

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年7月3日(03.07.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/142113 A1

(51) 国際特許分類:

B22F 1/00 (2022.01) B22F 1/068 (2022.01)
B22F 1/052 (2022.01) B22F 9/00 (2006.01)
B22F 1/065 (2022.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/038761

(22) 国際出願日: 2024年10月30日(30.10.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-218544 2023年12月25日(25.12.2023) JP

(71) 出願人: D O W A エレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS

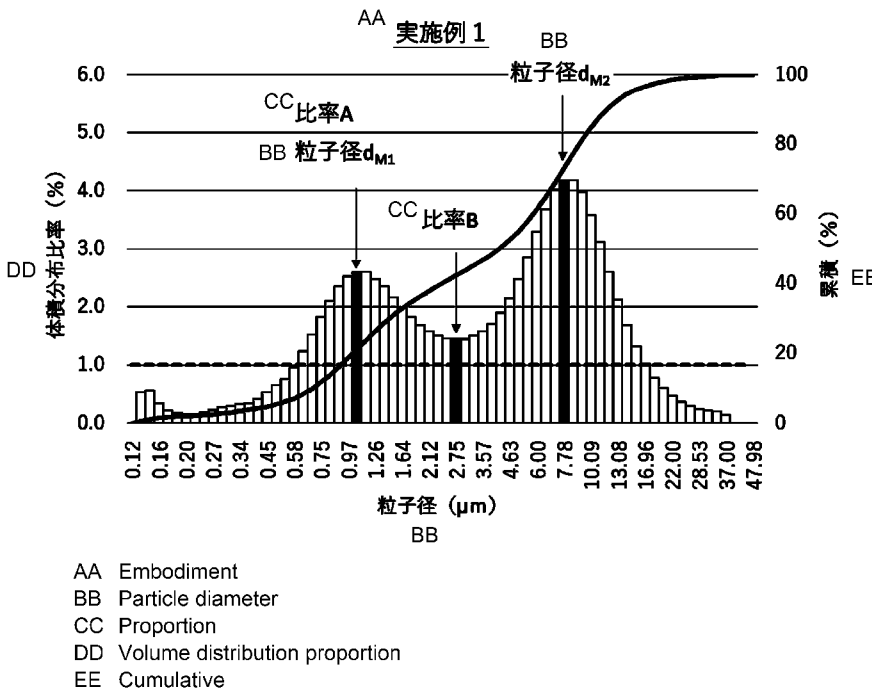
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 (JP).

(72) 発明者: 小島 拓也(KOJIMA Takuya); 〒1010021 東京都千代田区外神田4-14-1 DOWAエレクトロニクス株式会社内 (JP). 遠藤 圭一(ENDOH Keiichi); 〒1010021 東京都千代田区外神田4-14-1 DOWAエレクトロニクス株式会社内 (JP). 伊東 大輔(ITO H Daisuke); 〒1010021 東京都千代田区外神田4-14-1 DOWAエレクトロニクス株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 (JP).

(54) Title: MIXED SILVER POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METAL PASTE FOR BONDING

(54) 発明の名称: 混合銀粉及びその製造方法、並びに接合用金属ペースト



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a mixed silver powder capable of imparting high thermal conductivity to a metal bonding layer. The present invention is a mixed silver powder in which a particle size distribution obtained by wet-type measurement using a laser diffraction particle size distribution measurement device, wherein the vertical axis is the volume distribution proportion and the horizontal axis is the particle diameter, includes a first peak and a second peak where the volume distribution proportion is 1% or higher.

[続葉有]

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

The relationship between the particle diameter d_{M1} of the first peak and the particle diameter d_{M2} of the second peak satisfies formula (I): $d_{M1} < d_{M2}$ and formula (II): $4.5 \mu\text{m} \leq d_{M2} - d_{M1} \leq 16.0 \mu\text{m}$. The relationship between the volume distribution proportion A of whichever of the first peak and the second peak has the lower volume distribution proportion and the volume distribution proportion B, which is the minimum volume distribution proportion occurring between the first peak and the second peak, satisfies formula (III): $1.2 \leq A / B$ or formula (IV): $0 = B / A$.

(57) 要約: 本発明の目的は、金属接合層に高い熱伝導率を付与可能な混合銀粉の提供である。本発明は、レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率及び横軸が粒子径の粒度分布において、体積分布比率が1%以上である、第一のピーク及び第二のピークを含み、前記第一のピークの粒子径 d_{M1} と、前記第二のピークの粒子径 d_{M2} との関係が、下記式 (I) 及び式 (II): $d_{M1} < d_{M2}$... (I) $4.5 \mu\text{m} \leq d_{M2} - d_{M1} \leq 16.0 \mu\text{m}$... (II) を満たし、前記第一のピーク及び前記第二のピークのうち、体積分布比率が小さい方のピークの体積分布比率 A と、前記第一のピークと前記第二のピークとの間の体積分布比率が最小となる体積分布比率 B との関係が、下記式 (III) 又は式 (IV): $1.2 \leq A / B$... (III) $0 = B / A$... (IV) を満たす、混合銀粉である。

明 細 書

発明の名称：

混合銀粉及びその製造方法、並びに接合用金属ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、混合銀粉及びその製造方法、並びに接合用金属ペーストに関する。

背景技術

[0002] 従来、部材を接合するための接合材料としては、はんだが使用されている。しかしながら、はんだの融点は低いため、動作温度の高い炭化ケイ素や窒化ガリウム等のパワーデバイス素子に対して使用することは困難であった。そのため、現在では耐熱性の高い金属ナノ粒子を含む金属ペーストが接合材料として使用されている。

[0003] 例えば、特許文献1は、 $1\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子径を有する銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子粉末をペースト成分として含有した接合用金属ペーストを開示しており、この接合用金属ペーストを使用して2つの部材を接合すると、高い接合強度の接合体を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-224296号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、接合用金属ペーストを使用した接合においては、金属接合層における放熱性の観点から、高い熱伝導率を有する金属接合層が望まれている。

[0006] そこで、本発明は、金属接合層に高い熱伝導率を付与可能な混合銀粉及びその製造方法、並びにこの混合銀粉を含む接合用金属ペーストを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、以下に述べる本発明を完成させた。

[0008] 即ち、上述の課題を解決するための本発明の要旨構成は以下の通りである。

[0009] [1] レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率及び横軸が粒子径の粒度分布において、

体積分布比率が1%以上である、第一のピーク及び第二のピークを含み、

前記第一のピークの粒子径 d_{M1} と、前記第二のピークの粒子径 d_{M2} との関係が、下記式 (I) 及び式 (II) :

$$d_{M1} < d_{M2} \cdots (I)$$

$$4.5 \mu m \leq d_{M2} - d_{M1} \leq 16.0 \mu m \cdots (II)$$

を満たし、

前記第一のピーク及び前記第二のピークのうち、体積分布比率が小さい方のピークの体積分布比率Aと、前記第一のピークと前記第二のピークとの間の体積分布比率が最小となる体積分布比率Bとの関係が、下記式 (III)

又は式 (IV) :

$$1.2 \leq A/B \cdots (III)$$

$$0 = B/A \cdots (IV)$$

を満たす、混合銀粉。

[0010] [2] 前記第一のピークの体積分布比率の50%超が球状銀粉由来であり、前記第二のピークの体積分布比率の50%超がフレーク状銀粉由来である、[1]に記載の混合銀粉。

[0011] [3] 前記 d_{M1} が $0.5 \mu m$ 以上 $1.5 \mu m$ 以下であり、前記 d_{M2} が $5.0 \mu m$ 以上 $17.5 \mu m$ 以下である、[1] 又は [2] に記載の混合銀粉。

[0012] [4] BET比表面積に対する強熱減量の比が0.65以下である、[1] ~ [3] の何れかに記載の混合銀粉。

[0013] [5] タップ密度が 3.5 g/cm^3 以上である、[1]～[4]の何れかに記載の混合銀粉。

[0014] [6] 第一の銀粉と第二の銀粉とを混合する、混合工程を含む、混合銀粉の製造方法であって、

前記第一の銀粉及び前記第二の銀粉を、それぞれ、レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率及び横軸が粒子径の粒度分布において、

前記第一の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s1} と、前記第二の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s2} との関係が、下記式(i)及び式(ii)：

$$d_{s1} < d_{s2} \cdots (i)$$

$$4.6 \mu\text{m} \leq d_{s2} - d_{s1} \leq 16.0 \mu\text{m} \cdots (ii)$$

を満たし、

前記第一の銀粉の累積94%径 D_{94} と、前記第二の銀粉の累積6%径 D_6 との関係が、下記式(iii)：

$$D_{94} \leq D_6 \cdots (iii)$$

を満たす、混合銀粉の製造方法。

[0015] [7] 前記第一の銀粉が球状銀粉であり、前記第二の銀粉がフレーク状銀粉である、[6]に記載の混合銀粉の製造方法。

[0016] [8] 前記球状銀粉は、累積50%径 D_{50} が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、タップ密度が 2.0 g/cm^3 以上であり、BET比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

前記フレーク状銀粉は、累積50%径 D_{50} が $5.0 \mu\text{m}$ 以上 $17.5 \mu\text{m}$ 以下であり、タップ密度が 2.0 g/cm^3 以上であり、BET比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、アスペクト比が3以上である、[7]に記載の混合銀粉の製造方法。

[0017] [9] [1]～[5]の何れかに記載の混合銀粉を含む、接合用金属ペースト。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、金属接合層に高い熱伝導率を付与可能な混合銀粉及びその製造方法、並びにこの混合銀粉を含む接合用金属ペーストを提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例におけるシア強度の評価方法を説明する概略図である。

[図2]実施例1に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図3]実施例2に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図4]実施例3に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図5]実施例4に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図6]実施例5に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図7]フレーク状銀粉AのSEM写真（2000倍）である。

[図8]フレーク状銀粉BのSEM写真（2000倍）である。

[図9]フレーク状銀粉CのSEM写真（2000倍）である。

[図10]フレーク状銀粉DのSEM写真（2000倍）である。

[図11]フレーク状銀粉EのSEM写真（2000倍）である。

[図12]球状銀粉AのSEM写真（2000倍）である。

[図13]球状銀粉AのSEM写真（20000倍）である。

[図14]球状銀粉BのSEM写真（2000倍）である。

[図15]実施例1に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図16]実施例2に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図17]実施例3に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図18]実施例4に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図19]実施例5に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図20]比較例4に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図21]比較例5に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図22]比較例6に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図23]比較例7に係る銀粉のSEM写真（2000倍）である。

[図24]比較例1に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図25]比較例2に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図26]比較例3に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図27]比較例4に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図28]比較例5に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図29]比較例6に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

[図30]比較例7に係る銀粉の粒度分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] (用語及び測定方法)

まず、実施形態の説明に先立ち、本明細書における用語及び測定方法等を説明する。

[0021] <粒度分布測定方法>

本明細書において、各銀粉の体積基準の累積6%粒子径 (D_6)、累積10%粒子径 (D_{10})、累積50%粒子径 (D_{50})、累積90%粒子径 (D_{90})、累積94%粒子径 (D_{94})、及びその分布は以下の方法により測定した。

銀粉0.1gをイソプロピルアルコール (IPA) 40mLに加えて超音波ホモジナイザー (装置名: US-150T、株式会社日本精機製作所製; 19.5kHz、チップ先端直径18mm) により2分間分散させた後、レーザー回折式粒度分布測定装置 (マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラックMT-3300 EXII) により湿式で測定した。なお、後述する比較例2の銀粉 (球状銀粉A) のみ、銀粉0.1gを1重量%濃度のポリビニルピロリドン (PVP) 溶液 (溶媒はイソプロピルアルコール) 40mLに添加し、超音波ホモジナイザーで2分間分散させたものを測定に用いた。

本発明では上記方法により測定を行い、体積基準で算出した、縦軸が体積分布比率 (単位: %)、横軸が粒子径 (単位: μm) である粒度分布のグラフを得た。該粒度分布のグラフは、ヒストグラムであり、上記体積分布比率とは、粒子径の各区間における粒子体積の累積値を測定された粒子の全体積で除したものである。なお、横軸である粒子径の区間について、隣りあう区

間の粒子径の最小値間の比は1.09になるように測定した。

本明細書において、上記粒度分布における「ピーク」とは、上記体積頻度分布比率が極大となる区間において粒子径が最小となる点を意味する。なお、ピークの特定においては、値が同じ体積分布比率の区間が隣り合っている場合には、粒子径が小さい方の区間を用いることとする。

[0022] <銀粉の強熱減量 (I g - I o s s) >

銀粉の強熱減量 (I g - I o s s) は、銀粉試料 2 g を秤量 (w_1) して磁性るつぽに入れ、800℃で30分間強熱した後、冷却し、秤量 (w_2) することにより、「強熱減量 (%)」= $[(w_1 - w_2) / w_1] \times 100$ から求めた。

[0023] <BET比表面積>

BET法を採用した比表面積測定装置 (M O U N T E C H社製、M a c s o r b H M - m o d e l 1210) を用いて、銀粉 3 g を測定セルに入れて、Heガス70体積%と窒素ガス30体積%とを混合したキャリアガスを当該測定セルに通流させて60℃で10分間の脱気を行った後、BET1点法にて求めた。

[0024] <タップ密度 (T A P) >

銀粉のタップ密度とは、所定量の銀粉を計量して所定容量の容器に投入し、所定の落差で当該容器を落下させる動作を所定回数行った後 (以下ではタップ後と称する) の、容器中の銀粉の見かけ密度であり、容器中の銀粉の重量を、容器中の見かけの銀粉の容量で除することで求めた。

具体的に、銀粉のタップ密度は、タップ密度測定装置 (柴山科学株式会社製、カサ比重測定装置 S S - D A - 2) を使用し、銀粉 30 g を計量して、容器 (20 mL 試験管) に入れ、落差 20 mm で 1,000 回タッピングし、銀粉の重量である 30 g を、タップ後の銀粉の見かけの体積 (mL) で除して求めた。なお、後述するフレーク状銀粉 B 及びフレーク状銀粉 C、比較例 4, 5 に係る銀粉については、計量する銀粉の重量を 15 g とし、銀粉の重量である 15 g を、タップ後の銀粉の見かけの体積 (mL) で除して求め

た。

[0025] <平均アスペクト比>

ここで、平均アスペクト比は、円盤粒子の均一モデルを用いると、「平均アスペクト比 = D_{50}/t 」（ t は厚みを意味する。）により算出できる。また、厚み t （単位： μm ）は、「 $t = D_{50}/((\rho \times (D_{50}/2) \times \text{BET 比表面積}) - 2)$ 」（ ρ は粒子の密度を意味する。）により算出できる。

従って、本明細書において、銀粉の平均アスペクト比は、銀粉の D_{50} と、銀粉の BET 比表面積と、 ρ として銀粉の真密度 10.49 g/cm^3 とを用いて、「平均アスペクト比 = $(10.49 \times (D_{50}/2) \times \text{BET}) - 2$ 」により算出した。

[0026] <球状銀粉>

本明細書において、「球状銀粉」とは、球に近い形状を有しており、上記平均アスペクト比が 2 未満である形状を意味する。

[0027] <フレーク状銀粉>

本明細書において、「フレーク状銀粉」とは、平板、厚みの薄い直方体、薄片状または鱗片状を含み、上記平均アスペクト比が 2 以上の形状の銀粉を意味する。

[0028] (混合銀粉)

本発明の混合銀粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率及び横軸が粒子径の粒度分布（以下、単に「粒度分布」と称する場合がある。）において、体積分布比率が 1% 以上である第一のピーク及び第二のピークを含み、第一のピークの粒子径 d_{M1} と、第二のピークの粒子径 d_{M2} との関係が、下記式 (I) 及び式 (II)：

$$d_{M1} < d_{M2} \cdots (I)$$

$$4.5 \mu\text{m} \leq d_{M2} - d_{M1} \leq 16.0 \mu\text{m} \cdots (II)$$

を満たすものである。

さらに、本発明の混合銀粉は、式 (II) に示すように、第二のピークの粒子径 d_{M2} と第一のピークの粒子径 d_{M1} との差 ($d_{M2} - d_{M1}$) が上記のよう

な範囲であり、二つのピークが上記の範囲で離れていることで、混合銀粉の粒度分布において第一のピークと第二のピークとの間には少なくとも一つの谷が生じる。本発明の混合銀粉は、第一のピーク及び第二のピークのうち、体積分布比率が小さい方のピークの体積分布比率 A と、第一のピークと第二のピークとの間の谷の体積分布比率が最小となる位置の体積分布比率 B との関係が、下記式 (I I I) 又は式 (I V) :

$$1.2 \leq A/B \cdots (I I I)$$

$$0 = B/A \cdots (I V)$$

を満たすものである。

上記のような混合銀粉であれば、金属接合層に高い熱伝導率を付与できる。その理由は、第一のピークを形成する粒子径が小さく焼結性の高い銀粒子が、第二のピークを形成する粒子径の大きい銀粒子間の隙間に入り込み、金属接合層において、粒子径の大きい銀粒子間の導電パスを増やす役割を果たし、大きい銀粒子を用いることにより得られる粒子数低減効果と大きい銀粒子同士の接触面を増やす効果を得ることができるためであると推察される。

なお、混合銀粉の粒度分布において、体積分布比率が 1 % 以上であるピークは 2 つのみであることが好ましいが、体積分布比率が 1 % 以上であるピークが 3 つ以上存在する場合、第一のピーク及び第二のピークは、ピークの体積分布比率が大きい 2 つのピークを意味する。

[0029] 混合銀粉の粒度分布において、第二のピークの粒子径 d_{M2} と第一のピークの粒子径 d_{M1} との差 ($d_{M2} - d_{M1}$) は、 $4.5 \mu m$ 以上であり、 $6.0 \mu m$ 以上であることが好ましく、また、 $16.0 \mu m$ 以下であり、 $13.0 \mu m$ 以下であることが好ましい。

[0030] 本発明の混合銀粉において、体積分布比率 A と体積分布比率 B との関係は、式 (I I I) 又は式 (I V) を満たすものであれば特に限定されないが、式 (I I I) を満たすものが好ましい。

ここで、混合銀粉の粒度分布において、体積分布比率 B に対する体積分布比率 A の比 (A/B) は、 1.2 以上であり、 1.5 以上であることが好ま

しい。

一方、体積分布比率Bに対する体積分布比率Aの比（ A/B ）は、例えば1.5以下でもよく、1.25以下でもよい。

[0031] 体積分布比率Aは、式（111）の関係を満たせば特に限定されないが、1.0%以上であることが好ましく、1.6%以上であることがより好ましく、また、4.0%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましい。

[0032] 体積分布比率Bは、式（111）の関係を満たせば特に限定されないが、0.5%以上であることが好ましく、0.7%以上であることがより好ましく、また、3.0%以下であることが好ましく、2.0%以下であることがより好ましい。

[0033] 混合銀粉の粒度分布において、第一のピークの体積分布比率の50%超は球状銀粉由来であり、第二のピークの体積分布比率の50%超はフレーク状銀粉由来であることが好ましい。

第一のピークの体積分布比率の50%超は球状銀粉由来であり、第二のピークの体積分布比率の50%超はフレーク状銀粉由来であれば、粒子径が小さく焼結性が高い微粒の球状銀粒子が、粒子径の大きいフレーク状銀粒子間の隙間に入り込みやすくなり、金属接合層において、粒子径の大きいフレーク状銀粒子間の導電パスを増やす働きを果たし、フレーク状銀粉の粒子数低減効果と平らな面を有するフレーク状銀粒子同士の接触面積をより増やす効果を得ることができる。

第一のピークの体積分布比率は、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上が球状銀粉由来である。また、第一のピークの体積分布比率は、100%が球状銀粉由来、即ち、球状銀粉由来のみからなることが更に好ましい。

第二のピークの体積分布比率は、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上がフレーク状銀粉由来である。また、第二のピークの体積分布比率は、100%がフレーク状銀粉由来、即ち、フレーク状銀粉由来のみから

なることが更に好ましい。

[0034] 混合銀粉の粒度分布において、 d_{M1} は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、 d_{M2} が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $17.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

d_{M1} 及び d_{M2} が上記範囲内であれば、微粒銀粉による焼結性の高さと、大きい銀粉による粒子数低減効果及び大きい銀粒子同士の接触面を増やす効果を両立することができる。

d_{M1} は、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $1.4\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

d_{M2} は、 $6.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $16.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $11.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0035] 混合銀粉の D_{10} は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

混合銀粉の D_{10} が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であれば、大きい銀粒子間の隙間に粒子径の小さい微粒銀粒子が緻密に入り込むことができる。

一方、混合銀粉の D_{10} が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であれば、小さい銀粒子の焼結性の良さを利用することができる。

[0036] 混合銀粉の D_{50} は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $6.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0037] 混合銀粉の D_{90} は、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $17.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

混合銀粉の D_{90} が $7.0\ \mu\text{m}$ 以上であれば、金属接合層における大きい銀粒子の低減効果、銀粒子同士の接触面積を増やすことができる。

一方、混合銀粉の D_{90} が $20.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、大きい粒子同士の間

の隙間が広すぎず、粒子径の小さい銀粒子が緻密に入り込むことができる。

- [0038] 混合銀粉において、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ は、1.8以上であることが好ましく、1.9以上であることがより好ましく、また、10.0以下であることが好ましく、7.2以下であることがより好ましい。

上記範囲内であれば、粒子径の小さい微粒銀粉と粒子径の大きい銀粉が一定数混ざりあい、大きい粒子間の隙間に粒子径の小さい銀粒子が緻密に入り込むことができるため、金属接合層の充填性が向上する。

- [0039] 混合銀粉のタップ密度は、 3.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、 5.0 g/cm^3 以上であることがより好ましく、また、 7.0 g/cm^3 以下であることが好ましく、 6.3 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

混合銀粉のタップ密度が 3.5 g/cm^3 以上であれば、金属接合層の充填性が向上する。

一方、混合銀粉のタップ密度が 7.0 g/cm^3 以上であれば、充填性が高すぎて、接合材が硬く脆くなり、熱応力などによる反りによりクラック等が発生する恐れがある。

- [0040] 混合銀粉のBET比表面積は、 $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、また、 $1.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

混合銀粉のBET比表面積が $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、十分な粒子同士の接触面積を確保できる。

一方、混合銀粉のBET比表面積が $1.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、金属接合層を形成するペーストの粘度を良好に保つことができる。

- [0041] 混合銀粉において、BET比表面積に対する強熱減量（ $\text{Ig} - \text{Ioss}$ ）の比（「 $\text{Ig} - \text{Ioss}$ 」／「BET比表面積」）は、0.15以上であることが好ましく、0.30以上であることがより好ましく、また、0.65以下であることが好ましく、0.57以下であることがより好ましい。

混合銀粉の「 $\text{Ig} - \text{Ioss}$ 」／「BET比表面積」が0.15以上であ

れば、銀粉が良好に分散できる。

一方、混合銀粉の「 I_{g-Ioss} 」／「 BET 比表面積」が 0.65 以下であれば、粒子間の不純物量を少なく抑えることができるため、加熱後の粒子間の抵抗が減少し、金属接合層の熱伝導率を向上できる。

ここで、 BET 比表面積に対する強熱減量（ I_{g-Ioss} ）の比とは、単位を質量％としたときの銀粉中の強熱減量（ I_{g-Ioss} ）の値を、単位を m^2/g としたときの銀粉の BET 比表面積の値で除した値のことである。なお、本明細書において、「 I_{g-Ioss} 」／「 BET 比表面積」の単位の記載は省略しているが、単位は「質量％・ g/m^2 」である。

[0042] なお、本発明の混合銀粉は式（Ⅰ）～（Ⅳ）の関係を満たすものであれば特に限定されないが、後述する第一の銀粉と第二の銀粉とを所定の割合で含む混合物であってもよい。

[0043] （混合銀粉の製造方法）

本発明の混合銀粉の製造方法（以下、単に「製造方法」と称する場合がある。）は、第一の銀粉と第二の銀粉とを混合する、混合工程を含み、第一の銀粉及び第二の銀粉を、それぞれ、レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率及び横軸が粒子径の粒度分布において、第一の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s1} と、第二の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s2} との関係が、下記式（ⅰ）及び式（ⅱ）：

$$d_{s1} < d_{s2} \cdots (i)$$

$$4.6 \mu m \leq d_{s2} - d_{s1} \leq 16.0 \mu m \cdots (ii)$$

を満たし、

第一の銀粉の累積 94% 径 D_{94} と、第二の銀粉の累積 6% 径 D_6 との関係が、下記式（ⅲ）：

$$D_{94} \leq D_6 \cdots (iii)$$

を満たす方法である。

上記のような混合銀粉であれば、金属接合層に高い熱伝導率を付与可能な

混合銀粉を得ることができる。

また、上述した本発明の混合銀粉は、本発明の製造方法により得ることができる。

なお、本発明の製造方法の混合工程において、第一の銀粉と第二の銀粉とを混合する手段は特に限定されず、例えば、ヘンシェル型ミキサー、サンプルミル等の攪拌機を用いて行うことができる。

[0044] 第一の銀粉及び第二の銀粉の粒度分布において、第二の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s2} と、第一の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s1} との差 ($d_{s2} - d_{s1}$) は、 $4.6 \mu\text{m}$ 以上であり、 $6.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、また、 $16.0 \mu\text{m}$ 以下であり、 $12.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0045] 第一の銀粉及び第二の銀粉の粒度分布において、第二の銀粉の累積6%径 D_6 と、第一の銀粉の累積94%径 D_{94} との差 ($D_6 - D_{94}$) は、 $0.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2.5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0046] 第一の銀粉と第二の銀粉の合計質量に対する第一の銀粉の質量割合は、10%質量%以上であることが好ましく、20%質量%以上であることがより好ましく、90%質量%以下であることが好ましく、80%質量%以下であることがより好ましい。

第一の銀粉と第二の銀粉の合計質量に対する第一の銀粉の質量割合が上記範囲内であれば、粒子径の小さい微粒銀粉と大きいフレーク銀粉が一定数混ざっており、大きい粒子間の隙間に粒子径の小さい銀粒子が緻密に入り込むことができ、金属接合層の充填性が向上し、それぞれの銀粉の効果を発揮することができる。

[0047] 第一の銀粉の粒度分布において、 d_{s1} は、 $0.4 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0048] 第一の銀粉の粒度分布において、第一の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの体積分布比率は、4.0%以上であることが好ましく、5.0%以上であることがより好ましく、上限に関しては特に制限されない。

[0049] 第一の銀粉の形状は特に限定されないが、球状であることが好ましい。即ち、第一の銀粉は球状銀粉であることが好ましい。

[0050] 第一の銀粉の D_{10} は、0.1 μm 以上であることが好ましく、0.2 μm 以上であることがより好ましく、また、0.7 μm 以下であることが好ましく、0.4 μm 以下であることがより好ましい。

[0051] 第一の銀粉の D_{50} は、0.5 μm 以上であることが好ましく、0.6 μm 以上であることがより好ましく、1.5 μm 以下であることが好ましく、1.2 μm 以下であることがより好ましい。

[0052] 第一の銀粉の D_{90} は、0.8 μm 以上であることが好ましく、1.2 μm 以上であることがより好ましく、また、1.9 μm 以下であることが好ましく、1.6 μm 以下であることがより好ましい。

[0053] 第一の銀粉の D_{94} は、0.9 μm 以上であることが好ましく、1.3 μm 以上であることがより好ましく、また、2.0 μm 以下であることが好ましく、1.8 μm 以下であることがより好ましい。

第一の銀粉の D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{94} の値が上記範囲であれば、焼結性が悪化することなく、大きい粒子間の隙間に緻密に入り込むことができる。

[0054] 第一の銀粉のタップ密度は、2.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、3.5 g/cm^3 以上であることがより好ましく、また、7.0 g/cm^3 以下であることが好ましく、6.0 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

第一の銀粉のタップ密度が2.0 g/cm^3 以上であれば、金属接合層の充填性を向上できる。

一方、第一の銀粉のタップ密度が7.0 g/cm^3 以上であれば、充填性が高すぎて、接合材が硬く脆くなり、熱応力などによる反りによりクラック等が発生する恐れがある。

[0055] 第一の銀粉のBET比表面積は、0.6 m^2/g 以上であることが好ましく

、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、また、 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

BET比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、焼結性を向上できる。

一方、BET比表面積が $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、混合銀粉を含有した金属接合層を形成するペーストの粘度を良好に保つことができる。

[0056] 第一の銀粉において、BET比表面積に対する強熱減量（ I g - I o s s ）の比（「 I g - I o s s 」／「BET比表面積」）は、 0.15 以上であることが好ましく、 0.20 以上であることがより好ましく、また、 0.65 以下であることが好ましく、 0.57 以下であることがより好ましい。

第一の銀粉の「 I g - I o s s 」／「BET比表面積」が 0.15 以上であれば、銀粉の分散性を向上できる。

一方、第一の銀粉の「 I g - I o s s 」／「BET比表面積」が 0.65 以下であれば、粒子間の不純物を少なく抑えることができるため、加熱後の粒子間の抵抗が減少し、金属接合層の熱伝導率を向上できる。

[0057] 第二の銀粉の粒度分布において、 d_{s2} は、 $5.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $7.0 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $17.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $16.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0058] 第二の銀粉の粒度分布において、第二の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの体積分布比率は、 4.0% 以上であることが好ましく、 5.0% 以上であることがより好ましく、上限に関しては特に制限されない。

[0059] 第二の銀粉の形状は特に限定されないが、フレーク状であることが好ましい。即ち、第一の銀粉はフレーク状銀粉であることが好ましい。

ここで、第二の銀粉がフレーク状銀粉である場合、フレーク状銀粉のアスペクト比は、 3 以上であることが好ましく、 8 以上であることがより好ましく、また、 40 以下であることが好ましく、 30 以下であることがより好ましい。

フレーク状銀粉のアスペクト比が 3 以上であれば、個々の銀粒子の平面部分が十分に存在しており、粒子同士の接触面積を確保できる。

一方、フレーク状銀粉のアスペクト比が40以下であれば、金属接合層の良好な充填性を確保できる。

[0060] 第二の銀粉の D_0 は、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0061] 第二の銀粉の D_{10} は、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0062] 第二の銀粉の D_{50} は、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $17.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $13.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0063] 第二の銀粉の D_{90} は、 $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $12.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $25.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $22.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

第二の銀粉の D_0 、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} が上記範囲内であれば、フレーク化されていない銀粉が少なく、且つ、過度にフレーク化された粒子が少ないため、第一の銀粉との混合の相性が良く、金属接合層の充填性を向上できる。

[0064] 第二の銀粉のタップ密度は、 2.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 4.0 g/cm^3 以上であることがより好ましく、また、 7.0 g/cm^3 以下であることが好ましく、 6.5 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

第二の銀粉のタップ密度が 2.0 g/cm^3 以上であれば、過度にフレーク化された粒子が少なく、金属接合層の充填性を向上できる。

一方、第二の銀粉のタップ密度が 7.0 g/cm^3 以下であれば、粒子の平らな面が十分に存在しており、粒子同士の接触面積を確保できる。

[0065] 第二の銀粉のBET比表面積は、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、また、 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

BET比表面積が $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、粒子の平らな面が十分に存

在しており、接触面積を確保できる。

一方、BET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、過度にフレーク化された粒子や微粒子が少なく、大きいフレーク銀粉の効果を向上できる。

[0066] 第二の銀粉において、BET比表面積に対する強熱減量（ I g-I o s s ）の比（「 I g-I o s s 」／「BET比表面積」）は、 0.15 以上であることが好ましく、 0.20 以上であることがより好ましく、また、 0.65 以下であることが好ましく、 0.57 以下であることがより好ましい。

第二の銀粉の「 I g-I o s s 」／「BET比表面積」が 0.15 以上であれば、銀粉の分散性を向上できる。

一方、第二の銀粉の「 I g-I o s s 」／「BET比表面積」が 0.65 以下であれば、粒子間の不純物を少なく抑えることができるため、加熱後の粒子間の抵抗が減少し、金属接合層の熱伝導率を向上できる。

[0067] 一実施形態において、第一の銀粉は球状銀粉であり、第二の銀粉はフレーク状銀粉であることが好ましい。

第一の銀粉は球状銀粉であり、第二の銀粉はフレーク状銀粉であれば、小さい球状銀粉が大きいフレーク状銀粒子間で緻密に入り込むことができ、金属接合層において、粒子径の大きいフレーク状銀粒子間の導電パスを増やす働きを果たし、フレーク状銀粉の粒子数低減効果と平らな面を有するフレーク状銀粒子同士の接触面積を増やす効果を得ることができる。

[0068] 一実施形態において、第一の銀粉は球状銀粉であり、第二の銀粉はフレーク状銀粉である場合、球状銀粉は、累積 50% 径 D_{50} が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、タップ密度が $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、BET比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、フレーク状銀粉は、累積 50% 径 D_{50} が $5.0 \mu\text{m}$ 以上 $17.5 \mu\text{m}$ 以下又は $16 \mu\text{m}$ 以下であり、タップ密度が $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、BET比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、アスペクト比が 3 以上であることが好ましい。

球状銀粉及びフレーク状銀粉が上記特性を有するものであれば、粒子径が

小さく焼結性が高い微粒の球状銀粒子が、粒子径の大きいフレーク状銀粒子間の隙間に入り込みやすくなり、金属接合層において、粒子径の大きいフレーク状銀粒子間の導電パスを増やす働きを果たし、フレーク状銀粉の粒子数低減効果と平らな面を有するフレーク状銀粒子同士の接触面積を増やす効果を得ることができる。

[0069] なお、第一の銀粉及び第二の銀粉は、特に限定されず、従来公知の方法により製造できる。

[0070] (接合用金属ペースト)

本発明の接合用金属ペーストは、上述した本発明の混合銀粉を含む。本発明の接合用金属ペーストは、本発明の混合銀粉を含むため、金属接合層に高い熱伝導率を付与できる。

なお、接合用金属ペーストは、通常、溶剤を含む。溶剤としては、特に限定されず、例えば、水、モノアルコール、ポリオール、エーテル化合物、グリコールエーテルアセテート、含窒素環状化合物、エステル化合物等が挙げられる。

モノアルコールとしては、例えば、1-オクタノール、ターピネオール、テキサノール、フェノキシプロパノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、テルソルブMTPH（日本テルペン化学株式会社製）、ジヒドロターピニルオキシエタノール（日本テルペン化学株式会社製）、テルソルブTOE-100（日本テルペン化学株式会社製）、テルソルブDTO-210（日本テルペン化学株式会社製）等が挙げられる。

ポリオールとしては、例えば、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール（オクタジオール）、ヘキシルジグリコール、2-エチルヘキシルグリコール、ジブチルジグリコール、グリセリン、ジヒドロキシターピネオール、3-メチルブタン-1,2,3-トリオール（イソプレントリオールA（IPTL-A）、日本テルペン化学株式会社製）、2-メチルブタン-1,2,4-トリオール（イソプレントリオールB（IPTL-B）、日本テルペン化学株式会社製）等が挙げられる。

エーテル化合物としては、例えば、ブチルカルビトール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ターピニルメチルエーテル（日本テルペン化学株式会社製）、ジヒドロターピニルメチルエーテル（日本テルペン化学株式会社製）等が挙げられる。

グリコールエーテルアセテートとしては、例えば、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

含窒素環状化合物としては、例えば、1-メチルピロリジノン、ピリジン等が挙げられる。

エステル化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、3-ヒドロキシ-3-メチルブチルアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、テルソルブIPG-2Ac（日本テルペン化学株式会社製）、テルソルブTHA-90（日本テルペン化学株式会社製）、テルソルブTHA-70（日本テルペン化学株式会社製）等が挙げられる。

上記で列挙した溶剤は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

実施例

[0071] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、BET比表面積、粒度分布、強熱減量（ I g - I o s s ）、タップ密度、平均アスペクト比は、先に述べた手法で測定又は算出した。

[0072] （フレーク状銀粉Aの準備）

まず、銀イオン水溶液として銀を68.8kg含む硝酸銀水溶液2922kgに、26wt%のアンモニア水溶液167.1kgを加えて、銀アンミン錯体水溶液を生成した。更に、この銀アンミン錯体水溶液に対して還元剤と

して6 w t %ヒドラジン水溶液266 kgを加えて第一液を得た。還元剤の添加速度は、80 L / m i nとした。第一液は、銀粒子を含むスラリー状であった。

第一液をろ過、水洗した後、乾燥させて、プレ銀粉を得た。このプレ銀粉は、粒の揃った銀粒子が凝集した状態で構成されている。

上記プレ銀粉15.5 kgをヘンシェル型ミキサー（三井鉱山（株）製、FMミキサ、型式FM75型、SO型攪拌羽根使用）に投入し、900 r p mで1分間攪拌したのち、滑剤としてパルミチン酸を49.6 g（プレ銀粉の重量に対して0.32 w t %（パルミチン酸49.6 g / プレ銀粉15500 g × 100で計算））を投入して、攪拌羽の回転数2600 r p mで20分間混合攪拌した（滑剤混合工程）。本工程を複数バッチ行って、銀粒子表面に滑剤を分散させた滑剤処理済み銀粉を得た。

得られた滑剤処理済み銀粉31 kgを、SUSボール（直径1.6 mm）313.2 kgとともに、内径60 cm、長さ40 cmの転動ボールミルに入れて、回転数21 r p m、処理時間7時間の条件でフレーク化処理を実施した。処理後のボールとフレーク化処理済み銀粉は振動篩を用いて分離した。

フレーク化処理済み銀粉30 kgを、28℃以上に調整した約35 Lのネオエタノールに投入し、30分間攪拌したのち、加圧ろ過器にて固液分離した後、乾燥させた。乾燥後のフレーク化処理済み銀粉14 kgをヘンシェル型ミキサー（三井鉱山（株）製、FMミキサ、型式FM75型、SO型攪拌羽根使用）に投入し、900 r p mで1分間攪拌したのち、2600 r p mで15分間解砕した。更に、解砕処理済み銀粉から粗粒を除去するため、乾式篩装置（フロイント・ターボ株式会社製、TS125×200型 / 目開き24 μ mスクリーン）でふるい分け、フレーク状銀粉Aを得た。フレーク状銀粉Aの各種測定結果を表1に示す。また、図7にフレーク状銀粉AのSEM写真（2000倍）を示す。

[0073]（フレーク状銀粉Bの準備）

フレーク状銀粉Bとして、DOWAエレクトロニクス製のF A - S - 1 0を準備した。フレーク状銀粉Bの各種測定結果を表1に示す。また、図8にフレーク状銀粉BのSEM写真（2000倍）を示す。

[0074]（フレーク状銀粉Cの準備）

フレーク状銀粉Cとして、DOWAエレクトロニクス製のF A - S - 1 8を準備した。フレーク状銀粉Cの各種測定結果を表1に示す。また、図9にフレーク状銀粉CのSEM写真（2000倍）を示す。

[0075]（フレーク状銀粉Dの準備）

まず、銀イオン水溶液として銀を68.8kg含む硝酸銀水溶液2922kgに、26wt%のアンモニア水溶液167.1kgを加えて、銀アンミン錯体水溶液を生成した。更に、この銀アンミン錯体水溶液に対して還元剤として6wt%ヒドラジン水溶液266kgを加えて第一液を得た。還元剤の添加速度は、80L/minとした。第一液は、銀粒子を含むスラリー状であった。

還元剤添加終了時から5分経過後に、表面処理剤としてオレイン酸を68.8g（銀アンミン錯体水溶液に含まれる銀の重量に対して0.1wt%（オレイン酸68.8g/銀68800g×100で計算））を加えた。表面処理剤の添加後、5分間攪拌し、第二液を得た。第二液は、スラリー状であった。

第二液をろ過、水洗した後、乾燥させて、プレ銀粉を得た。このプレ銀粉は、粒の揃った銀粒子が凝集した状態で構成されている。

上記プレ銀粉16.25kgをヘンシェル型ミキサー（三井鉱山（株）製、FMミキサ、型式FM75型、SO型攪拌羽根使用）に投入し、900rpmで1分間攪拌したのち、滑剤としてオレイン酸を37.4g（プレ銀粉の重量に対して0.23wt%（オレイン酸37.4g/プレ銀粉16250g×100で計算））を投入して、攪拌羽の回転数2600rpmで20分間混合攪拌した（滑剤混合工程）。本工程を複数バッチ行って、銀粒子表面に滑剤を分散させた滑剤処理済み銀粉を得た。

上記滑剤処理済み銀粉を32kgとSUSボール（直径1.6mm）256kgとを、振動ミル（中央化工機株式会社製、FVR-20型）に投入し、フレーク化処理として振動数780vpmにて135分間処理し、滑剤処理済み銀粉をフレーク化してフレーク化処理済み銀粉を得た。フレーク化処理済み銀粉はSUSボールと分離した後、上記のヘンシェル型ミキサーにて、2600rpmで25分間攪拌し、解砕した。更に、解砕処理済み銀粉から粗粒を除去するため、乾式篩装置（フロイント・ターボ株式会社製、TS125×200型／目開き27μmスクリーン）でふるい分け、フレーク状銀粉D（篩後の解砕処理済み銀粉）を得た。フレーク状銀粉Dの各種測定結果を表1に示す。また、図10にフレーク状銀粉DのSEM写真（2000倍）を示す。

[0076]（フレーク状銀粉Eの準備）

銀を64.8kg含む硝酸銀水溶液2411kgに、26.28wt%アンモニア水溶液122.1kgを加えて、銀アンミン錯体水溶液を生成した。更に、生成した銀アンミン錯体水溶液に31.15wt%の水酸化ナトリウム水溶液6kgを添加し、引き続いて還元剤として、37wt%ホルマリン水溶液158.4kgを添加した。

還元剤添加終了後に、表面処理剤としてセロゾール920（中京油脂株式会社製、ステアリン酸15.5wt%含有）360g（銀アンミン錯体水溶液に含まれる銀の重量に対して0.56wt（ステアリン酸量に換算して0.09wt%））を加え、プレ銀粉を含むスラリーを生成した。

第二液をろ過、水洗した後、乾燥させて、プレ銀粉を得た。このプレ銀粉は、粒の揃った銀粒子が凝集した状態で構成されている。

上記プレ銀粉を32.2kg計量し、ヘンシェル型ミキサー（三井鉱山（株）製、FMミキサ、型式FM75型、SO型攪拌羽根使用）に投入して、攪拌羽根の回転数を1200rpmとして1分間攪拌して解砕した後、滑剤としてステアリン酸を64.4g（プレ銀粉の重量に対して0.2wt%）添加し、更に、攪拌羽根の回転数を1200rpmとして20分間攪拌した

。これにより、銀粒子表面に滑剤を分散させた滑剤処理済み銀粉を得た。

上記滑剤処理済み銀粉を32kgとSUSボール（直径1.6mm）256kgとを、振動ミル（中央化工機株式会社製、FVR-20型）に投入し、フレーク化処理として振動数1442vpmにて60分間処理し、滑剤処理済み銀粉をフレーク化してフレーク化処理済み銀粉を得た。更に、粗粒を除去するため、乾式篩装置（フロイント・ターボ株式会社製、TS125×200型／目開き27μmスクリーン）でふるい分け、フレーク状銀粉E（篩後のフレーク化処理済み銀粉）を得た。フレーク状銀粉Eの各種測定結果を表1に示す。また、図11にフレーク状銀粉EのSEM写真（2000倍）を示す。

[0077]（球状銀粉Aの準備）

銀を51.78g含有する硝酸銀水溶液3618.2gに、濃度28質量%の工業用アンモニア水157.46g加えて、銀アンミン錯体水溶液を得た。この銀アンミン錯体水溶液に、濃度20質量%の水酸化ナトリウム水溶液9.60gを加え、液温を25℃に調整した後に、攪拌しながら、還元剤として7.3質量%のヒドラジン水溶液140.42gを加え、銀粒子を含むスラリーを得た。

得られた銀粒子を含むスラリーに対し、3.54質量%オレイン酸エタノール溶液5.93gを加えて攪拌した。

攪拌を止めて銀粒子を沈降させ、この銀粒子が沈殿した液をろ過し、通水後の液の電気伝導度が0.5mS/m以下になるまで水洗し、73℃で真空乾燥させた。

上記の工程を3回繰り返して得られた銀粉をサンプルミル（協立理工株式会社製、SK-M10）を用いて、銀粉120gを仕込み90秒で2回解砕し、球状銀粉Aを得た。球状銀粉Aの各種測定結果を表1に示す。また、図12に球状銀粉AのSEM写真（2000倍）を示し、図13に球状銀粉AのSEM写真（20000倍）を示す。

[0078]（球状銀粉Bの準備）

銀を 58.91 g 含有する硝酸銀水溶液 3790.3 g に、濃度 28 質量 % の工業用アンモニア水 128.2 g を加えて、銀アンミン錯体水溶液を得た。この銀アンミン錯体水溶液に、濃度 80 質量 % の硝酸水溶液 9.43 g を加え、更に、5 質量 % のポリエチレンジアミン 600 (PEI 600) 水溶液 0.619 g を加え、液温を 35℃ に調整した後に、攪拌しながら還元剤として 2.5 質量 % のヒドラジン水溶液 338.0 g を加え、銀粒子を含むスラリーを得た。

得られた銀粒子を含むスラリーに対して、1.55 質量 % ステアリン酸エマルジョン溶液 4.94 g を加えて攪拌した。

攪拌を止めて銀粒子を沈降させ、この銀粒子が沈殿した液をろ過し、通水後の液の電気伝導度が 0.5 mS/m 以下になるまで水洗し、73℃ で真空乾燥させた。

上記の工程を 3 回繰り返して得られた銀粉をサンプルミル（協立理工株式会社製、SK-M10）を用いて、銀粉 120 g を仕込み 90 秒で 2 回解砕し、球状銀粉 B を得た。球状銀粉 B の各種測定結果を表 1 に示す。また、図 14 に球状銀粉 B の SEM 写真（2000 倍）を示す。

[0079]

[表1]

	BET [m ² /g]	粒度分布							TAP [g/cm ³]	lg-loss /BET	平均アスペクト比
		D ₆ [μm]	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	D ₉₄ [μm]	最大となる体積分布比率のピーク				
							粒子径d _s [μm]	体積分布比率 [%]			
フレーク状銀粉A	0.60	2.1	2.6	6.7	13.0	15.1	8.5	6.3	5.3	0.57	19
フレーク状銀粉B	1.41	0.6	0.8	2.2	5.6	6.8	3.0	4.4	3.1	0.48	14
フレーク状銀粉C	1.76	1.1	1.4	3.9	8.4	9.8	5.0	5.0	2.1	0.54	34
フレーク状銀粉D	0.32	1.1	1.4	3.4	7.8	10.9	3.0	4.7	4.5	1.02	4
フレーク状銀粉E	0.48	1.5	1.9	4.3	11.6	14.7	3.9	4.9	4.4	1.83	9
球状銀粉A	0.99	0.2	0.3	0.7	1.4	1.7	0.8	6.6	4.9	0.36	1.6
球状銀粉B	0.21	1.5	1.8	2.9	4.7	5.3	3.0	10.7	6.1	0.86	1.2

[0080] (実施例1)

第一の銀粉に相当する球状銀粉Aと、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Aとを、質量比で50:50(第一の銀粉:第二の銀粉)、総量24.8kgになるようにしてヘンシェル型ミキサー(三井鉱山(株)製、FMミキサ、型式FM75型、SO型攪拌羽根使用)に投入し、900rpmで1分間、1500rpmで25分間混合攪拌した後、粗粒を除去するため、乾式篩装置(フロイント・ターボ株式会社製、TS125×200型/目開き33μmスクリーン)でふるい分け、実施例1に係る銀粉(混合銀粉)を得た。なお、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Aの d_{s2} と、第一の銀粉に相当する球状銀粉Aの d_{s1} との差($d_{s2}-d_{s1}$)は7.7μmである。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

実施例1に係る銀粉を用いて各種測定を行った。結果を表3に示す。また、図2に実施例1に係る銀粉の粒度分布を示し、図15に実施例1に係る銀粉のSEM写真(2000倍)を示す。

[0081] (熱伝導率)

<評価膜の形成>

実施例1に係る銀粉27.9gと、溶剤としての1-オクタノール(富士フィルム和光純薬株式会社製)2.1gを30mLのプラツボに仕込み、プロペラレス自公転式攪拌脱泡装置(株式会社EME製、V-mini300)を用いて、公転回転数1,400rpmで30秒間の混練を4回実施して、評価膜形成用ペースト(接合用金属ペースト)を得た。この評価膜形成用ペーストをアルミナ基板上に、版厚50μm、10.5mm×10.5mmのメタルマスクとスキージを用いて塗膜を形成した。塗膜したアルミナ基板を、焼成炉に入れ、無加圧焼成にて評価膜を形成した。無加圧焼成は、窒素雰囲気、250℃まで3.75℃/minで昇温させ、温度250℃に到達してから、1時間保持させて実施した。

[0082] <評価膜の厚膜測定>

得られた各評価膜を、表面粗さ計(株式会社東京精密製、SURFCOM

480B-12)を用いて、アルミナ基板上で膜を印刷していない部分と評価膜の部分との段差を測定することにより、評価膜の平均厚みを測定した。

[0083] <評価膜の熱伝導率の測定>

得られた各評価膜を、室温25℃の条件で四探針方式測定器（三菱ケミカルアナリティック株式会社製、L o r e s t a - G X M C P - T 7 0 0）を用いて体積抵抗率を測定し、体積抵抗率と温度から、ウィーデマン・フランツの法則を用いて、熱伝導率を算出した。結果を表3に示す。なお、ウィーデマン・フランツの法則は、下記式のように示される。

$$K/\sigma = LT \cdots (1)$$

ここで、式(1)中、 K は熱伝導率 [$W/K \cdot m$] を表し、 σ は導電率 [S/m] を表し、 L はローレンツ数 (2.44×10^{-8} [$W\Omega/K^2$]) を表し、 T は温度 [K] を表す。また、導電率 σ は「 $1/\rho$ 」で求めることができ、 ρ は体積抵抗率 [$\Omega \cdot m$] を表す。

[0084] (接合強度)

<評価用接合層の作製>

エタノールで脱脂した後に10%硫酸で処理した10mm×10mm×1mmの大きさの銅板と、裏面電極にAuを有する2mm×2mm×0.3mmの大きさのSiチップを用意した。次に、銅板上に厚さ50μmのメタルマスクを配置し、上記の接合用金属ペーストを2mm×2mmの大きさで印刷した。次に、銅板上に塗布された接合材上にSiチップを配置し、接合材とSiチップの間の厚さが13μmになるように調整した。次に、焼成炉により窒素雰囲気中において25℃から昇温速度3.75℃/minで250℃まで昇温させ、250℃で60分間保持する本焼成を行って、銀ペースト中の銀を焼結させて銀接合層を形成し、この銀接合層によってSiチップを銅板に接合した。

[0085] <シア強度評価>

ボンドテスターS E R I E S 4 0 0 0 P l u s (N o r d s o n D a g

e社製）を用い、図1に示すようにして、上記で得られた試験片のシア強度を測定した。

具体的には、試験片は、銅基板3と、その上に形成された銀接合層2と、その上に形成され銀接合層2により銅基板3と接合しているSi素子1とからなる。このSi素子1の側面から、シアツール4で5mm/minに設定して銅基板3の水平方向に力をかけ、破断したときの力をSi素子の底面の面積で割って、試験片のシア強度を求め、該シア強度を銀接合層の接合強度とした。なお、銅基板3から高さ50μmの位置に、シアツール4の下端が当たるようにして上記試験を行った。

接合強度については、代表例として実施例1及び後述の比較例1、2に対して評価を行った。結果を表3に示す。

[0086]（実施例2）

第一の銀粉と第二の銀粉との質量比を30：70（第一の銀粉：第二の銀粉）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例2に係る銀粉（混合銀粉）を得た。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

実施例2に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表3に示す。また、図3に実施例2に係る銀粉の粒度分布を示し、図16に実施例2に係る銀粉のSEM写真（2000倍）を示す。

[0087]（実施例3）

第一の銀粉に相当する球状銀粉Aと、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Aとを、質量比で70：30（第一の銀粉：第二の銀粉）、総量120gになるようにしてサンプルミル（協立理工（株）製、SK-M10）で1.5分間混合攪拌した後、粗粒を除去するため、目開き40μmのふるいで分け、実施例3に係る銀粉（混合銀粉）を得た。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

実施例3に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表3に示す。また、図4に実施例3に係る銀粉の粒度分布を示し、図17に実施例3に係る銀粉のSEM写真（2000倍）を示す。

[0088] (実施例4)

第一の銀粉と第二の銀粉との質量比を20:80（第一の銀粉：第二の銀粉）に変更したこと以外は、実施例3と同様にして実施例4に係る銀粉（混合銀粉）を得た。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

実施例4に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表3に示す。また、図5に実施例4に係る銀粉の粒度分布を示し、図18に実施例4に係る銀粉のSEM写真（2000倍）を示す。

[0089] (実施例5)

第一の銀粉と第二の銀粉との質量比を80:20（第一の銀粉：第二の銀粉）に変更したこと以外は、実施例3と同様にして実施例5に係る銀粉（混合銀粉）を得た。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

実施例5に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表3に示す。また、図6に実施例5に係る銀粉の粒度分布を示し、図19に実施例5に係る銀粉のSEM写真（2000倍）を示す。

[0090] (比較例1)

フレーク状銀粉Aのみを用いて各種測定及び評価を行った。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示し、各種測定及び評価の結果を表3に示す。また、図24に比較例1に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0091] (比較例2)

フレーク状銀粉Bのみを用いて各種測定及び評価を行った。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示し、各種測定及び評価の結果を表3に示す。また、図25に比較例2に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0092] (比較例3)

球状銀粉Aのみを用いて各種測定及び評価を行った。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示し、各種測定及び評価の結果を表3に示す。また、図26に比較例3に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0093] (比較例4)

第一の銀粉に相当する球状銀粉Aと、第二の銀粉に相当するフレーク状銀

粉Bとを、質量比で20：80（第一の銀粉：第二の銀粉）、総量50gになるようにしてコーヒーミル（メリタジャパン（株）製、メリタ電動コーヒーミルECG-62）で40秒間混合攪拌し、比較例4に係る銀粉（混合銀粉）を得た。なお、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Bの d_{s2} と、第一の銀粉に相当する球状銀粉Aの d_{s1} との差（ $d_{s2} - d_{s1}$ ）は2.2 μm である。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

比較例4に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表3に示す。また、図20に比較例4に係る銀粉のSEM写真（2000倍）を示し、図27に比較例4に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0094]（比較例5）

第一の銀粉に相当する球状銀粉Aと、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Cとを、質量比で30：70（第一の銀粉：第二の銀粉）、総量50gになるようにしてコーヒーミル（メリタジャパン（株）製、メリタ電動コーヒーミルECG-62）で40秒間混合攪拌し、比較例5に係る銀粉（混合銀粉）を得た。なお、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Cの d_{s2} と、第一の銀粉に相当する球状銀粉Aの d_{s1} との差（ $d_{s2} - d_{s1}$ ）は4.2 μm である。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表2に示す。

比較例5に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表3に示す。また、図21に比較例5に係る銀粉のSEM写真（2000倍）を示し、図28に比較例5に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0095]（比較例6）

第一の銀粉に相当する球状銀粉Bと、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Dとを、質量比で30：70（第一の銀粉：第二の銀粉）、総量120gになるようにしてサンプルミル（協立理工（株）製、SK-M10）で1.5分間混合攪拌した後、粗粒を除去するため、目開き40 μm のふるいで分け、比較例6に係る銀粉（混合銀粉）を得た。なお、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉Dの d_{s2} と、第一の銀粉に相当する球状銀粉Bの d_{s1} との差（ $d_{s2} - d_{s1}$ ）は0.0 μm である。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を

表 2 に示す。

比較例 6 に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表 3 に示す。また、図 2 2 に比較例 6 に係る銀粉の S E M 写真（2 0 0 0 倍）を示し、図 2 9 に比較例 6 に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0096] （比較例 7）

第一の銀粉に相当する球状銀粉 B と、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉 E とを、質量比で 3 0 : 7 0 （第一の銀粉：第二の銀粉）、総量 1 2 0 g になるようにしてサンプルミル（協立理工（株）製、S K - M 1 0）で 1 . 5 分間混合攪拌した後、粗粒を除去するため、目開き 4 0 μ m のふるいで分け、比較例 6 に係る銀粉（混合銀粉）を得た。なお、第二の銀粉に相当するフレーク状銀粉 E の d_{s2} と、第一銀粉に相当する球状銀粉 B の d_{s1} との差（ $d_{s2} - d_{s1}$ ）は 0 . 9 μ m である。第一の銀粉及び第二の銀粉等の詳細を表 2 に示す。

比較例 6 に係る銀粉を用いて各種測定及び評価を行った。結果を表 3 に示す。また、図 2 3 に比較例 7 に係る銀粉の S E M 写真（2 0 0 0 倍）を示し、図 3 0 に比較例 7 に係る銀粉の粒度分布を示す。

[0097] [表 2]

		第一の銀粉			第二の銀粉			粒子径差 ($d_{s2} - d_{s1}$) [μ m]	第一の銀粉:第二の銀粉 (質量比)
		種類	d_{s1} [μ m]	D_{94} [μ m]	種類	d_{s2} [μ m]	D_6 [μ m]		
実施例	1	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 A	8.5	2.1	7.7	50:50
	2	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 A	8.5	2.1	7.7	30:70
	3	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 A	8.5	2.1	7.7	70:30
	4	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 A	8.5	2.1	7.7	20:80
	5	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 A	8.5	2.1	7.7	80:20
比較例	1	フレーク状銀粉 A	8.5	15.1	—	—	—	—	—
	2	フレーク状銀粉 B	3.0	6.8	—	—	—	—	—
	3	球状銀粉 A	0.8	1.7	—	—	—	—	—
	4	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 B	3.0	0.6	2.2	20:80
	5	球状銀粉 A	0.8	1.7	フレーク状銀粉 C	5.0	1.1	4.2	30:70
	6	球状銀粉 B	3.0	5.3	フレーク状銀粉 D	3.0	1.1	0.0	30:70
	7	球状銀粉 B	3.0	5.3	フレーク状銀粉 E	3.9	1.6	0.9	30:70

[0098] [表3]

	BET [m ² /g]	ピークデータ												TAP [g/cm ³]	lg-loss /BET	評価結果		
		D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	(D ₉₀ -D ₁₀) /D ₅₀	ピーク数 [個]	第一のピーク		第二のピーク		粒子径差 (d _{0.2} -d _{0.1}) [μm]	体積分布 比率A[%]	体積分布 比率B[%]	体積分布比率A /体積分布比率B				熱伝導率 [W/K・m]	接合強度 [MPa]
						粒子径d ₀₁ [μm]	体積分布 比率[%]	粒子径d ₀₂ [μm]	体積分布 比率[%]									
実施例	1	0.78	4.2	11.8	2.7	2	1.1	2.6	7.8	4.2	6.7	2.6	1.4	1.8	5.9	0.49	177	11.0
	2	0.89	5.3	11.5	2.0	2	1.1	1.7	8.5	5.5	7.4	1.7	1.4	1.3	6.1	0.51	176	—
	3	0.87	1.3	9.2	6.8	2	1.0	4.5	7.8	2.6	6.8	2.6	0.9	2.8	5.2	0.45	143	—
	4	0.65	5.6	11.4	1.9	2	1.0	1.3	7.8	5.7	6.8	1.3	1.0	1.3	5.8	0.57	160	—
	5	0.92	1.1	8.4	7.2	2	1.1	5.3	7.8	1.8	6.7	1.8	0.8	2.3	5.2	0.41	160	—
比較例	1	0.60	2.6	6.7	13.0	1.6	1	8.5	6.3	—	—	—	—	—	5.3	0.57	17	0.0
	2	1.41	0.8	2.2	5.6	2.2	1	3.0	4.4	—	—	—	—	—	3.1	0.48	69	4.1
	3	0.99	0.3	0.7	1.4	1.6	1	0.8	6.6	—	—	—	—	—	4.9	0.36	70	—
	4	1.53	0.7	1.7	4.6	2.3	2	1.4	4.3	2.5	4.0	1.1	4.0	1.0	3.2	0.41	113	—
	5	1.72	1.0	2.8	6.6	2.0	1	3.3	4.9	—	—	—	—	—	2.3	3.00	23	—
	6	0.33	1.4	3.1	7.7	2.0	1	3.0	5.9	—	—	—	—	—	5.2	0.90	109	—
	7	0.53	1.2	2.7	6.3	1.8	1	2.8	6.7	—	—	—	—	—	5.6	1.12	82	—

[0099] 表3からも明らかなように、粒度分布において、体積分布比率が1%以上である、第一のピーク及び第二のピークを含み、第一のピークの粒子径 d_{M1} と、第二のピークの粒子径 d_{M2} との関係が、下記式 (I) 及び式 (II) :

$$d_{M1} < d_{M2} \cdots (I)$$

$$4.5 \mu m \leq d_{M2} - d_{M1} \leq 16.0 \mu m \cdots (II)$$

を満たし、

第一のピーク及び第二のピークのうち、体積分布比率が小さい方のピークの体積分布比率Aと、第一のピークと第二のピークとの間の体積分布比率が最小となる体積分布比率Bとの関係が、下記式 (III) 又は式 (IV) :

$$1.2 \leq A/B \cdots (III)$$

$$0 = B/A \cdots (IV)$$

を満たす、実施例1～5の銀粉（混合銀粉）は、金属接合層に高い熱伝導率を付与できることが分かる。

[0100] また、表3からも明らかなように、第一の銀粉と第二の銀粉とを混合する、混合工程を含む、混合銀粉の製造方法であって、第一の銀粉及び第二の銀粉の粒度分布において、第一の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{S1} と、第二の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{S2} との関係が、下記式 (i) 及び式 (ii) :

$$d_{S1} < d_{S2} \cdots (i)$$

$$4.6 \mu m \leq d_{S2} - d_{S1} \leq 16.0 \mu m \cdots (ii)$$

を満たし、

第一の銀粉の累積94%径 D_{94} と、第二の銀粉の累積6%径 D_6 との関係が、下記式 (iii) :

$$D_{94} < D_6 \cdots (iii)$$

を満たす、実施例1～5の製造方法によれば、金属接合層に高い熱伝導率を付与可能な混合銀粉を得ることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明によれば、金属接合層に高い熱伝導率を付与可能な混合銀粉及びそ

の製造方法、並びにこの混合銀粉を含む接合用金属ペーストを提供できる。

符号の説明

- [0102] 1 Si素子
 2 銀接合層
 3 同基板
 4 シアツール

請求の範囲

[請求項1] レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率（割合）及び横軸が粒子径の粒度分布において、体積分布比率が1 %以上である、第一のピーク及び第二のピークを含み、

前記第一のピークの粒子径 d_{M1} と、前記第二のピークの粒子径 d_{M2} との関係が、下記式（I）及び式（II）：

$$d_{M1} < d_{M2} \cdots (I)$$

$$4.5 \mu m \leq d_{M2} - d_{M1} \leq 16.0 \mu m \cdots (II)$$

を満たし、

前記第一のピーク及び前記第二のピークのうち、体積分布比率が小さい方のピークの体積分布比率Aと、前記第一のピークと前記第二のピークとの間の体積分布比率が最小となる体積分布比率Bとの関係が、下記式（III）又は式（IV）：

$$1.2 \leq A/B \cdots (III)$$

$$0 = B/A \cdots (IV)$$

を満たす、混合銀粉。

[請求項2] 前記第一のピークの体積分布比率の50 %超が球状銀粉由来であり、前記第二のピークの体積分布比率の50 %超がフレーク状銀粉由来である、請求項1に記載の混合銀粉。

[請求項3] 前記 d_{M1} が $0.5 \mu m$ 以上 $1.5 \mu m$ 以下であり、前記 d_{M2} が $5.0 \mu m$ 以上 $17.5 \mu m$ 以下である、請求項1に記載の混合銀粉。

[請求項4] BET比表面積に対する強熱減量の比が0.65以下である、請求項1に記載の混合銀粉。

[請求項5] タップ密度が $3.5 g/cm^3$ 以上である、請求項1に記載の混合銀粉。

[請求項6] 第一の銀粉と第二の銀粉とを混合する、混合工程を含む、混合銀粉

の製造方法であって、

前記第一の銀粉及び前記第二の銀粉を、それぞれ、レーザー回折式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた、縦軸が体積分布比率及び横軸が粒子径の粒度分布において、

前記第一の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s1} と、前記第二の銀粉の最大となる体積分布比率のピークの粒子径 d_{s2} との関係が、下記式 (i) 及び式 (ii) :

$$d_{s1} < d_{s2} \cdots (i)$$

$$4.6 \mu m \leq d_{s2} - d_{s1} \leq 16.0 \mu m \cdots (ii)$$

を満たし、

前記第一の銀粉の累積94%径 D_{94} と、前記第二の銀粉の累積6%径 D_6 との関係が、下記式 (iii) :

$$D_{94} \leq D_6 \cdots (iii)$$

を満たす、混合銀粉の製造方法。

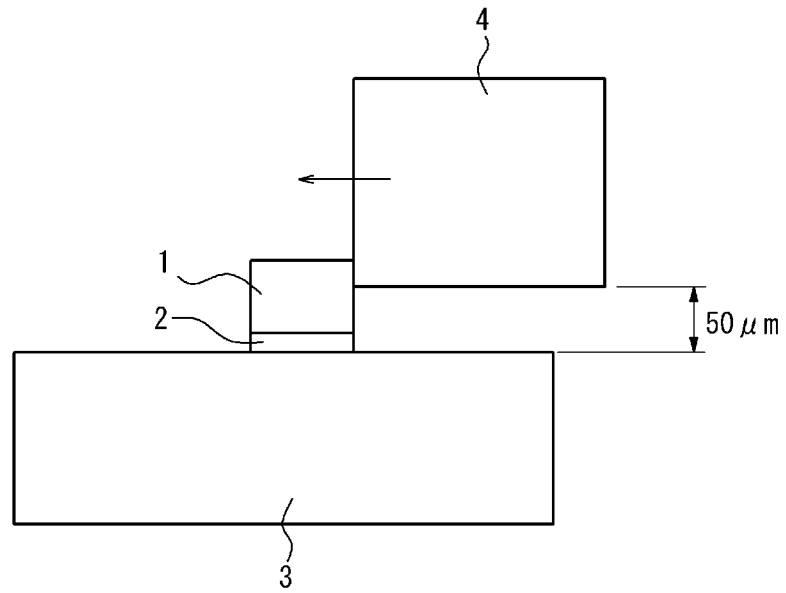
[請求項7] 前記第一の銀粉が球状銀粉であり、前記第二の銀粉がフレーク状銀粉である、請求項6に記載の混合銀粉の製造方法。

[請求項8] 前記球状銀粉は、累積50%径 D_{50} が $0.5 \mu m$ 以上 $1.5 \mu m$ 以下であり、タップ密度が $2.0 g/cm^3$ 以上であり、BET比表面積が $0.6 m^2/g$ 以上 $2.2 m^2/g$ 以下であり、

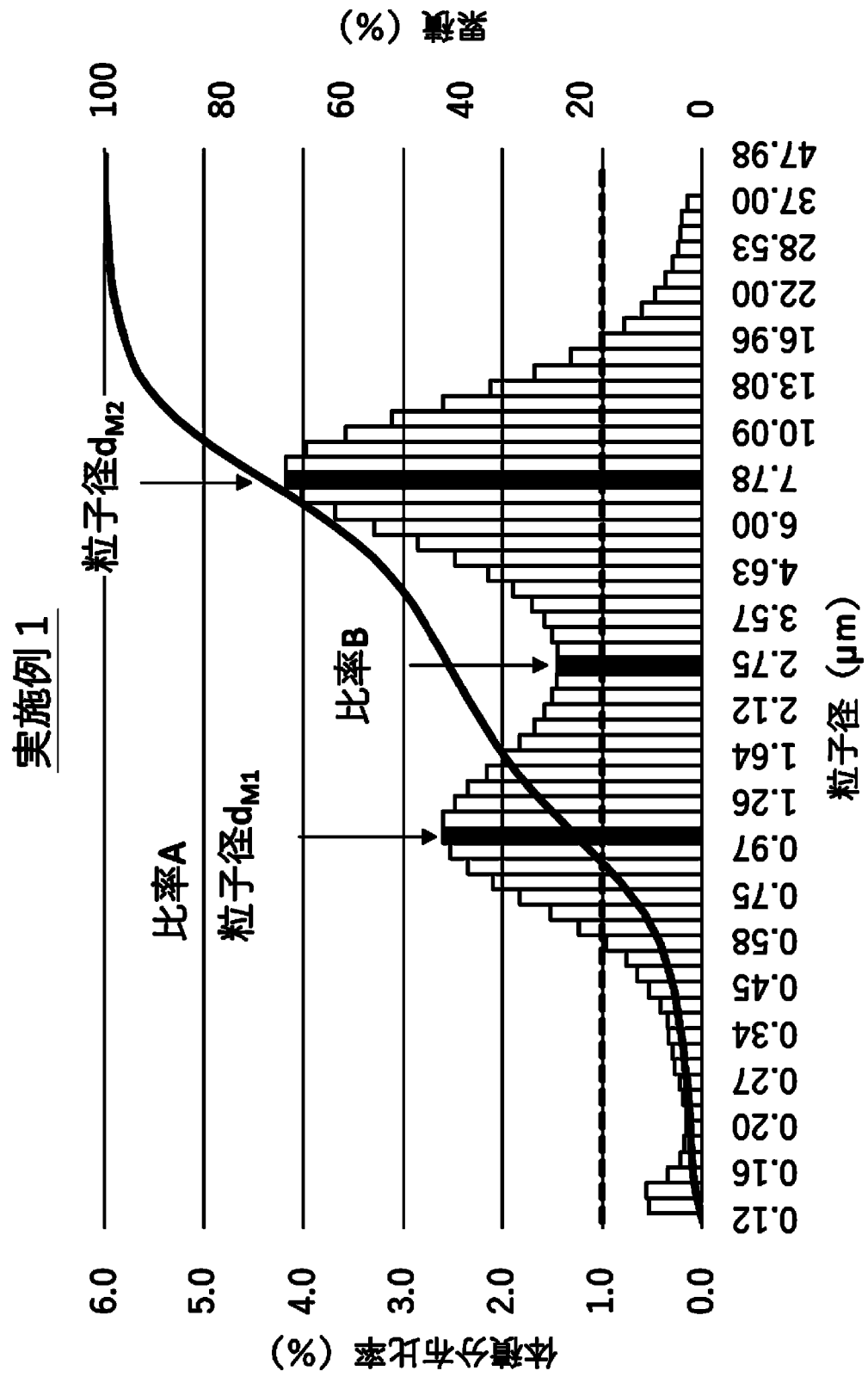
前記フレーク状銀粉は、累積50%径 D_{50} が $5.0 \mu m$ 以上 $17.5 \mu m$ 以下であり、タップ密度が $2.0 g/cm^3$ 以上であり、BET比表面積が $0.2 m^2/g$ 以上 $2.0 m^2/g$ 以下であり、アスペクト比が3以上である、請求項7に記載の混合銀粉の製造方法。

[請求項9] 請求項1～5の何れかに記載の混合銀粉を含む、接合用金属ペースト。

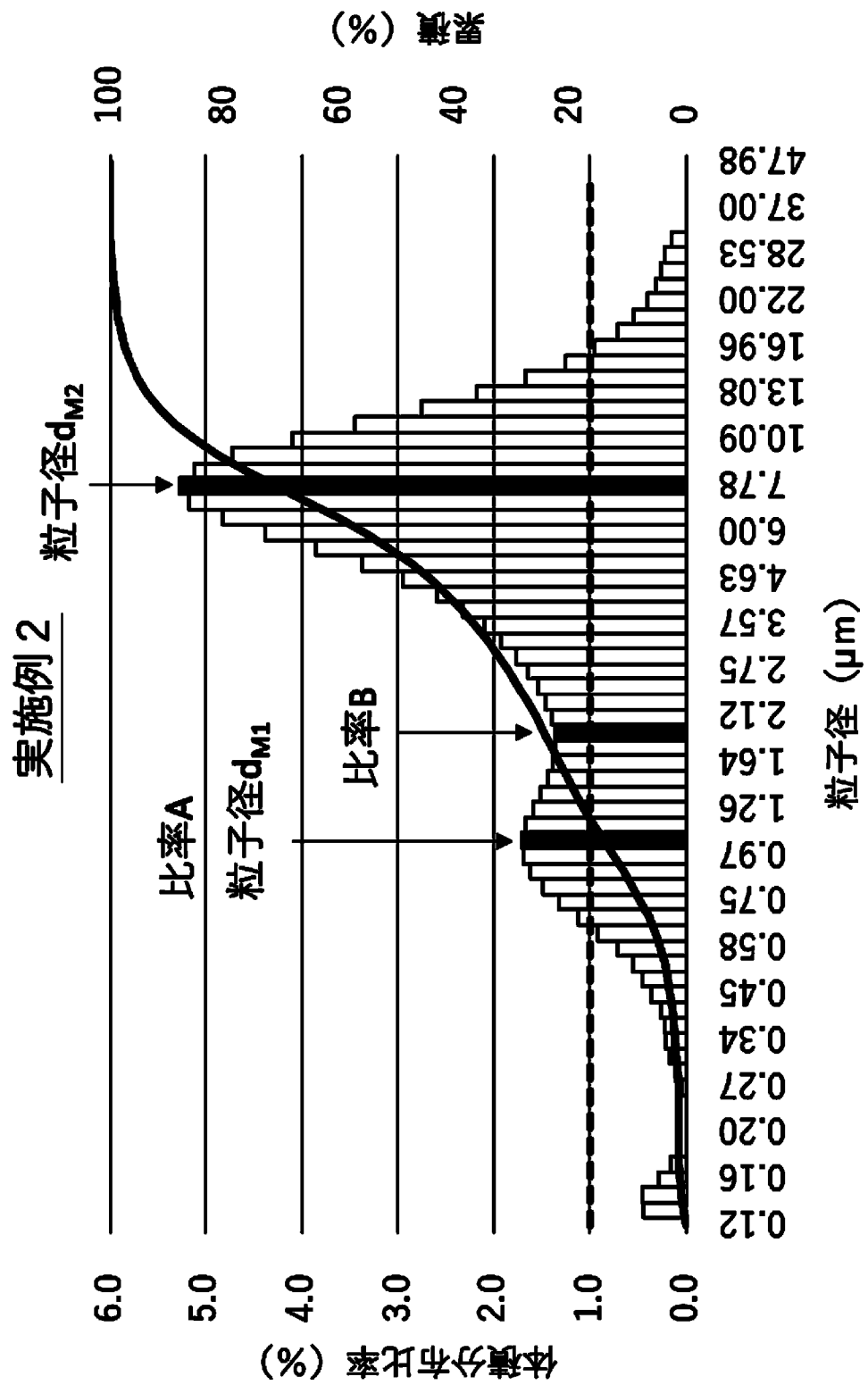
[図1]



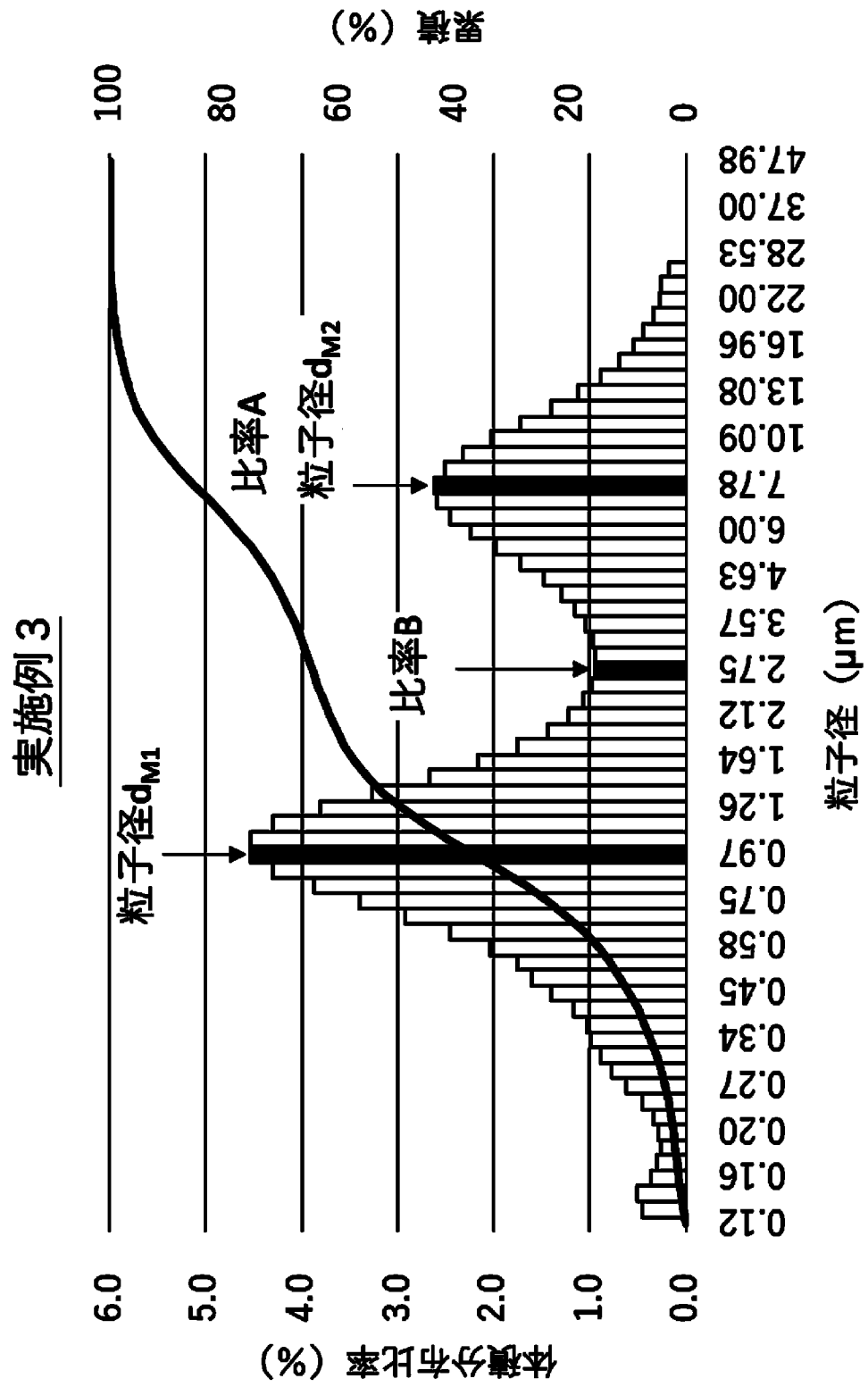
[図2]



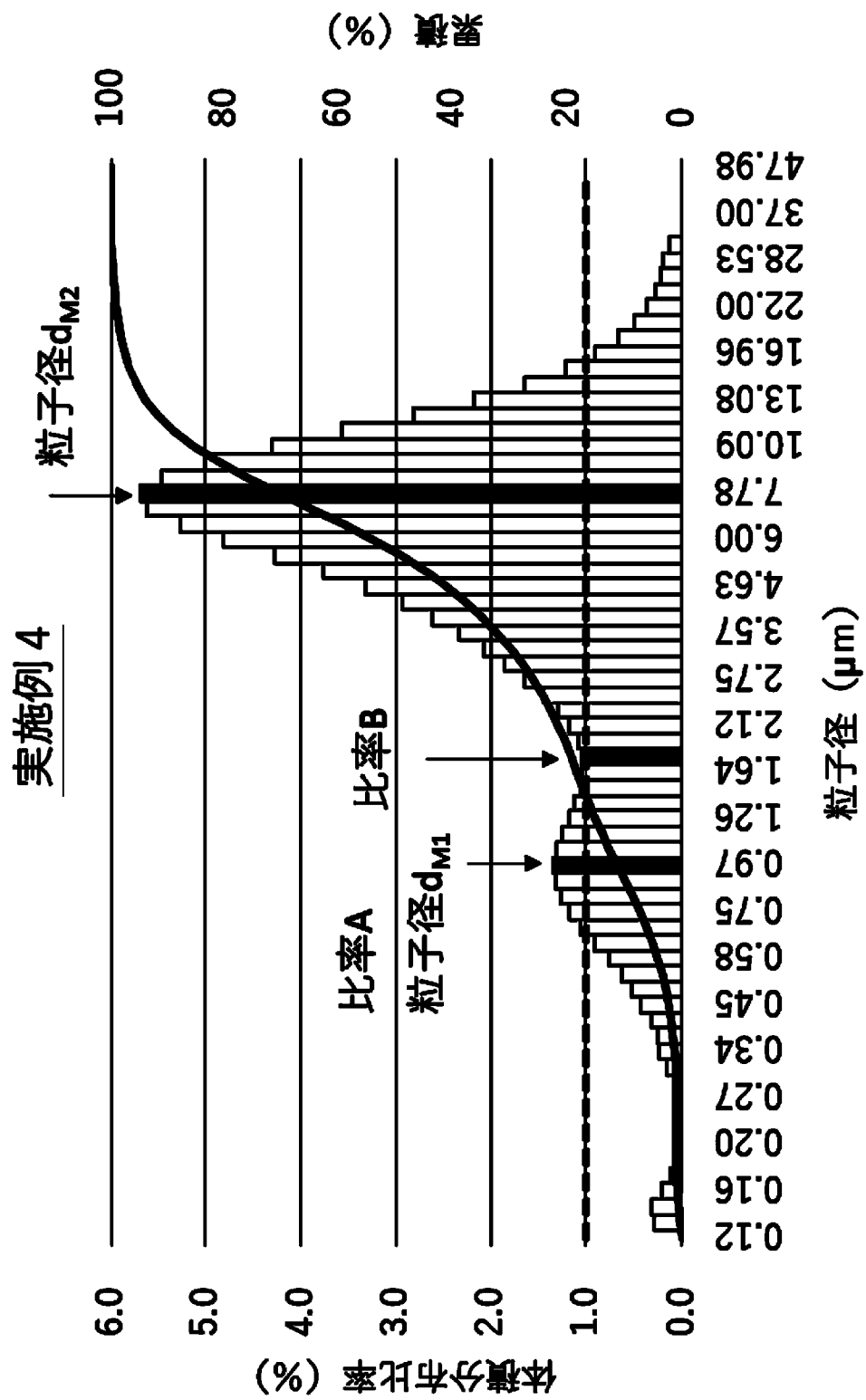
[図3]



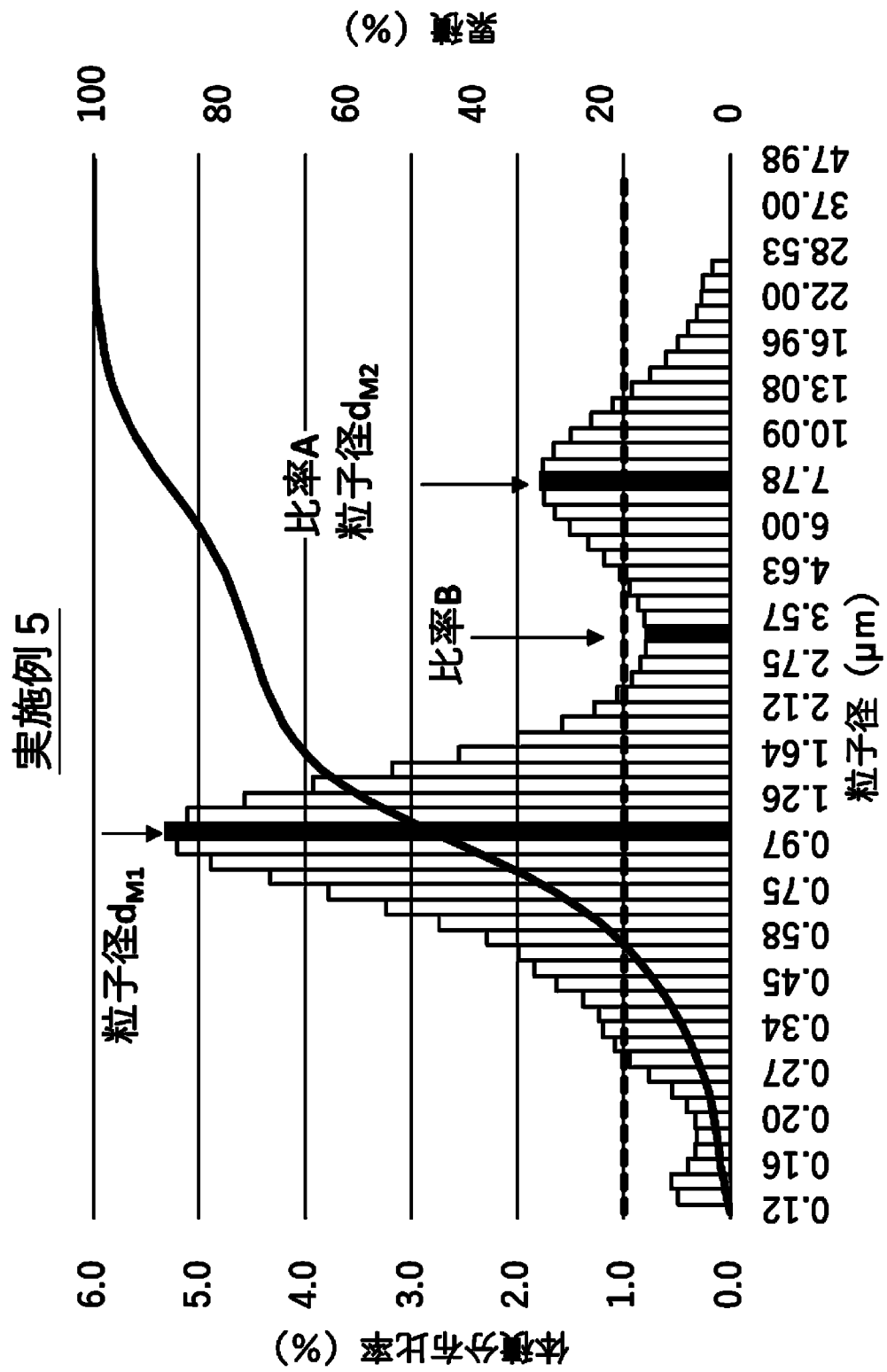
[図4]



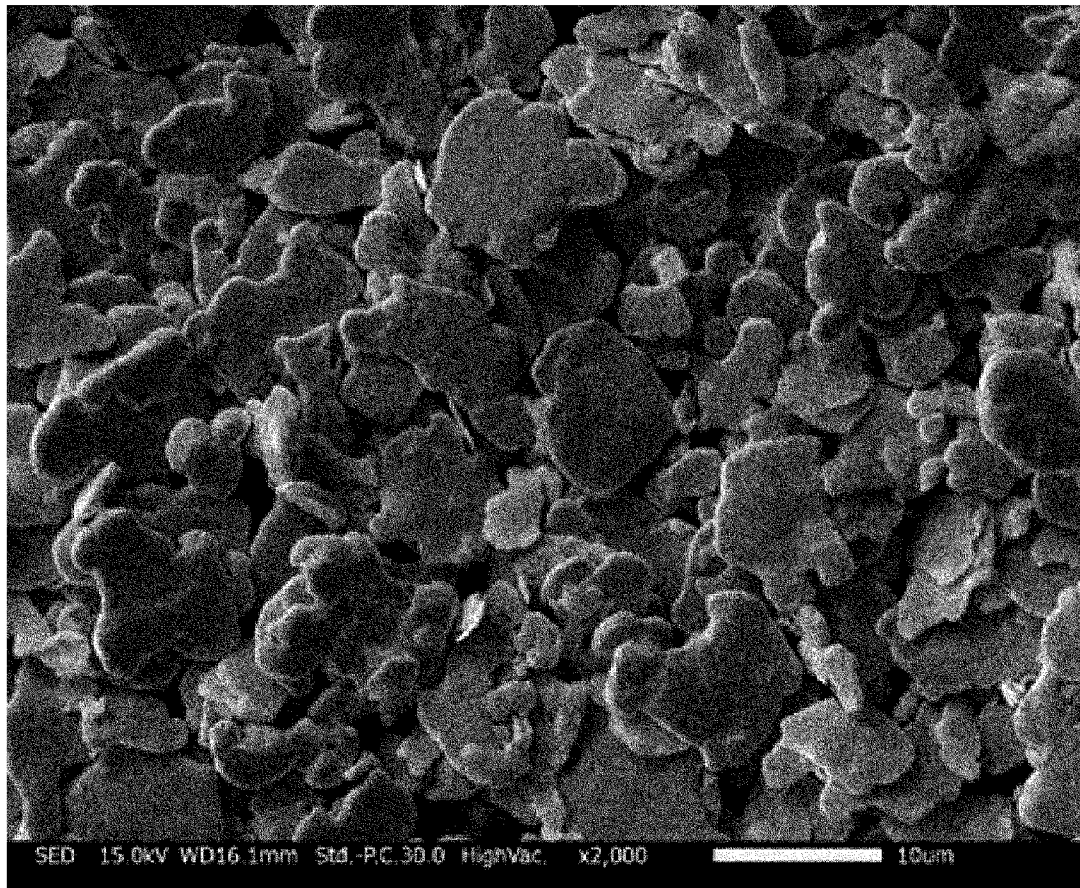
[図5]



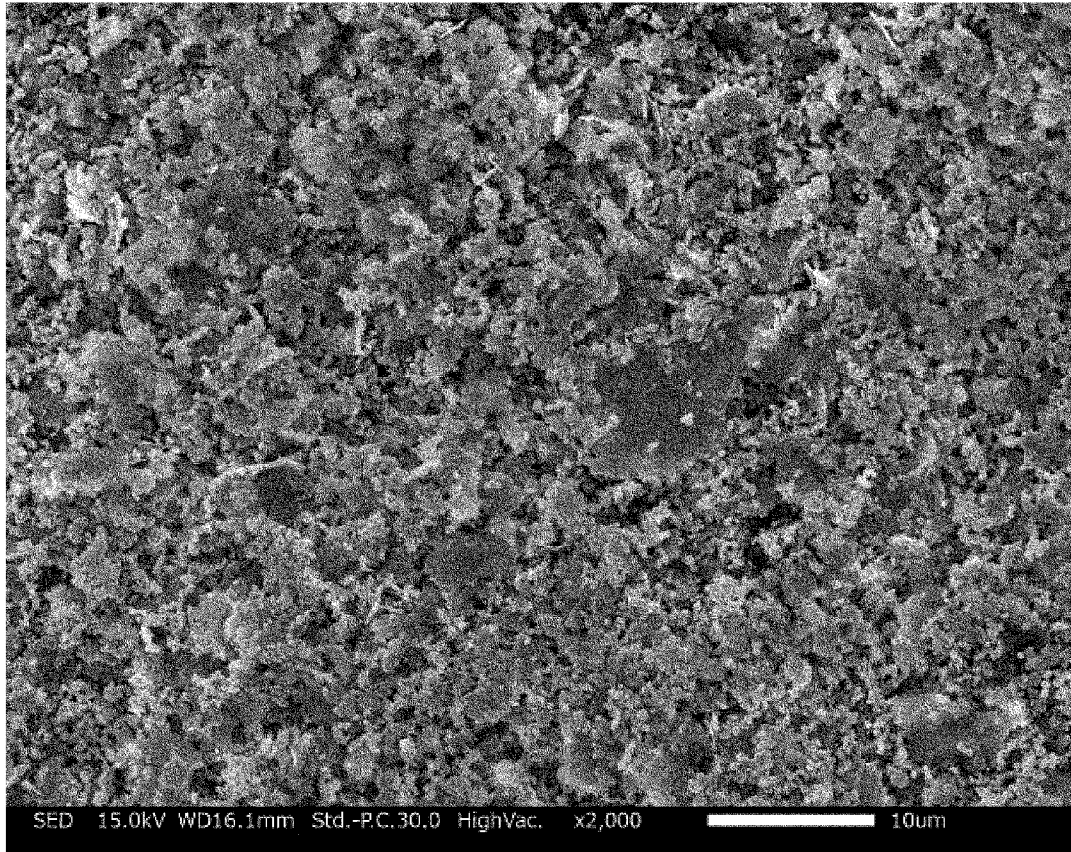
[図9]



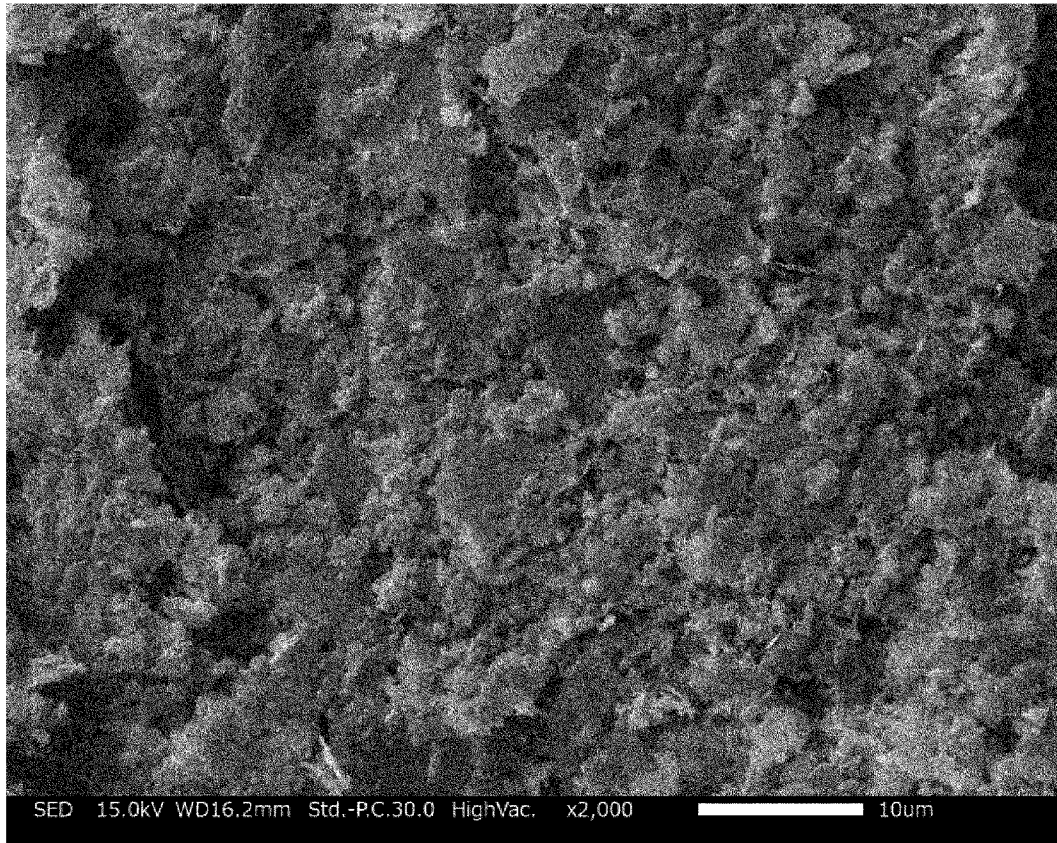
[図7]



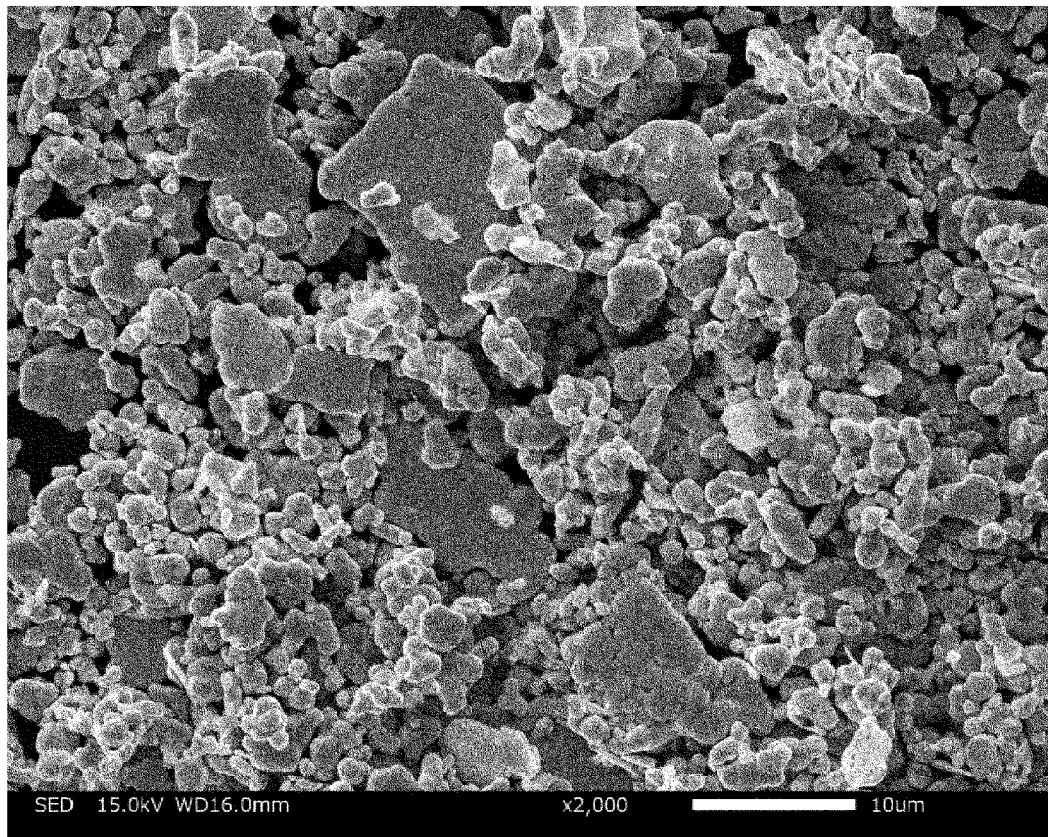
[図8]



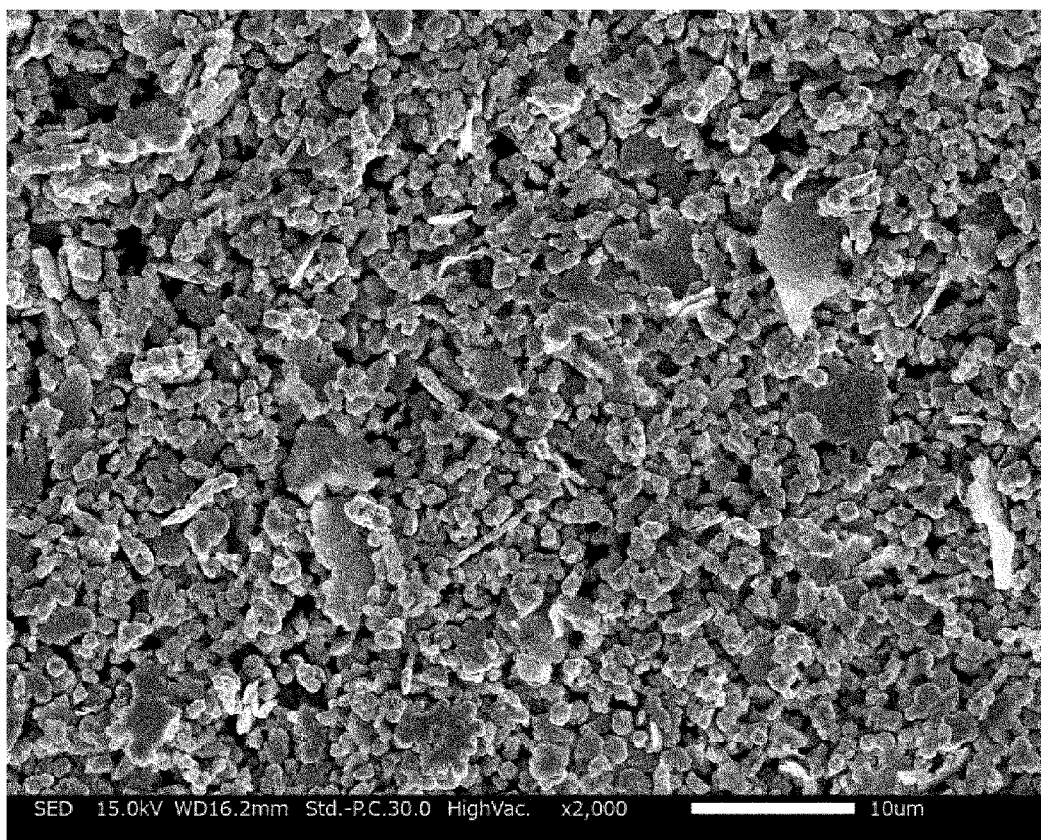
[図9]



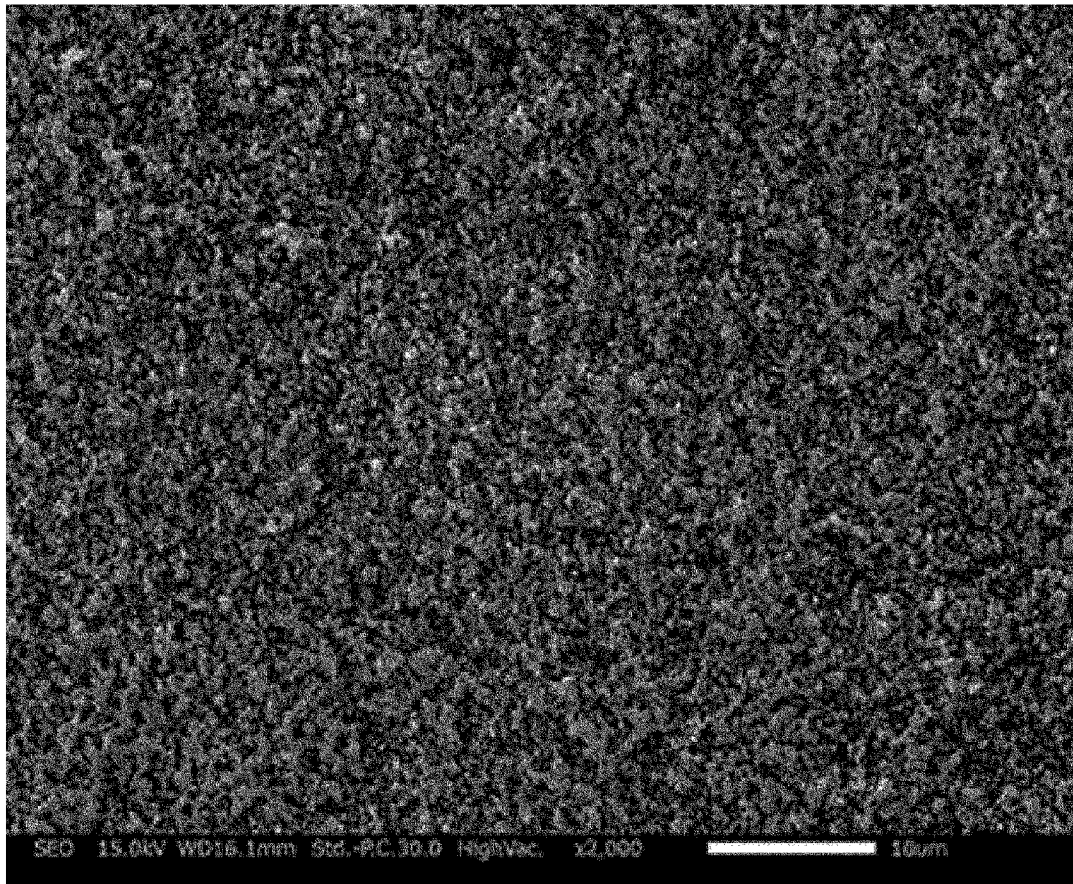
[図10]



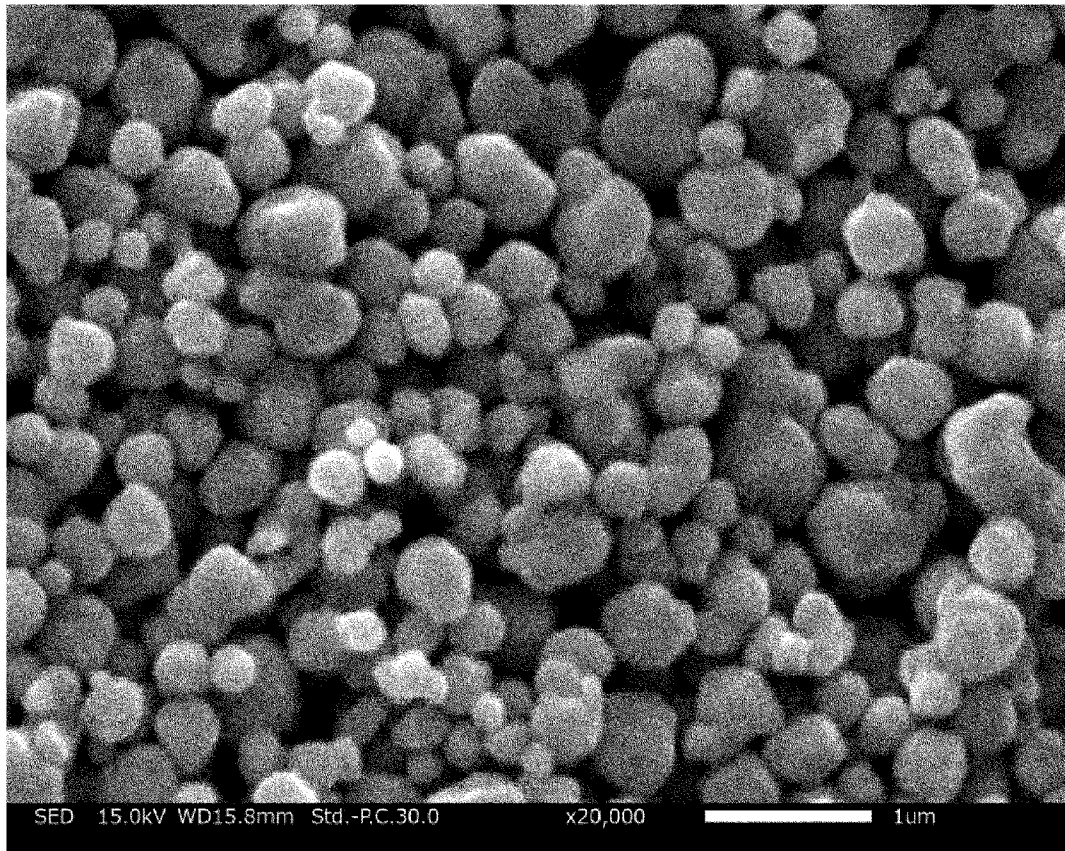
[図11]



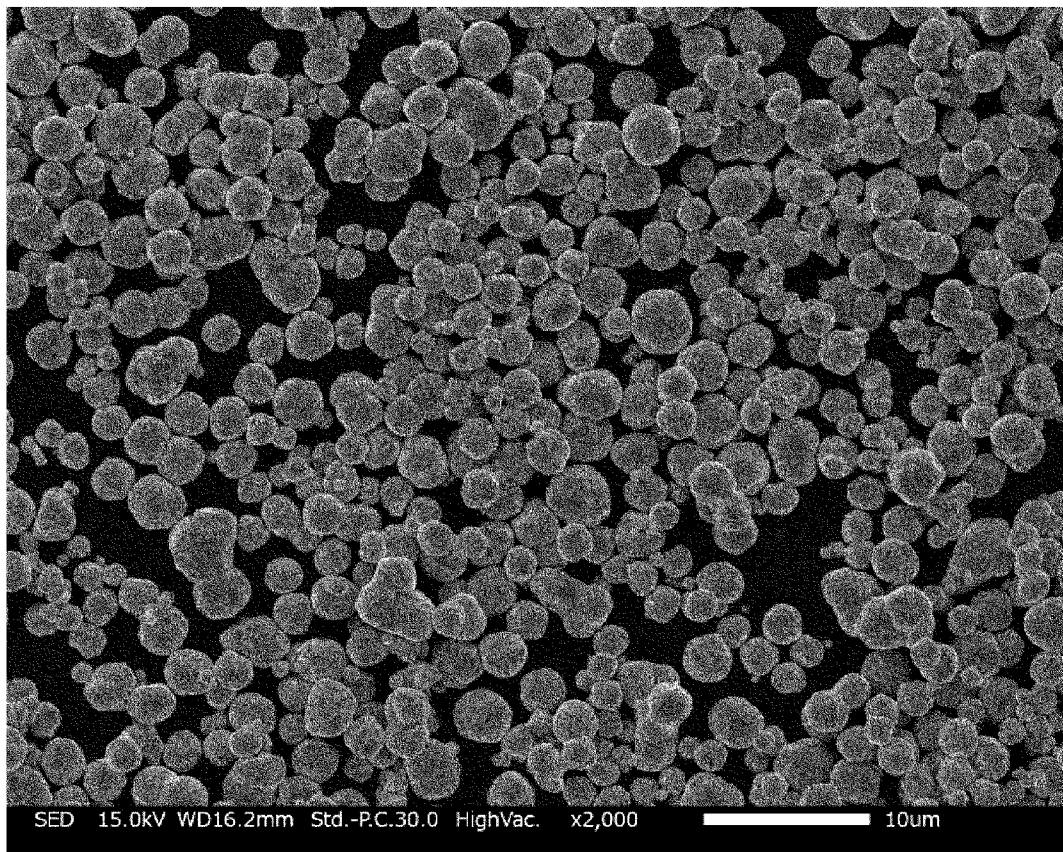
[図12]



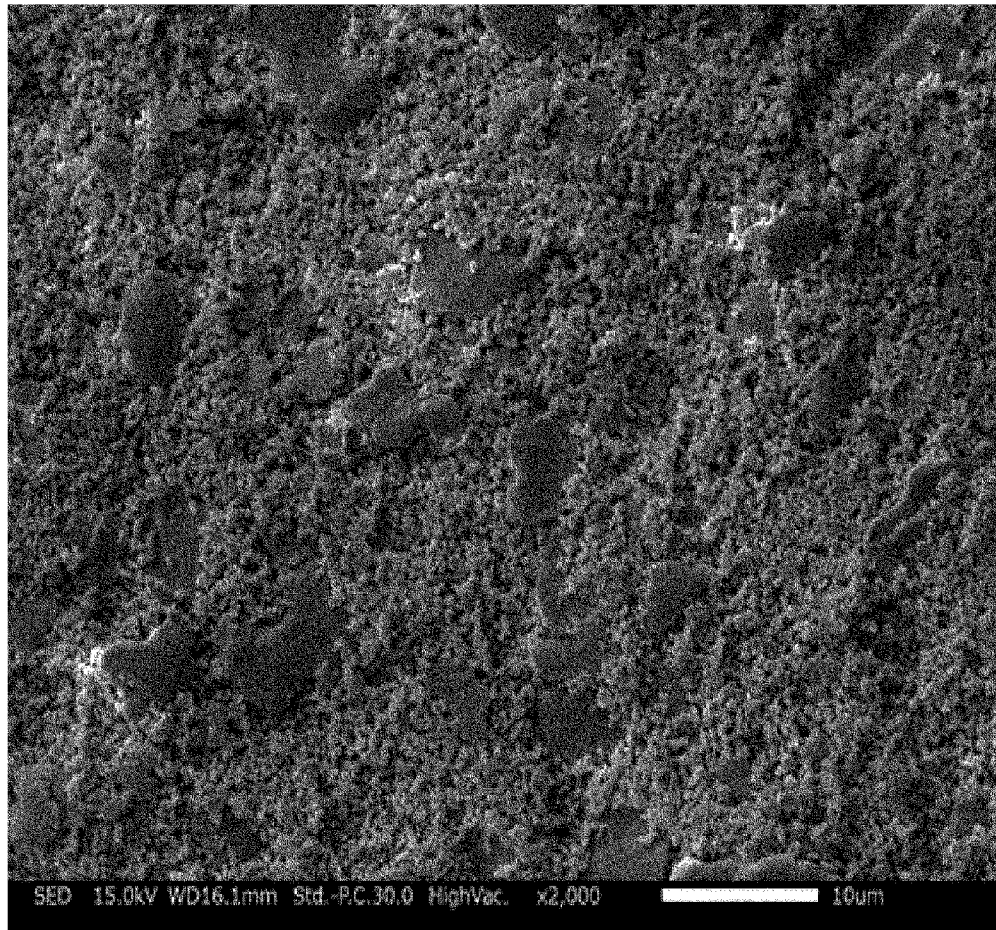
[図13]



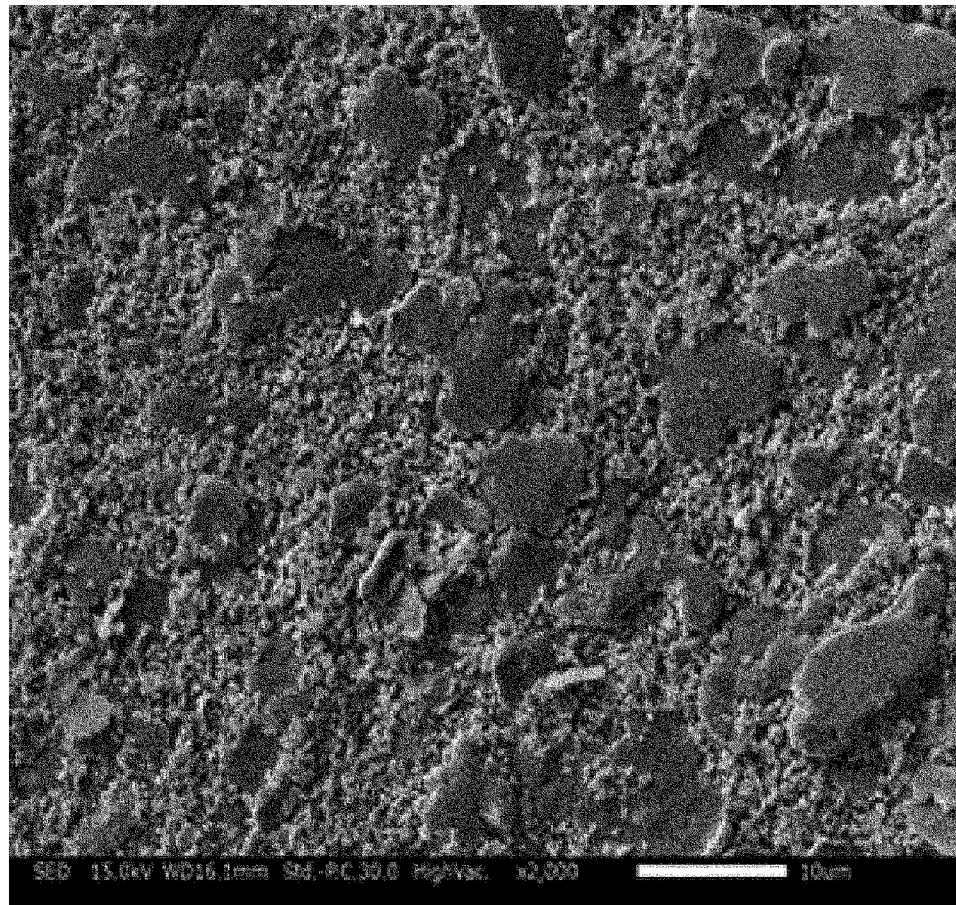
[図14]



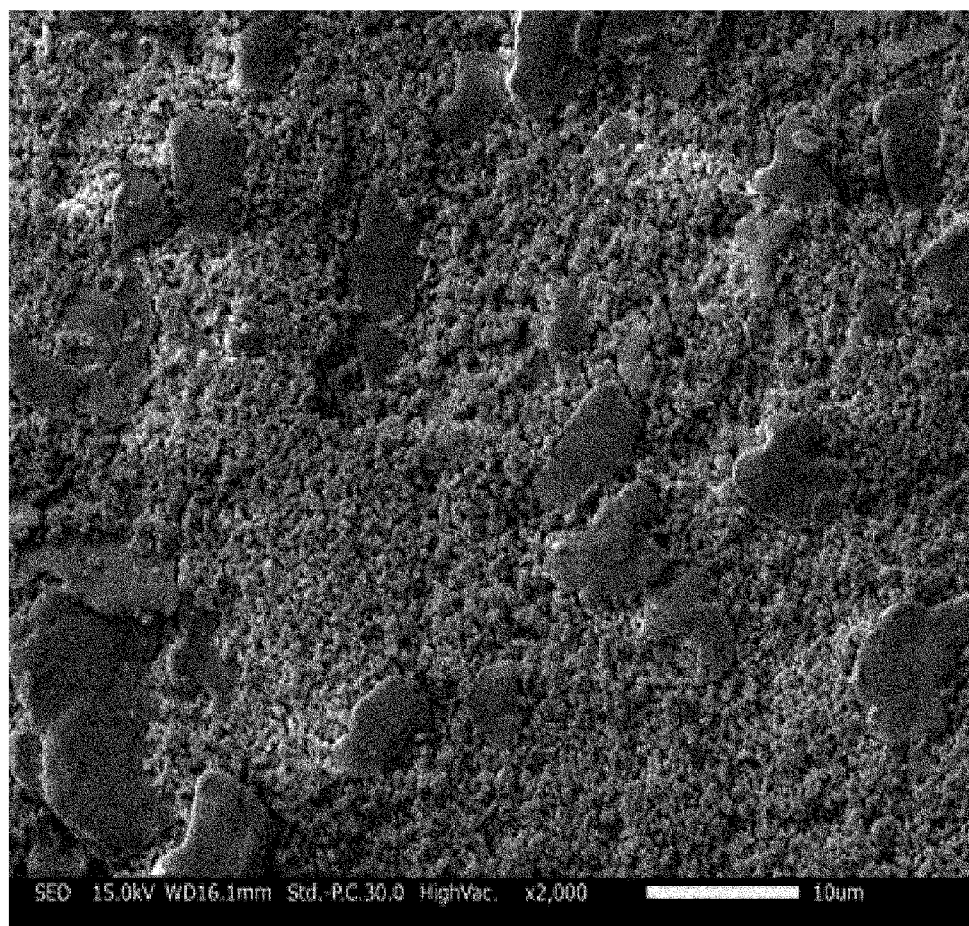
[図15]



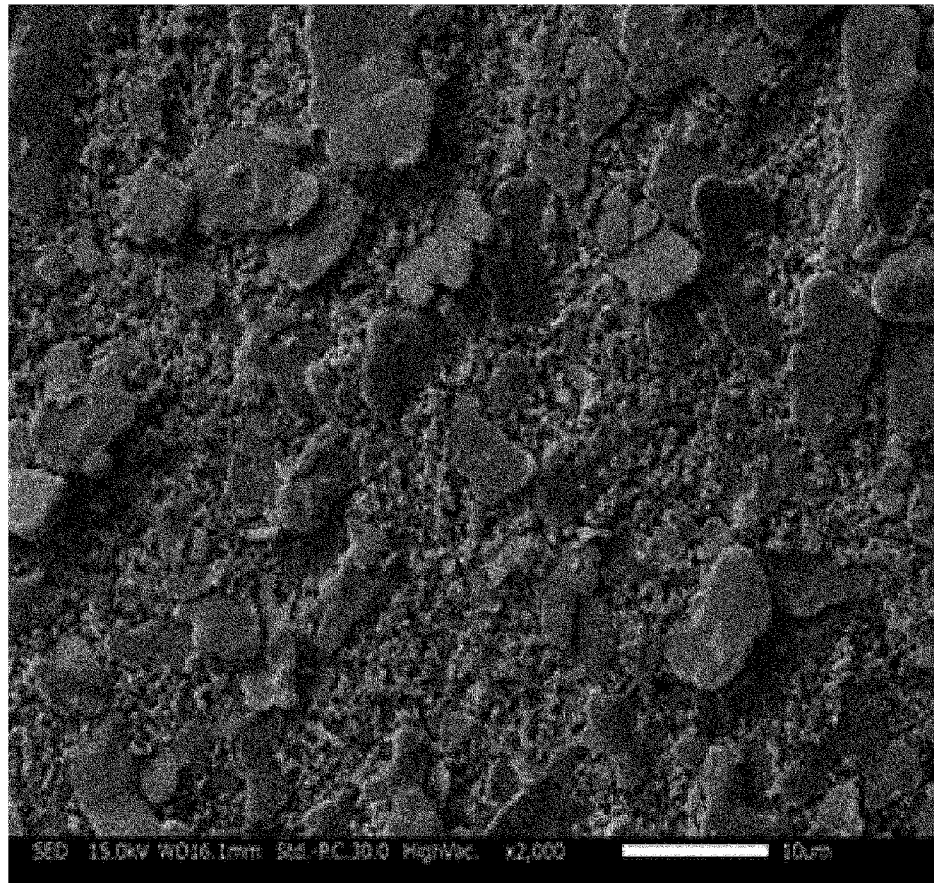
[図16]



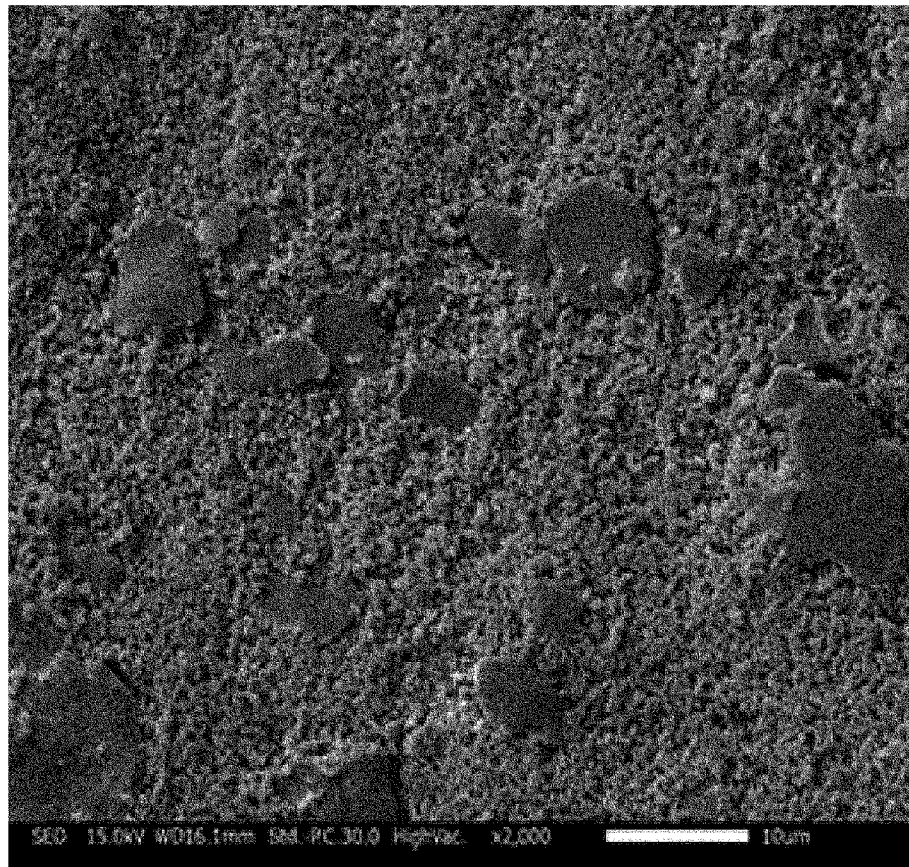
[図17]



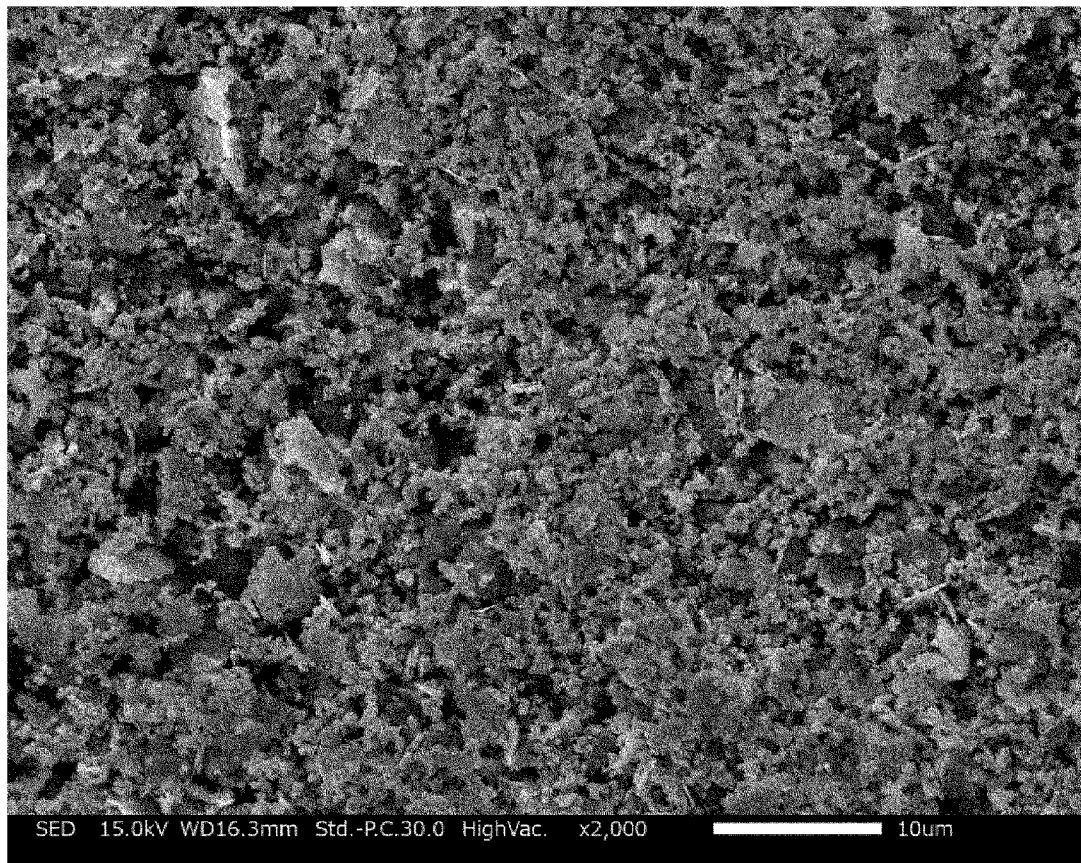
[図18]



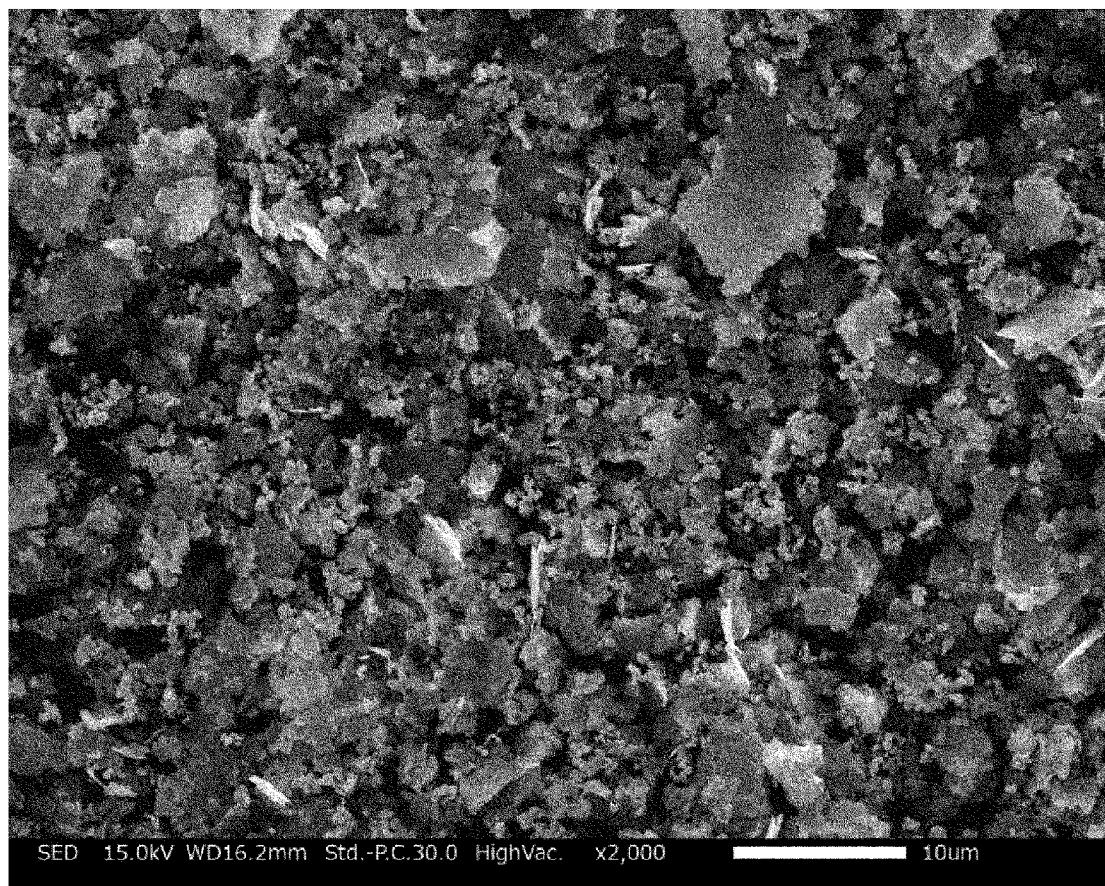
[図19]



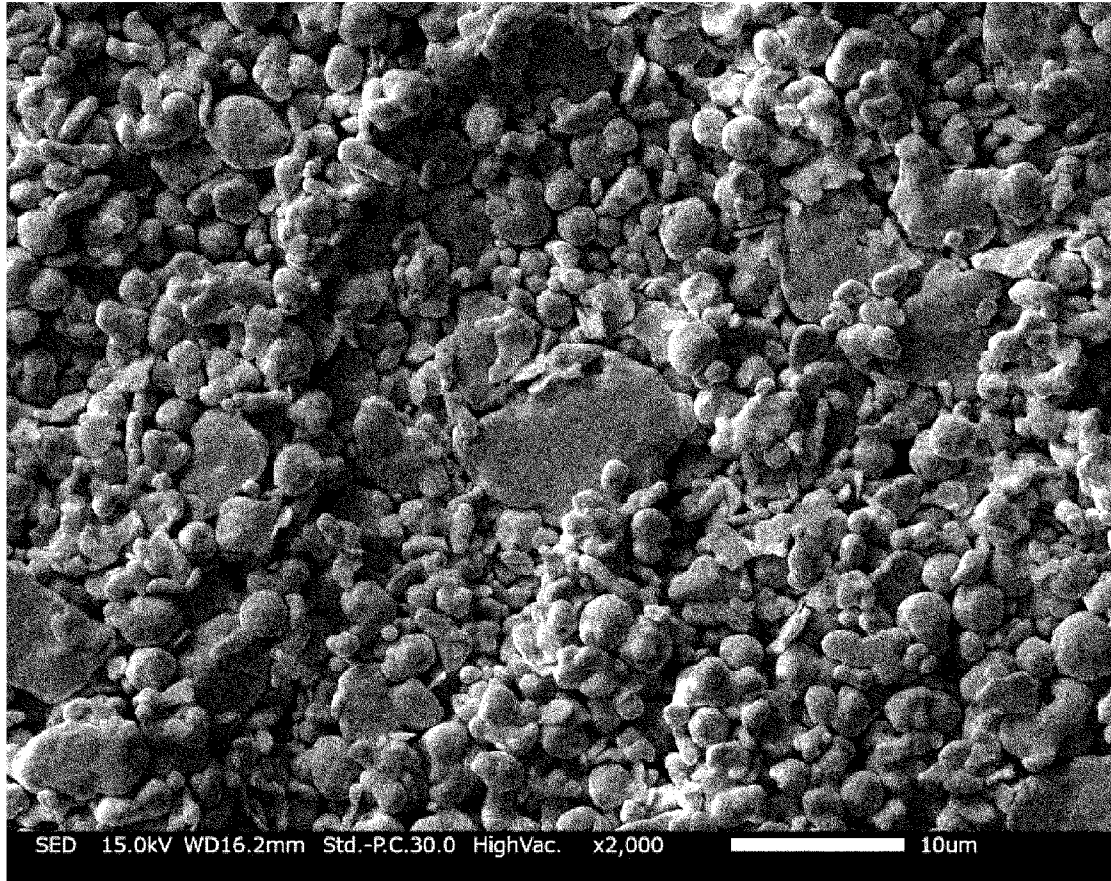
[図20]



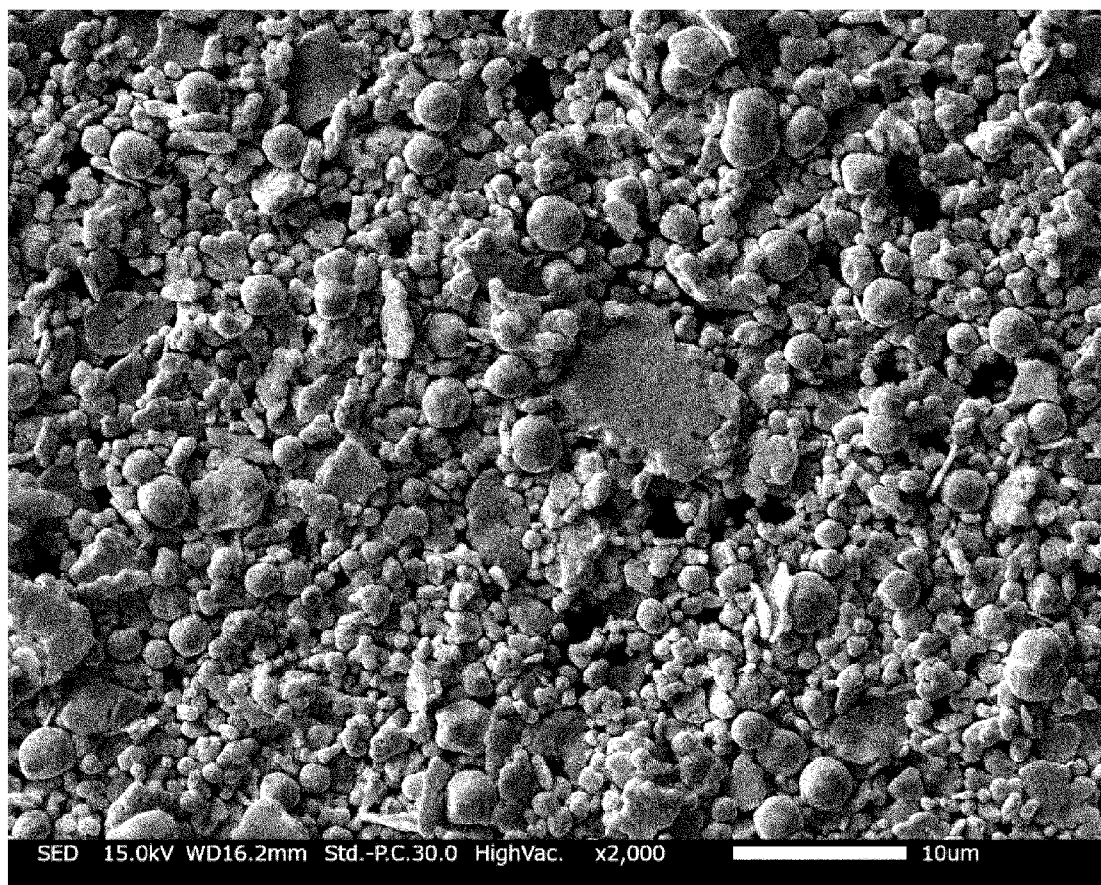
[図21]



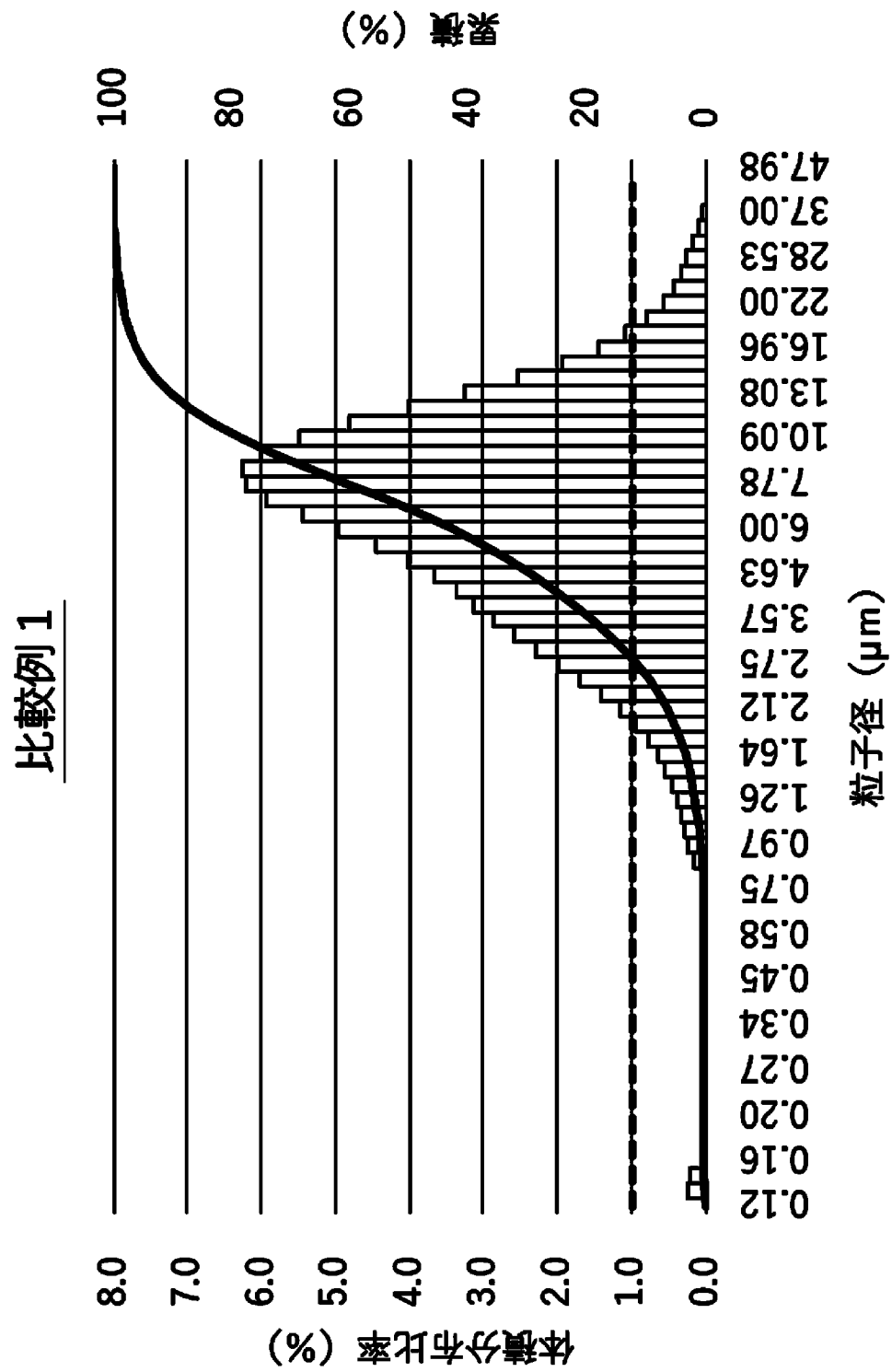
[図22]



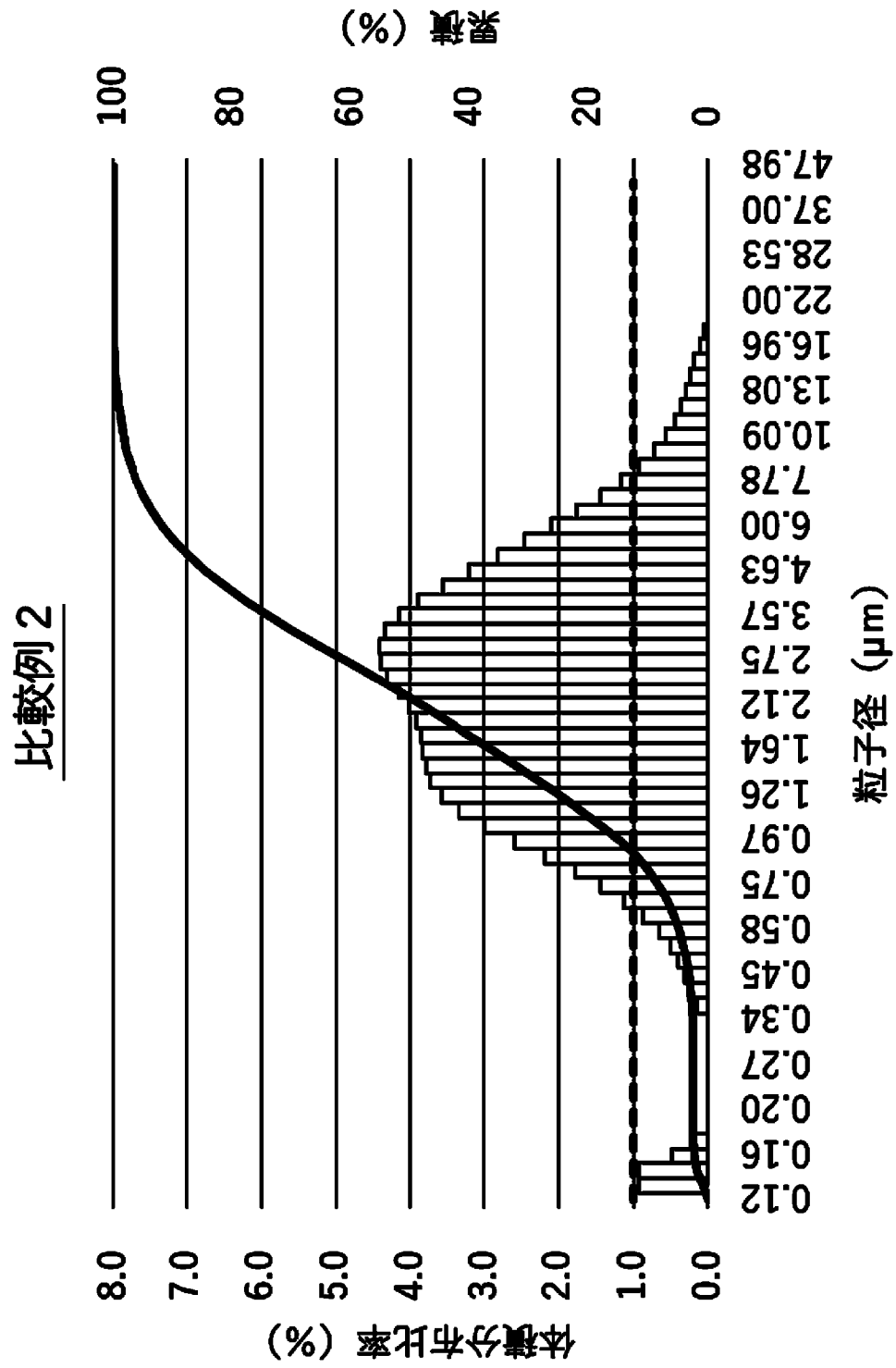
[図23]



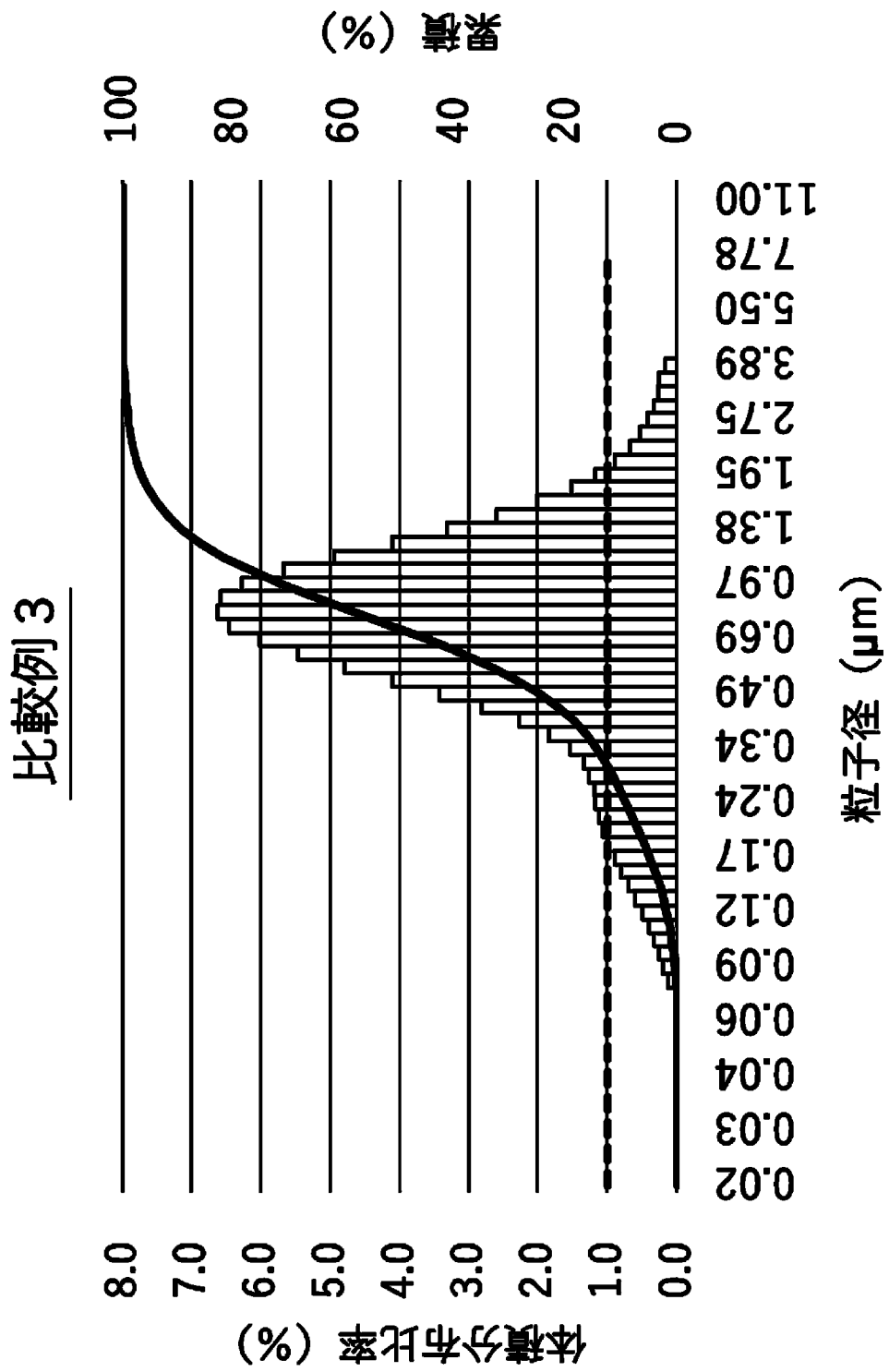
[図24]



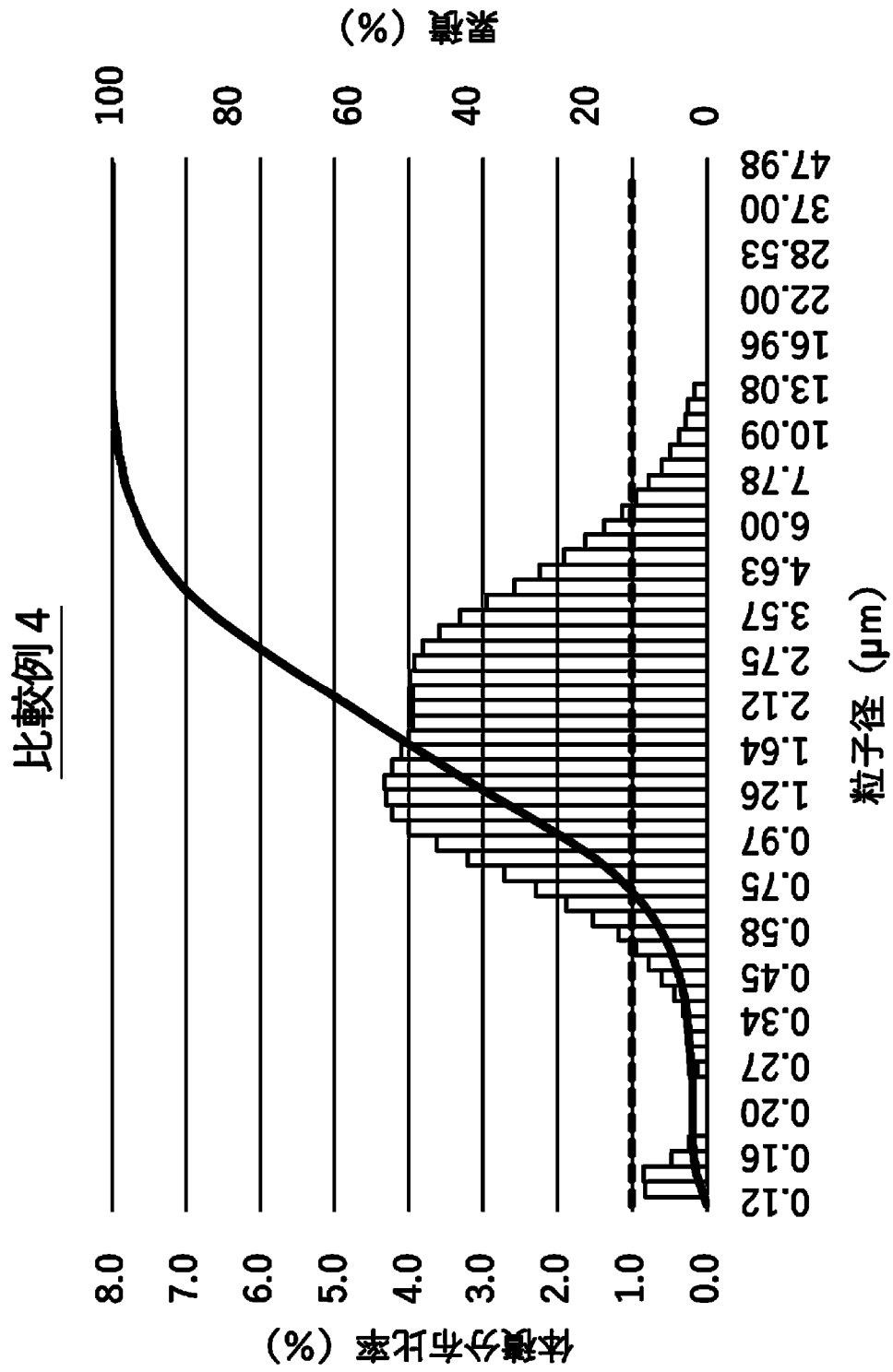
[図25]



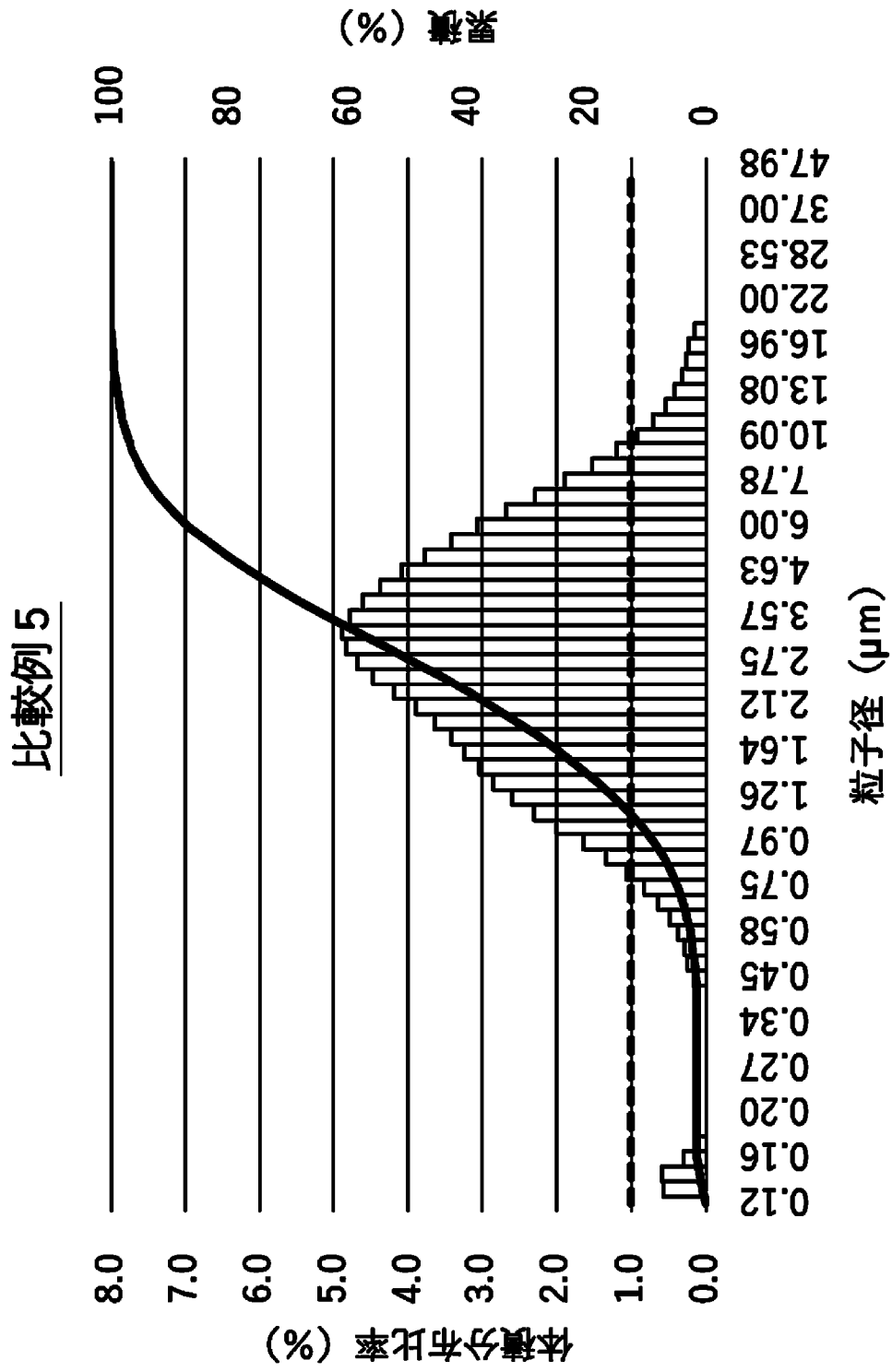
[図26]



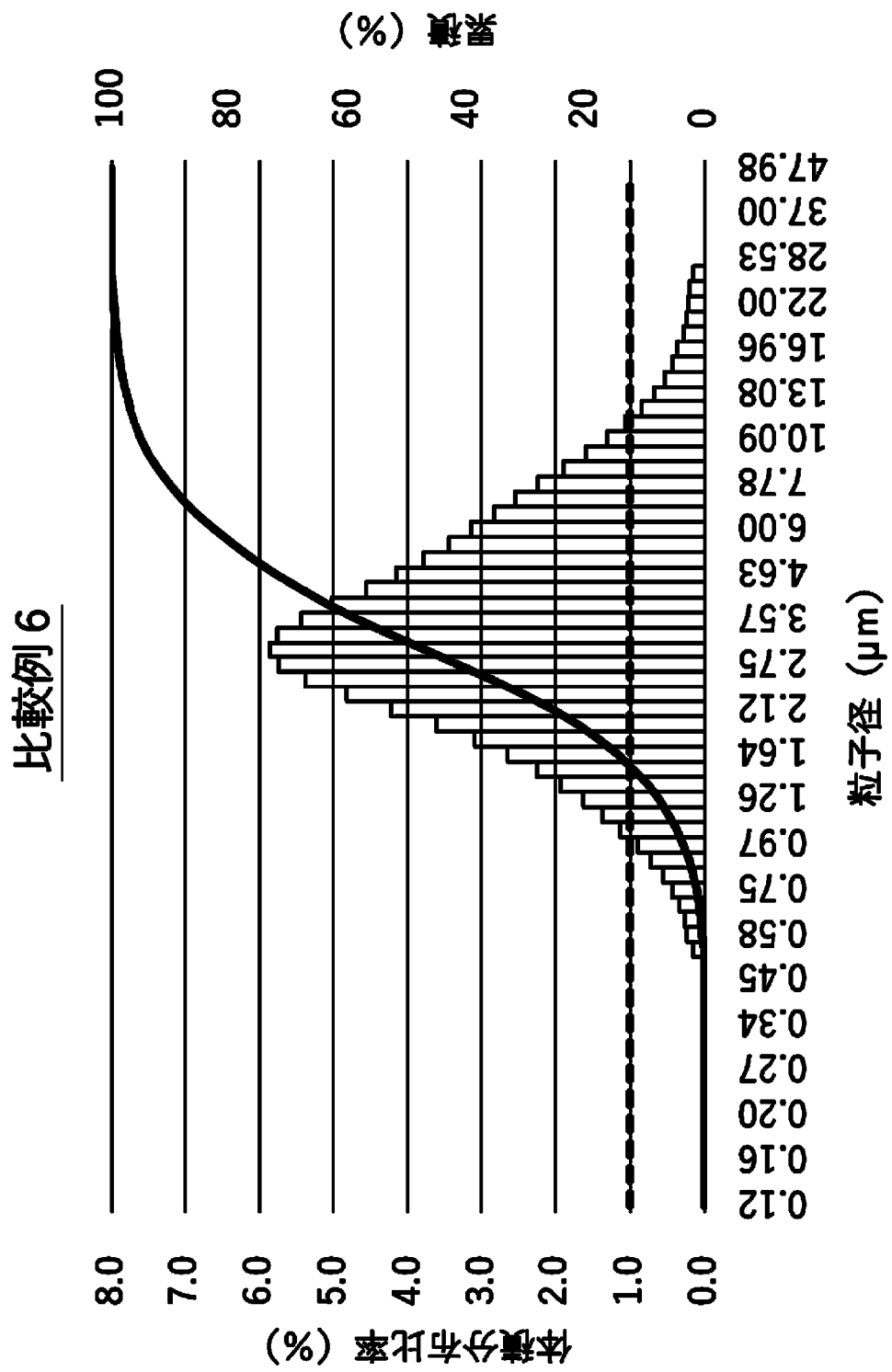
[図27]



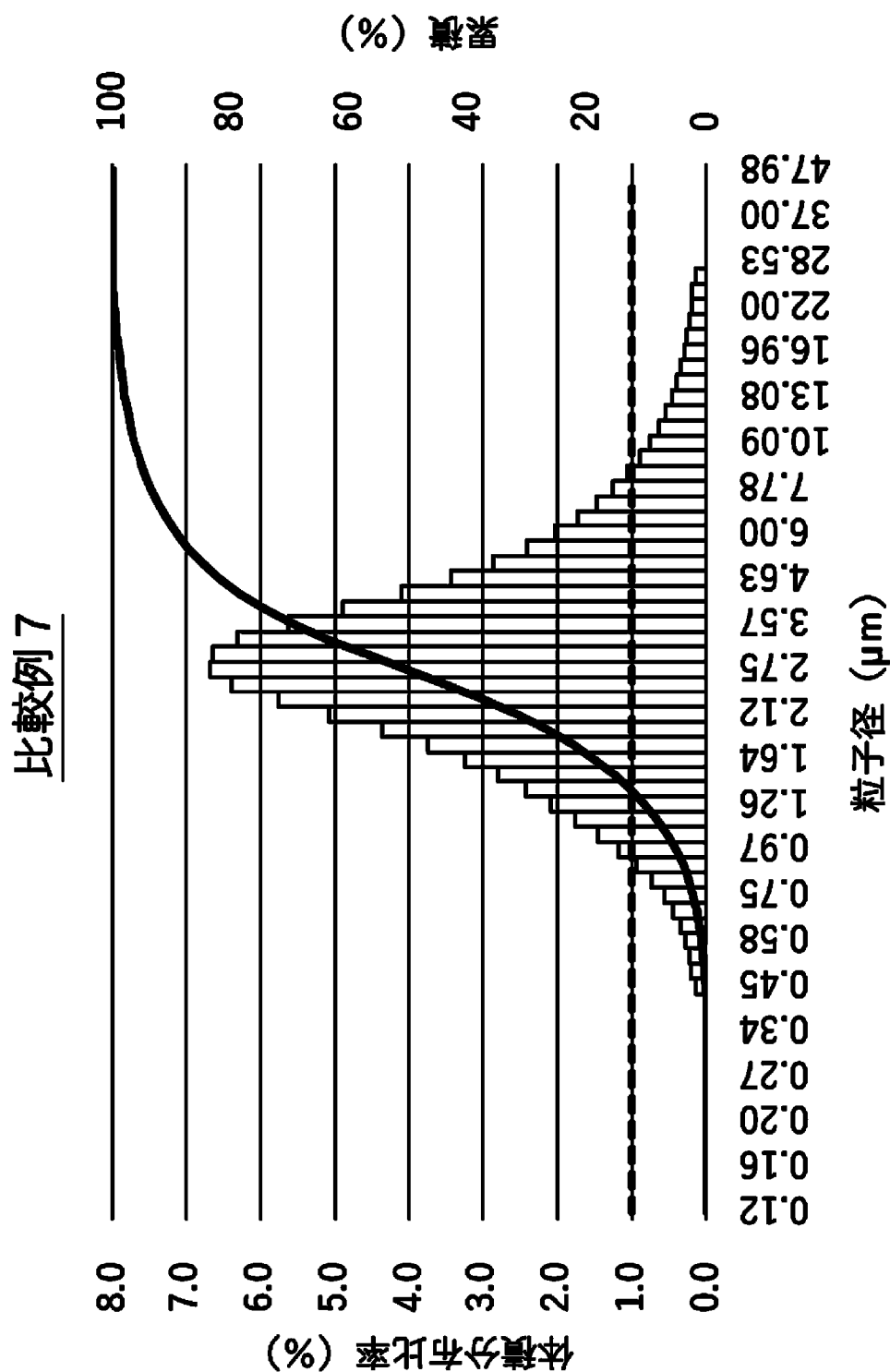
[図28]



[図29]



[図30]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/038761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22F 1/00 (2022.01)i; B22F 1/052 (2022.01)i; B22F 1/065 (2022.01)i; B22F 1/068 (2022.01)i; B22F 9/00 (2006.01)i FI: B22F1/00 K; B22F1/052; B22F1/065; B22F1/068; B22F9/00 B According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F1/00; B22F1/052; B22F1/065; B22F1/068; B22F9/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-006661 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 21 January 2021 (2021-01-21) paragraph [0046], fig. 6B	1, 3
A	JP 2006-118042 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 11 May 2006 (2006-05-11)	1-9
A	JP 2022-006413 A (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13)	1-9
P, A	JP 2024-051765 A (PROTERIAL, LTD.) 11 April 2024 (2024-04-11)	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 December 2024		Date of mailing of the international search report 17 December 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/038761

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-006661	A	21 January 2021	US	2022/0243086	A1	paragraph [0067], fig. 6B
				WO	2020/262115	A1	
				TW	202107494	A	
				CN	114008724	A	
				KR	10-2022-0024808	A	

JP	2006-118042	A	11 May 2006	(Family: none)			

JP	2022-006413	A	13 January 2022	US	2022/0040758	A1	
				WO	2021/260960	A1	
				EP	3958279	A1	
				KR	10-2307809	B1	
				TW	202200716	A	

JP	2024-051765	A	11 April 2024	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/052(2022.01)i; B22F 1/065(2022.01)i; B22F 1/068(2022.01)i;
B22F 9/00(2006.01)i
FI: B22F1/00 K; B22F1/052; B22F1/065; B22F1/068; B22F9/00 B

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

B22F1/00; B22F1/052; B22F1/065; B22F1/068; B22F9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2021-006661 A（DOWAエレクトロニクス株式会社）21.01.2021（2021-01-21） [0046]図6B	1,3
A	JP 2006-118042 A（三菱マテリアル株式会社）11.05.2006（2006-05-11）	1-9
A	JP 2022-006413 A（千住金属工業株式会社）13.01.2022（2022-01-13）	1-9
P, A	JP 2024-051765 A（株式会社プロテリアル）11.04.2024（2024-04-11）	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.12.2024

国際調査報告の発送日 17.12.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

坂本 薫昭 4K 9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/038761

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-006661	A	21.01.2021	US 2022/0243086 A1 [0067]FIG. 6B WO 2020/262115 A1 TW 202107494 A CN 114008724 A KR 10-2022-0024808 A	

JP	2006-118042	A	11.05.2006	(ファミリーなし)	

JP	2022-006413	A	13.01.2022	US 2022/0040758 A1 WO 2021/260960 A1 EP 3958279 A1 KR 10-2307809 B1 TW 202200716 A	

JP	2024-051765	A	11.04.2024	(ファミリーなし)	
