基は、炭化水素基の骨格に酸素を含むものでも良い。例えば、その構造式の一部に水酸基、メトキシ基、エトキシ基等を含んでも良い。具体的には、3-エトキシプロピルアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、フェンエチルアミン、6-アミノ-1-ヘキサノール等が挙げられる。

【0022】

また、置換基Rとして構造式中にアミノ基を含んでいるものも効果的である。この炭化水素基に含まれるアミノ基については、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のいずれでも良い。このような、末端の1級アミノ基に加えて1級~3級アミノ基を含むアミン化合物の具体例としては、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-(2-ヒドロキシエチルアミノ)プロピルアミン、2-アミノメチルピペリジン、イミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

【0023】

そして、本発明で適用可能なアミン化合物としては、置換基が炭素数4の直鎖構造である炭化水素基であるものも有用である。但し、この場合、炭化水素基が分枝構造のものは適用範囲外となる。分枝構造を有するアミン化合物は、錯体形成反応が進行し難く、銀粒子を得ることができない。この炭素数4のアミン化合物についても、炭化水素基の骨格に酸素を含んでも良く、例えば、水酸基、メトキシ基、エトキシ基等を含んでも良い。また、アミノ基(1級アミノ基、2級アミノ基)を含んでも良い。このような炭素数4のアミン化合物の具体例としては、ブチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、1,4-ジアミノブタン、4-アミノブタノール、3-メチルアミノプロピルアミン等が挙げられる。

【0024】

以上の通り、本発明では、炭酸銀と反応することで銀粒子析出に好適なアミン錯体を形成できるアミン化合物の範囲を明確にするものである。上記の各アミン化合物は、炭酸銀と単独で錯体形成可能であり、アミン化合物を複数種混合することは不要である。

【0025】

そして、炭酸銀とアミン化合物との混合比率は、炭酸銀中の銀のモル数に対して、アミン化合物が1.5倍モル量以上とするのが好ましい。このモル比が1.5未満であると、未反応の銀化合物が残留するおそれがあり、十分な銀粒子が製造できず、また、銀粒子の粒径分布にバラつきが生じやすい。一方、上記モル比の上限値(アミンの上限量)については特に規定する必要はないが、アミン過多となると銀粒子の純度に影響を及ぼすおそれがあることから10倍モル量以下が好ましい。

【0026】

炭酸銀とアミン化合物との混合に際しては、溶媒を使用しても良いが無溶媒でもアミン錯体を生成できる。また、錯体形成は常温常圧で行うことができる。炭酸銀とアミン化合物とを混合した後は、攪拌して均一な反応が生じるようにするのが好ましい。

【0027】

以上のようにしてアミン錯体を含む反応系を形成した後、反応系を加熱することで銀粒子が析出する。この加熱工程では、反応系が設定した加熱温度に達するまで2.5~50

10

20

30

40

50

/minの昇温速度で加熱することが好ましい。昇温が遅すぎる場合、核生成よりも核成長が優先され粗大な銀粒子が生成するおそれがある。尚、上記の通り、錯体形成は常温で実行可能であり、錯体形成後の状態から昇温することが好ましい。

【0028】

加熱工程の加熱温度は、銀 - アミン錯体の分解温度以上で設定される。上述の通り、銀 - アミン錯体の分解温度は、銀化合物に配位するアミンの種類によって相違するが、本発明で適用されるアミン化合物により生成するアミン錯体の分解温度を考慮し、加熱温度は65 ~ 160 とするのが好ましい。特に好ましいのは100 ~ 160 である。加熱工程では、上記加熱温度に達した後、10分 ~ 2時間反応系を加熱保持して銀粒子を析出させる。

10

【0029】

本発明は、炭酸銀を原料として利用することで、従来法では製造できない20nm ~ 200nmの中程度の粒径の銀粒子を製造できる点で有用であるが、更に、この範囲で粒径調整を行いつつ粒径の揃った銀粒子を製造できる点においても有用である。この粒径調整は、加熱温度に達するまでの昇温速度の調整により可能となり、加熱速度を速くするほど粒径の小さい銀粒子を製造することができる。本願の目的とする粒径範囲の銀粒子は、上記した2.5 ~ 50 /minの昇温速度が好適である。

【0030】

以上の加熱工程を経て銀粒子が析出する。この段階で製造される銀粒子においては、わずかながら不純物として使用したアミンの炭酸塩が残留することがある。このアミン炭酸塩は、銀 - アミン錯体を分解させたとき発生する炭酸及びアミンが反応することにより生成するものと考えられている。アミン炭酸塩を含む場合、銀粒子をペースト等にして塗布・焼成した際にアミン炭酸塩が分解し焼成体の体積変動が生じるおそれがある。従って、このアミン炭酸塩は排除されたものが好ましく、具体的には5質量%以下としたものが好ましい。

20

【0031】

アミン炭酸塩は、製造された銀粒子を洗浄することで容易に除去できる。この洗浄は、メタノール等のアルコールでアミン炭酸塩を溶解除去して行うのが好ましい。洗浄は繰返し行うことでアミン炭酸塩の含有量を低減することができる。

【0032】

そして、以上の工程で製造される銀粒子は、適宜の溶媒に分散させたインク、ペースト、スラリー状態、又は乾燥させた粉末状態で保管、利用可能である。

30

【発明の効果】

【0033】

以上説明したように、本発明に係る銀粒子の製造方法は、生成する銀粒子の粒径を容易に制御することができる。このとき生成される銀粒子は、粒径の揃った均一なものである。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本実施形態における銀粒子製造工程を説明する図。

40

【図2】本実施形態におけるNo. 9、No. 10、No. 19、No. 20で製造した銀粒子のSEM写真。

【図3】本実施形態におけるNo. 1、No. 15、No. 22、No. 24で製造した銀粒子のSEM写真。

【図4】本実施形態におけるNo. 9、No. 10、No. 20の銀粒子の粒径分布を示す図。

【図5】本実施形態におけるNo. 22の銀粒子の粒径分布を示す図。

【図6】炭酸銀のTG-DTA分析結果。

【発明を実施するための形態】

【0035】

50

第1実施形態：以下、本発明の好適な実施形態について説明する。本実施形態では、図1の工程に沿って各種条件を変更しつつ銀粒子を製造し、その性状を評価した。

【0036】

本実施形態では、原料となる銀化合物として炭酸銀 (Ag_2CO_3) を 1.38 g (銀含有量 10 mmol) を使用した。この炭酸銀については、遮光された乾燥機で十分に水分を除去した乾燥状態の物を使用した。

【0037】

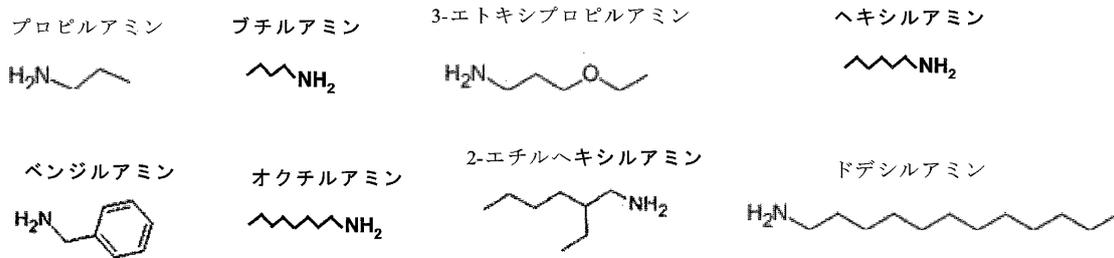
本実施形態で銀 - アミン錯体形成のために使用したアミン化合物は以下の通りである。

【0038】

(a) 置換基 R が炭素数 3 以上の炭化水素基であるアミン化合物

10

【化2】



20

【化3】

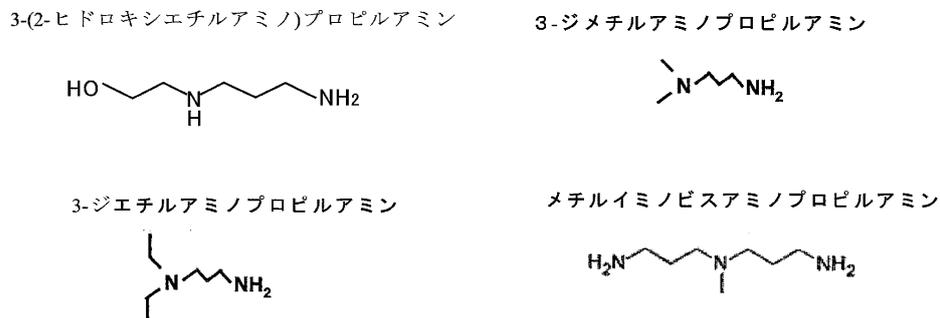


【0039】

(b) 置換基 R が炭素数 3 以上の炭化水素基であって、構造式中にアミノ基を含むアミン化合物

【化4】

30

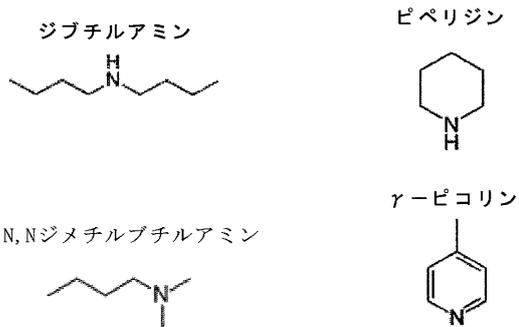


40

【0040】

(c) 2級アミン又は3級アミンのみからなるアミン化合物

【化5】



10

【0041】

アミン化合物は、10 mmol、12 mmol、15 mmol、20 mmol、30 mmol、即ち、炭酸銀中の銀に対して1倍、1.2倍、1.5倍、2倍、3倍モル量添加した。アミン化合物の添加は室温にて行い、これによりクリーム状の銀-アミン錯体が生成した。

【0042】

そして、アミン錯体を10～30分間攪拌した後、加熱して銀粒子を析出させた。この加熱工程では、室温から昇温速度2、5、10、20、30、40 /minで130まで加熱し、130 になった時点から20～30分間温度保持した後、室温で冷却し、反応液にメタノールを添加して洗浄し、これを遠心分離した。この洗浄と遠心分離は2回行った。以上の操作により銀粒子を得た。

20

【0043】

回収した銀粒子について、その粒径（平均粒径）と粒径分布を検討した。この評価は、銀粒子についてSEM観察、写真撮影を行い、画像中の銀粒子の粒径を測定（約100～200個）、平均値を算出した。更に、粒径分布の相対的なバラツキの指標として、「変動係数CV(%) = (標準偏差 / 平均粒径) × 100」の式より変動係数(CV)を求め、変動係数が50%以下を「合格：」とし、50%超を「不良：x」とした。本実施形態で製造した銀粒子の評価結果を表1に示す。

【0044】

30

【表 1】

Test No.	アミン化合物		製造条件		銀粒子物性		
	名称	置換基炭素数	アミン/Ag mol	昇温速度 °C/分	平均粒径nm	粒径分布	
1	化2	プロピルアミン	3	2	10	2000	×
2		ブチルアミン	4	2	2	240	×
3					5	80	○
4					10	75	○
5					3-エトキシプロピルアミン	5	2
6		ヘキシルアミン	6	1	10	185	×
7				1.5	10	70	○
8		ベンジルアミン	7	2	20	50	○
9		オクチルアミン	8	2	5	40	○
10				2	20	35	○
11				2	10	85	○
12				2	40	55	○
13		ドデシルアミン	12	2	10	15	×
14	化4	3-(2-ヒドロキシエチルアミノ)プロピルアミン	5	2	10	30	○
15				1	10	120	×
16				1.2	10	90	×
17				1.5	10	80	○
18				3	10	75	○
19		3-ジエチルアミノプロピルアミン	7	2	10	90	○
20				2	30	40	○
21	メチルイミノビスプロピルアミン	7	2	10	95	○	
22	化3	イソブチルアミン	4	2	10	155	×
23		2-ブチルアミン		2	10	130	×
24	化5	ジブチルアミン	8	2	10	1200*1	×
25		ピペリジン	5	2	10	500*1	×
26		N,Nジメチルブチルアミン	6	2	10	2000*1	×
27		γ-ピコリン	6	2	10	900*1	×

*1:未反応物が多いため実質的に測定不可能。

【0045】

表1から、炭酸銀を原料とすることで、20nm~200nmの中程度の粒径を有する銀粒子を製造することが確認できる(No.3~No.5、No.7~No.12、No.14、No.17~No.21)。但し、好適な銀粒子を製造するためには、銀-アミン錯体のためのアミン化合物の範囲には一定の範囲がある。

【0046】

詳細には、置換基Rが炭素数5以上10以下の炭化水素基である本発明で好適とするアミン化合物を適用する場合、目的とする粒径及び粒度分布の銀粒子を製造することができる(No.3~No.5、No.7~No.12、No.14、No.17~No.21)。これに対し、炭素数3のアミン化合物(No.1)や炭素数12のアミン化合物(No.13)は、炭素数の過不足により粗大な銀粒子が生成する、又は、錯体形成反応が進行せずに銀粒子が得られない、といった点から採用できない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

また、置換基 R の炭素数が炭素数 4 の場合、アミン化合物の構造により銀粒子製造の可否が分かれる。置換基が直鎖であるアミン化合物では好適な粒径、粒度分布の銀粒子製造が可能であるが (No . 3、No . 4)、分枝構造のアミン化合物により好適な銀粒子を製造することはできない (No . 2 2、No . 2 3)。イソブチルアミン等においては反応性が高く、加えた瞬間に銀アミン錯体の形成と分解反応が同時に起こるため、反応を制御できず銀粒子の粒径分布は数ミクロンの巨大粒子を含む大変広いものになってしまう。これは目的とする 2 0 n m ~ 2 0 0 n m の中程度の粒径範囲に合致するものではない。

【 0 0 4 8 】

更に、炭酸銀を原料とする場合、2 級アミン、3 級アミンのみからなるアミン化合物では、銀 - アミン錯体の生成が不完全であり、銀粒子の発生そのものが不可能である (No . 2 4 ~ No . 2 7)。以上の検討から、炭酸銀に対しては、限定された範囲でのアミン化合物が有効であるが、これを適切に行うことで好適な銀粒子を製造できることがわかる。

【 0 0 4 9 】

尚、アミン化合物としては、置換基中に水酸基やメトキシ基を含んでいても良い (No . 5、No . 1 4)。また、環状炭化水素を含んでいても良い (No . 8)。更に、置換基の構造式中にアミノ基を含んでいても良く、置換基中のアミノ基に関しては 2 級、3 級アミノ基であっても良いことがわかる (No . 1 4 ~ No . 2 1)。

【 0 0 5 0 】

製造条件に関してみると、炭酸銀と反応させるアミン化合物の混合量は、炭酸銀中の銀に対して 1 . 5 倍モル量以上にすることが好ましいことがわかる (No . 6、No . 1 5)。また、加熱工程の際の昇温速度についても 2 / m i n 程度では、銀粒子が粗大になることから、これを超えるようにすることが好ましい (No . 2)。そして、銀粒子の粒径調整については、例えば、No . 9 と No . 1 0 との対比から、昇温速度で調整できることがわかる。

【 0 0 5 1 】

図 2 は、本実施形態における No . 9、No . 1 0、No . 1 9、No . 2 0 で製造した銀粒子の SEM 写真である。また、図 3 は、No . 1、No . 1 5、No . 2 2、No . 2 4 で製造した銀粒子の SEM 写真である。更に、図 4 は、No . 9、No . 1 0、No . 2 0 の銀粒子の粒径分布を示し、図 5 は、No . 2 2 の銀粒子の粒径分布を示す。No . 9 等の好適なアミン化合物を使用して製造される銀粒子は、粒径の揃ったものであり、No . 2 2 では 3 0 0 n m 以上の粗大な銀粒子が生成し、粒径が揃っていないことが確認できる。

【 0 0 5 2 】

以上の通り、炭素数の制限されたアミン化合物により目的とする粒径範囲の銀粒子を製造することができることが確認された。ここで、原料となる炭酸銀、銀 - アミン錯体、製造された銀粒子、の熱的特性を検討するため、それぞれの試料について T G - D T A 分析 (質量 - 示差熱分析) を行った。

【 0 0 5 3 】

図 6 は、炭酸銀、銀 - アミン錯体 (No . 1 9)、銀粒子の T G - D T A 分析の結果である。図 6 から、原料である炭酸銀は 2 0 0 近傍における質量減と 4 0 0 近傍における質量減が観察される。これらの質量減は、前者は炭酸銀から酸化銀への変化を、後者は炭酸銀から銀への変化を示すものである。上述の通り、炭酸銀は 2 段階の分解挙動を示す。これに対し、アミン錯体は、炭酸銀のような 2 段階の分解挙動を示すことなく、1 1 0 近傍から分解を開始して銀に変化する。適切なアミン化合物による錯体形成により、分解挙動が改善されたといえる。

【 0 0 5 4 】

尚、アミン錯体の T G 曲線についてみると、銀へ分解した後に加熱を継続すると、3 0 0 を超えた辺りでわずかな質量減が見られる。この質量減は、アミン錯体の分解により

10

20

30

40

50

発生する炭酸とアミンとが反応してアミン炭酸塩が生成し、これが分解したことによるものと推定される。つまり、銀 - アミン錯体の熱分解においては、銀粒子にわずかながらアミン炭酸塩が混入していることとなる。もっとも、銀粒子を生成・回収した後に銀粒子を洗浄することで、アミン錯体は除去されたものとする。これは、図 6 の銀粒子の TG 曲線において、300 以降での質量減が見られないことから確認できる。

【産業上の利用可能性】

【0055】

以上説明したように、本発明によれば、粒径を制御しつつ、均一な銀粒子を製造することができる。本発明は、電極・配線材料、接着材・接合材、導電性接着材・導電性接合材、熱伝導材、反射膜材料、触媒、抗菌材等の各種用途へ使用される銀粒子について、効率的に高品質なものを製造することができる。

10

【要約】 (修正有)

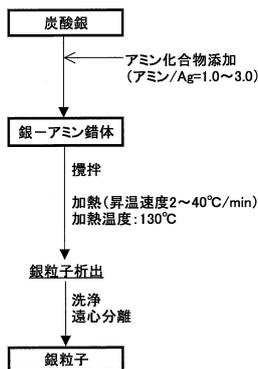
【課題】熱分解法による銀粒子の製造方法について、平均粒径 20 nm ~ 200 nm の範囲内で粒径を制御することができ、粒径の揃った銀粒子を製造することができる方法を提供する。

【解決手段】熱分解性を有する銀化合物である炭酸銀とアミン化合物とを混合して前駆体である銀 - アミン錯体を製造する工程と、前記銀 - アミン錯体をその分解温度以上の加熱温度で加熱して銀粒子を析出させる工程と、を含む銀粒子の製造方法。前記アミン化合物として、少なくとも一方の末端が 1 級アミノ基であり、炭素数 4 ~ 10 の所定の炭化水素基 R を含むアミン化合物を混合して銀 - アミン錯体を製造する銀粒子の製造方法。炭酸銀へのアミン化合物の混合量は炭酸銀中の銀のモル比に対して、1.5 ~ 10 倍のモル量であり、銀 - アミン錯体を 2.5 ~ 50 / 分の昇温速度で加熱し、65 ~ 160 に加熱し、10 分 ~ 2 時間反応系を加熱保持して、分解、銀粒子の析出を行う。

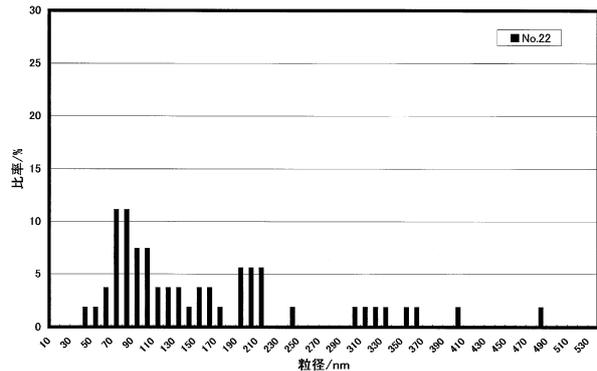
20

【選択図】図 2

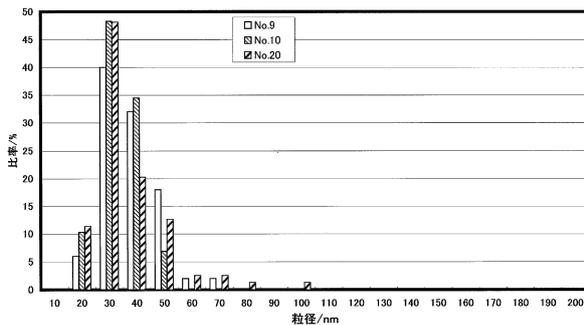
【図 1】



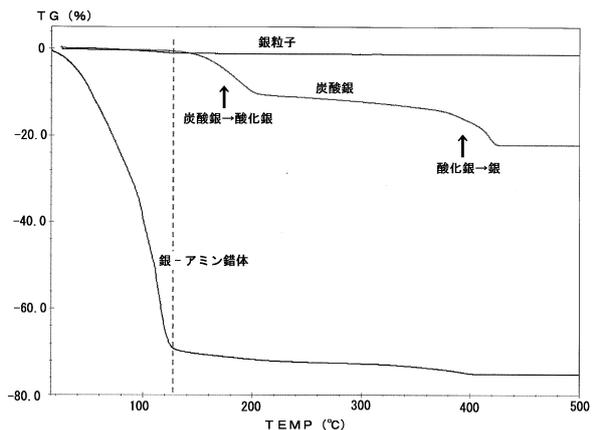
【図 5】



【図 4】

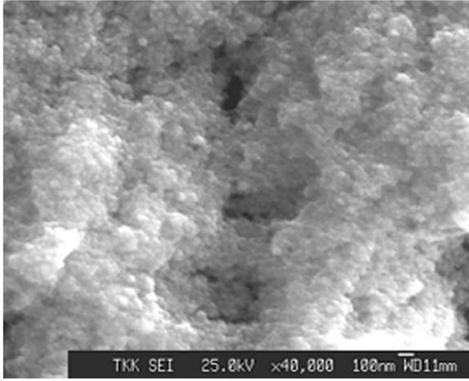


【図 6】

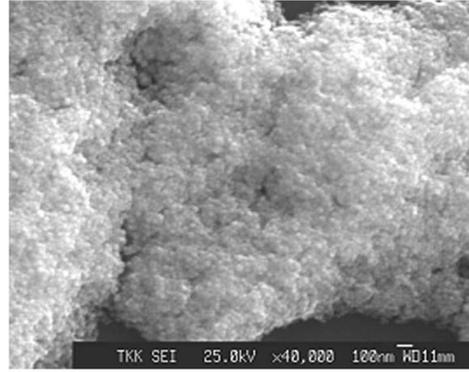


【 図 2 】

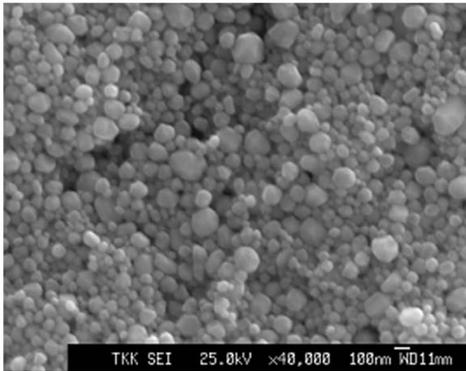
No. 9



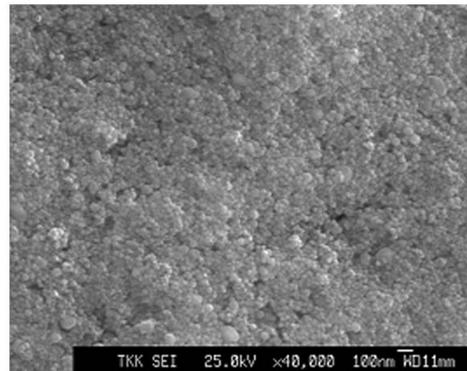
No. 10



No. 19

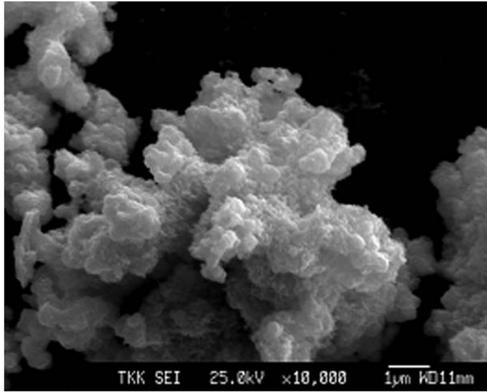


No. 20

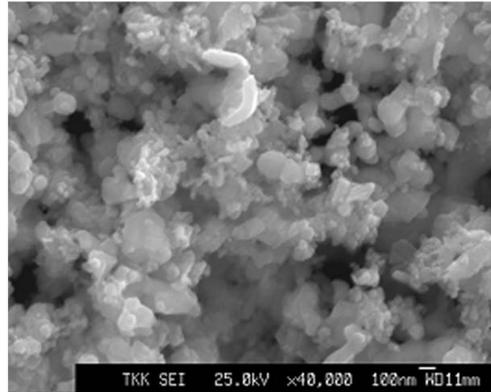


【 図 3 】

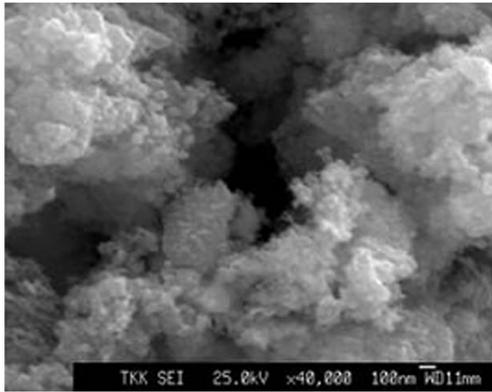
No. 1



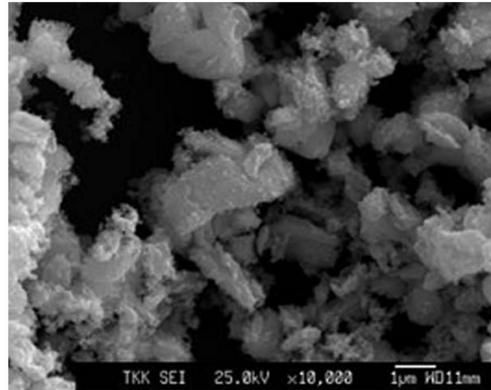
No. 15



No. 22



No. 24



フロントページの続き

- (72)発明者 松田 英和
茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内
- (72)発明者 谷内 淳一
茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内
- (72)発明者 中村 紀章
茨城県つくば市和台2番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内

審査官 河口 展明

- (56)参考文献 特開2008-214695(JP,A)
国際公開第2014/189024(WO,A1)
国際公開第2014/189025(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B22F 9/00 - 9/30