



(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 202438195 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：113106424

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 22 日

(51) Int. Cl. :

*B22F1/10 (2022.01)**B22F1/07 (2022.01)**B22F1/142 (2022.01)**B22F1/14 (2022.01)**B22F9/00 (2006.01)**C22C5/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2023/02/22 日本

2023-026471

2023/06/28 日本

2023-106367

2023/06/28 日本

2023-106375

(71) 申請人：日商田中貴金屬工業股份有限公司 (日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.
(JP)

日本

(72) 發明人：近藤壽惠 KONDO, YOSHIE (JP)；堀川留夢 HORIKAWA, TOMU (JP)；山田登
士 YAMADA, TAKASHI (JP)；宮本浩史 MIYAMOTO, HIROSHI (JP)；武原真
彦 TAKEHARA, MASAHIKO (JP)；細井拓也 HOSOI, TAKUYA (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 63 頁

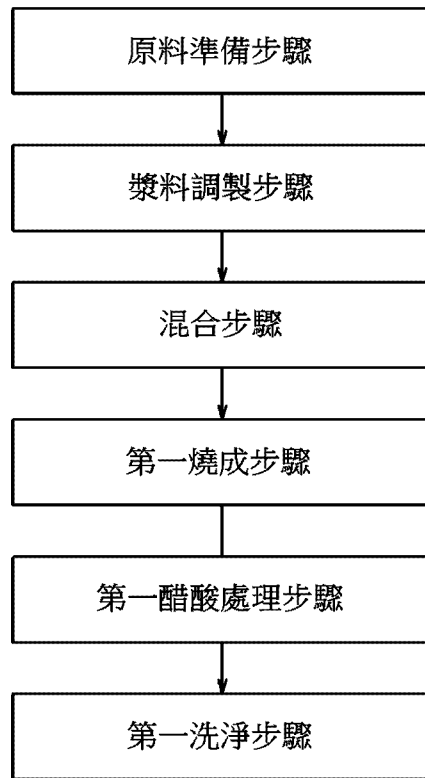
(54) 名稱

貴金屬合金粉末、貴金屬合金糊料、貴金屬合金膜及該等之製造方法

(57) 摘要

提供兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。前述貴金屬合金粉末係由 5 種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，平均粒徑為 10 μ m 以下，微晶大小為 80~140nm，X 射線繞射光譜中在繞射角 2 θ 為 38~44 $^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為 1。

指定代表圖：



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

貴金屬合金粉末、貴金屬合金糊料、貴金屬合金膜及該等之製造方法

【中文】

提供兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。前述貴金屬合金粉末係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下，微晶大小為 $80\sim 140\text{nm}$ ，X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

貴金屬合金粉末、貴金屬合金糊料、貴金屬合金膜及該等之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於貴金屬合金粉末、貴金屬合金糊料、貴金屬合金膜及該等之製造方法。

【先前技術】

【0002】貴金屬粉末，除了化學穩定以外，對於各種化學反應具有觸媒活性，故被使用於各式各樣的用途。例如，於電子零件之製造中，藉由將含有貴金屬粉末之糊料進行印刷、燒成，來進行電極或配線之形成。另外，作為以燃料電池的電極觸媒為首的各種觸媒，亦被廣泛地利用著。

【0003】在此，作為貴金屬元素，可舉出金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)、鈀(Pd)、銠(Rh)、銱(Ir)、鈳(Ru)、鐵(Os)。雖然該等的元素屬於所謂的貴金屬元素的一群，但實際的物理、化學特性則為各個元素為不同。另外，由該等貴金屬元素所組成之貴金屬合金，亦已知會隨著組成之不同而性質會大大地改變。因此，為了改善貴金屬粉末之機能、特性，要求著由各式各樣的組成之貴金屬合金所組成之粉末。

【0004】 進而，近年來，亦對於由貴金屬所組成之高熵合金 (High-Entropy Alloy; HEA) 進行研究。所謂的高熵合金，依定義會有所不同，狹義而言指包含約莫等原子量的各5種以上的元素，且形成單相固溶體之合金，由於顯示出與通常的合金大為不同的性質，故受到矚目。作為高熵合金，一般為使用 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等之卑金屬 (base metals) 元素，但亦有合成僅由貴金屬元素所組成之高熵合金。

【0005】 例如，非專利文獻1，藉由濕式還原法(亦稱為液相還原法、化學還原法)來製造由8種貴金屬元素所組成之高熵合金之粉末。另外，該非專利文獻1中明確得知前述粉末顯示出極優異的氫產生反應觸媒活性。

【0006】 如此般地，關注於由多種的貴金屬元素所組成之多元系貴金屬合金粉末。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻1：日本特開平10-102107號公報

專利文獻2：日本特開2011-162868號公報

專利文獻3：日本特開2022-150862號公報

專利文獻4：日本特開2022-139228號公報

[非專利文獻]

【0008】

非專利文獻1：Journal of the American Chemical Society,

2022年2月, Vol. 144, No. 8, p.3365-3369

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 在此，貴金屬粉末之物性，已知除了組成以外，亦大大地依存於(**depend on**)結晶性。因此，如上述般之貴金屬合金粉末中，亦要求著控制結晶性。特別是，在假定的各種之用途中，就易燒結性或高活性等之觀點而言，希望是高的結晶性。

【0010】 然而，本發明人等經檢討而得知，採用如非專利文獻1般之濕式還原法所得到之貴金屬合金粉末，結晶性相對較低。

【0011】 另一方面，作為貴金屬粉末之製造方法，除了濕式法以外，亦已知有將貴金屬或貴金屬化合物之粉末進行燒成之方法(以下稱為「燒成法」)。

【0012】 例如，專利文獻1中提案一種Pt-Rh合金粉末之製造方法，藉由將Pt粉末與Rh粉末混合，在碳酸鈣之存在下進行燒成來製造。專利文獻1中揭示了，藉由前述方法，能夠控制所得到之粉末之粒徑及微晶大小(**crystallite size**)。

【0013】 另外，專利文獻2中提案著，將貴金屬氯化物進行還原熱處理，將所得到之凝集物分解破碎，接下來，在碳酸鈣之存在下進行燒成，來製造貴金屬粉末。專利文獻2中揭示了，藉由前述方法能得到高的結晶性與純

度的貴金屬粉末。

【0014】如此般地，藉由燒成法，能製造結晶性為優異之貴金屬粉末。

【0015】然而，本發明人等更進一步檢討之結果得知，利用如專利文獻1、2提案般的以往的燒成法來製造貴金屬合金粉末時，構成元素之分布會產生偏析，即，產生合金組成之偏差(variation)。當合金組成具有偏差時，粉末之特性亦會產生偏差，故為了發揮貴金屬合金所具有之本來之特性，要求著組成之均勻性為優異之貴金屬合金粉末。

【0016】特別是，在製造上述之高熵合金時，認為是期望能極力地降低組成之偏析。即，當具有組成之偏析時，該部分之中將變得無法滿足所謂的以等原子量來含有各個元素之條件，而有無法得到高熵合金本來之特性之虞。另外，當組成之偏析大時，亦有無法形成單相固溶體之情形。

【0017】如此般地，以往的技術具有所謂的：“難以得到兼具高的結晶性且組成之均勻性為優異之貴金屬合金粉末”之問題。

【0018】另外，若可以得到組成之均勻性為優異之貴金屬合金粉末，認為在貴金屬合金膜之形成之中亦為有益的。以下，對於該點進行說明。

【0019】作為金屬膜之形成方法，有如電鍍、無電電鍍、物理氣相沈積(PVD)等的各式各樣的方法，近年，使

用金屬糊料之方法，特別是以電子業領域為中心廣泛被利用著。

【0020】金屬糊料係使金屬粉末分散於溶劑中，使其成為糊料狀，藉由網板印刷等之手法，而能容易地形成圖型，故可適合使用於小型電子零件之配線、電極、電阻之形成。另外，金屬糊料亦能夠作為用來將各種半導體元件接合至基板之導電性接合材料使用。

【0021】作為如此般之金屬糊料中所含有之金屬粉末，能使用各式各樣的金屬，其中，大多使用貴金屬。此係由於貴金屬元素的化學性為穩定以外，亦具有低電阻、高熱傳導性、對於各種化學反應之觸媒活性等之各式各樣優異之特性之緣故。

【0022】如上述般，雖然Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru及Os屬於所謂的貴金屬元素的一群，但實際的物理、化學特性則為各個元素為不同。另外，由該等貴金屬元素所組成之貴金屬合金，亦已知會隨著組成之不同而性質會大大地改變。因此，在金屬糊料之領域中亦提案著形成由複數的貴金屬元素所組成之膜。

【0023】例如，專利文獻3中提案著使用含Ag粉末與Pd粉末之糊料，來形成厚膜電阻。藉由調整糊料中所包含之Ag粉末與Pd粉末之混合比，能控制厚膜對電阻之電阻溫度係數。

【0024】另外，專利文獻4中提案著使用含Pt-Au合金等之貴金屬合金粉末之糊料，來形成氨感測器之檢測電

極。

【0025】藉由如專利文獻3、4所示例般的以往的糊料，能形成含2種貴金屬元素之膜。然而，若能夠形成由更多種類之貴金屬所組成之多元系貴金屬合金膜時，期待能得到進而多樣之特性。

【0026】然而，本發明人等經檢討之結果得知，若只使用僅將複數的貴金屬粉末混合而得到之糊料時，在所得之貴金屬合金膜之內部會產生構成元素之分布之偏析，即，產生合金組成之偏差。該原因尚未完全明確，但認為是在貴金屬元素間之融點或比重等之特性之差為大為原因之一。

【0027】如此般地若合金組成具有偏差時，膜之特性亦會產生偏差。因此，為了使發揮貴金屬合金所具有之本來之特性，要求著能形成組成之均勻性為優異之貴金屬合金膜。

【0028】特別是，為了製造上述之由高熵合金所組成之膜，要求著能極力地降低組成之偏析。此係由於，當組成具有偏析時，該部分之中將變得無法滿足所謂的以等原子量來含有各個元素之條件，而無法得到高熵合金本來之特性之緣故。另外，當組成之偏析為大時，亦有無法形成單相固溶體之情形。

【0029】如此般地，以往的技術時，具有所謂的不易得到組成之均勻性為優異之多元系貴金屬合金膜之問題。

【0030】本發明之目的為解決上述之問題，提供一種

兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。另外，本發明之目的為提供包含前述貴金屬合金粉末之貴金屬合金糊料。進而，本發明之目的為提供一種組成之均勻性為優異之多元系貴金屬合金膜。

[解決課題之手段]

【0031】本發明之發明人等為了達成上述目的經進行檢討之結果發現，將包含原料粉末之漿料之pH設為8.0以上後，藉由燒成，而能夠得到兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。本發明為基於該見解而完成之發明，該要旨如下。

【0032】1. 一種貴金屬合金粉末，其係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，

平均粒徑為100 μm 以下，

微晶大小為60nm以上，

X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為38~44°之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【0033】2. 如上述1之貴金屬合金粉末，其中，對於前述貴金屬元素之全部，藉由能量分散型X射線分光法進行測量，含有量之變動係數CV為0.2以下。

【0034】3. 如上述1或2之貴金屬合金粉末，其中，平均粒徑為10 μm 以下。

【0035】4. 如上述1或2之貴金屬合金粉末，其中，平均粒徑為超過10 μm 、100 μm 以下。

【0036】5. 一種貴金屬合金糊料，包含：上述1~4中任一項之貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑。

【0037】6. 一種貴金屬合金膜，其係塗佈上述5之貴金屬合金糊料，進行燒成後而得到。

【0038】7. 一種貴金屬合金粉末之製造方法，其係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末之製造方法，包含下述之步驟：

原料準備步驟：以分別為各別的金屬粉末或金屬氧化物粉末之形態來準備作為原料粉末的前述5種以上的貴金屬元素；

漿料調製步驟：將前述原料粉末、碳酸鈣與水混合來製成漿料之同時，使前述漿料之pH設為8.0以上；

混合步驟：將前述漿料進行混合；

第一燒成步驟：將前述漿料在非氧化性環境中進行燒成來製成合金粉末；

第一醋酸處理步驟：將前述合金粉末以醋酸來進行處理；及，

第一洗淨步驟：將前述第一醋酸處理步驟後之合金粉末進行水洗、乾燥。

【0039】8. 如上述7之貴金屬合金粉末之製造方法，其中，進而包含：

第二燒成步驟：將前述第一洗淨步驟後之合金粉末在非氧化性環境中進行燒成。

【0040】9. 如上述8之貴金屬合金粉末之製造方法，

其中，進而包含：

第三燒成步驟：將前述第二燒成步驟後之合金粉末與碳酸鈣混合之狀態下，在非氧化性環境中進行燒成；

第二醋酸處理步驟：將前述第三燒成步驟後之合金粉末以醋酸來進行處理；及，

第二洗淨步驟：將前述第二醋酸處理步驟後之合金粉末進行水洗、乾燥。

【0041】 10. 如上述3或4之貴金屬合金粉末之製造方法，其中，進而包含：

粒度調整步驟：在前述第二燒成步驟之前，調整前述第一洗淨步驟後之合金粉末之粒度。

【0042】 11. 一種貴金屬合金糊料之製造方法，其係將上述1~4中任一項之貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑混合，使成為糊料。

【0043】 12. 一種貴金屬合金膜之製造方法，其係將上述5之貴金屬合金糊料塗佈於基材上，

將被塗佈之前述貴金屬合金糊料進行燒成，使成為貴金屬合金膜。

[發明效果]

【0044】 藉由本發明，能夠提供兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。然後，藉由使用包含前述貴金屬合金粉末之貴金屬合金糊料，能夠得到組成之均勻性為優異之貴金屬合金膜。

【圖式簡單說明】**【0045】**

[圖1]表示本發明之第一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法之流程圖。

[圖2]表示本發明之第二實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法之流程圖。

[圖3]表示本發明之第三實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法之流程圖。

[圖4]表示發明例No.2、比較例No.10及比較例No.11中之各元素之分布之EDX圖像。

【實施方式】

【0046】以下，對於本發明之實施形態進行具體說明。尚，本發明並不限定於以下所說明之實施形態。

【0047】**[貴金屬合金粉末]**

本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末為由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，並滿足下述(1)~(3)之條件。

(1)平均粒徑為100 μm 以下。

(2)微晶大小為60nm以上。

(3)X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為38~44°之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【0048】

· 貴金屬元素

作為構成本發明之貴金屬合金粉末之貴金屬並未特別限定，能使用任意之貴金屬元素。即，本發明之貴金屬合金粉末，係由選自由 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 及 Os 所組成之群組之至少 5 種之元素所組成之合金之粉末。

【0049】 尚，上述貴金屬元素之中，Os 具有在燒成步驟容易揮發之性質。因此，就製造容易度之觀點而言，前述貴金屬合金粉末，係由選自由 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir 及 Ru 所組成之群組之至少 5 種之元素所組成之合金之粉末。

【0050】 構成前述合金之貴金屬元素之數目，只要是 5 以上即可，上限並未特別限定。即，亦可包含全部 8 種之貴金屬元素。前述貴金屬元素之數目可以是 6 種，亦可以是 7 種。

【0051】 尚，關於本發明之貴金屬合金粉末中所包含之各貴金屬元素之比例(含有量)並未特別限定，能設為任意之值。例如，製造由之前所述之高熵合金所組成之貴金屬合金粉末時，只要將貴金屬合金粉末中所包含之各貴金屬元素之比例設為幾乎等值即可。具體而言，將貴金屬合金粉末中所包含之全部貴金屬元素之含有量(原子%)之中，最大之含有量(C_{max})與最小之含有量(C_{min})之差(C_{max}-C_{min})定義為 ΔC ，該 ΔC 較佳為 10.0 原子% 以下，又較佳為 5.0 原子% 以下，更佳為 3.0 原子% 以下，最佳為 2.0

原子%以下。另一方面，前述 ΔC 越低越佳，下限亦可為0原子%。

【0052】

• 平均粒徑：100 μm 以下

藉由後述之製造方法，能得到100 μ 以下之具有寬廣平均粒徑之貴金屬合金粉末。因此，將貴金屬合金粉末之平均粒徑設為100 μm 以下。另一方面，前述平均粒徑之下限並未特別限定。然而，就製造容易度及易操作性之觀點而言，平均粒徑較佳為0.1 μm 以上，又較佳為0.2 μm 以上。

【0053】尚，本發明之貴金屬合金粉末，能夠使用於以金屬糊料為首的各式各樣的用途。因此，可設為適合於用途之平均粒徑。

【0054】例如，在某種之用途，可適合使用具有相對較小之平均粒徑之粉末。如此般之情形時，平均粒徑較佳設為10 μm 以下，又較佳設為5 μm 以下，更佳設為3 μm 以下。如此般地微細之貴金屬合金粉末，可進而適合使用於作為例如金屬糊料之原料。

【0055】然而，若貴金屬合金粉末之平均粒徑為10 μm 以下時，粒子容易凝集，粉末之流動性會降低，故不適合在3D列印機之使用。例如，利用粉末床方式之積層造形裝置來使用粉末時，若該粉末之流動性低時，將難以進行適度地擠出。因此，在如3D列印機般要求流動性之用途，平均粒徑較佳設為超過10 μm 。另一方面，前述平均粒徑超過100 μm 時，以3D列印機進行造形之際，造形物之

緻密度會變低，表面粗糙度亦會增加。因此，前述平均粒徑較佳設為 $80\mu\text{m}$ 以下，又較佳設為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳設為 $20\mu\text{m}$ 以下。

【0056】尚，在此，前述貴金屬合金粉末之平均粒徑，係指以體積基準之累積粒度分布中之50%粒徑D50(亦即，中值粒徑(median diameter))來定義。能使用雷射繞射式粒度分布儀來測量前述平均粒徑。

【0057】

- 微晶大小： 60nm 以上

本發明中之貴金屬合金粉末具有高的結晶性，具體而言微晶大小為 60nm 以上，較佳為 80nm 以上。另一方面，前述微晶大小之上限並未特別限定，典型而言可以是 140nm 以下，亦可以是 120nm 以下。

【0058】可從藉由X射線繞射(XRD)測量所得到之繞射波峰之半值寬，來求得上述微晶大小。

【0059】

- XRD光譜中之波峰數量：1

若粉末中所包含之貴金屬元素未充分合金化時，X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍將會觀察到來自各元素的複數之波峰。因此，本發明中，將在前述範圍內被觀察到的波峰之數目設為1。只要是XRD光譜中之波峰數量為1條，則可稱為能夠均勻地合金化。尚，在此，之所以將計數波峰數量之繞射角 2θ 之範圍定在 $38\sim 44^\circ$ ，是因為在該範圍能觀察到貴金屬元素(Au、Ag、Pt、Pd、Rh、

Ir、Ru及Os)之波峰之緣故。

【0060】

- 藉由EDX測量之含有量之變動係數CV

本發明中，對於構成貴金屬合金粉末之全部之金屬元素，藉由能量分散型X射線分光法(EDX)測量含有量，該含有量之變動係數CV較佳為0.2以下，又較佳為0.15以下。尚，在此，所謂的變動係數CV為0.2以下，意味著構成貴金屬合金粉末之貴金屬元素分別之含有量之變動係數CV為0.2以下。藉由本發明，能得到如前述變動係數CV為0.2以下般之極為均勻的貴金屬合金粉末。另一方面，前述變動係數CV越低越佳，故關於下限亦未特別限定。典型而言，前述變動係數CV可以是0.05以上，亦可以是0.08以上。

【0061】 只要是藉由EDX測量之含有量之變動係數CV滿足上述條件，則可稱為能夠更均勻地合金化。

【0062】

- 平均圓形度係數

上述貴金屬合金粉末之形狀並未特別限定，就所謂的更提高對於3D列印機等之用途之適合性之觀點而言，構成粉末之粒子之真球度以高為期望。具體而言，構成貴金屬合金粉末之粒子之平均圓形度係數較佳為0.80以上，又較佳為0.85以上，更佳為0.90以上，最佳為0.92以上。

【0063】 在此，藉由下述之方法所求得之值來定義前述平均圓形度係數。首先，以顯微鏡觀察對象之貴金屬合

音速堆積法、液體金屬堆積法(Liquid metal jet printing)等。其中，本發明之貴金屬合金粉末能夠適合使用作為藉由粉末床方式之積層造形之材料。

【0067】

[貴金屬合金粉末之製造方法]

接下來，對於本發明之貴金屬合金粉末之製造方法進行說明。本揭示中之製造方法可大致區分為僅進行1次燒成之方法，與進行複數次燒成之方法之2個方法。前者適合於平均粒徑相對較小之粉末之製造之方法，後者適合於平均粒徑相對較大之粉末之製造之方法。以下，對於分別之製造方法進行說明

【0068】

- 平均粒徑相對較小之粉末之製造

圖1表示本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法之流程圖。如圖1所示般，本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法包含下述(1)~(6)之步驟，該製造方法進行1次之燒成。

- (1)原料準備步驟
- (2)漿料調製步驟
- (3)混合步驟
- (4)第一燒成步驟
- (5)第一醋酸處理步驟
- (6)第一洗淨步驟

【0069】該製造方法適合於平均粒徑相對較小之粉末

之製造。具體而言，該製造方法適合於平均粒徑約為 $10\mu\text{m}$ 以下之粉末之製造，又適合於 $5\mu\text{m}$ 以下之粉末之製造，更適合於 $3\mu\text{m}$ 以下之粉末之製造。以下，對於各步驟進行具體說明。

【0070】

(1)原料準備步驟

首先，原料準備步驟中，準備作為用於製造貴金屬合金粉末之原料來使用之粉末(原料粉末)。前述原料粉末，係對於構成最終所製造之貴金屬合金之各別的貴金屬元素，分別進行準備。貴金屬元素之數目只要是5以上即可，上限並未特別限定。即，亦可包含全部8種之貴金屬元素。前述貴金屬元素之數目可以是6種，亦可以是7種。例如，若製造5元系合金時，只要是準備5個原料粉末即可。

【0071】前述原料粉末之粒徑並未特別限定，就所謂的最終所得到之貴金屬合金粉末成為更均勻之觀點而言，較佳為使用微細之原料粉末。具體而言，較佳為將使用之各原料粉末之平均粒徑設為 1000nm 以下，又較佳設為 500nm 以下，更佳設為 100nm 以下。另一方面，關於前述平均粒徑之下限亦未特別限定，例如，可以是 1nm 以上，亦可以是 5nm 以上，亦可以是 10nm 以上。

【0072】尚，在此，前述原料粉末之平均粒徑，係指使用真球模型，從該原料粉末之比表面積所求得之平均粒徑 d 來定義之。前述平均粒徑 $d(\mu\text{m})$ ，一般而言有稱其為

XRD光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量設為1。

【0080】調製漿料之pH之方法並未特別限定，例如，若pH未滿8.0時，對於漿料添加鹼即可。藉由將選自由例如鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物及氨所組成之群組之至少1種添加至漿料，則能夠調整pH。作為前述鹼金屬氫氧化物，可舉例如氫氧化鈉、氫氧化鉀。另外，作為前述鹼土金屬氫氧化物，可舉例如氫氧化鈣。尚，前述漿料之pH，只要是使用一般的pH計來測量即可。

【0081】尚，上述漿料之pH之上限並未特別限定。然而，即使是使pH成為高於10，合金之均勻化之效果亦為飽和。另外，使pH成為高於10時，必須添加大量的鹼。其結果，會有大量殘留作為前述鹼所添加的鈉或鉀等而成為雜質之情形。另外，作為前述鹼，若使用氨時，在製造過程中會產生大量有害的氨氣，因而危險。因此，前述漿料之pH較佳設為10以下。

【0082】

(3)混合步驟

混合步驟中，將前述漿料進行混合。前述混合時可使用任意之混合機，並未特別限定。作為前述混合機，可舉例如球磨機、行星磨機(行星式球磨機)、珠磨機、研磨機等。就所謂的更均勻地進行混合之觀點而言，較佳為使用珠磨機或行星磨機，其中，以使用珠磨機為佳。

【0083】

(4)第一燒成步驟

接下來，將以前述混合步驟所混合之漿料在非氧化性環境中進行燒成來製成合金粉末。本發明中，藉由進行燒成來得到合金粉末，因此，較使用濕式還原法之情形，能夠更提高純度。前述燒成並未特別限定，能以任意之裝置來進行。典型而言，能夠使用電爐。

【0084】前述第一燒成步驟，為了防止成分之氧化，而在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。典型而言，可使用氫氣環境、氬氣環境、由氫氣與氮氣所組成之環境、由氫氣與氬氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，較佳使用由氫氣與氮氣所組成之環境、或由氫氣與氬氣所組成之環境。

【0085】前述第一燒成步驟中之燒成溫度(第一燒成溫度)並未特別限定，只要是能夠燒成粉末之溫度即可，能設為任意之溫度。較佳的第一燒成溫度，將依存於以所使用之貴金屬合金之組成來決定的融點 T_M 。就所謂的促進原料粉末之擴散、更提高結晶性之觀點而言，第一燒成溫度 T_1 較佳設為以下述式定義之 T_L 以上。另一方面，關於前述第一燒成溫度之上限亦未特別限定，若第一燒成溫度過高的話，合金粒子彼此會引起頸縮(necking)，而有生成粗粉之情形。因此，第一燒成溫度 T_1 較佳設為以下述式定義之 T_H 以下。

次數之上限並未特別限定，就生產效率之觀點而言，較佳設為10次以下，又較佳設為5次以下。若進行複數次醋酸處理時，以每次使用新的醋酸水溶液為較佳。

【0089】於前述醋酸處理之際，可將合金粉末置入於已事先調整好的醋酸水溶液中，亦可將合金粉末首先置入於純水中，接下來，再將醋酸添加至前述純水中。

【0090】以下，記載適合之醋酸處理方法之具體例。

【0091】首先，將合金粉末置入於純水中並攪拌。藉此，使前述合金粉末中所包含之氧化鈣變化成氫氧化鈣。接下來，進而添加醋酸並攪拌，使前述氫氧化鈣溶解。之後，停止攪拌並靜置，使粉末沈降，除去上清液。以上為1次之醋酸處理。能夠重複以上之處理2次以上。

【0092】

(6)第一洗淨步驟

接下來，將上述第一醋酸處理後之合金粉末進行水洗、乾燥(第一洗淨步驟)。藉由進行水洗，來除去酸、或溶解於酸中之狀態之鈣。

【0093】前述水洗時，較佳為使用純水。進行水洗之方法並未特別限定，例如，在上述第一醋酸處理中除去上清液後，添加純水並進行攪拌，藉此能夠洗淨。停止攪拌後，靜置來使粉末沈降，除去上清液。前述水洗較佳為重複2次以上，又較佳為重複3次以上。另一方面，前述水洗之次數之上限並未特別限定，就生產效率之觀點而言，較佳設為10次以下，又較佳設為5次以下。水洗後，較佳為

進行過濾來將水分與粉末分離，並將所得到之粉末供給於下述之乾燥。

【0094】前述乾燥，只要是能夠除去水分之方法即可，可以任意之方法來進行。亦可以是自然乾燥，為了有效率地除去水分，較佳為加熱乾燥。若進行加熱乾燥時，加熱溫度並未特別限定，較佳設為 50°C 以上，又較佳設為 80°C 以上。亦可以是 100°C 以上。另一方面，前述加熱溫度之上限並未特別限定，典型而言較佳為 200°C 以下，又較佳為 150°C 以下。乾燥時間亦未特別限定，能夠因應於乾燥之粉末之量而設為任意之時間。就所謂的使充分地乾燥之觀點而言，較佳設為1小時以上，又較佳設為5小時以上。亦可以是10小時以上。另一方面，前述加熱時間之上限並未特別限定，典型而言較佳為100小時以下，又較佳為50小時以下。

【0095】尚，上述乾燥之後，較佳為將所得到之貴金屬合金粉末進一步地過篩。藉此，能夠崩解在上述洗淨之過程中凝集之粒子彼此。

【0096】藉由以上之程序，能夠得到滿足本發明之條件之貴金屬合金粉末。

【0097】

- 平均粒徑相對較大之粉末之製造

接下來，對於本發明中其他的實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法進行說明。本實施形態之製造方法，係適合於製造具有最大 $100\mu\text{m}$ 之平均粒徑之相對較大之粉末

之方法。具體而言，該製造方法適合於製造平均粒徑為超過 $5\mu\text{m}$ 之粉末，更適合於製造超過 $10\mu\text{m}$ 之粉末。

【0098】本實施形態之製造方法中，進行複數次之燒成。本實施形態之製造方法，進而可大致區分為進行2次燒成之方法與進行3次燒成之方法之2方法。以下，對於分別之方法進行說明。

【0099】

(進行2次燒成之情形)

圖2表示進行2次燒成之情形之製造方法之流程圖。如圖2所示般，本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法，除了圖1中所示之實施形態中之步驟(1)~(6)，進而包含(7)第二燒成步驟。

【0100】尚，在此，用於說明，適宜地將原料準備步驟至第一洗淨步驟為止稱為「前段步驟」，將第一洗淨步驟之後之步驟稱為「後段步驟」。另外，在第一洗淨步驟之後、第二燒成步驟之前，亦可進而任意地具有粒度調整步驟。若實施粒度調整步驟時，如圖2所示般將該粒度調整步驟設為包含於後段步驟中。

【0101】本實施形態中，首先，在前段步驟中，製造高結晶性、且組成之均勻性為優異之粉末。然而，在該階段所得到之粉末係以相對較小之粒子(一次粒子)所構成。然後，前述一次粒子會相互凝集、並形成略球狀之凝集體(二次粒子)，前述二次粒子具備數十~百 μm 等級之粒徑。因此，藉由對於該粉末進而進行後段步驟之處理，能夠保

持高的結晶性與組成之均勻性之同時，能更增大平均粒徑。

【0102】

· 粒度調整步驟

後段步驟中，在接下來之第二燒成步驟之前，亦可調整前述第一洗淨步驟後之合金粉末之粒度(粒度調整步驟)。藉由進行粒度調整，將能夠更容易地得到所期望之粒度之貴金屬合金粉末。最終所得到之貴金屬合金粉末之粒徑，幾乎與粒度調整後之粉末(即，供給於接下來之第二燒成步驟之粉末)之粒徑為相等。因此，粒度調整步驟中，只要搭配最終想得到之貴金屬合金粉末之粒徑來進行粒度調整即可。

【0103】調整粒度之方法並未特別限定，典型而言，只要將合金粉末過篩即可。作為前述篩並未特別限定，可使用任意者。尚，通過篩之粉末(篩下)、與未通過篩之粉末(篩上)，皆可使用。另外，合金粉末亦可進行2次以上之過篩，來調整粒度。例如，首先，將合金粉末過篩，回收通過篩之粉末。藉此，除去合金粉末中之粗大粒子。接下來，將回收的粉末，對於具有更細小開口之篩進行過篩，回收殘留於篩上之粉末。藉此，除去過細之粉末。如此般地藉由對於具有不同開口之2種篩進行過篩，能夠得到期望之粒度之粉末。

【0104】若將合金粉末過篩時，除了調整粒度之效果以外，亦能夠得到使粉末粒子球狀化之效果。此係認為是

由於，作為凝集體的合金粉末，在篩上受到震動、轉動、摩擦等之機械力之作用，使得粒子表面凹凸減少之緣故。篩下及篩上皆可得到前述球狀化效果，篩上之效果更為顯著。因此，就所謂的提高球狀化效果之觀點而言，較佳為：在粒度調整步驟中至少將合金粉末過篩1次，並使用未通過前述篩之粉末(篩上)。

【0105】

· 第二燒成步驟

接下來，對於合金粉末施予第2次之燒成(第二燒成步驟)。尚，若未進行粒度調整時，只要將前述第一洗淨步驟後之合金粉末進行燒成即可；若進行粒度調整時，只要將粒度調整後之合金粉末進行燒成即可。第二燒成前之二次粒子為脆，容易因為物理性接觸或衝擊而崩解。因此，藉由進行第二燒成，會使得形成二次粒子之一次粒子彼此頸縮，而使粒子之狀態固定。

【0106】尚，如後述般地，第三燒成步驟中會使用用於阻礙二次粒子彼此之頸縮之碳酸鈣。然而，如同上述，第二燒成前之二次粒子為脆，若在第二燒成前混合碳酸鈣時，二次粒子之凝集會崩解，而使得粒度之控制變得困難。因此，藉由進行第二燒成來使二次粒子之構造穩定化後，再混合碳酸鈣，藉此，能更適宜地控制粒度。

【0107】進行前述第二燒成之際之溫度(第二燒成溫度)並未特別限定，只要是引起一次粒子間之燒結之溫度即可，能設為任意之溫度。較佳的第二燒成溫度，將依存

包含(8)第三燒成步驟、(9)第二醋酸處理步驟及(10)第二洗淨步驟。以下，對於(8)~(10)之各步驟進行說明。尚，本實施形態中，亦與圖2之情形為相同，在第一洗淨步驟之後、第二燒成步驟之前，可任意地實施粒度調整步驟。

【0111】

・第三燒成步驟

將前述第二燒成後之合金粉末進而在非氧化性環境中進行燒成(第三燒成步驟)。如此般地，藉由對於以前段步驟所得到之合金粉末以2階段來進行燒成，能使構成二次粒子之一次粒子彼此更堅固地結合之同時，能更提高粒子之球狀度。前述第三燒成並未特別限定，能以任意之裝置來進行。典型而言，能夠使用電爐。

【0112】上述第三燒成步驟中，為了防止二次粒子彼此結合而成為粗大粒子，以在混合作為燒結抑制材料之碳酸鈣之狀態下來進行燒成。前述碳酸鈣之添加量或形態並未特別限定，能夠與上述之第一燒成步驟設為相同。

【0113】前述第三燒成步驟，為了防止成分之氧化，而在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。典型而言，可使用氫氣環境、氬氣環境、由氫氣與氬氣所組成之環境、由氫氣與氬氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，較佳使用由氫氣與氬氣所組成之環境、或由氬氣與氬氣所組成之環境。

【0114】前述第三燒成步驟中之燒成溫度(第三燒成

【0117】第二醋酸處理步驟之條件並未特別限定，能夠與上述之第一醋酸處理步驟設為相同。

【0118】

• 第二洗淨步驟

將前述第二醋酸處理後之合金粉末進行水洗、乾燥(第二洗淨步驟)。藉由進行水洗，能夠除去醋酸、或溶解於前述醋酸中之狀態之鈣。前述第二洗淨處理步驟之條件並未特別限定，能夠與上述之第一洗淨步驟設為相同。

【0119】藉由以上之處理，能夠得到滿足本發明之條件之貴金屬合金粉末。

【0120】

[糊料]

接下來，對於本發明之一實施形態中之貴金屬合金糊料進行說明。本發明之一實施形態中之貴金屬合金糊料(以下有稱為「糊料」之情形)，係包含貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑之糊料。

【0121】

[貴金屬合金粉末]

作為前述貴金屬合金粉末，則使用先前已說明之貴金屬合金粉末。有關上述貴金屬合金粉末之說明中之揭示，亦全部援用於本實施形態中。

【0122】

• 平均粒徑

若糊料中所包含之貴金屬合金粉末為粗大時，使用該

糊料所得到之膜亦會變粗，故不適合於形成微細之圖型或薄膜。另外，膜之表面粗糙度會增加，若積層複數的膜時，下層之膜之一部分會穿透上層之膜，而成為短路之原因。因此，因此，糊料中所含有之貴金屬合金粉末之平均粒徑設為 $100\mu\text{m}$ 以下，較佳設為 $10\mu\text{m}$ 以下，又較佳設為 $5\mu\text{m}$ 以下，更佳設為 $3\mu\text{m}$ 以下。

【0123】另一方面，前述平均粒徑之下限並未特別限定，若粒子過小的話，使暫時分散於溶劑中時，亦會再凝集，而容易在糊料中形成粗大的凝集粒。若生成粗大的凝集粒時，除了糊料之穩定性會降低以外，使用該糊料所得到之膜亦會變粗。另外，粗大的凝集粒，在網板印刷時，會成為網板之阻塞，或在以分注器(*dispenser*)之塗佈時，會成為分注器之噴嘴阻塞等之問題之原因。進而，粒子過小的話，因為貴金屬所具有之觸媒作用，在與有機溶劑混合之際，會有起火之危險。因此，貴金屬合金粉末之平均粒徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，又較佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

【0124】上述糊料中所使用之貴金屬合金粉末，能夠以上述之製造方法來製造。即，能夠藉由將原料粉末進行燒成來製造。尚，作為貴金屬合金粉末之製造方法，雖然濕式還原法亦為已知，但以濕式還原法所得到之粉末之結晶性為低，無法滿足本發明中之微晶大小之條件。另外，若使用以濕式還原法所得到之粉末時，在將已塗佈之糊料進行燒成之際，收縮為顯著，膜會有間斷之情形。

【0125】

[樹脂]

接下來，對於作為本發明之貴金屬合金糊料之一成分之樹脂，進行說明。樹脂為機能作為黏合劑之成分，於塗佈後，藉由燒成而會分解並除去，故通常不會殘留於貴金屬合金膜中。

【0126】作為前述樹脂並未特別限定，能夠使用任意之樹脂。例如，前述樹脂可以是選自由尼龍11、尼龍12、尼龍6等之公知的聚醯胺、丙烯腈·苯乙烯(AS)樹脂、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯樹脂(ABS)樹脂、丙烯腈·乙烯·苯乙烯(AES)樹脂、乙酸乙烯酯樹脂、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚乙烯醇樹脂、聚乙烯基醚、聚縮醛、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚乙烯基丁縮醛、聚砜、聚醚醯亞胺、乙基纖維素、乙酸纖維素、氟系樹脂、聚烯烴彈性體、飽和聚酯樹脂所組成之群組之至少1種。亦能夠併用複數的樹脂。其中，由於在糊料製造時或膜之燒成時不會對於其他之成分造成影響，故以使用乙基纖維素來作為前述樹脂為佳。

【0127】前述糊料中之樹脂之含有量並未特別限定，只要因應於該糊料之使用形態等來予以調整即可。典型而言，前述糊料中之樹脂之含有量較佳設為0.5質量%以上，又較佳設為1.0質量%以上。另一方面，關於含有量之上限亦未特別限定，較佳設為10.0質量%以下，又較佳設為7.0質量%以下。尚，在此，前述糊料中之樹脂之含有量，係

將樹脂之質量對該糊料之全質量之比例，以百分比來進行表示。

【0128】

[溶劑]

本發明之貴金屬合金糊料包含作為另一之成分之溶劑。前述溶劑，在塗佈糊料後即會揮發，故通常不會殘留於貴金屬合金膜中。

【0129】作為前述溶劑並未特別限定，能夠使用任意之溶劑，沸點較佳為300°C以下。作為前述溶劑，通常只要使用有機溶劑即可。例如，作為前述溶劑，可使用乙酸酯、醚、烴等。更具體而言，較佳使用選自二丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯(texanol)、乙二醇、丙二醇、乙二醇單苯基醚、苜醇、煤油、石蠟、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯啉酮、丁基卡必醇、松節油、 α -萜品醇、松脂醇、松脂醇乙酸酯之至少1種，又較佳為使用2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯。

【0130】本發明之一實施形態中之貴金屬合金糊料，可以是由上述貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑所組成之貴金屬合金糊料。另外，其他的實施形態中之貴金屬合金糊料，亦可進而包含任意追加之成分。作為前述追加之成分，例如，能夠包含選自由界面活性劑、增黏劑、可塑劑及無機填充料所組成之群組之至少1種。

【0131】

· 界面活性劑

界面活性劑係機能作為分散劑，而使糊料中之固形分之穩定性提升。另外，界面活性劑，亦具有提升在塗佈糊料之際之潤濕性之作用。作為前述界面活性劑並未特別限定，能夠使用任意之界面活性劑。前述界面活性劑，陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑及非離子界面活性劑皆可使用。其中，較佳為陰離子界面活性劑，又較佳為二胺系之陰離子界面活性劑。

【0132】

• 增黏劑

為了調整糊料之黏度，亦能夠添加有機增黏劑。作為前述增黏劑並未特別限定，能夠使用任意之增黏劑。前述增黏劑，可以是有機增黏劑及無機增黏劑之一方或雙方。

【0133】作為前述有機增黏劑，例如，二亞苳基-D-山梨糖醇(1,3:2,4-雙-O-亞苳基-D-葡萄糖醇)以外，亦可使用氫化蓖麻油系、醯胺蠟系、氧化聚乙烯系、植物油之聚合物系、界面活性劑系等之任意之有機增黏劑。例如，植物油衍生物的作為塗料或油墨等之增黏劑來供給之有機增黏劑之方面，可舉出Devizol(音譯)、Rilanit HT、Rilanit Special(皆為Henkel Corporation)等。另外，作為前述無機增黏劑，可示例如氧化鋁及二氧化矽之超微粉末(平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下)、膨潤土、碳酸鈣等。

【0134】

• 可塑劑

作為前述可塑劑，鄰苯二甲酸系可塑劑及非鄰苯二甲

酸系可塑劑皆能夠使用。作為鄰苯二甲酸系可塑劑並未特別限定，能夠使用任意之鄰苯二甲酸酯。作為前述鄰苯二甲酸酯，可舉例如鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯(DEHP)或鄰苯二甲酸二異壬基酯(DINP)等。另外，作為非鄰苯二甲酸系可塑劑，可舉例如己二酸系可塑劑(己二酸酯)、磷酸系可塑劑(磷酸酯)、偏苯三酸系可塑劑(偏苯三酸酯)等。

【0135】作為前述無機填充料並未特別限定，能夠使用任意之無機材料之粉末。作為前述無機填充料，較佳為使用選自由玻璃粉末、陶瓷粉末及金屬氧化物粉末所組成之群組之至少1種。就提升密著性之觀點而言，前述無機填充料較佳為包含由與塗佈糊料之基材中所包含之材料為相同之材料所組成之粉末。另外，若使用較貴金屬合金粉末為更高融點之無機填充料時，該無機填充料將機能作為燒結抑制材料。

【0136】作為前述玻璃粉末並未特別限定，能夠使用由任意之玻璃所組成之粉末。前述玻璃，例如，可以是硼矽酸鹽玻璃。前述玻璃粉末之粒徑較佳為 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ 。另外，就所謂的將糊料塗佈於基材上並成膜之際之密著性提升之觀點而言，前述玻璃粉末之軟化點(Ts)較佳為 $400\sim 700^\circ\text{C}$ ，較佳為 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 。

【0137】作為前述陶瓷粉末並未特別限定，能夠使用由任意之陶瓷所組成之粉末。作為前述陶瓷，例如，能夠使用含有 ZrO_2 之陶瓷。前述含有 ZrO_2 之陶瓷，較佳為穩定氧化銻。前述含有 ZrO_2 之陶瓷，亦可進而含有具有離子

傳導性之氧化物。作為具有離子傳導性之氧化物，可舉例如選自由La、Ce、Pr、Nd、Sm及Hf所組成之群組之至少1種之氧化物。

【0138】 作為前述金屬氧化物粉末，例如，能夠使用選自由氧化鎳、氧化鉬、氧化鈮、氧化鋁、氧化鋯、氧化釷、氧化鎂、氧化矽、氧化鈦、氧化錳、氧化鈣、氧化鈹、氧化銅、氧化鈮、氧化鋯及氧化鋅所組成之群組之至少1種之粉末。

【0139】 前述無機填充料之平均粒徑並未特別限定，就分散性之觀點而言，較佳為0.1~10 μm 。前述平均粒徑，又較佳為5 μm 以下，更佳為3 μm 以下。

【0140】 尚，在此，前述無機填充料之平均粒徑，係指以體積基準之累積粒度分布中之50%粒徑D50(亦即，中值粒徑)來定義。能使用雷射繞射式粒度分布儀來測量前述平均粒徑。無機填充料之平均粒徑之測量，能夠利用與貴金屬合金粉末之平均粒徑為相同之方法來測量。

【0141】

(固形分含有量)

本發明之糊料中之各成分之含有量並未特別限定。然而，若固形分含有量過少的話，所得到之膜會變得過薄。因此，糊料之固形分含有量較佳為50質量%以上。另一方面，若固形分含有量過高的話，糊料化會有變困難之情形。因此，糊料之固形分含有量較佳為90質量%以下。

【0142】

[糊料之製造方法]

接下來，對於上述貴金屬合金糊料之適合之製造方法進行說明。能夠藉由混合滿足上述之條件之貴金屬合金粉末與樹脂、及溶劑，來製造前述貴金屬合金糊料。

【0143】 前述混合並未特別限定，能夠利用任意之方法來進行。就所謂的使貴金屬合金粉末均勻地分散於糊料中之觀點而言，在混合各成分後，較佳為進行混練。前述混練能夠使用例如砂磨機、輥磨機、球磨機、膠體研磨機、噴射研磨機、珠磨機、混練機、均質機、非螺旋式混合機等之各種之裝置來進行。其中，較佳為使用輥磨機。作為前述輥磨機，可使用例如2軸輥磨機、3軸輥磨機等，較佳為使用3軸輥磨機。

【0144】 進行混練後，能夠任意地進行過濾。藉由進行過濾，能夠除去糊料中所包含之凝集物或異物。前述過濾時，能夠使用任意之糊料用過濾裝置。

【0145】 進行過濾後，能夠進而任意地進行黏度調整。若進行黏度調整時，例如，使用黏度計測量糊料之黏度，以成為所期望之黏度之方式來添加溶劑或樹脂等即可。只要添加溶劑，黏度將會降低，只要添加樹脂，黏度將會上升。

【0146】 糊料之黏度並未特別限定，只要因應於使用用途等來適宜地調整即可。然而，黏度過高的話，對於基材之塗佈會變得困難。因此，糊料之黏度較佳為500Pa·s以下，又較佳為400Pa·s以下。另一方面，黏度過低的

話，所得到之膜會變得過薄。因此，糊料之黏度較佳為 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，又較佳為 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。

【0147】 尚，最佳之糊料之黏度，亦會依據塗佈方法而有所不同，故事先將黏度調整至適合於假定之塗佈方法亦為較佳。以下，舉出適合於塗佈方法之黏度之例子。

- 網板印刷： $100\sim 400\text{Pa}\cdot\text{s}$
- 噴塗： $1\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$
- 噴墨： $1\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$
- 分注(dispensing)： $1\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 200\text{Pa}\cdot\text{s}$

【0148】

[貴金屬合金膜]

接下來，對於本發明之一實施形態中之金屬合金膜進行說明。前述貴金屬合金膜，係將上述貴金屬合金糊料進行塗佈、燒成，而得到之貴金屬合金膜。如此般地操作所得到之貴金屬合金膜，係由使用之貴金屬合金粉末中所包含之5種以上的貴金屬元素之合金所組成之膜。然後，該貴金屬合金膜之組成之均勻性為優異。典型而言，X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【0149】

[貴金屬合金膜之製造方法]

將上述貴金屬合金糊料塗佈於基材上，將被塗佈之前述貴金屬合金糊料進行燒成，藉此能夠製造貴金屬合金膜。將糊料塗佈成基材狀之方法並未特別限定，能夠使用

任意之方法，較佳為使用網板印刷等能夠塗佈成圖型狀之手法。另外，對於作為對象之基材亦未特別限定，能夠將糊料塗佈成任意之基材狀。

【0150】塗佈糊料後，較佳為在燒成之前先進行乾燥，來使被塗佈之糊料中所包含之溶劑揮發。乾燥溫度並未特別限定，因應於所使用之溶劑之種類來決定即可。較佳的乾燥溫度為50~200℃。前述乾燥能夠在任意之環境中進行，典型而言在大氣中進行即可。

【0151】接下來，進行燒成。藉由燒成，糊料中所包含之貴金屬合金粉末之粒子彼此會進行燒結，而成為貴金屬合金膜。此時，糊料中所包含之樹脂將被分解、除去。

【0152】前述燒成較佳為以2階段來進行。首先，第1階段之燒成步驟中，使糊料中所包含之樹脂消失(脫黏合劑)。第1階段之燒成步驟能夠在大氣中進行。

【0153】第1階段之燒成步驟中之燒成溫度，依據所使用之樹脂之種類或調配來進行調整即可，較佳設為200℃以上。另一方面，就所謂的防止貴金屬元素之氧化之觀點而言，較佳設為500℃以下，又較佳設為400℃以下。

【0154】之後，在第2階段之燒成步驟，進行燒成。第2階段之燒成步驟能夠在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。典型而言，可使用氫氣環境、氬氣環境、由氫氣與氮氣所組成之環境、由氫氣與氬氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，

較佳使用由氫氣與氮氣所組成之環境、或由氫氣與氬氣所組成之環境。

【0155】第2階段之燒成步驟中之燒成溫度，為了進行燒成，較佳為1000°C以上，又較佳為1300°C以上。另一方面，即使是過度地提高燒成溫度，效果亦為飽和，前述燒成溫度較佳為1500°C以下。

[實施例]

【0156】以下，舉出本發明之實施例及比較例，來對於本發明之效果進行具體說明，但本發明並不限定於此。

【0157】

(實施例1)

首先，藉由以下之程序來製造由Ru、Rh、Pd、Ir及Pt所組成之5元系貴金屬合金粉末。

【0158】

[前段步驟]

作為原料粉末，準備Pt、Pd、IrO₂、Ru、Rh之粉末。前述粉末之中，作為Pt、Pd及Rh之粉末，分別使用Pt black(鉑黑)、Pd black(鈀黑)、Rh black(銻黑)。另外，藉由將RuO₂粉末還原來調製Ru粉末。

【0159】將前述原料粉末與碳酸鈣粉末及水(純水)混合來製成漿料。此時，因應所需地添加pH調整用鹼，來使前述漿料之pH成為表1所示之值。尚，發明例No.1、2、及比較例No.10、11中，藉由改變漿料調整步驟中之條件(漿

料之pH以及碳酸鈣及水之調配量，而得到粒徑或微晶大小為不同之粉末。例如，發明例No.2中，將碳酸鈣之添加量對原料粉末之合計量之重量比設為0.8倍，將水之添加量對原料粉末及碳酸鈣粉末之合計之重量比設為2倍。

【0160】 接下來，利用行星磨機來混合前述漿料。混合條件設為回轉數：200rpm、混合時間：6小時。另外，作為混合容器使用聚醯胺瓶，作為粉碎介質使用直徑10mm之聚醯胺球。

【0161】 將前述混合後之漿料在 N_2-H_2 環境中燒成，而製成合金粉末。具體而言，首先，將前述漿料利用乾燥機以 $130^\circ C$ 進行乾燥，來除去水分，而得到混合粉。接下來，將前述混合粉放入坩堝中進行燒成。使用環境式升溫電爐來進行前述燒成。燒成時之環境設為3% $H_2/97\%N_2$ 氣體環境，並設為燒成溫度： $1300^\circ C$ 、燒成時間：5小時。

【0162】 接下來，對於以前述燒成步驟所得到之合金粉末施予醋酸處理後，以純水洗淨，進行乾燥。

【0163】

(醋酸處理)

藉由以下之程序，實施前述醋酸處理3次。首先，將燒成物(合金粉末)放入純水中並進行攪拌。藉此，使燒成物中所包含之氧化鈣變化成氫氧化鈣。接下來，進而添加醋酸並進行攪拌，來使前述氫氧化鈣溶解。之後，停止攪拌並靜置，使粉末沈降，除去上清液。以上為1次之醋酸處理。之後，進而重複進行2次添加純水與醋酸並進行攪

拌、靜置、除去上清。

【0164】接下來，藉由以下之程序進行3次以純水之洗淨。首先，在第3次之醋酸處理中除去上清液後，添加純水並進行攪拌。停止攪拌後，靜置來使粉末沈降，除去上清液。重複進行以上的洗淨3次。

【0165】

(乾燥)

上述洗淨之後，進行過濾並將水分與粉末分離，將所得到之粉末進行乾燥。前述乾燥為以130℃進行12小時。

【0166】將上述乾燥之後之粉末進行過篩，使凝集之粉末予以分解破碎。作為前述篩，使用篩孔距125 μm 之不銹鋼製之試驗篩。尚，篩上並未殘留粒子，全數通過篩子。

【0167】

[後段步驟]

發明例No.4~9中，為了得到較平均粒徑更大之貴金屬合金粉末，進而藉由以下之程序來實施後段步驟。

【0168】

(粒度調整步驟)

對於以上述前段步驟所得到之合金粉末進行粒度調整。使用不銹製之試驗篩，依據以下之條件來實施前述粒度調整。但是，對於發明例No.6，為了用於比較，則未進行粒度調整。

- 發明例No.5、7、8、9：將合金粉末以篩孔距53 μm

來過篩，將殘留於篩上之粉末供給於下述之第二燒成步驟。

• 發明例 No.4：將合金粉末以篩孔距 $53\mu\text{m}$ 來過篩，將通過篩子之粉末進而以篩孔距 $38\mu\text{m}$ 來過篩。將通過前述篩孔距 $38\mu\text{m}$ 之篩子之粉末進而以篩孔距 $20\mu\text{m}$ 來過篩，將殘留於篩上之粉末供給於下述之第二燒成步驟。

【0169】

(第二燒成步驟)

接下來，將上述粒度調整步驟後之合金粉末在非氧化性環境中進行第二燒成。前述第二燒成為將前述合金粉末放入坩堝中，使用環境式升溫電爐來進行。燒成時之環境設為 $100\%N_2$ 氣體環境，並設為第二燒成溫度： 1000°C 、第二燒成時間：1小時。但是，為了用於比較，發明例 No.5 中將第二燒成溫度設為 800°C ，發明例 No.9 中則設為 1100°C 。

【0170】

(第三燒成步驟)

接下來，將上述第二燒成步驟後之粉末，以進而與碳酸鈣混合之狀態下來進行第三燒成。具體而言，首先，將前述第二燒成步驟後之粉末與碳酸鈣粉末混合，來製成混合粉。此時，前述碳酸鈣之添加量，相對於前述粉末，以體積比計為 5 倍。前述混合為使用粉末混合機來實施 1 分鐘。接下來，將前述混合粉放入坩堝中，在非氧化性環境中進行燒成。前述燒成為使用環境式升溫電爐來進行。燒

成時之環境設為 100%N₂ 氣體環境，並設為第三燒成溫度：1300℃、第三燒成時間：5小時。

【0171】但是，為了用於比較，發明例 No.7 中則未進行第三燒成步驟與其之後之步驟。

【0172】

(第二醋酸處理步驟)

接下來，對於以前述燒成步驟所得到之合金粉末實施第二醋酸處理。前述第二醋酸處理，與第一醋酸處理步驟為相同地，藉由以下之程序來實施3次。首先，將燒成物(合金粉末)放入純水中並進行攪拌。藉此，使燒成物中所包含之氧化鈣變化成氫氧化鈣。接下來，進而添加醋酸並進行攪拌，來使前述氫氧化鈣溶解。之後，停止攪拌並靜置，使粉末沈降，除去上清液。以上為1次之醋酸處理。之後，進而重複進行2次添加純水與醋酸並進行攪拌、靜置、除去上清。

【0173】

(第二洗淨步驟)

接下來，與第一洗淨步驟相同地，藉由以下之程序進行3次以純水之洗淨。首先，在第3次之醋酸處理中除去上清液後，添加純水並進行攪拌。停止攪拌後，靜置來使粉末沈降，除去上清液。重複進行以上的洗淨3次。上述洗淨之後，進行過濾並將水分與粉末分離，將所得到之粉末進行乾燥。前述乾燥為以130℃進行12小時。

【0174】接下來，對於所得到之貴金屬合金粉末，分

別藉由以下之程序來測量平均粒徑、微晶大小、XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係數CV。將測量結果表示於表1。

【0175】

(平均粒徑)

使用 MicrotracBEL 製雷射繞射式粒度分布儀 MT-3000，來測量所得到之貴金屬合金粉末之平均粒徑。具體而言，將合金粉末放入至在該粒度分布儀內循環之六偏磷酸Na水溶液中，並以超音波分散1分鐘後，測量粒度分布。將所得到之體積基準之50%粒徑(D50)設為貴金屬合金粉末之平均粒徑。

【0176】

(微晶大小)

藉由 Rigaku 製 X 射線繞射裝置 Ultima IV 來測量所得到之貴金屬合金粉末之微晶大小。在前述測量之際，將測量對象之粉末填充至粉末測量用玻璃槽(glass cell)中，來製成樣品。將測量條件設為，靶：Cu、管電壓：40kV、管電流：40mA、掃描範圍：10~100°、採樣間隔：0.02°、掃描速度：30°/min。從藉由前述測量所得到之繞射波峰之半值寬，依據 Scherrer 式來求得微晶大小。

【0177】

(XRD光譜中之波峰數量)

在以上述微晶大小之測量所得到之XRD光譜中，求得繞射角 2θ 為38~44°之範圍內被觀察到的波峰之數量。尚，

在計數波峰數量時，藉由高斯曲線擬合 (Gaussian curve fitting) 來將 XRD 波峰予以波峰分離，並將波峰寬 0.1° 以上且波峰強度為最大波峰之 $1/100$ 以上者，視為波峰。

【 0178】

(EDX中之變動係數 CV)

從能量分散型 X 射線分光法之測量結果，來計算出所得到之貴金屬合金粉末中所包含之各貴金屬元素之含有量之變動係數 CV。測量為使用日本電子製之掃描型電子顯微鏡 (SEM)- 能量分散型 X 射線分析裝置 (EDX) JSM-6010LA，將前述合金粉末固定於碳膠帶上，來製成測量樣品。將測量條件設為，倍率：3000 倍、加速電壓：20kV。以前述條件下，對於隨機選擇之 30 點進行 EDX 定量測量，求得各貴金屬元素之含有量。從所得到之含有量之平均值及標準偏差，來計算出變動係數 CV。尚，作為參考，將對於發明例 No.2、比較例 No.10 及比較例 No.11 之粉末使用上述 EDX 測量所得到之各元素之分布表示於圖 4。

【 0179】

[表1]

No.	製造條件						測量結果						備註
	藥料 之 pH	第一燒成	第二燒成	第三燒成	平均粒徑 (μm)	微晶 大小 (nm)	XRD 波峰 數量	EDX變動係數 CV					
								Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	
1	9.0	實施	-	-	0.1	75.3	1	0.058	0.047	0.05	0.066	0.044	發明例
2	9.0	實施	-	-	1.1	90.7	1	0.148	0.106	0.132	0.133	0.100	發明例
3	9.0	實施	實施	實施	10.0	77.2	1	0.074	0.059	0.074	0.084	0.057	發明例
4	9.0	實施	實施	實施	25.8	70.9	1	0.095	0.077	0.093	0.112	0.074	發明例
5	9.0	實施	實施	實施	52.5	120.3	1	0.085	0.070	0.111	0.045	0.050	發明例
6	9.0	實施	實施	實施	85.7	100.4	1	0.043	0.030	0.037	0.050	0.034	發明例
7	9.0	實施	實施	-	90.3	68.4	1	0.074	0.042	0.068	0.059	0.048	發明例
8	9.0	實施	實施	實施	94.9	127.9	1	0.099	0.057	0.105	0.113	0.069	發明例
9	9.0	實施	實施	實施	99.7	124.3	1	0.043	0.062	0.045	0.039	0.074	發明例
10	7.0	實施	-	-	1.2	50.8	2	0.134	0.063	0.128	0.108	0.089	比較例
11	5.9	實施	-	-	0.9	49.3	4	1.420	0.370	0.318	0.424	0.218	比較例
12		混合粉	實施	實施	-	-	9	2.03	0.87	1.56	0.21	0.79	比較例

【0180】由表1及圖4所示之結果可得知般，藉由本發明，能夠提供兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。另一方面，漿料之pH未滿足本發明之條件之比較例之粉末，結晶性及組成之均勻性為差。

【0181】尚，為了用於比較，使用混合粉來取代以上述前段步驟所得到之合金粉末，並製作貴金屬合金粉末(比較例No.12)。作為前述混合粉，使用以各貴金屬元素成為等原子量之方式來混合Ru粉、Rh粉、Pd粉、Ir粉及Pt粉而得到之混合粉。其他之條件則與發明例No.8為相同。對於所得到之合金粉末，將XRD光譜中之波峰數量及EDX中之變動係數CV之測量結果合併表示於表1。

【0182】由該結果可得知般，僅單以混合複數的貴金屬合金粉末並燒成時，將無法得到如本發明般之兼具高的結晶性與組成之均勻性之貴金屬合金粉末。尚，該比較例No.12，在計算微晶大小之際所使用之XRD光譜中觀察到複數個波峰。因此，無法無歧義地(unambiguous)決定微晶大小，故表1中未表示微晶大小。另外，由於比較例No.12之粉末明確地未滿足本發明之條件，故省略了平均粒徑之測量。但是，從粉末之外觀看來，認為比較例No.12之粉末之平均粒徑大約與發明例No.2為相同程度。

【0183】

(實施例2)

使用以上述實施例1所得到之貴金屬合金粉末來製造貴金屬合金糊料，並使用該糊料來製作貴金屬合金膜。具

體的程序，如同下述。

【0184】

< 糊料之製造 >

作為代表例，分別使用發明例 No.1~3 之貴金屬合金粉末，並藉由以下之程序來製造糊料。

【0185】 首先，以最終的糊料中之含有量成為貴金屬合金粉末：80質量%、樹脂：1.8質量%、溶劑：18.2質量%之方式，來分別秤量上述貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑，進行混合並製成糊料狀。作為前述樹脂，分別使用乙基纖維素，作為前述溶劑，分別使用 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯(texanol)。

【0186】 接下來，將所得到之糊料進而使用 3 軸輥磨機來進行混練，使各成分充分地分散，而完成糊料(樣品 a~c)。

【0187】 為了用於比較，使用混合粉來取代上述貴金屬合金粉末，並製作糊料(樣品 d)。作為前述混合粉，使用以各貴金屬元素成為等原子量之方式來混合 Ru 粉、Rh 粉、Pd 粉、Ir 粉及 Pt 粉而得到之混合粉。其他之條件則與上述樣品 a~c 為相同。

【0188】

< 貴金屬合金膜之製造 >

接下來，使用所得到之糊料(樣品 a~d)，藉由以下之程序來製造貴金屬合金膜。

【0189】 首先，藉由網板印刷法，將上述糊料以膜狀

之方式來塗佈於氧化鋁基板上。接下來，以 120°C 進行乾燥，使被塗佈之糊料中所包含之溶劑揮發。接下來，使用電爐，在大氣環境中、以 400°C 進行燒成，使糊料中之樹脂分解除去(第1階段之燒成步驟)。之後，進而使用環境式升溫電爐，在氮環境中以 1500°C 進行燒成，而得到貴金屬合金膜(第2階段之燒成)。

【0190】

< 貴金屬合金膜之評估 >

對於所得到之貴金屬合金膜，藉由以下之程序來測量微晶大小、XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係數CV。將測量結果表示於表2。

【0191】

(XRD光譜中之波峰數量)

藉由Rigaku製X射線繞射裝置Ultima IV來測量所得到之貴金屬合金膜之XRD光譜。將測量條件設為，靶：Cu、管電壓：40kV、管電流：40mA、掃描範圍： $10\sim 100^{\circ}$ 、採樣間隔： 0.02° 、掃描速度： $30^{\circ}/\text{min}$ 。在所得到之XRD光譜中，求得繞射角 2θ 為 $38\sim 44^{\circ}$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量。尚，在計數波峰數量時，藉由高斯曲線擬合來將XRD波峰予以波峰分離，並將波峰寬 0.1° 以上且波峰強度為最大波峰之 $1/100$ 以上者，視為波峰。

【0192】

(EDX中之變動係數CV)

從能量分散型X射線分光法之測量結果，來計算出所

得到之貴金屬合金膜中所包含之各貴金屬元素之含有量之變動係數CV。測量為使用日本電子製之掃描型電子顯微鏡(SEM)-能量分散型X射線分析裝置(EDX)JSM-6010LA。將氧化鋁基板上與形成於其上之膜以碳膠帶固定於試料台，來進行測量。將測量條件設為，倍率：3000倍、加速電壓：20kV。以前述條件下，對於隨機選擇之30點進行EDX定量測量，求得各貴金屬元素之含有量。從所得到之含有量之平均值及標準偏差，來計算出變動係數CV。

【 0193】

[表2]

樣品 ID	貴金屬合金膜										備註			
	使用之粉末	測量結果					XRD 波峰數量	EDX 變動係數						
		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt		Ru	Rh	Pd		Ir	Pt	
a	No.1	0.051	0.042	0.053	0.040	0.029	1	0.022	0.028	0.025	0.025	0.025	0.025	發明例
b	No.2	0.022	0.028	0.025	0.025	0.025	1	0.029	0.022	0.027	0.028	0.020	0.020	發明例
c	No.3	0.029	0.022	0.027	0.028	0.020	1	0.029	0.022	0.027	0.028	0.020	0.020	發明例
d	混合粉	0.224	0.192	0.301	0.772	0.222	17	0.224	0.192	0.301	0.772	0.222	0.222	比較例

【0194】由表2所示之結果可得知般，使用本發明之糊料所得到之貴金屬合金膜，XRD光譜中之波峰數為1，且關於EDX中之變動係數CV，全部5個貴金屬元素皆為0.2以下。由此可得知，在貴金屬合金膜中貴金屬合金元素為完全合金化，且組成之均勻性極高。對此，使用混合粉之樣品d之貴金屬合金膜，可得知未充分地進行合金化，另外，組成為不均勻。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種貴金屬合金粉末，其係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，

平均粒徑為 $100\mu\text{m}$ 以下，

微晶大小為 60nm 以上，

X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【請求項2】如請求項1之貴金屬合金粉末，其中，對於前述貴金屬元素之全部，藉由能量分散型X射線分光法進行測量，含有量之變動係數CV為0.2以下。

【請求項3】如請求項1或2之貴金屬合金粉末，其中，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下。

【請求項4】如請求項1或2之貴金屬合金粉末，其中，平均粒徑為超過 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 以下。

【請求項5】一種貴金屬合金糊料，包含：請求項1~4中任一項之貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑。

【請求項6】一種貴金屬合金膜，其係塗佈請求項5之貴金屬合金糊料，進行燒成後而得到。

【請求項7】一種貴金屬合金粉末之製造方法，其係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末之製造方法，包含下述之步驟：

原料準備步驟：以分別為各別的金屬粉末或金屬氧化物粉末之形態來準備作為原料粉末的前述5種以上的貴金屬元素；

漿料調製步驟：將前述原料粉末、碳酸鈣與水混合來製成漿料之同時，使前述漿料之pH設為8.0以上；

混合步驟：將前述漿料進行混合；

第一燒成步驟：將前述漿料在非氧化性環境中進行燒成來製成合金粉末；

第一醋酸處理步驟：將前述合金粉末以醋酸來進行處理；及，

第一洗淨步驟：將前述第一醋酸處理步驟後之合金粉末進行水洗、乾燥。

【請求項8】如請求項7之貴金屬合金粉末之製造方法，其中，進而包含：

第二燒成步驟：將前述第一洗淨步驟後之合金粉末在非氧化性環境中進行燒成。

【請求項9】如請求項8之貴金屬合金粉末之製造方法，其中，進而包含：

第三燒成步驟：將前述第二燒成步驟後之合金粉末與碳酸鈣混合之狀態下，在非氧化性環境中進行燒成；

第二醋酸處理步驟：將前述第三燒成步驟後之合金粉末以醋酸來進行處理；及，

第二洗淨步驟：將前述第二醋酸處理步驟後之合金粉末進行水洗、乾燥。

【請求項10】如請求項3或4之貴金屬合金粉末之製造方法，其中，進而包含：

粒度調整步驟：在前述第二燒成步驟之前，調整前述

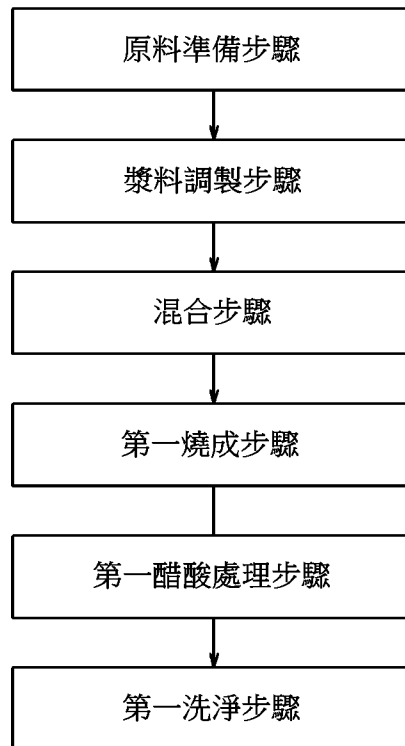
第一洗淨步驟後之合金粉末之粒度。

【請求項 11】一種貴金屬合金糊料之製造方法，其係將請求項 1~4 中任一項之貴金屬合金粉末、樹脂及溶劑混合，使成為糊料。

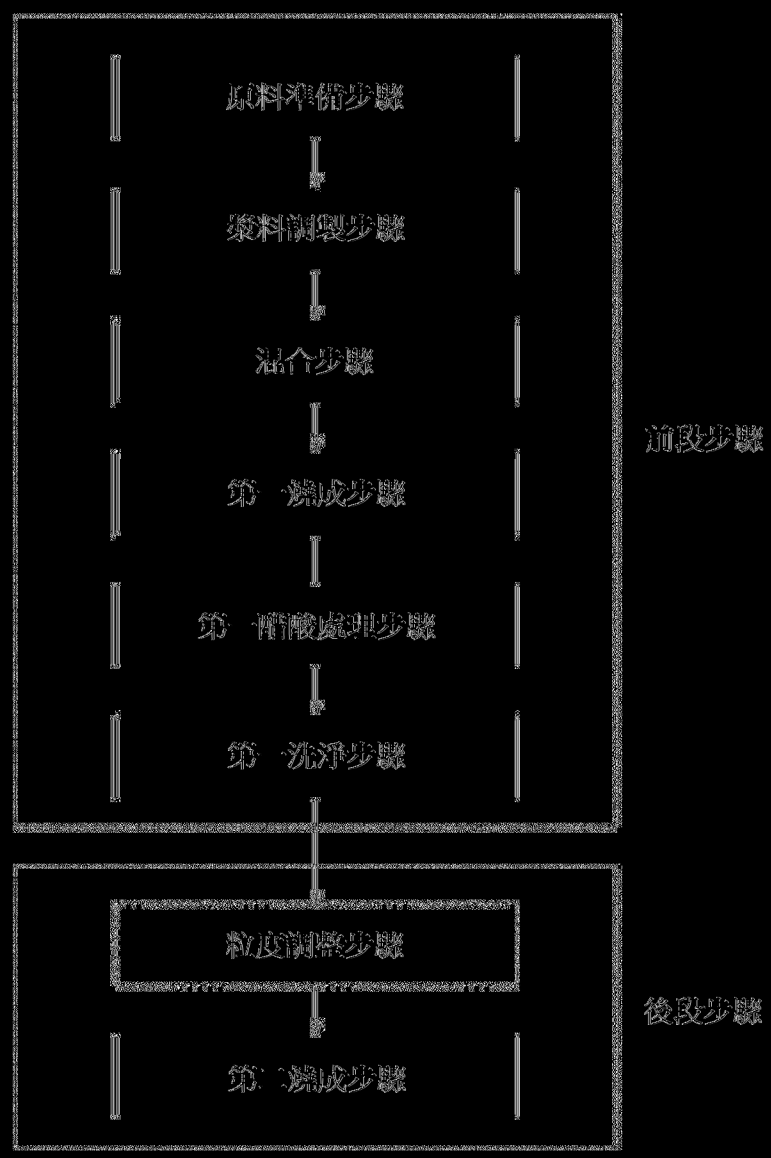
【請求項 12】一種貴金屬合金膜之製造方法，其係將請求項 5 之貴金屬合金糊料塗佈於基材上，

將被塗佈之前述貴金屬合金糊料進行燒成，使成為貴金屬合金膜。

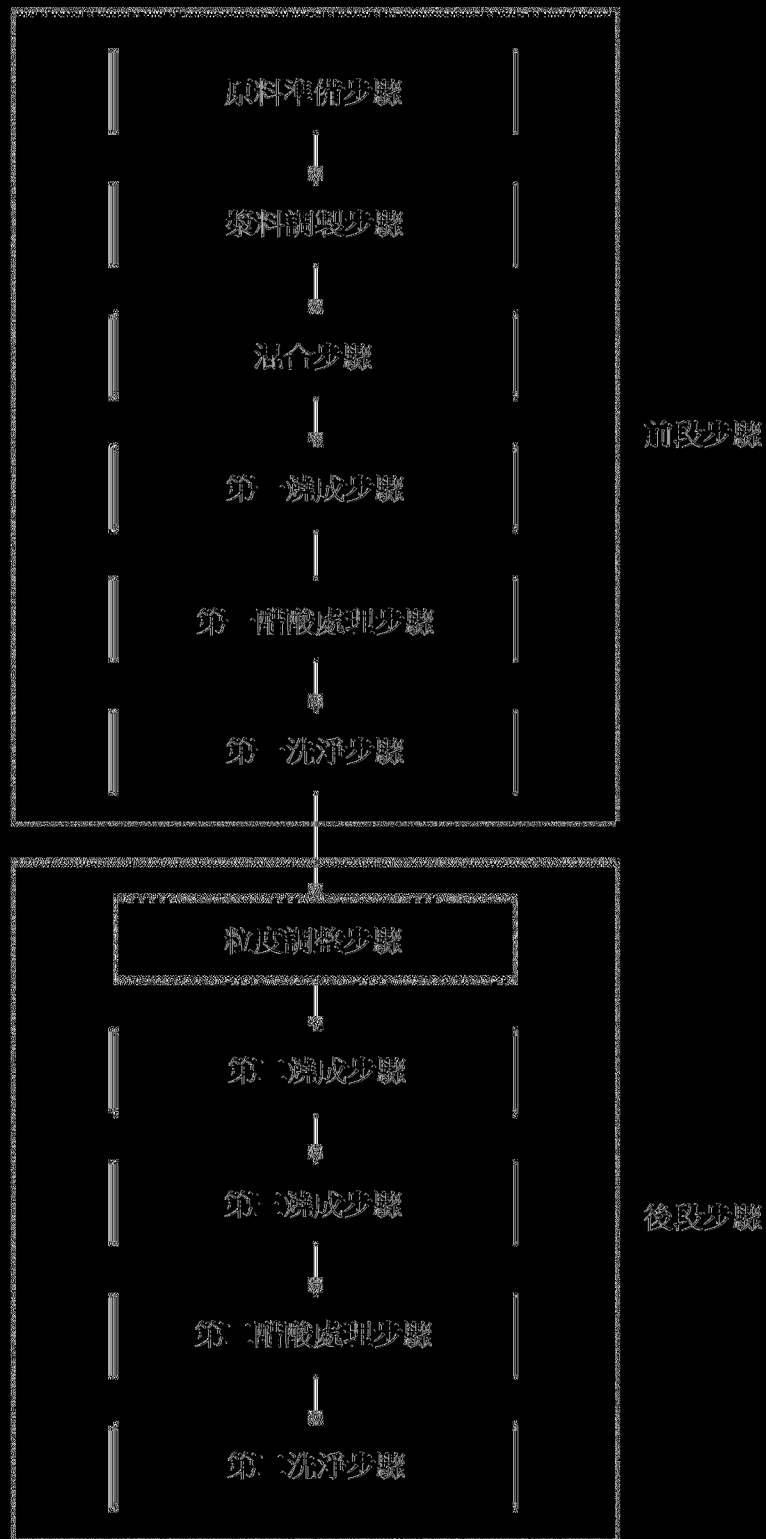
【發明圖式】



【圖 1】



〔圖 2〕



(圖 3)

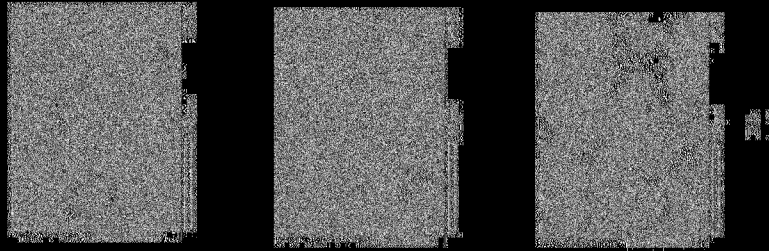
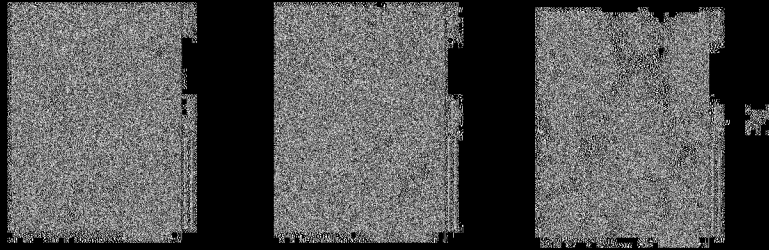
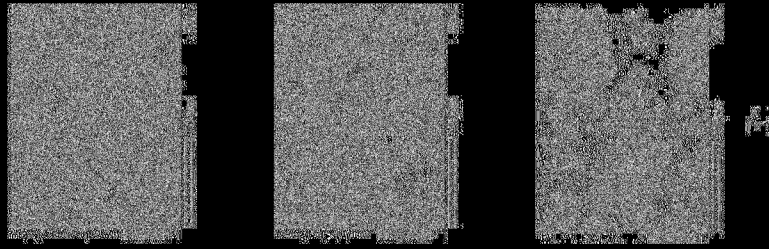
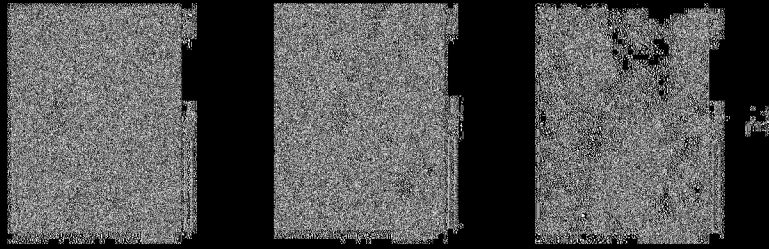


圖 1

圖 2

圖 3

(圖 1)