

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-202265

(P2011-202265A)

(43) 公開日 平成23年10月13日(2011.10.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B22F 1/00 (2006.01)</b>	B22F 1/00 K	4E351
<b>B22F 9/00 (2006.01)</b>	B22F 9/00 B	4J038
<b>B22F 9/24 (2006.01)</b>	B22F 9/24 E	4K017
<b>C09D 1/00 (2006.01)</b>	C09D 1/00	4K018
<b>H05K 1/09 (2006.01)</b>	H05K 1/09 A	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-73481 (P2010-73481)  
 (22) 出願日 平成22年3月26日 (2010.3.26)

(71) 出願人 506334182  
 DOWAエレクトロニクス株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100118924  
 弁理士 廣幸 正樹  
 (72) 発明者 ジャブロンスキ、グレゴリー、エー、  
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ヤー  
 ドレー ヘラードドライブ 1395  
 (72) 発明者 マストロピエトロ、マイケル、エー、  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 ブ  
 リッジウオーター フェアーマウントアベ  
 ニュー 30  
 (72) 発明者 佐藤 王高  
 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  
 最終頁に続く

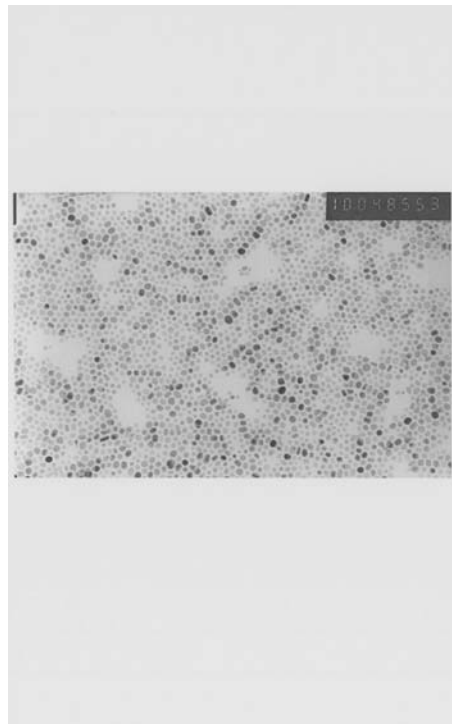
(54) 【発明の名称】 低温焼結性金属ナノ粒子組成物および該組成物を用いて形成された電子物品

(57) 【要約】

【課題】低温焼結性の優れた金属膜の生産方法として、再現性が改善された金属ナノ粒子組成物およびそれを用いた物品の提供。

【解決手段】ディスク遠心式粒度分布測定において測定される二次凝集径(メディアン径)が2.0 μm以下である金属ナノ粒子組成物を使用すること。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ディスク遠心式粒度分布測定において測定される二次凝集径（メディアン径）が 2.0  $\mu\text{m}$  以下である、金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 2】

透過型電子顕微鏡により計測される一次粒子径が 30 nm 以下となる、請求項 1 に記載の金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 3】

一次粒子の周囲には、炭素数 3 ~ 8 の有機カルボン酸もしくはその誘導体が存在している、請求項 1 または 2 に記載の金属ナノ粒子組成物。

10

## 【請求項 4】

金属種が銀である、請求項 1 から 3 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかの請求項に記載の粒子が分散している、水を主体とした金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 6】

組成物の電気伝導度が 1 S / m 以上の範囲にある、請求項 1 から 5 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 7】

組成物中の硝酸成分が 0.2 質量% 以上存在している請求項 1 から 6 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物。

20

## 【請求項 8】

組成物には水性分散樹脂が含まれる、請求項 1 から 7 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 9】

組成物には水溶性樹脂が含まれる、請求項 1 から 8 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物。

## 【請求項 10】

組成物にはアミンを構成単位にもつ樹脂を含む、請求項 1 から 9 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物。

30

## 【請求項 11】

金属ナノ粒子を合成する工程において、攪拌機の回転数を  $n$  (rpm)、攪拌翼径  $d$  (m) としたときに  $nd^{(2/3)}$  が 160 以下になる条件で攪拌しながら合成を行うことを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物の製造方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 から 10 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物が塗布された後、大気中 140 以下かつ 90 秒未満で焼成されることにより形成される金属薄膜。

## 【請求項 13】

請求項 1 から 10 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物により形成された細線を、大気中 140 以下かつ 90 秒未満の焼成により金属化して形成される金属配線。

40

## 【請求項 14】

請求項 1 から 10 のいずれかの請求項に記載の金属ナノ粒子組成物により形成された細線を、大気中 140 以下かつ 90 秒未満の焼成により金属化して金属細線を形成し、その細線が RF - ID のアンテナ部分を形成する、RF - ID アンテナ。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載のアンテナを用いる、RF - ID インレット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、基材への密着性に優れ、かつ低温、短時間で金属膜、あるいは導電回路を形成しうる、金属ナノ粒子の組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気製品に多用されているプリント基板の主要な配線法として、アルミニウムや銅などの金属箔をエッチングする方法がある。この従来の方法によればエッチングにより除かれた部分の素材のロスは少なからず発生するため、素材の有効活用の観点で見れば好ましいことではない。

【0003】

さらに、この方法はエッチングすることにより廃液等が発生するため環境に対する負荷も決して小さくない。近年になり、省資源化、環境対策の観点から別の手法による配線形成が盛んに検討されるようになってきた。

【0004】

これら検討されている新しい配線形成技術のなかでも、現存する印刷技術を応用して、配線や導電膜を形成する「プリントエレクトロニクス」は大量かつ容易に所望のものが得られることが期待されるため、特に注目されている。

【0005】

プリントエレクトロニクスの用途として注目されているのが、印刷CPU、印刷照明、印刷タグ、オール印刷ディスプレイ、センサ、プリント配線板、有機太陽電池、電子ブック、ナノインプリントLED、液晶・PDPパネル、印刷メモリやRF-IDと言ったものが検討されており、その適用範囲は大変広いものがある。

【0006】

こうしたプリントエレクトロニクスの成否は、導電性を発現する金属成分によるところが大きい。したがって、プリントエレクトロニクス技術をさらに進めるために、導電性粒子である金属粒子、特に印刷法に対する期待の大きい微細配線分野や低温焼結性という観点から、ナノオーダーの粒子径を有する金属ナノ粒子に関する検討が広くなされている（例えば、特許文献1、2など参照）。

【0007】

金属がナノオーダーの大きさを呈する場合には、バルクの状態における物性とは大きく異なる性質を有することは周知のことである。このナノオーダーの粒子は活性が非常に高いため、そのままでは粒子として不安定なものとなる。そこで、通常ナノ粒子は、表面に主として界面活性剤といった有機物からなる被覆層が形成されたものが提供され、組成物としては主には有機溶媒中に界面活性剤で被覆された金属ナノ粒子を分散させたものが提供されている。

【0008】

上述の通り金属ナノ粒子は、粒子表面を界面活性剤といった有機物により被覆して、粒子同士の焼結や凝集を避けることが行われている。長鎖の界面活性剤を使用することにより、粒子同士の焼結や凝集をさけ、液中の粒子の独立性や保存安定性を確保することは可能になる。しかし、たとえ金属をナノオーダーのものにしても、周囲を構成する界面活性剤が高分子量のもので構成されていれば、金属膜にする際に、粒子表面の界面活性剤を除去若しくは分解するために高温での処理が必要となる。このことは、熱に弱い配線基板に対する利用が困難になるので、金属ナノ粒子を利用する用途の可能性を狭くしてしまうことになりかねない。

【0009】

さらに、従来報告されている金属ナノ粒子を応用した金属膜形成法における加熱の際は、30分ないし1時間程度といった比較的長時間にわたり行わなければならないことが多く、生産性および省エネルギーの観点からも問題が生じることが多い。

【0010】

また、金属ナノ粒子はデカンやターピネオールといった有機溶媒に分散されていることが多い。よく知られているように、有機溶媒は廃棄の際に注意を払わなければ環境汚染の

10

20

30

40

50

原因にもなりえる。また、加熱した場合もしくは開放系で放置した場合には蒸発した有機成分が周囲に拡散するため、大量に処理を行う場合には局所排気装置の設置等も必要になる。また、身体に害となることもある。そのため、有機溶媒を主成分としない分散媒を使用することができるようになれば、環境面にも作業面においても好ましいものとなる。

【0011】

以上のことを踏まえ、本願発明者らは、低温焼結性を有し、かつ短時間で金属膜を形成できる金属ナノ粒子の技術を想到し、先の出願でその内容を開示した（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0012】

【特許文献1】特開2005-200604号公報

【特許文献2】特開2005-310703号公報

【特許文献3】国際特許公報 WO2008/048316号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明者らが特許文献3として開示したAgナノ粒子組成物を作成した時に、原因は明らかではないが不良となるAgナノ粒子組成物が存在することがある。この場合の不良となる組成物とは、Agナノ粒子の分散性が著しく悪く、これらナノ粒子の沈降が短時間に起きることや塗布し乾燥した際に、導電膜としては高い抵抗値を示すようなもの、もしくは、塗膜表面に凹凸などが形成されることに起因する表面粗度の悪化が生じているものをいう。

20

【0014】

これらの課題を解決しなければ、低温で短時間での焼結が行えるとしても大変歩留まりが悪いものとなるため、当該粒子の利便性を著しく低下させることになってしまう。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記の課題は、次に示すような構成を用いて解決することができる。少なくとも第一に、ディスク遠心式粒度分布測定において測定される二次凝集径（メディアン径）が2.0  $\mu\text{m}$ 以下である金属ナノ粒子組成物を使用すること。

30

【0016】

第二に、前記構成要件に加え透過型電子顕微鏡により計測される一次粒子径が30nm以下となる、上述の構成に記載の金属ナノ粒子組成物を使用すること。

【0017】

第三に、前記構成を取る金属ナノ粒子の表面を形成する界面活性剤は炭素数3～8であるものとする。

【0018】

第四に、前記構成をとる金属ナノ粒子は、その金属種として銀を選択すること。

【0019】

40

第五に、前記構成を取る金属ナノ粒子は水を主体とする組成物中に分散していること（ここでいう「主体」とは、質量比で、金属ナノ粒子を除いた溶媒の構成成分の半分以上の質量を構成することをいう）。

【0020】

第六に、組成物の構成する要件としては、組成物の電気伝導度が1S/m以上の範囲にあること。

【0021】

第七に、組成物の構成する要件としては、組成物における硝酸成分が0.2%以上であること。

【0022】

50

第八～第十に、組成物を構成する要件としては、水性分散樹脂、水溶性樹脂、あるいはアミンを構成単位にもつ樹脂の少なくとも一つ以上が含まれるようにすること。

【0023】

第十一に、前記構成を取る金属ナノ粒子を合成する工程において、攪拌機の回転数を  $n$  (rpm)、攪拌翼径  $d$  (m) としたときに  $nd^{(2/3)}$  が 160 以下になる条件で攪拌しながら合成を行うこと。

【0024】

さらに上記の組成物を用いて形成された、金属配線、金属膜、RF-ID用アンテナである。これらのものを得るための特徴的な条件として、その加熱温度を 140 以下、かつ加熱時間を 90 秒未満にできる点にある。

【発明の効果】

【0025】

本発明に従う製造方法および金属ナノ粒子及びそれが分散された組成物を使用することにより、低温焼結性に優れた完成度の高い金属膜が再現性よく得られる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】実施例1にかかる金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である(300, 000倍、ただし写真における画像部分の原寸は縦: 17.0cm、横: 24.1cmである)。

【図2】実施例1にかかる金属ナノ粒子の粒度分布である。

【図3】実施例1～3、比較例1にかかる静置時間と、静置中に粒子が沈殿した液面からの距離(沈降量、mm)を示したグラフである。

【図4】(a)は、実施例1～3、比較例1にかかる120時間静置後の組成物の様子を撮影したものであり、(b)は、沈降量の算出方法を簡単に示した模式図である。

【図5】実施例1にかかる組成物を塗布して得られた焼成膜の外観写真である。

【図6】比較例3にかかる組成物を塗布して得られた焼成膜の外観写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

<金属ナノ粒子>

本願発明にかかる金属ナノ粒子の表面は、炭素数3～8の直鎖脂肪酸もしくはその誘導体により被覆される。この直鎖脂肪酸は粒子間の焼結を防ぎ、粒子間距離を適度に保つ、いわゆる保護剤としての効果を発揮する。直鎖炭素数が8よりも大きくなると、熱分解時に高い熱エネルギーが必要となるため低温焼結性が必要となる用途には好ましくない。ただし、ある程度溶液中の安定性を確保するには、ある程度の粒子間距離が必要になるため、直鎖の炭素数は好ましくは3以上、より好ましくは4以上であって8より少ない直鎖脂肪酸を使用することが好ましい。

【0028】

本発明にかかる金属ナノ粒子は、湿式法で作成されるものであり、この方法で作製できるのであれば、金属の種類には特段制限はない。例えば金、銀、銅、パラジウム、白金、コバルト等が利用でき、とりわけ金、銀、銅、白金は好適に利用することができる。溶液中の低温での合金化が可能であるなら、これらの金属で合金を形成させても良い。

【0029】

本発明にかかる金属ナノ粒子が組成物中に含まれる割合は、低すぎると塗布後乾燥および焼成工程にて塗布膜の収縮が激しくなりすぎ、その結果膜切れなどがおき、均一で高品質な膜の作成が困難となる。また、割合が高く過ぎると組成物の粘度が高くなりすぎ、印刷および塗布が困難となってしまう。そのため、本願発明に関しては、割合は5～70質量%、好ましくは10～70質量%、最も好ましくは20～70質量%の範囲がよい。また、周囲を被覆する脂肪酸は金属ナノ粒子全体に対して0.5～70質量%、好ましくは1～30質量%、最も好ましくは2～25質量%の範囲である。

【0030】

10

20

30

40

50

透過型電子顕微鏡 (TEM) により計測される金属ナノ粒子の直径は 1 ~ 100 nm、好ましくは 1 ~ 50 nm、より好ましくは 1 ~ 30 nm である。この範囲よりも大きい粒子の場合、金属ナノ粒子として期待される低温焼結性が得られにくくなるので好ましくない。

#### 【0031】

ディスク遠心式粒度分布測定において測定される二次凝集径 (メディアン径) は、2.0  $\mu$ m 以下、好ましくは 1.7  $\mu$ m 以下、最も好ましくは 1.5  $\mu$ m 以下である。二次凝集径がこの範囲よりも大きくなると、組成物中の粒子の沈殿が激しくなり、凝集塊が影響することから印刷法による描画時において、塗膜そのものに凹凸が存在したり、導電性の悪化が起きたりするため好ましくない。

10

#### 【0032】

ディスク遠心分離粒度分布測定において確認される本発明の二次凝集体は、一次金属ナノ粒子同士が弱い力で凝集していることにより形成されている。そのため、印刷時などある一定のせん断力がかかると分散するようになる。このような特徴を持っているため、本発明の組成物はナノ粒子の低温焼結性を持ち、さらには組成物として適したチキソ性をあわせもつという、プリンタブルエレクトロニクス用途として、適切な特性を持つことになる。

#### 【0033】

また、上記のようにせん断力がかかると本発明の二次凝集体は崩れやすいため、上記に示す二次凝集径の範囲は、あくまでもディスク遠心式粒度分布測定での結果であり、その他の粒度分布計では、同じ結果が得られない場合もある。

20

#### 【0034】

##### <金属ナノ粒子組成物>

本願発明における組成物の媒体は、水を主体とするものである。ここでいう「主体とする」とは、金属成分を除いた組成物全体における媒体の割合が 50 質量% 以上であることをいう。こうした組成物には、合計で 50 質量% 以下の副溶媒を添加することも可能である。

#### 【0035】

副溶媒としては、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、メチルエチルケトンといった極性溶媒、もしくはテトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、パラフィン類、N,N-ジメチルホルムアミドといった非極性溶媒のうち一種、あるいはそれらの複数の組み合わせを使用することができる。例えば、アルコールを使用する場合には、これを添加すれば組成物の表面張力を下げることができるので、被印刷体への濡れ性を改善することができるようになる。

30

#### 【0036】

組成物には、流動性を改善するために、水溶性樹脂とりわけ水溶性多糖類を添加することもできる。特に水溶性多糖類としては、水溶性ヘミセルロース、アラビアガム、トラガントガム、カラギーナン、キサントガム、グワーガム、タラガム、布海苔、寒天、ファーセララン、タマリンド種子多糖、カラヤガム、トロロアオイ、ペクチン、アルギン酸ナトリウム、プルラン、ジェランガム、ローカストビーンガム、各種澱粉等、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシメチルセルロース (HMC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース (HEMC)、ヒドロキシエチルエチルセルロース (HEEC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)、ヒドロキシプロピルエチルセルロース (HPEC)、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピルセルロース (HEHPC)、スルホエチルセルロース、ジヒドロキシプロピルセルロース (DHP)、アルギン酸プロピレングリコールエステル、及び可溶性澱粉に代表される加工澱粉等を添加することができる。なかでも、セルロース誘導体を選択して使用することが好ましい。

40

#### 【0037】

50

水溶性多糖類の添加量は、金属成分に対して10質量%未満、好ましくは5質量%未満、一層好ましくは3質量%未満であるのがよい。10質量%以上の水溶性樹脂の添加は、金属ナノ粒子の粒子間焼結を阻害し、さらには粒子と粒子の隙間に入り込み、その存在部分における抵抗が増大するため、導電性が低下し導電性皮膜として好ましくない。

【0038】

また適切な粘度調整あるいは金属膜の固定化を目的として、アミンを構成単位にもつ樹脂、例えば構成単位の一部がアミンにより中和されたような樹脂や共重合体(コポリマー)を添加することができる。

【0039】

このときの上記共重合体の添加量は組成物全体に対して0質量%より大で5%未満、好ましくは1~5質量%、より好ましくは1~3質量%である。

10

【0040】

さらに、塗膜の基材との密着性をより強固なものとするため、水性分散樹脂を添加しても良い。水性分散樹脂とは、高分子が水中に安定に懸濁・分散したものをいう。具体的にはエマルジョンラテックスといわれるものが好適に使用できる。ラテックスには植物の代謝作用による天然の生産物であるNRラテックスと乳化重合法により合成された合成ゴムラテックス、固形ゴムを水中に乳化分散した人工ラテックスの大きく分けて三種類のラテックスが存在するが、水性すなわち水に対して分散するものであれば、いずれも好適に使用できる。

【0041】

水性ラテックスまたは水性エマルジョンとしては、スチレン、ブタジエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、クロロプレン、1,3-ヘキサジエン、イソプレン、イソプテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチルビニルエーテルからなる群から選ばれた1種の化合物の水性ラテックスまたは水性エマルジョン、または前記化合物群から選ばれた共重合可能な2種以上の不飽和単量体からなる水性ラテックスまたは水性エマルジョンを挙げることができる。前記水性ラテックスまたは水性エマルジョンは、カルボキシル基、N-メチロール基、N-アルコキシメチル基、グリシジル基、-メチルグリシジル基、水酸基、アミノ基、酸無水物基からなる群から選ばれた反応性基の1種または2種以上を備える不飽和単量体を乳化重合させた変性ラテックスまたは変性エマルジョンであってもよい。

20

30

【0042】

このときの水性ラテックスもしくは水性エマルジョンの添加量としては、全体に対して0.5~8質量%、好ましくは1~8質量%、一層好ましくは1~7質量%である。添加量が0.5質量%未満であれば密着性が十分ではなく、一方8質量%よりも多い場合には、組成物において凝集塊が発生するなど、分散性の顕著な悪化が見られるとともに、塗膜化した際の導電性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【0043】

組成物中の硝酸成分は、組成物を基板の塗布後、乾燥および焼成工程などの加熱時に界面活性剤、分散材、その他添加剤樹脂の分解を促進させる働きがある。そのため、この硝酸成分濃度が低すぎると低温焼結性が悪化してしまい、PET基板などの低耐熱性基板上での良好な導電性をもつ膜の作成が困難となる。

40

【0044】

硝酸成分は、原料となる金属塩に、硝酸塩を用いる場合は、この硝酸塩により供給される。その他の金属塩を用いる場合は、粒子合成後に硝酸もしくは他の硝酸塩として供給することもできる。

【0045】

また、従来の金属ナノ粒子などを含む水系の組成物の場合は、存在する電解質成分の濃度に敏感に反応して凝集沈降し、保存安定性が損なわれることがあり、組成物の電気伝導度はできるだけ、低く維持(たとえば0.01S/m以下)する必要があった。ただし、

50

本願発明者らの鋭意検討により、理由は明らかでないが、本願発明品は従来の金属ナノ粒子などを含む水系の組成物の場合とはことなり、電気伝導度のある値以上により、粒子の分散性が保たれ、その結果、保存安定性が保たれることや、塗布膜の品質および優れた導電性を得られることを見出した。

【0046】

以上より得られる組成物中の硝酸イオン濃度は、好ましくは0.2質量%以上8.0質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以上7.0質量%以下、さらに一層好ましくは0.5質量%以上6.0質量%以下である。同様に組成物の電気伝導度は、好ましくは1.0 S/m以上、さらに好ましくは2.0 S/m以上、さらに一層好ましくは3.0 S/m以上である。この範囲を外れると、金属ナノ粒子組成物の二次凝集径が大きくなってしまい組成物の沈降が激しくなり、塗膜そのものに凹凸が存在する。また、低温焼結性が悪化することにより、焼成後の膜の電導性も悪化するため、好ましくない。

10

【0047】

<金属ナノ粒子の製造>

本発明にかかる金属ナノ粒子の製造方法について説明する。本発明の特徴は、濾過、乾燥の通常必要とされる工程を経ないで組成物の製造までを行う点にある。濾過、乾燥工程を経由せずに組成物を得ることにより、分散性および低温焼結性に優れた金属ナノ粒子組成物を得ることができた。また、これらの工程を除くことにより、製造設備の簡略化を図ることも可能となる。

【0048】

<原料溶液の調整>

本発明にかかる金属ナノ粒子は、三種の溶液を予め準備し、それらを順次混合することで得る。はじめにそれぞれの溶液について順次説明する。

20

【0049】

(溶液A)

イオン交換水に対して、アンモニア水と脂肪酸を溶解する。

【0050】

(溶液B)

金属イオンを還元する還元剤をイオン交換水で希釈、あるいは常温において固体状を呈しているものは溶解する。還元剤は水溶液中の金属イオンを還元することができるだけの還元力を有していれば足りる。還元剤としては、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、アスコルビン酸、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、アルミニウムリチウムヒドライドのうちいずれか一種、もしくはそれらの複数を併用することを適宜選定することができる。

30

【0051】

(溶液C)

イオン交換水に対して、上述のような金属種の水溶性金属塩を溶解する。

【0052】

金属塩としては、例えば銀の場合には、硝酸銀等を用いることができる。他には、酢酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、塩化物、水和物などから選択できる。このときその選択した塩が常温の水では溶解しにくい場合には、液を加温することや反応に支障のない範囲において溶解補助剤を添加してもよい。

40

【0053】

<反応工程>

反応槽にあらかじめ、所定量のイオン交換水を入れて、所定の温度にしておき、そこへ溶液Aを投入し、続いて溶液B、溶液Cを順次添加することで反応を行わせる。

【0054】

このときの反応槽内の金属濃度は0.3~0.9 mol/L、好ましくは0.4~0.7 mol/Lとなるように溶液Cを調整する。これらよりも希薄な場合には反応後に得られる金属ナノ粒子の量が少なく生産性が悪くなるので好ましくなく、これよりも濃度が高

50



い場合、反応が極めて激しく進み、制御し難く、反応が不均一になるため好ましくない。

【0055】

このときの反応温度（反応液の温度）は常温～70℃、好ましくは35～70℃、一層好ましくは40～70℃の温度で行う。

【0056】

小型のモデル槽の状態と同じ攪拌効果を実際の生産工程における大型槽で実現するための設計基準を得ることをスケールアップという。攪拌は混合が主目的であるが、単純な均一化だけでなく、反応や物質移動、熱動の促進など使用目的がさまざまなので、スケールアップの指針がいく種類がある。

【0057】

そのなかで、単位容積あたりの攪拌所要動力一定という考え方がある。これは、攪拌機の回転数を $n$  (rpm)、攪拌翼径 $d$  (m)であるとする、乱流下では $Re$  (レイノルズ数)によらず $nd^{2/3}$ が一定という考え方である。これは、相似形の反応槽でスケールアップをするときは、この $nd^{2/3}$ 一定になるように回転数を調整するという考え方であり、スケールアップをする上で、重要な情報となる。

【0058】

本発明者らは、この反応時の攪拌回転数と反応槽のスケールの関係に着目し調査を行った結果、本発明における金属ナノ粒子を合成するとき回転数 $n$ と攪拌羽径 $d$ の関係 $nd^{2/3}$ は好ましくは160以下、さらに好ましくは150以下、さらに一層好ましくは130以下であることがわかった。

【0059】

この範囲を外れると、金属ナノ粒子組成物の二次凝集径が大きくなってしまい組成物の沈降が激しくなり、塗膜そのものに凹凸が存在し、焼成後の膜の電導性も悪化するため、好ましくないことがわかった。

【0060】

<分離工程>

得られた反応液は自然沈降により上澄みと反応生成物を分離する。このときには少なくとも半日以上放置することが好ましく、自然沈降により液の容積の上部半分程度が上澄みになる程度まで放置しておくことが好ましい。得られた生成物はデカンテーションにより生成物と上澄みを分離することで金属ナノ粒子の凝集体を得ることができる。また、時間を短縮するために、遠心分離機なども使用することも可能である。

【0061】

<分散工程>

分離工程により、所望の濃度まで金属ナノ粒子が高められた凝集体に対し先述の水溶性樹脂、水性ラテックス、水性分散樹脂を添加することで、先の凝集体が分散された金属ナノ粒子組成物が得られる。

【0062】

<一次粒子平均径の評価>

(TEM像からの一次粒子径の平均値の測定)

金属ナノ粒子の凝集塊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-100CXMark-II型）を使用し、100kVの加速電圧で、明視野で粒子を観察した像を、倍率300,000倍で撮影した。

【0063】

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、300,000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200個以上の粒子について一次粒子を測定してその数平均径を測定した。な

10

20

30

40

50

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。

【0064】

<二次凝集径の評価>

ディスク遠心式粒度分布装置(CPS社製DC-24000型)を用いて、金属ナノ粒子組成物の二次凝集径を測定する。この時、液中の粒子濃度が高いと測定には好適ではないので、金属ナノ粒子組成物を希釈してから測定するのがよい。希釈は粒子が凝集しないように、金属ナノ粒子組成物の溶媒の主成分で希釈するとよい。本発明の金属ナノ組成物に関しては、反応後粒子を自然沈降させることで生じる上澄み液を添加することで希釈を行った。粒子濃度は0.2質量%濃度になるように各々準備した溶液を使用して測定した。

10

【0065】

得られた頻度別粒度分布より、積算粒子50%粒子径(メディアン径)をそれぞれ算出し、組成物中における凝集粒子径の比較を行った。本発明に従う粒子の粒度分布が厳密には左右対称ではないため、この値は平均粒子径(メーン径)とは異なる。

【0066】

<密着性の評価>

基板となるフィルムと塗布後焼成された金属膜との密着性の評価は、テープの引き剥がし法により行った。まず、焼成済みの金属膜のうえに、ニチバン社製セロハンテープ(型式:CT405AP-24)をしっかりと貼り付け、その後、フィルムに対して90度の方向に一気に引き剥がす。その後、金属膜の状態を観察することにより密着性を判断した。

20

【実施例】

【0067】

<実施例1>

<原料液の作製>

原料液Aとして、28質量%アンモニア水17.2gとヘプタン酸20.7gをイオン交換水68.6gに混合した。

【0068】

原料液Bとして、80質量%含水ヒドラジン23.8gをイオン交換水55.3gで希釈した。

30

【0069】

原料液Cとして、硝酸銀結晶79.8gを60に加熱したイオン交換水68.6gに溶解させた液を作製した。

【0070】

<Agナノ粒子合成反応>

5L反応槽にイオン交換水を534.5g添加し、200rpmの定速で攪拌しながら、原料液A、B、Cを順次添加し、反応を開始させた。この反応での $nd^{(2/3)}$ を計算すると40であった。

【0071】

反応中は温度を65に維持させた。反応開始60分後に反応を終了した。その後反応液を24時間静置することで反応物の濃縮を行った。

40

【0072】

24時間の静置後に、上澄みを取り除き、得られた濃縮物を蓋付き瓶に注ぎ、さらに濃縮するために一ヶ月以上間静置した。その後、上澄みを取り除き、濃縮された反応物を得た。このときに濃縮された反応物の銀濃度は64.1質量%であった。

【0073】

<組成物化>

得られた濃縮された反応物をビーカーに77.6g分取した。そこに先の濃縮工程で得られた上澄み19.6gを添加した。その後、ヒドロキシエチルセルロースの6%水溶液を8.1gを添加し、攪拌分散を行った。その後水性ラテックス樹脂を3.5gと、構成単位の一部がアミンにより中和された塩化ビニルコポリマーを1.7g添加し、攪拌分散

50

を行った。

【0074】

こうして得られたAgナノ粒子組成物の銀含有量は41.4質量%だった。組成物の中の粒子の電子顕微鏡写真を図1に示した。得られたTEM像から算出される一次粒子数平均粒子径は9.2nmであり、数累積の50%平均径を示すD50径は9.3nmである。この組成物の二次凝集体のメディアン径は、0.3μmであった。

【0075】

得られた組成物をPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（デュポンテイジンフィルム社製のメリネックス（Melinex：登録商標）STXR F24）上にフレキシソブルーフ（製造元：RK Print Coat Instruments、型式：ESI12、アニロックス；200線）を用いて塗布した。得られた塗布膜を140で30秒間、熱処理し、焼成膜を形成させ、表面抵抗率を測定したところ、1.9 / であつた。

10

【0076】

<実施例2、3および比較例1>

実施例1においてAgナノ粒子合成中の攪拌速度を変化させるときに、Agナノ粒子組成物の二次凝集径と、塗布、焼成したときに得られた膜に与える影響を調査した。結果を表1に示す。また、それぞれの攪拌回転数で作成した組成物を静置した場合の組成物の沈降速度について図3、図4に示す。図3は静置時間と、静置中に粒子が沈殿した液面からの距離（沈降量、mm）を示したものであり、図4（a）については、120時間静置後の様子を撮影したものであり、図4（b）は沈降量の算出方法を簡単に示した模式図である。沈降量は120時間静置後液面から沈降物の上面までの量をいう。

20

【0077】

【表1】

	回転数 (rpm)	インクのAg 濃度 (%)	$nd^{(2/3)}$	二次凝集体径 median径 (μm)	表面 抵抗 (Ω/□)	密着性
実施例1	200	41.4	40	0.3	1.9	良好
実施例2	300	41.0	60	0.3	0.8	良好
実施例3	600	40.2	120	1.4	2.8	良好
比較例1	800	41.6	161	2.2	測定不可	良好

30

【0078】

実施例1から3と比較例1の対比により、Agナノ粒子合成時の攪拌速度の影響がわかる。攪拌速度が800rpm( $nd^{(2/3)} = 161$ )の場合は、それより低い回転数で作成したAgナノ粒子組成物より、極めて沈降しやすい。また、この組成物を塗布および焼成した膜は導電性を示さないことを確認した。

【0079】

これは、攪拌回転数が大きい、言い換えると $nd^{(2/3)}$ 値が大である条件で作成したAgナノ粒子組成物は二次凝集体径が大きすぎるため、組成物が沈降しやすく、形成させた膜がポーラスであつて、抵抗値が極めて高くなることを示唆する。

40

【0080】

また、テープ引き剥がし法にて実施例1から3および比較例1の密着性評価をおこなった。全ての試料について、ファイルから金属膜の剥がれは全く観察されず、良好な密着性を持つことが確認された。

【0081】

<実施例4～8、比較例2>

実施例1で作成した組成物中の硝酸濃度および電気伝導度を測定した。なお、硝酸濃度

50

は還元蒸留 - 中和滴定法で測定し、電気伝導度について電気伝導度計（堀場製作所製）で測定を行った。硝酸濃度は 2.7 質量% および電気伝導度は 10.5 S/m であった。

【0082】

実施例 1 において、Ag ナノ粒子組成物調整時に、濃縮工程で得られた上澄みで希釈を行っている。この希釈時に 1:1 の割合で純水を用いて希釈し実施例 4 の組成物を作成した。また、上澄みの添加無しに希釈を全て純水で行うことにより、実施例 5 の組成物を作成した。さらに、一度濃縮物を純水のみで希釈し、その後、沈殿、さらに上澄みを取り除く操作を行い濃縮物を得た。

【0083】

その濃縮物を用い、純水で希釈することにより実施例 6 の組成物を作成した。また、実施例 6 よりも純水で希釈および濃縮する回数を増やして得られた濃縮物を純水で希釈することにより比較例 2 の組成物を作成した。

【0084】

実施例 1 に、硝酸を添加することにより実施例 7、8 の組成物を作成した。

【0085】

これらの組成物の硝酸濃度および電気伝導度について表 2 に示す。また、これらの組成物の二次凝集体径およびこれらをフレキシブルフを用いて塗布し、得られた塗布膜を乾燥機で 100 で 30 秒間、熱処理し、焼成膜を形成させたときの、表面抵抗率についても合わせて示す。

【0086】

【表 2】

	インクの Ag 濃度 (%)	硝酸 濃度 (%)	電気 伝導度 (S/m)	二次凝集体径 median径 ( $\mu\text{m}$ )	表面 抵抗 ( $\Omega/\square$ )	密着性
実施例1	41.4	2.7	10.5	0.3	2.1	良好
実施例4	41.6	2.1	7.6	0.3	1.5	良好
実施例5	41.3	1.4	4.9	0.3	3.5	良好
実施例6	41.6	0.6	3.5	0.9	29.2	良好
実施例7	42.4	3.9	19.7	0.3	1.7	良好
実施例8	42.1	5.3	20以上	0.4	2.0	良好
比較例2	41.2	0.1	0.9	2.2	測定不可	良好

【0087】

実施例 1 および実施例 4 ~ 8 と比較例 2 の対比により、組成物中の硝酸濃度および電気伝導度が組成物の分散性および塗布、焼成後の膜の抵抗値に大きく影響を及ぼすことがわかる。

【0088】

硝酸濃度が 0.1 質量%、組成物の電気伝導度が 0.9 S/m では二次凝集体径が 2.2  $\mu\text{m}$  であり、作成後の組成物の沈殿が激しく、また、塗布、焼成した膜もポラスであり、導電性がなく表面抵抗率は測定不可であった。

【0089】

また、テープ引き剥がし法にて実施例 1、実施例 4 から 8 および比較例 2 の密着性評価をおこなった。全ての試料について、ファイルから金属膜の剥がれは全く観察されず、良好な密着性を持つことが確認された。

【 0 0 9 0 】

< 比較例 3 >

実施例 1 において、構成単位の一部がアミンにより中和された塩化ビニルコポリマーを添加しなかった以外は同様にして、焼成膜を形成させた。実施例 1 で得られた焼成膜の写真を図 5 に、また比較例 3 で得られた焼成膜の写真を図 6 に示す。図 6 には焼成膜には焼成ムラ（写真での黒くなっている部分：矢印で示した部分）がところどころに見られる。また写真の暗くなっている部分の抵抗値は他より高いことから焼成不足とおもわれる。

【 0 0 9 1 】

実施例 1 と比較例 3 の対比（図 5 と図 6 の比較）により、このような塩化ビニルコポリマーを添加するときと比較して、均一焼成が促進されることが確認された。また、テープ引き剥がし法にて実施例 1 および比較例 3 の密着性評価をおこなった。全ての試料について、ファイルから金属膜の剥がれは全く観察されず、良好な密着性を持つことが確認された。

10

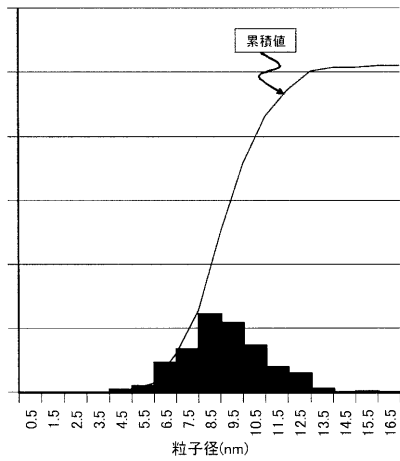
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 2 】

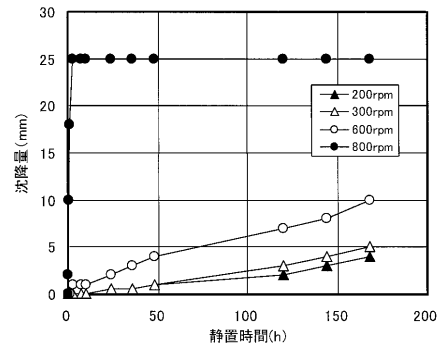
本発明にかかる金属ナノ組成物は、プリントエレクトロニクスへ好適に使用でき、現在検討が進められている、印刷 CPU、印刷照明、印刷タグ、オール印刷ディスプレイ、センサ、プリント配線板、有機太陽電池、電子ブック、ナノインプリント LED、液晶・PDP パネル、印刷メモリや RF-ID といったものに使用できると考えられる。

20

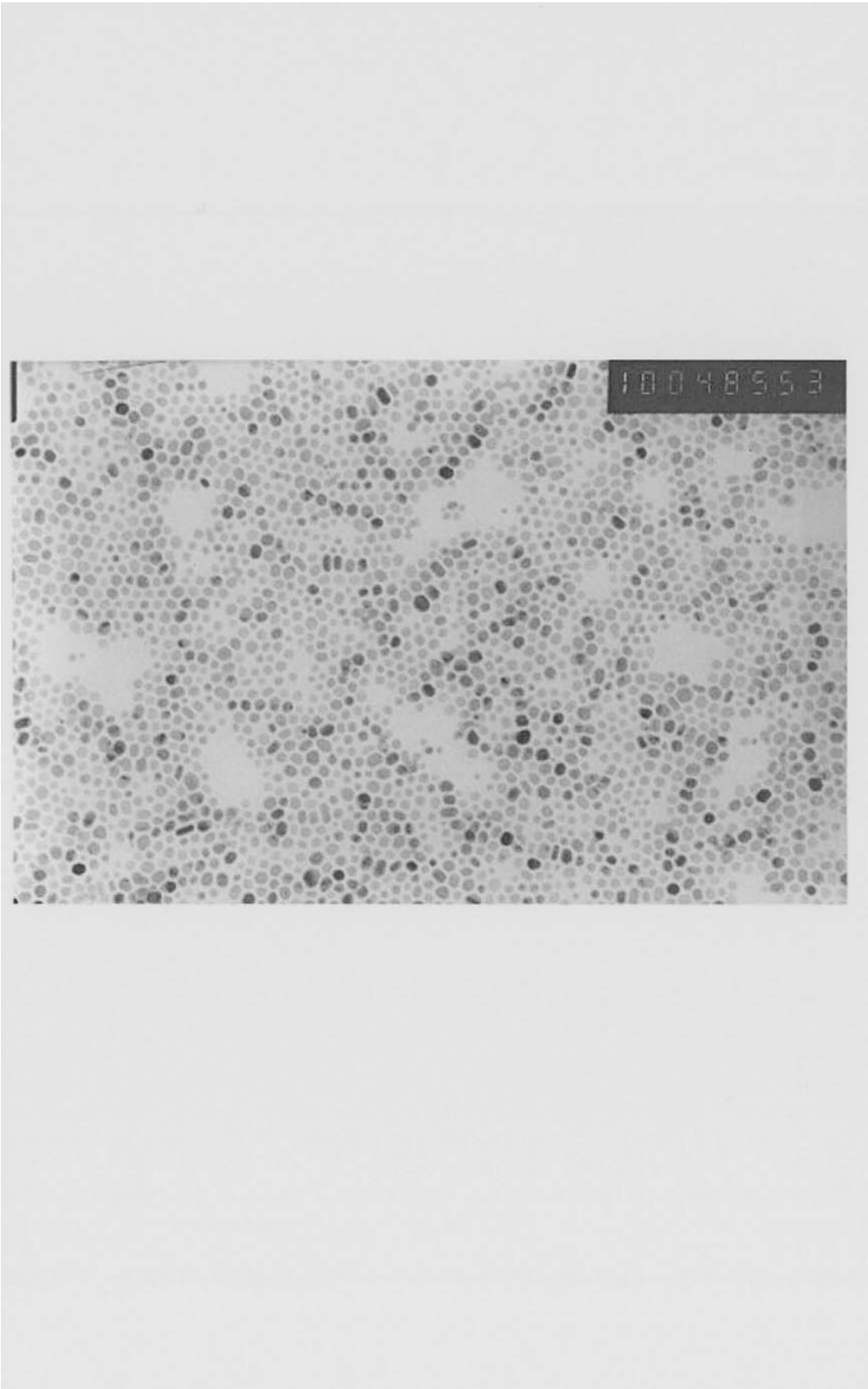
【 図 2 】



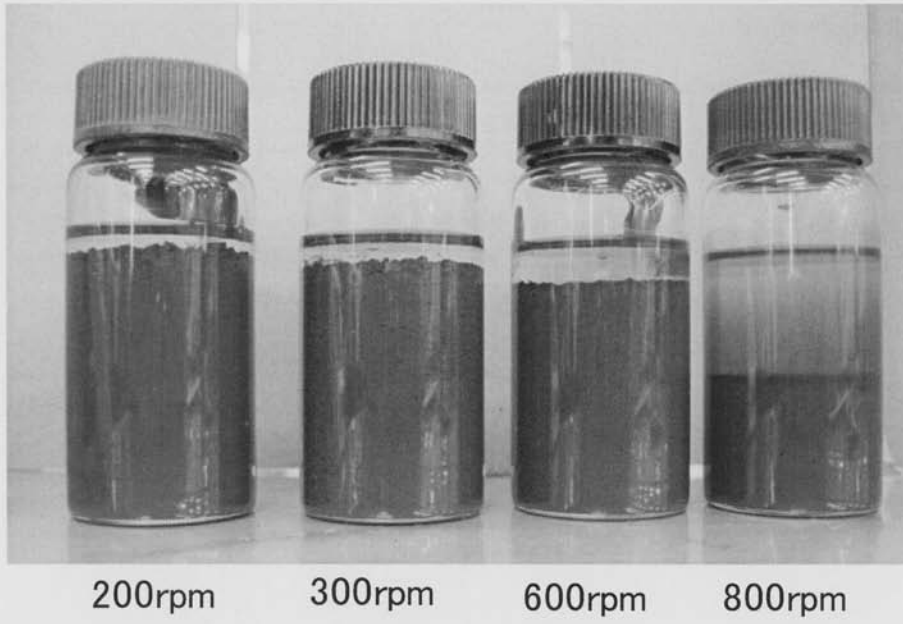
【 図 3 】



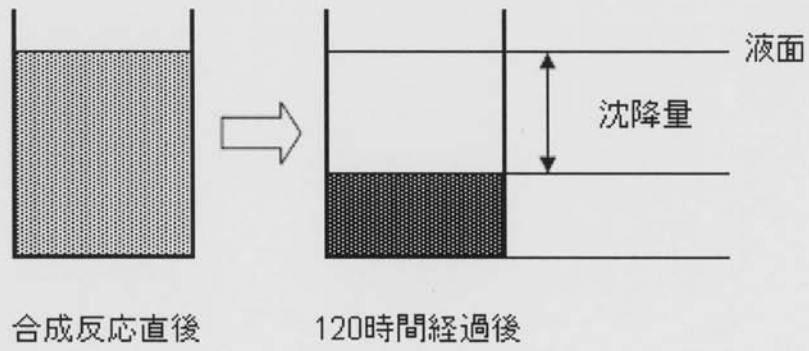
【 図 1 】



【 図 4 】

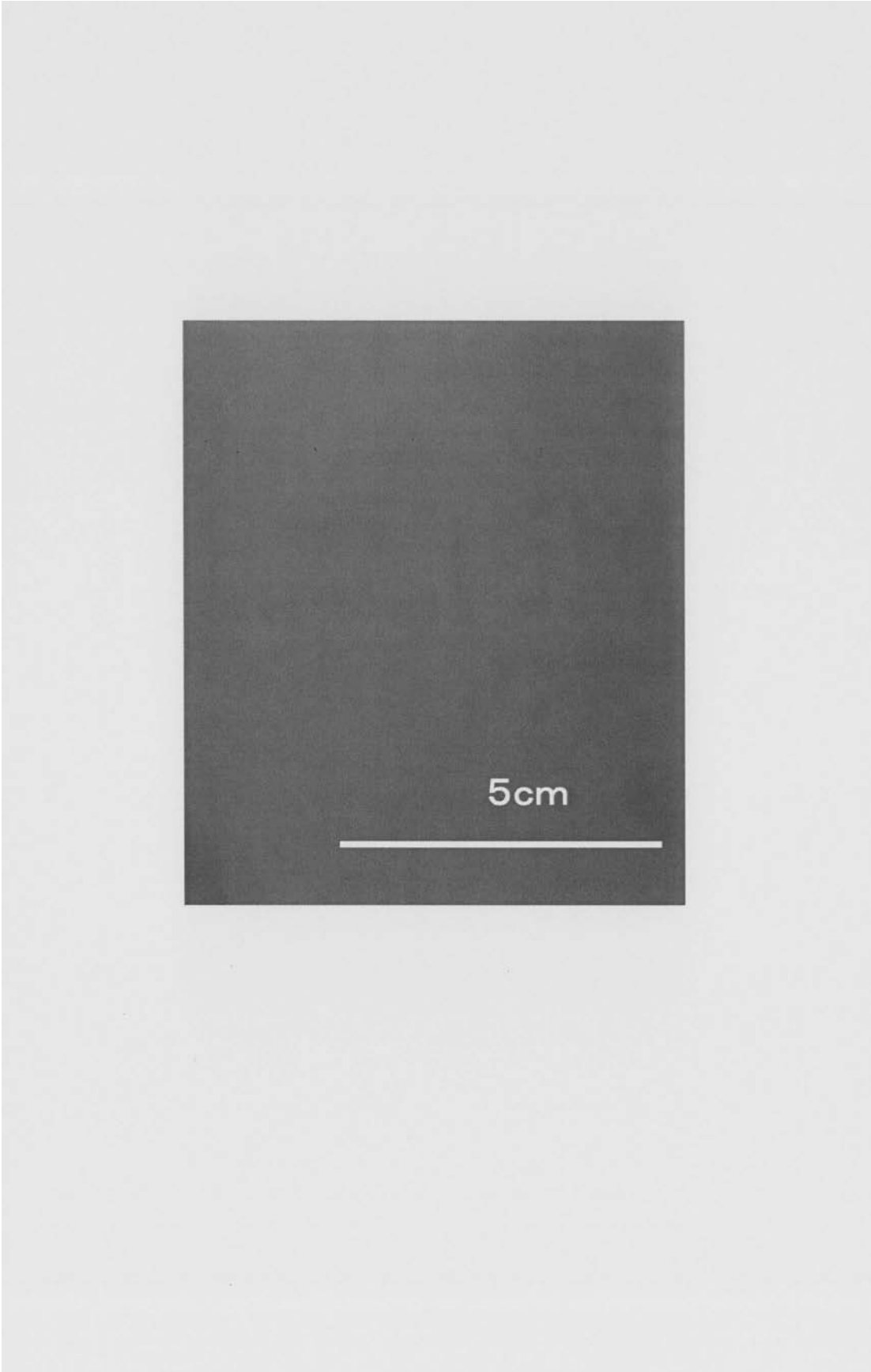


(a)



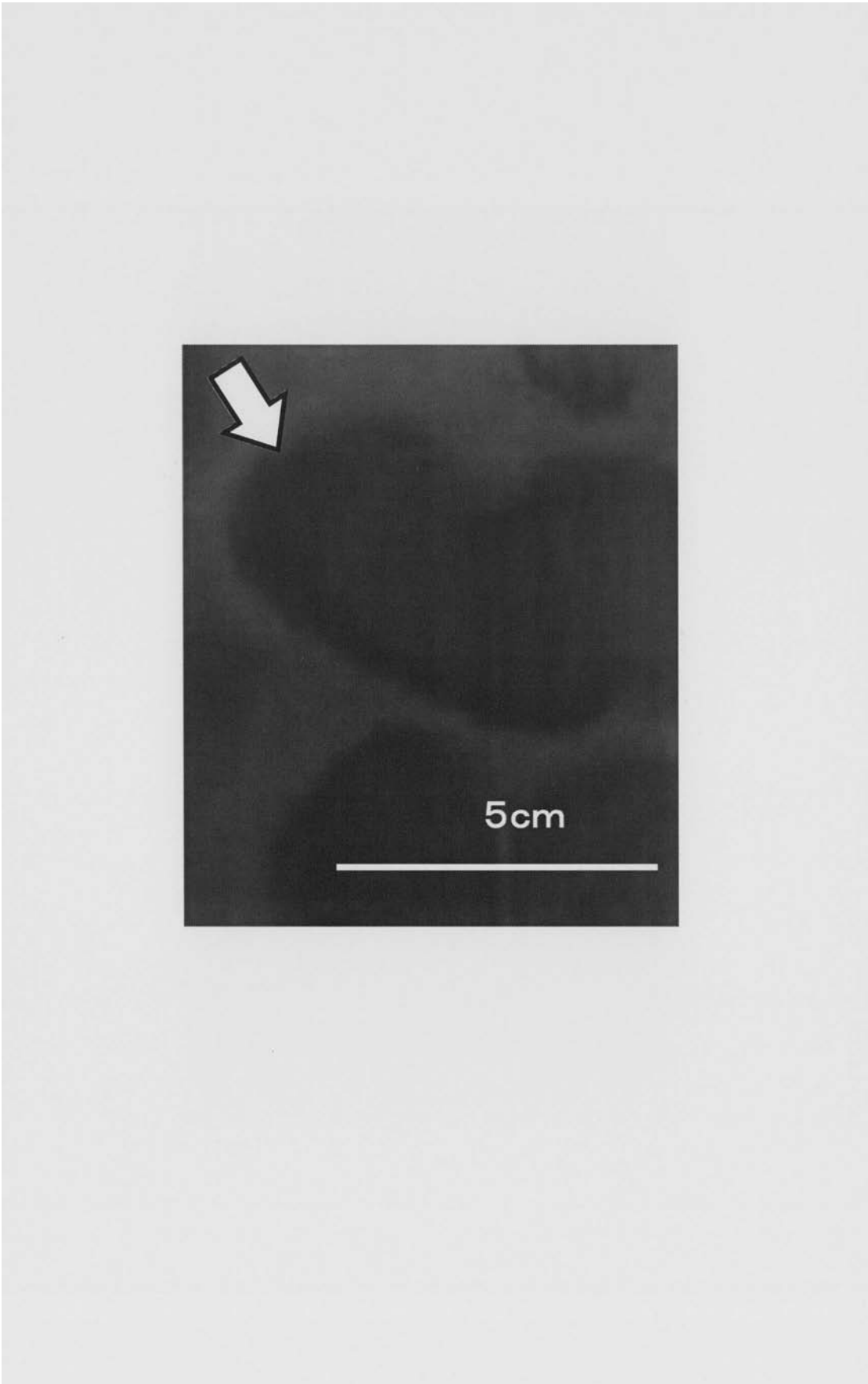
(b)

【 図 5 】





【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 5 K 1/09 D

(72)発明者 栗田 哲  
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

(72)発明者 藤田 英史  
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

Fターム(参考) 4E351 AA02 AA16 BB01 BB09 BB31 CC05 CC22 CC31 DD04 DD05  
DD06 DD19 DD20 DD21 DD52 DD56 EE01 EE03 EE04 EE06  
EE11 EE12 EE13 EE14 EE24 EE25 GG09 GG16 GG20  
4J038 AA011 HA066 NA20 PA19  
4K017 AA03 AA04 AA06 AA08 BA02 BA03 BA05 BB02 BB05 BB06  
CA07 CA08 DA01 DA07 EJ01 EJ02 FB03 FB07 FB11  
4K018 AA02 BA01 BB04 BB05 BC29 BD04 CA33 CA44 DA12 DA31  
KA33