

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



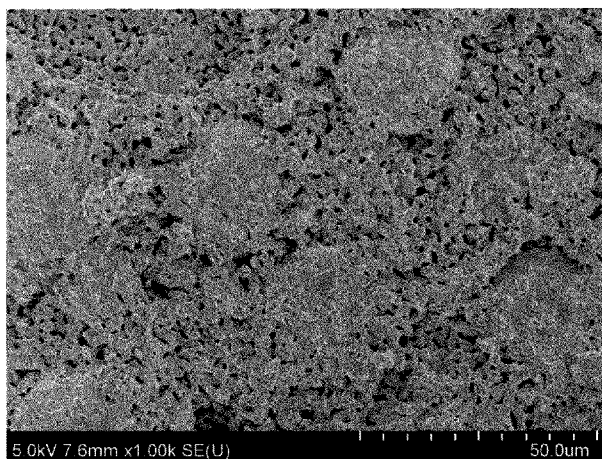
(10) 国際公開番号

WO 2020/008689 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
(JP). 清野 順子(SEINO, Junko); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011634 (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)
- (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 2018-129163 2018年7月6日(06.07.2018) JP
- (71) 出願人: 千住金属工業株式会社(SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 酒金▲亭▼(JIU, Jinting); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 竹政 哲(TAKEMASA, Tetsu); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo
- (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE AND SINTERED BODY

(54) 発明の名称: 導電性ペースト及び焼結体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a conductive paste which, when formed as a sintered body, exhibits a low electrical resistance value and excellent conductivity, and a sintered body of the conductive paste. The conductive paste is characterized in that: flake-like silver powder having a median diameter D50 of 15 μm or less, silver powder having a median diameter D50 of 25 μm or more, and a solvent are contained; and, with respect to 100 parts by mass of the total of the flake-like silver powder and the silver powder having a median diameter D50 of 25 μm or more, the content of the flake-like silver powder is 15-70 parts by mass and the content of the silver powder having a median diameter D50 of 25 μm or more is 30-85 parts by mass.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(57) 要約: 本発明は、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れた導電性ペースト及びその焼結体を提供することを目的とする。15 μ m以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び溶剤を含み、前記フレーク状銀粉と前記25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が15~70質量部であり、前記25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が30~85質量部であることを特徴とする導電性ペースト。

明 細 書

発明の名称：導電性ペースト及び焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト及び焼結体に関する。

背景技術

[0002] 従来、 μm サイズ（以下、「ミクロンサイズ」ということがある。）又は nm サイズ（以下、「ナノサイズ」ということがある。）の金属粉を用いた導電性ペーストは、導電性材料として広く用いられている。このようなミクロンサイズ又はナノサイズの金属粉を用いた導電性ペーストは、例えば、プリント配線基板における電極、配線などの電子回路の形成や、電子基板と電子部品との間の接合に使用されている。

[0003] このような金属粉を用いた導電性ペーストとして、特許文献1においては、平均粒径が $0.1 \sim 18 \mu\text{m}$ であり、炭素量が 1.0 重量%以下である非球状銀粒子と、揮発性分散媒とからなるペースト状物であり、加熱により該揮発性分散媒が揮散し該非球状銀粒子同士が焼結することを特徴とするペースト状銀粒子組成物が提案されている。特許文献1においては、上記非球状銀粒子として、フレーク状銀粒子を用いた導電性ペーストが具体的に開示されている。しかし、本願の比較例2において後述するように、特許文献1に記載されているような、 $18 \mu\text{m}$ 以下の小さな平均粒径の銀粒子（銀粉）のみを用いた導電性ペーストは、焼結させて配線とした際の電気抵抗値が高く、導電性が十分ではない。

[0004] また、特許文献2においては、 $0.1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ の平均粒径（メジアン径）を有する銀粒子と、アルコールを含む導電性ペーストが提案されている。特許文献2においては、上記銀粒子として、平均粒径（メジアン径）が $0.3 \mu\text{m}$ の銀粒子と平均粒径（メジアン径）が $2.0 \sim 3.2 \mu\text{m}$ の銀粒子との2種類を混合した導電性ペーストが具体的に開示されている。しかし、本願の比較例3及び4において後述するように、特許文献2に記載され

ているような、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小さな平均粒径の2種類の銀粒子（銀粉）のみを混合した導電性ペーストは、焼結させて配線とした際の電気抵抗値が高く、導電性が十分ではない。

[0005] 特許文献3においては、銀粉末を主体とする導体ペーストの製造方法であって、相互に平均粒径が異なる少なくとも2種の球状銀粉末と、相互に平均粒径が異なる少なくとも2種のフレーク状銀粉末とが混合されて成る導電性粉末を用意する工程と、前記導電性粉末を有機媒質中に分散させる工程と、を包含する製造方法が提案されている。特許文献3においては、上記少なくとも2種の球状銀粉末及び少なくとも2種のフレーク状銀粉末として、平均粒径 $0.1\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ の球状銀粉末、平均粒径 $1.0\sim2.0\text{ }\mu\text{m}$ の球状銀粉末、平均粒径 $1\sim4\text{ }\mu\text{m}$ のフレーク状銀粉末、及び平均粒径 $5\sim15\text{ }\mu\text{m}$ のフレーク状銀粉末の組み合わせを用いることも開示されている。しかし、特許文献3に記載されている4種類の銀粉末は、いずれも $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小さな平均粒径を有するものである。本願の比較例11～13において後述するように、特許文献3に記載されているような、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上のメディアン径を有する銀粉を含まない導電性ペーストは、電子基板と電子部品とを接合した際の接合強度が十分ではない。

[0006] 特許文献4においては、銀箔を粉砕して得られた平均粒径 $45\text{ }\mu\text{m}\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ でしわくちゃ状銀粉を含む見掛密度 $0.01\text{ g/cm}^3\sim0.1\text{ g/cm}^3$ の嵩高銀粉の充填量が5重量%以上25重量%未満、接着剤の充填量が75重量%を越えて95重量%以下であることを特徴とする導電性接着剤が提案されている。しかし、特許文献4に記載の導電性接着剤は、高分子化合物を含有することを前提としており、銀粉のみを溶剤と混合した導電性ペーストとは異なる材料である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2007/034833号

特許文献2：特開2009-170277号

特許文献3：特開2004-362950号

特許文献4：特開平5-81923号

[0008] 従来の導電性ペーストは、プリント配線基板上に塗布後に焼結させて配線とした際の電気抵抗値が高く、導電性が十分ではなく、また、電子基板と電子部品とを接合した際の接合強度も十分ではないという問題がある。

[0009] したがって、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れた導電性ペーストが望まれている。さらに、優れた導電性に加えて電子基板等を接合した際の接合強度に優れた導電性ペーストも望まれている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れた導電性ペースト及びその焼結体を提供することを目的とする。また、本発明は、優れた導電性に加えて電子基板等を接合した際の接合強度にも優れた導電性ペースト及びその焼結体を提供することも別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、特定量の $15\mu\text{m}$ 以下のメディアン径 $D50$ を有するフレーク状銀粉、特定量の $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉、及び溶剤を組み合わせることで上記課題を解決できることを知見し、本発明を完成するに至った。本発明の具体的態様は以下のとおりである。

なお、本明細書において、「～」を用いて数値範囲を表す際は、その範囲は両端の数値を含むものとする。

[0012] [1] $15\mu\text{m}$ 以下のメディアン径 $D50$ を有するフレーク状銀粉、 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉、及び溶剤を含み、

前記フレーク状銀粉と前記 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が15～70質量部であり、前記 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉の含有量が30～85質量部であることを特徴とする導電性ペースト。

〔2〕 15 μm 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、0.1 μm ～0.5 μm と1 μm ～15 μm とにピークを有する二峰性の粒度分布を有する銀粉、及び溶剤を含み、

前記フレーク状銀粉、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が8～55質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が15～65質量部であり、前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量が4～45質量部であることを特徴とする導電性ペースト。

〔3〕 前記フレーク状銀粉と前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が30～42質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が58～70質量部であることを特徴とする〔1〕に記載の導電性ペースト。

〔4〕 前記フレーク状銀粉、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が23～35質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が40～63質量部であり、前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量が12～35質量部であることを特徴とする〔2〕に記載の導電性ペースト。

〔5〕 〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の導電性ペーストを焼結してなる焼結体。

〔6〕 基板、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の導電性ペースト、及び導電体を含む積層体を焼結してなる焼結体。

発明の効果

〔0013〕 本発明の導電性ペースト及びその焼結体は、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れる。

また、本発明の導電性ペースト及び焼結体は、優れた導電性に加えて電子基板等を接合した際の接合強度にも優れる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例における電気抵抗値の評価に用いた配線の概要図である。

[図2]実施例におけるせん断強度の評価に用いた試料の概要図である。

[図3A]実施例における銀粉（2-1）の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：1000倍）により撮影した画像である。

[図3B]実施例における銀粉（2-2）の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：1000倍）により撮影した画像である。

[図3C]実施例における銀粉（2-3）の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：1000倍）により撮影した画像である。

[図3D]実施例における銀粉（2-4）の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：20000倍）により撮影した画像である。

[図4A]実施例3の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：1000倍）により撮影した画像である。

[図4B]実施例3の焼結体による配線の断面を走査型電子顕微鏡（倍率：700倍）により撮影した画像である。

[図4C]実施例3の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：5000倍）により撮影した画像である。

[図4D]実施例3の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：10000倍）により撮影した画像である。

[図5A]比較例3の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：1000倍）により撮影した画像である。

[図5B]比較例3の焼結体による配線の断面を走査型電子顕微鏡（倍率：700倍）により撮影した画像である。

[図5C]比較例3の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：5000倍）により撮影した画像である。

[図5D]比較例3の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡（倍率：10000倍）により撮影した画像である。

000倍)により撮影した画像である。

[図6A]比較例7の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡(倍率:400倍)により撮影した画像である。

[図6B]比較例7の焼結体による配線の表面を走査型電子顕微鏡(倍率:1000倍)により撮影した画像である。

[図7A]実施例3の焼結後のせん断強度測定用試料の断面を走査型電子顕微鏡(倍率:1000倍)により撮影した画像である。

[図7B]実施例3の焼結後のせん断強度測定用試料の断面を走査型電子顕微鏡(倍率:2500倍)により撮影した画像である。

[図8A]比較例3の焼結後のせん断強度測定用試料の断面を走査型電子顕微鏡(倍率:1000倍)により撮影した画像である。

[図8B]比較例3の焼結後のせん断強度測定用試料の断面を走査型電子顕微鏡(倍率:2500倍)により撮影した画像である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の導電性ペースト及び焼結体について、説明する。

[0016] [第一の実施形態]

本発明の導電性ペーストは、 $15\mu\text{m}$ 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び溶剤を含み、前記フレーク状銀粉と前記 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が15～70質量部であり、前記 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が30～85質量部である。

[0017] フレーク状銀粉のメディアン径D50は、 $15\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ が好ましく、 $2\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ がより好ましい。フレーク状銀粉のメディアン径D50が上記数値範囲内であると、球状粉を使用した場合よりも表面積が増えるので、焼結体が形成されやすくなる。

[0018] 本発明において、各銀粉のメディアン径D50は、SALD-2300(島津製作所製)を用いて、レーザー回折法により測定したものを意味する。

[0019] 本発明において、フレーク状銀粉は、当該銀粉を構成する粒子の過半数が顕微鏡下でフレーク状（薄片状又は剥片状）と認められるものであればよい。典型的には、当該銀粉を構成する粒子（一次粒子）の51質量%以上がフレーク（薄片又は剥片）形状を有していることをいう。ここで、フレーク状（薄片状又は剥片状）の粒子とは、アスペクト比（最も長い長径／最も短い短径の比）が5～300である粒子を意味する。

[0020] 25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉のメディアン径D50は、25 μm 以上であり、25 μm ～100 μm が好ましく、30 μm ～80 μm がより好ましい。

25 μm 未満の粒径のみを使用した場合は、電流は各粒子を伝って流れるので、粒子の接点数が多くなり、全体の抵抗率が高くなる。一方、25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉のメディアン径が上記数値範囲内であると、1粒が大きい粒子を含むので、粒子の接点数を少なくすることができ、全体の抵抗率が低くなる。よって、25 μm 未満の粒径のみを使用した場合よりも焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れる導電性ペーストが得られる。

[0021] 25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の形状は、特に限定されないが、球状及び非球状のいずれでもよい。非球状の例としては、フレーク状、針状、角状、樹枝状、粒状、不規則形状、涙滴状、板状、極薄板状、六角板状、柱状、棒状、多孔状、繊維状、塊状、海綿状、けい角状、丸み状等が挙げられる。このような形状の中でも、球状、柱状が好ましい。

[0022] フレーク状銀粉と25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対するフレーク状銀粉の含有量は、15～70質量部であり、30～60質量部が好ましく、30～50質量部がより好ましい。

[0023] フレーク状銀粉と25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対する25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量は、30～85質量部であり、40～70質量部が好ましく、50～70質量部がより好ましい。

[0024] フレーク状銀粉の含有量及び $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉の含有量のいずれもが上記数値範囲内であると、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れる上に電子基板等を接合した際の接合強度に優れる導電性ペーストが得られる。

[0025] 導電性ペースト 100 質量部に対するフレーク状銀粉の含有量は、 $10\sim 50$ 質量部が好ましく、 $20\sim 50$ 質量部がより好ましく、 $30\sim 50$ 質量部が最も好ましい。

導電性ペースト 100 質量部に対するフレーク状銀粉の含有量が 10 質量部未満であると、フレーク状銀粉を含む組成物をペースト状とすることが困難である。また、仮にフレーク状銀粉を含む組成物をペースト状とすることが可能であったとしても、このような導電性ペーストから得られる焼結体は、電気抵抗値が高くなり導電性に劣る。

[0026] 導電性ペースト 100 質量部に対する $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉の含有量は、 $15\sim 60$ 質量部が好ましく、 $20\sim 55$ 質量部がより好ましく、 $30\sim 55$ 質量部が最も好ましい。 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉の含有量が上記数値範囲内であると、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れる上に電子基板等を接合した際の接合強度に優れる導電性ペーストが得られる。

[0027] 溶剤としては、水、アルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、テルピネオール類等が挙げられる。

アルコール系溶剤としてはイソプロピルアルコール、 $1,2$ -ブタンジオール、イソボルニルシクロヘキサノール、 $2,4$ -ジエチルー $1,5$ -ペンタンジオール、 $2,2$ -ジメチルー $1,3$ -プロパンジオール、 $2,5$ -ジメチルー $2,5$ -ヘキサジオール、 $2,5$ -ジメチルー 3 -ヘキシン- $2,5$ -ジオール、 $2,3$ -ジメチルー $2,3$ -ブタンジオール、 $1,1,1$ -トリス（ヒドロキシメチル）エタン、 2 -エチルー 2 -ヒドロキシメチルー $1,3$ -プロパンジオール、 $2,2'$ -オキシビス（メチレン）ビス（ 2 -エチルー $1,3$ -プロパンジオール）、 $2,2$ -ビス（ヒドロキシメチル

)-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサン、ビス[2, 2, 2-トリス(ヒドロキシメチル)エチル]エーテル、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、エリトリトール、トレイトール、グアヤコールグリセロールエーテル、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール等が挙げられる。

グリコールエーテル系溶剤としては、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0028] 導電性ペースト100質量部に対する溶剤の含有量は、2~20質量部が好ましく、2~15質量部がより好ましく、5~10質量部が最も好ましい。溶剤の含有量が上記数値範囲内であることにより、塗布性の良いペーストを得ることができる。

[0029] [第二の実施形態]

本発明の導電性ペーストは、15 μm 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、0.1 μm ~0.5 μm と1 μm ~15 μm とにピークを有する二峰性の粒度分布を有する銀粉、及び溶剤を含み、前記フレーク状銀粉、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が8~55質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が15~65質量部であり、前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量が4~45質量部である。

[0030] フレーク状銀粉のメディアン径D50、フレーク形状の定義、導電性ペースト100質量部に対するフレーク状銀粉の含有量、25 μm 以上のメディ

アン径D50を有する銀粉のメディアン径D50及び形状、導電性ペースト100質量部に対する25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量、溶剤の種類、並びに導電性ペースト100質量部に対する溶剤の含有量としては、第一の実施形態において示したものを使用することができる。

[0031] 二峰性の粒度分布を有する銀粉は、0.1 μ m～0.5 μ mと1 μ m～15 μ mとにピークを有し、好ましくは0.1 μ m～0.3 μ mと3 μ m～10 μ mとにピークを有する。

[0032] 本発明において、二峰性の粒度分布は、SALD-2300（島津製作所製）を用いて、レーザー回折法により測定したものを意味する。

[0033] 二峰性の粒度分布を有する銀粉の形状は、特に限定されないが、球状及び非球状のいずれでもよい。非球状の例としては、フレーク状、針状、角状、樹枝状、粒状、不規則形状、涙滴状、板状、極薄板状、六角板状、柱状、棒状、多孔状、繊維状、塊状、海綿状、けい角状、丸み状等が挙げられる。このような形状の中でも、球状が好ましい。

[0034] 二峰性の粒度分布を有する銀粉の形状が球状である場合、真球状のものに限られず、当該銀粉を構成する粒子の過半数が顕微鏡下で球状と認められるものであればよい。典型的には、当該銀粉を構成する粒子（一次粒子）の80質量%以上が球状又はそれに類似する形状を有していることをいう。ここで、球状の粒子とは、アスペクト比（長径／短径の比）が1.0～1.3である粒子を意味する。

[0035] フレーク状銀粉、25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対するフレーク状銀粉の含有量は、8～55質量部であり、15～40質量部が好ましく、20～35質量部がより好ましい。

[0036] フレーク状銀粉、25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対する25 μ m以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量は、15～65質量部であり、20～65質量部が好ましく、30～60質量部がより好ましい。

[0037] フレーク状銀粉、 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉、及び二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計 100 質量部に対する二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量は、 $4\sim45$ 質量部であり、 $10\sim40$ 質量部が好ましく、 $15\sim30$ 質量部がより好ましい。

[0038] フレーク状銀粉の含有量、 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉の含有量、及び二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量のいずれもが上記数値範囲内であると、焼結体とした際の電気抵抗値が低く導電性に優れる上に電子基板等を接合した際の接合強度に優れる導電性ペーストが得られる。

[0039] 導電性ペースト 100 質量部に対する二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量は、 $5\sim40$ 質量部が好ましく、 $10\sim35$ 質量部がより好ましく、 $10\sim30$ 質量部が最も好ましい。

[0040] 本発明の導電性ペーストは、フレーク状銀粉、 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径 $D50$ を有する銀粉、及び溶剤、並びに場合によっては二峰性の粒度分布を有する銀粉を用いて、ARV-310（株式会社シンキー製）装置を用いて、混錬し、作製することができる。

[0041] [第三の実施形態]

本発明は、上記の導電性ペーストを焼結してなる焼結体を提供する。

[0042] 焼結体は、基板の上に導電性ペーストを印刷又は塗布した後に焼結することにより得ることができる。このような焼結体は、導電性を有しているため、基板上の配線（電子回路）として機能する。導電性ペーストを印刷又は塗布する方法としては、特に限定されないが、ディスペンス塗布、印刷塗布、スプレー塗布、はけ塗り、注入等が挙げられる。

[0043] 焼結体が設けられる基板としては、特に限定されないが、高耐熱のFR4等のガラス繊維強化エポキシ系プリント基板やポリイミド系の基板、DBA（Direct Bonded Aluminum）やDBC（Direct Bonded Copper）などのセラミックス基板、銅、銀、アルミニウムなどのメタル基板、Cuリードフレームなどが挙げられる。基板には電子部品が搭載される。メタル基板には金属メッキが施されていてもよい。

。金属メッキに使用する金属としては、金、銀、ニッケル、スズ等が挙げられる。

[0044] 導電性ペーストを焼結する際の条件は、特に限定されないが、焼結における加熱温度は、 $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ が最も好ましい。また、焼結における加熱時間は、 $10\sim 60$ 分が好ましく、 $15\sim 45$ 分がより好ましく、 $20\sim 30$ 分が最も好ましい。焼結時に導電性ペーストには、圧力は加えない。焼結は、大気雰囲気下もしくは酸素濃度が 1% 以上の雰囲気下で行うことができる。

[0045] 焼結体の形状としては、特に限定されないが、シート状、フィルム状、テープ状、線状、円盤状、ブロック状、スポット状、不定形状などが挙げられる。

[0046] 本発明の焼結体は、 $8.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の電気抵抗値を達成できる。焼結体の電気抵抗値は、後述の（評価）の「（１）電気抵抗値の評価」に記載の方法により測定することができる。

[0047] [第四の実施形態]

本発明は、基板、上記の導電性ペースト、及び導電体を含む積層体を焼結してなる焼結体を提供する。

[0048] 基板の上に、導電性ペースト及び導電体を順番に積層させ積層体を製造することができる。そして、当該積層体を焼結することにより、焼結体を得ることができる。このような焼結体において、導電性ペーストに由来する部分は、導電性を有し、かつ基板と導電体とを接合しているため、導電性の接合部（接着部）として機能する。接合される基板としては、回路基板、ガラス繊維強化エポキシ系プリント基板やポリイミド系の基板、セラミックス基板、メタル基板、Cuリードフレームなどが挙げられる。また、接合される導電体としては、コンデンサ及び抵抗等のチップ部品や、ウエハに抵抗、トランジスタ、コンデンサ、及び集積回路などの半導体素子を形成した後にウエハから各半導体素子の区画を切り出したチップなどが挙げられる。

[0049] 上記積層体を焼結する際の条件は、接合すべき対象により異なるが、例え

ば、A gメッキC uリードフレームに対して4 m m×4 m mシリコンチップを焼結する場合、2 5 0℃で3 0分間、大気圧、大気雰囲気下の条件が挙げられる。

[0050] 焼結後の上記積層体は、2 5 M P a以上のせん断強度を達成することができる。本発明において、せん断強度は、J I S Z 3 1 9 8に準拠した方法により測定されたものを意味し、焼結後の上記積層体の接合強度（せん断強度）は、後述の（評価）の「（2）せん断強度の評価」に記載の方法により測定することができる。

[0051] 以下、本発明について実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例に記載の内容に限定されるものではない。

実施例

[0052] （評価）

実施例1～11及び比較例1～13それぞれの導電性ペーストについて、以下のとおり、電気抵抗値及びせん断強度の評価を行った。

[0053] （1）電気抵抗値の評価

実施例1～11及び比較例1～13それぞれの導電性ペーストを、ガラス基板（厚み2 m m）に、メタルマスク（厚み1 0 0 μ m）を用いたスクリーン印刷により塗布した。導電性ペーストが塗布されたガラス基板を、大気雰囲気下、大気圧にて、2 0 0℃で3 0分間加熱し、焼結を行って配線を形成した。このようにして得られた導電性ペーストの焼結体による配線は、縦×横の寸法：3 m m×3 0 m mであった。得られた配線の概要図を図1に示す。

[0054] このようにして得られた実施例1～11及び比較例1～13それぞれの焼結体による配線について、室温（2 5℃）及び相対湿度5 0%の条件下、標準外側マイクロメーターM 1 1 0（株式会社ミットヨ製）を用いて、配線の厚みを測定した。そして、実施例1～11及び比較例1～13それぞれの配線について、室温（2 5℃）及び相対湿度5 0%の条件下、I o z e s t a - G P M C P - T 6 1 0（三菱化学株式会社製）を用いて、4端子法にて

配線の電気抵抗値 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) の測定を行った。電気抵抗値の測定における4端子プローブとしては、ESPプローブ（三菱化学株式会社製、MCPTP08P、No. 014052B）を用いた。各配線について3回測定を行い、電気抵抗値 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) の平均値を算出した。

配線の電気抵抗値の平均値が $8.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であれば、導電性が良好であるといえる。

[0055] (2) せん断強度の評価

銅基板側から順に、Ti層（厚み40nm）及びAg層（厚み1000nm）がスパッタリングにより積層された銅基板（縦×横の寸法：50mm×50mm）（以下、試験片（1）という）を準備した。試験片（1）のAg層の上に、実施例1～11及び比較例1～13それぞれの導電性ペーストを、メタルマスク（厚み100 μm ）を用いたスクリーン印刷した。

[0056] 一方、Siチップ側から順に、Ti層（厚み40nm）及びAg層（厚み1000nm）がスパッタリングにより積層されたSiチップ（縦×横の寸法：3mm×3mm）（以下、試験片（2）という）を準備した。

[0057] そして、実施例1～3及び5～11、並びに比較例1～3及び5～13については、試験片（1）に塗布された導電性ペーストの上に、チップマウンター（製品名SMT-64RH、奥原電気株式会社製）を用いて、試験片（2）のAg層側を積層させて、試験片（1）、導電性ペースト、及び試験片（2）を含む試料を得た。得られた試料を、大気雰囲気下、大気圧下にて、200℃で30分間加熱し、焼結を行った。溶剤としてエタノールを使用した実施例4及び比較例4については、チップマウンターを使用すると、導電性ペーストの上に試験片（2）を積層させる前に溶剤が揮発してしまい試験片（2）を接合させることができず、また、大気圧下で焼結を行うと溶剤の揮発が早いために試験片（2）を接合させることができなかった。そのため、実施例4及び比較例4については、導電性ペーストの上への試験片（2）の積層を手動で素早く行い、焼結時の圧力を0.4MPaとし、それ以外の条件は実施例1～3及び5～11、並びに比較例1～3及び5～13と同様

にして焼結後の試料を得た。

得られた焼結後の試料の概要図を図2に示す。

[0058] そして、比較例2、3、及び10それぞれの焼結後の試料について、万能型ボンドテスター Nordson DAGE Series 4000 (Nordson Corporation製) を使用して、室温(25℃)条件下、JIS Z 3198に準拠した方法で、試験片(1)と試験片(2)との間のせん断強度(MPa)の測定を行った。各試料について5回測定を行い、せん断強度(MPa)の平均値を算出した。

試料のせん断強度の平均値が25MPa以上であれば、試験片同士の接合性が良好であるといえる。

[0059] (実施例1～11、比較例1～13)

フレーク状銀粉としては、市販の製品名AgC239(福田金属箔粉工業株式会社製、メディアン径D50:2.5μm、フレーク状)(以下「銀粉(1)」という)を使用した。

また、25μm以上のメディアン径D50を有する2種類の銀粉(以下それぞれ「銀粉(2-1)」及び「銀粉(2-2)」という)、25μm未満のメディアン径D50を有する銀粉(以下「銀粉(2-3)」という)、300～700nmの粒度分布を有する銀粉(以下「銀粉(2-4)」という)、及び二峰性の粒度分布を有する銀粉(以下「銀粉(3)」という)は以下の手順により調製した。

[0060] ・銀粉(2-1)の製造

銀を加熱して溶融状態とし、この溶融した銀を噴霧して冷却する方法(溶融噴霧法)により、メディアン径D50:36.34μmの球状の銀粉(銀粉(2-1))を作製した。

[0061] ・銀粉(2-2)の製造

銀を加熱して溶融状態とし、この溶融した銀を噴霧して冷却する方法(溶融噴霧法)により、メディアン径D50:31.13μmの球状の銀粉(銀粉(2-2))を作製した。

[0062] ・銀粉（２－３）の製造

銀を加熱して熔融状態とし、この熔融した銀を噴霧して冷却する方法（熔融噴霧法）により、メディアン径 $D_{50} : 13.67 \mu m$ の球状の銀粉（銀粉（２－３））を作製した。

[0063] ・銀粉（２－４）の製造

300～700 nmにピークを有する銀粉（銀粉（２－４））について下記製造方法にて作製した。

まず、50 gのエチレングリコール（多価アルコール）中に硝酸銀（銀化合物）を1.0 g溶解させた。次いで、エチレングリコール中にポリビニルピロリドン（分散剤）を0.5 g分散させた。次いで、エチレングリコールを150℃（反応温度）まで昇温させた後、反応温度150℃を保ちつつ500 rpmの回転速度で攪拌しながら1時間反応を行った。反応後の銀粉を、金属メッシュを用いてエチレングリコール（多価アルコール）から分離させ、分離した銀粉をエタノールを用いて洗浄し、銀粉（２－４）を得た。

[0064] 得られた銀粉（２－１）～（２－４）について、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）（日本電子製 JSM-7000F）により撮影した画像を図3A～3Dに示す。図3A～3Cは、それぞれ銀粉（２－１）～（２－３）の表面を倍率1000倍で撮影したものであり、図3Dは、銀粉（２－４）の表面を倍率20000倍で撮影したものである。

[0065] 以下、上記銀粉（２－１）～（２－４）を銀粉（２）と総称する。

[0066] ・銀粉（３）の製造

0.1 μm ～0.5 μm と1 μm ～15 μm とにピークを有する二峰性の粒度分布を有する銀粉（銀粉（３））について下記製造方法にて作製した。

まず、銀粉（２－４）と全く同じ作製方法にて銀粉Aを作製した。そして、500 rpmの回転速度で50 gのエチレングリコールを攪拌しながら、エチレングリコール中に硝酸銀を2.0 g溶解させた後、更にエチレングリコール中に銀粉Aを0.05 g分散させた。次いで、エチレングリコールを150℃（反応温度）まで昇温させた後、反応温度150℃を保ちつつ50

0 rpmの回転速度で攪拌しながら1時間反応を行った。その後、金属メッシュを用いて反応後の銀粉をエチレングリコールから分離させ、分離した銀粉をエタノールを用いて洗浄し、銀粉（3）を得た。

[0067] なお、本実施例及び比較例において用いる銀粉（1）及び（2-1）～（2-3）のメディアン径D50、並びに銀粉（2-4）及び銀粉（3）の粒度分布は、SALD-2300（島津製作所製）を用いて、レーザー回折法により測定したものを意味する。

[0068] ・導電性ペーストの製造

以下の表1及び2に示す組成で実施例1～11並びに比較例1～13の導電性ペーストを調製した。

なお、以下の表1及び2中の各成分の数値は、導電性ペースト100質量部に対する各成分の質量部を表す。

[0069] そして、実施例1～11及び比較例1～13の導電性ペーストについて、上記の電気抵抗値及びせん断強度の評価を行った。評価結果を以下の表1及び2に示す。

[0070]

[表1]

表 1

	銀粉			溶剤		(1)及び(2)の合計100質量部に対する質量部			配線の厚み(μm)	電気抵抗値(μΩ・cm)	せん断強度(MPa)		
	(1)	(2)		エチレングリコール	エタノール	(1)	(2)	(1)				(2)	(3)
		(2-1)	(2-2)										
実施例1	47.0	48.0		5.0		49.5	50.5		101	5.1	31.2		
実施例2	23.5	48.0	23.5	5.0		32.9	67.1	24.7	105	4.1	32.0		
実施例3	32.0	48.0	15.0	5.0		40.0	60.0	33.7	103	4.9	34.1		
実施例4	20.0	50.0	20.0		10.0	28.6	71.4	22.2	106	7.5	27.6		
実施例5	36.0	21.0	36.0	7.0		63.2	36.8	38.7	103	6.5	29.5		
実施例6	12.0	48.0	35.0	5.0		20.0	80.0	12.6	108	6.1	29.6		
実施例7	42.0	48.0	5.0	5.0		46.7	53.3	44.2	110	6.8	27.5		
実施例8	38.0	48.0	8.0	6.0		44.2	55.8	40.4	106	5.2	30.8		
実施例9	36.0	22.0	36.0	6.0		62.1	37.9	38.3	108	6.5	29.1		
実施例10	23.5		23.5	5.0		32.9	67.1	24.7	109	6.1	28.6		
実施例11	32.0		15.0	5.0		40.0	60.0	33.7	100	6.0	27.3		

[0071] [表2]

表 2

	銀粉				溶剤		(1)及び(2)の 合計100質量 部に対する質量 部	(1)、(2)及び(3) の合計100質量部 に対する質量部			配線の 厚み(μm)	電気抵抗値 (μΩ・cm)	せん断強度 (MPa)		
	(2)				エチレン グリコール	エタノール		(1)	(2)	(1)				(2)	(3)
	(1)	(2-1)	(2-3)	(2-4)											
比較例1					94.0	6.0					95	24.0	19.8		
比較例2	90.0					10.0					91	11.6	18.0		
比較例3	62.0				31.0	7.0					94	9.1	21.3		
比較例4	45.0				45.0		10.0				98	12.7	22.5		
比較例5	2.7	85.5			2.7	9.1		3.1	96.9	3.0	94.0	3.0	368.0	3.7	
比較例6	41.0	10.0			41.0	8.0		80.4	19.6	44.6	10.9	44.6	98	10.3	25.1
比較例7		90.0				10.0						108	560.0	0	
比較例8	10.0	75.0			10.0	5.0		11.8	88.2	10.5	78.9	10.5	113	50.3	12.3
比較例9		52.0			40.0	8.0						95	357.4	0	
比較例10	46.0				46.0	8.0						99	13.8	23.0	
比較例11	23.5		48.0		23.5	5.0		32.9	67.1	24.7	50.5	24.7	113	7.9	21.3
比較例12	32.0		48.0		15.0	5.0		40.0	60.0	33.7	50.5	15.8	107	8.1	20.9
比較例13	23.5			48.0	23.5	5.0		32.9	67.1	24.7	50.5	24.7	119	13.6	18.8

[0072] 実施例 1 ～ 11 の導電性ペーストは、 $15\ \mu\text{m}$ 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、 $25\ \mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び溶剤を含み、前記フレーク状銀粉と前記 $25\ \mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が15～70質量部であり、前記 $25\ \mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が30～85質量部である導電性ペーストである。

上記表1の結果より、実施例1～11の導電性ペーストにおいては、焼結体による配線の電気抵抗値が低く、良好な導電性を有し、また、焼結体がせん断強度に優れ、良好な接合性を有することがわかった。

[0073] その中でも特に、実施例2及び3は、焼結体による配線の電気抵抗値が低く、より良好な導電性を有し、また、焼結体がせん断強度に優れ、より良好な接合性を有することがわかった。実施例2及び3は、フレーク状銀粉と $25\ \mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、フレーク状銀粉の含有量が30～42質量部であり、 $25\ \mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が58～70質量部である導電性ペーストである。

[0074] 一方、上記表2に示した比較例1は、銀粉(1)及び銀粉(2)を含まない導電性ペーストである。比較例2～4及び10は、銀粉(2)を含まない導電性ペーストである。また、比較例7及び9は、銀粉(1)を含まない導電性ペーストである。比較例5及び8は、銀粉(1)と銀粉(2-1)との両方を含むものの、銀粉(1)及び銀粉(2-1)の合計100質量部に対して、銀粉(1)の含有量が15質量部未満であり、銀粉(2-1)の含有量が85質量部を超える導電性ペーストである。また、比較例6は、銀粉(1)と銀粉(2-1)との両方を含むものの、銀粉(1)及び銀粉(2)の合計100質量部に対して、銀粉(1)の含有量が70質量部を超え、銀粉(2-1)の含有量が30質量部未満の導電性ペーストである。比較例11～13は、メディアン径D50が $25\ \mu\text{m}$ 以上である銀粉を含まない導電性ペーストである。

[0075] 表2の結果からわかるように、比較例1～5、7～10、及び13の導電性ペーストは、実施例1～13の導電性ペーストに比べて、焼結体による配線の電気抵抗値が高く、導電性が不十分であり、また、焼結体のせん断強度が低く、接合性に劣っていた。比較例6の導電性ペーストは、焼結体が良好な接合性を有していたものの、焼結体による配線の電気抵抗値が高く、導電性が不十分であった。また、比較例11及び12の導電性ペーストは、焼結体による配線が良好な導電性を有していたものの、焼結体のせん断強度が低く、接合性に劣っていた。

[0076] 実施例3、並びに比較例3及び7の焼結体による配線について、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）（日本電子製 JSM-7000F）により撮影した画像を図4A～6Bに示す。

図4A、4C、及び4Dは、実施例3の配線の表面をそれぞれ倍率1000、5000、10000倍で撮影したものである。図4Bは、実施例3の配線の断面を倍率700倍で撮影したものである。

図5A、5C、及び5Dは、比較例3の配線の表面をそれぞれ倍率1000、5000、10000倍で撮影したものである。図5Bは、比較例3の配線の断面を倍率700倍で撮影したものである。

図6A及び6Bは、比較例7の配線の表面をそれぞれ倍率400、1000倍で撮影したものである。

[0077] 図4A～4Dより、実施例3の配線においては、径が小さくフレーク状の銀粉（1）、径の大きい銀粉（2-1）、及び径が小さく二峰性の粒度分布を有する銀粉（3）にそれぞれ由来する構造が焼結体において観察された。そして、実施例3の配線においては、フレーク状の銀粒子及び径の小さい銀粒子と径の大きい銀粒子とが互いに十分に接触し、かつ融合していることがわかった。これによって、実施例3の配線においては、配線内の電子の移動速度が大きくなり、電気抵抗値が低くなったと考えられる。

[0078] 一方、図5A～5Dより、比較例3の配線においては、径が小さくフレーク状の銀粉（1）、及び径が小さく二峰性の粒度分布を有する銀粉（3）に

それぞれ由来する構造が焼結体において観察された。しかし、比較例 3 の配線においては、径の小さい銀粉（１）及び（３）のみで構成され、径の大きい銀粉（２－１）又は（２－２）を含まないため、銀粒子同士が一部接触しているものの、その他の部分では、銀粒子同士が十分に接触しておらず十分に融合していないことがわかった。これによって、比較例 3 の配線においては、実施例 3 の配線に比べて、電気抵抗値が高くなったと考えられる。

[0079] また、図 6 A 及び 6 B より、比較例 7 の配線においては、径の大きい銀粉（２－１）のみで構成され、径の小さな銀粉（１）及び（３）を含まないため、銀粒子それぞれが独立して存在しており銀粒子同士がほとんど融合していないことがわかった。これによって、比較例 7 の配線においては、電気抵抗値が極めて高くなったと考えられる。

[0080] また、実施例 3 及び比較例 3 の焼結後のせん断強度測定用試料について、電界放出形走査電子顕微鏡（F E - S E M）（日本電子製 J S M - 7 0 0 0 F）により撮影した画像を図 7 A ～ 8 B に示す。

図 7 A 及び 7 B は、実施例 3 の試料の断面をそれぞれ倍率 1 0 0 0、2 5 0 0 倍で撮影したものである。図 8 A 及び 8 B は、比較例 3 の試料の断面をそれぞれ倍率 1 0 0 0、2 5 0 0 倍で撮影したものである。

[0081] 図 7 A 及び 7 B より、実施例 3 の試料においては、径が小さくフレーク状の銀粉（１）、径の大きい銀粉（２－１）、及び径が小さく二峰性の粒度分布を有する銀粉（３）にそれぞれ由来する構造が焼結体において観察された。そして、実施例 3 の試料においては、フレーク状の銀粒子及び径の小さい銀粒子と径の大きい銀粒子とが互いに十分に接触及び融合し、焼結体内部の空隙が少ないことがわかった。これによって、実施例 3 の試料においては、焼結体が試験片に密着し、良好なせん断強度を示したと考えられる。

[0082] 一方、図 8 A 及び 8 B より、比較例 3 の試料においては、径の小さな銀粉（１）及び（３）のみで構成され、径の大きい銀粉（２－１）又は（２－２）を含まないため、銀粒子同士が接触する面積が小さく十分に融合しないため、焼結体内部の空隙が多いことがわかった。これによって、比較例 3 の試

料においては、実施例3の試料に比べて、せん断強度が低くなったと考えられる。

[0083] なお、図7A及び7Bと図8A及び8Bとの比較より、比較例3の試料においては、実施例3の試料に比べて、焼結体の部分の厚みが小さくなっていることがわかった。この原因について、チップマウンターを用いて試験片(2)を導電性ペーストの上に搭載する際に、チップマウンターのノズル荷重により、径の大きい銀粉(2-1)又は(2-2)を含まない比較例3は、導電性ペーストが押し潰され厚みが小さくなったと考えられる。また、比較例3は、径の大きい銀粉(2-1)又は(2-2)を含まず、より多くの溶剤を含むため、溶剤が焼結時に蒸発し収縮したと考えられる。

[0084] 以上、表1及び2の結果より、 $15\mu\text{m}$ 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び溶剤を含み、前記フレーク状銀粉と前記 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が15～70質量部であり、前記 $25\mu\text{m}$ 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が30～85質量部である導電性ペーストを用いることにより、焼結体とした際の導電性に優れ、また、良好な接合性を示すことがわかった。

請求の範囲

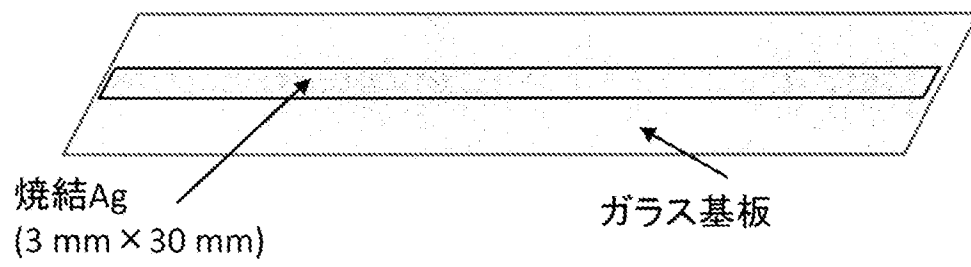
- [請求項1] 15 μm 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び溶剤を含み、
- 前記フレーク状銀粉と前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が15～70質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が30～85質量部であることを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] 15 μm 以下のメディアン径D50を有するフレーク状銀粉、25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、0.1 μm ～0.5 μm と1 μm ～15 μm とにピークを有する二峰性の粒度分布を有する銀粉、及び溶剤を含み、
- 前記フレーク状銀粉、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が8～55質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が15～65質量部であり、前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量が4～45質量部であることを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項3] 前記フレーク状銀粉と前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉との合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が30～42質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が58～70質量部であることを特徴とする請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記フレーク状銀粉、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉、及び前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の合計100質量部に対して、前記フレーク状銀粉の含有量が23～35質量部であり、前記25 μm 以上のメディアン径D50を有する銀粉の含有量が40～63質量部であり、前記二峰性の粒度分布を有する銀粉の含有量

が 1 2 ～ 3 5 質量部であることを特徴とする請求項 2 に記載の導電性ペースト。

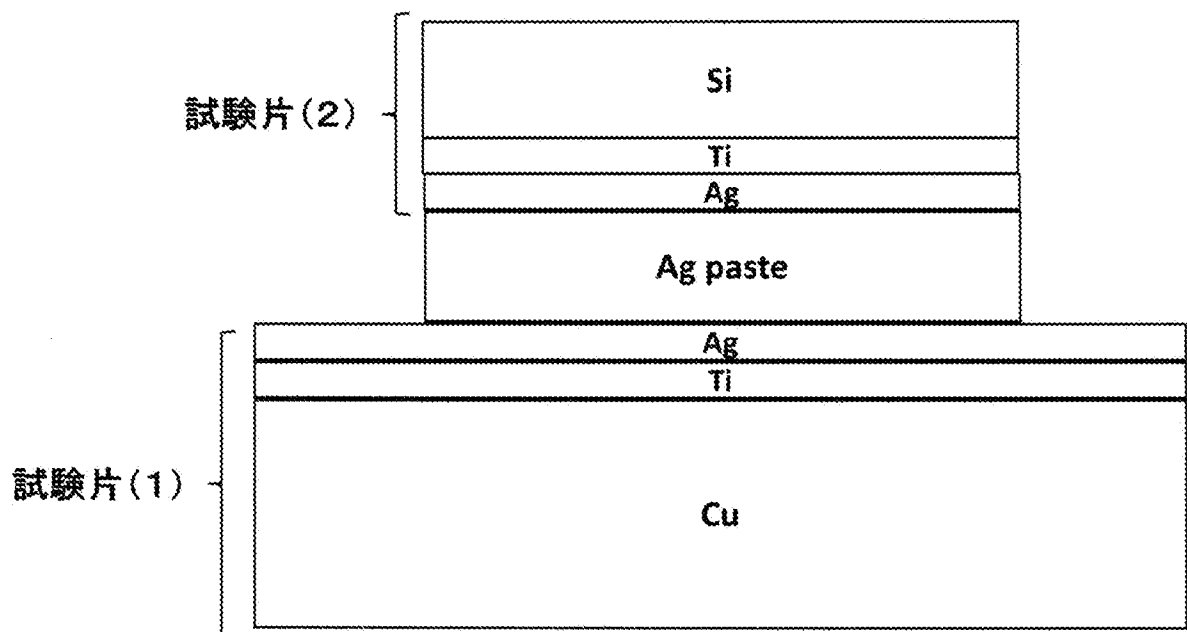
[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載の導電性ペーストを焼結してなる焼結体。

[請求項6] 基板、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載の導電性ペースト、及び導電体を含む積層体を焼結してなる焼結体。

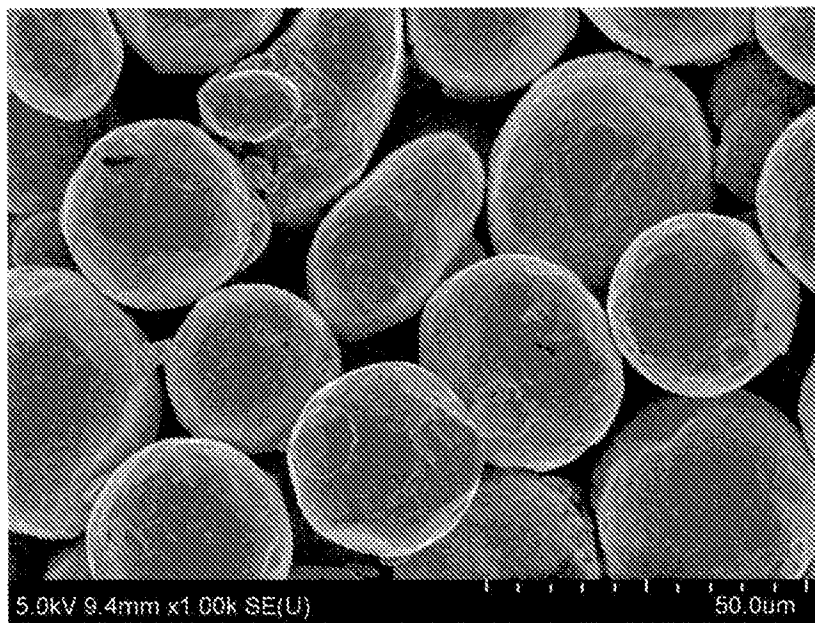
[図1]



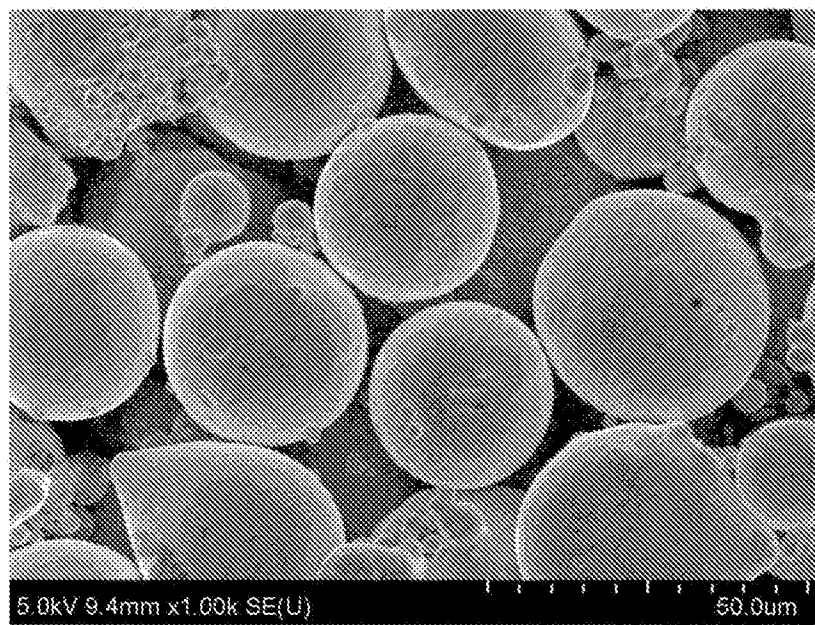
[図2]



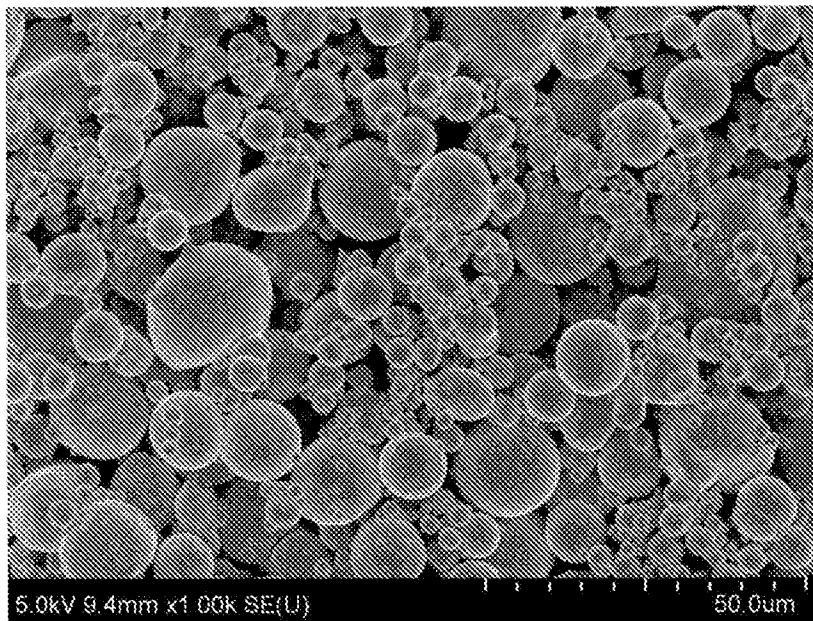
[図3A]



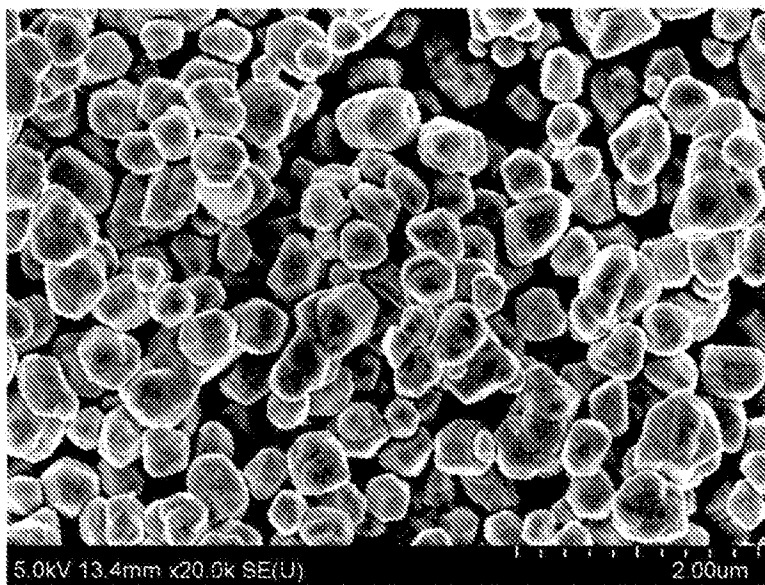
[図3B]



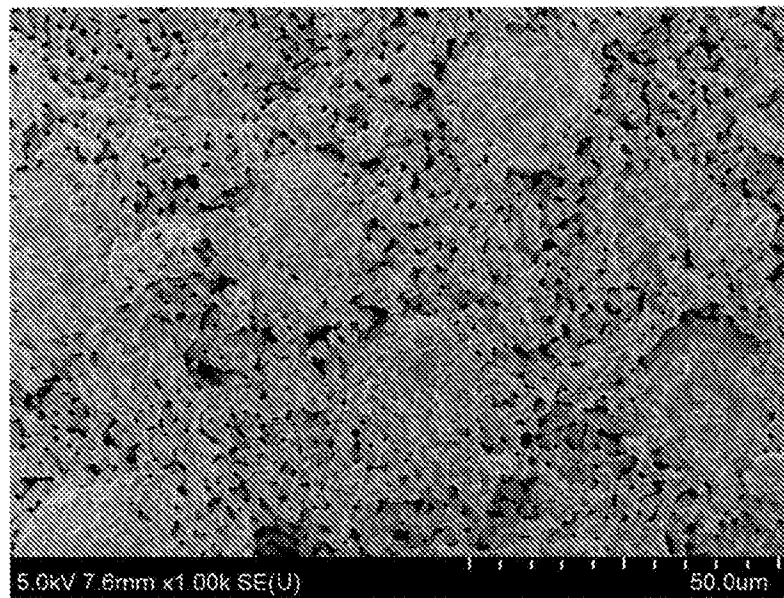
[図3C]



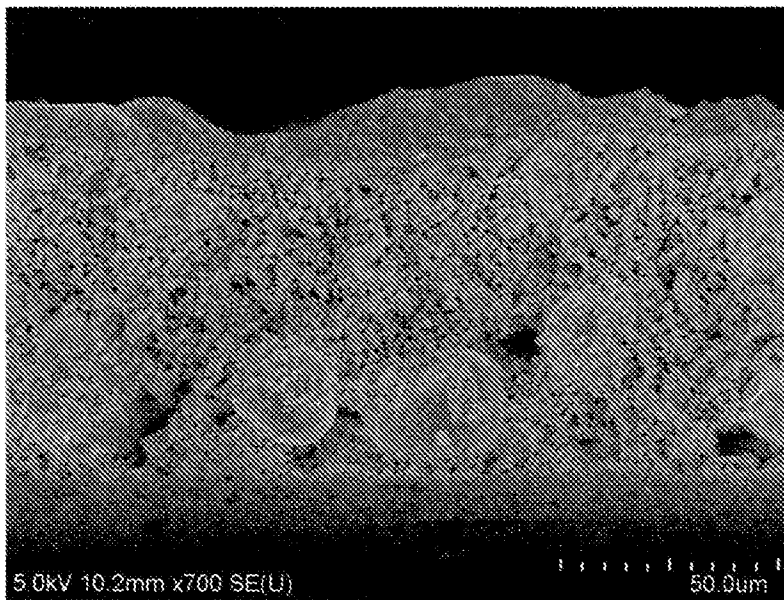
[図3D]



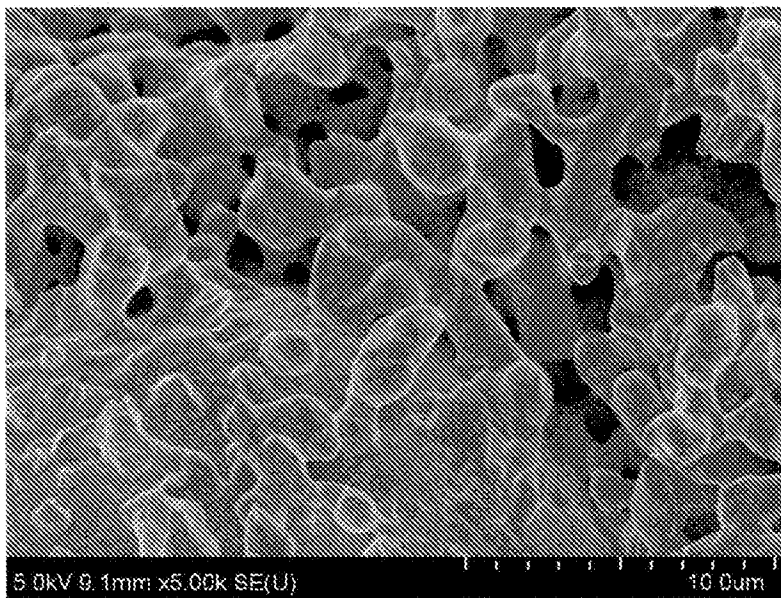
[図4A]



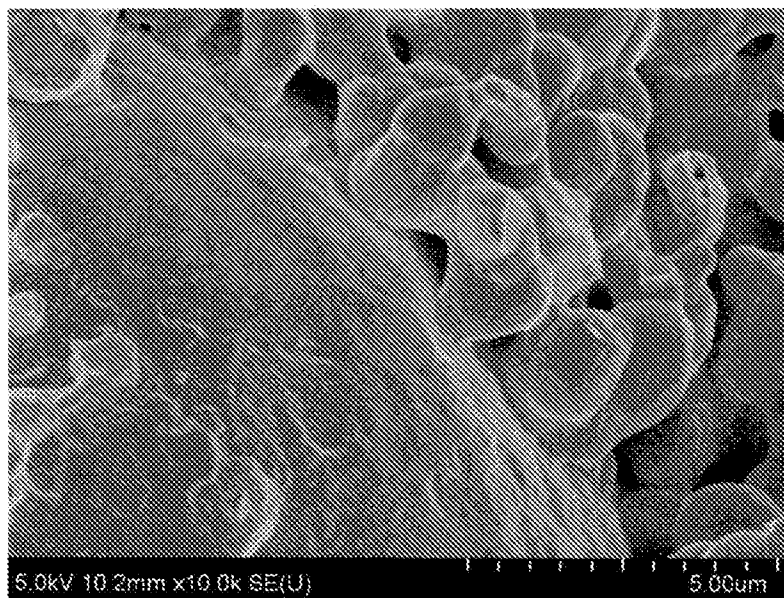
[図4B]



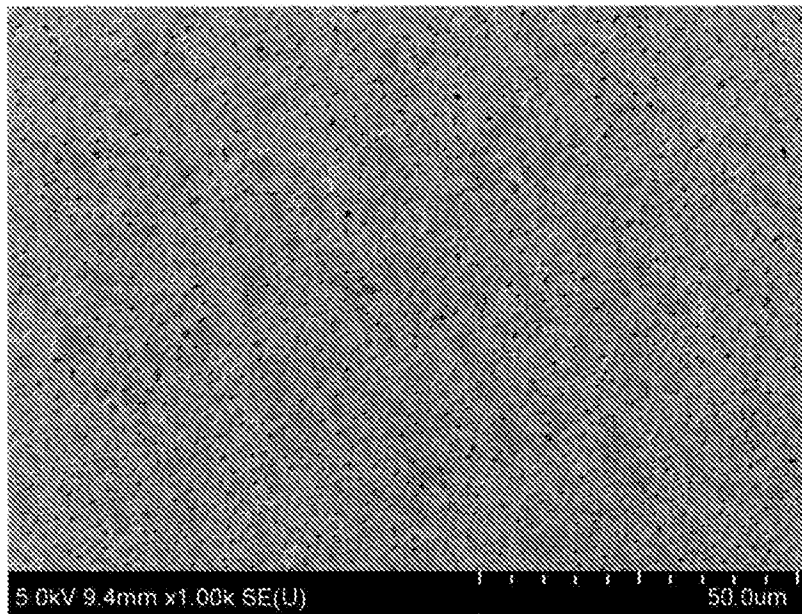
[図4C]



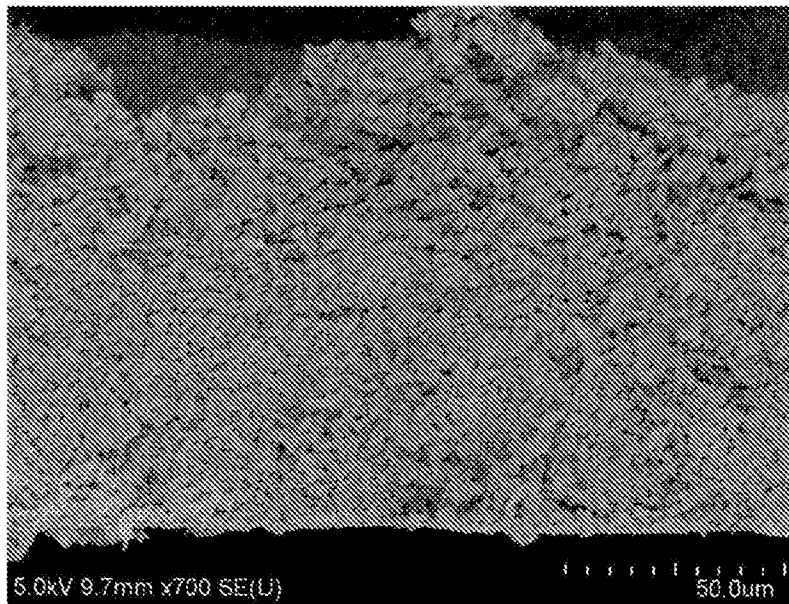
[図4D]



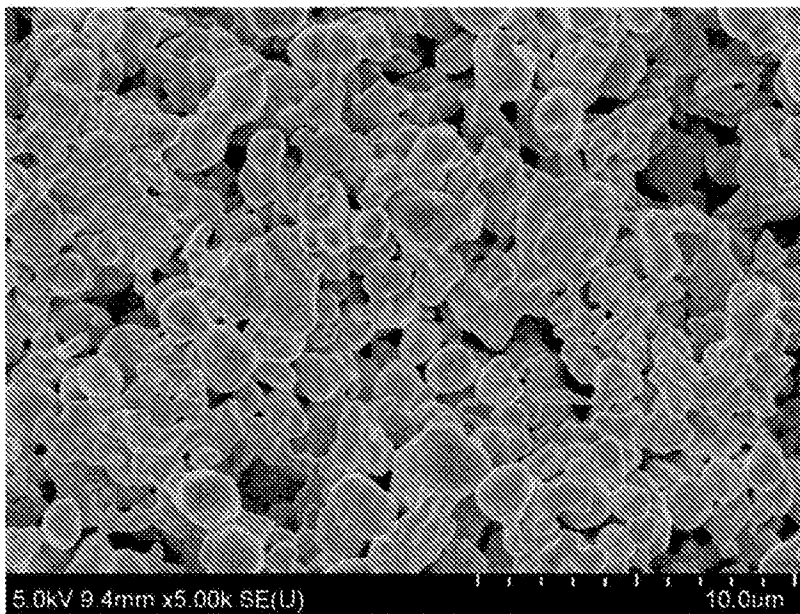
[図5A]



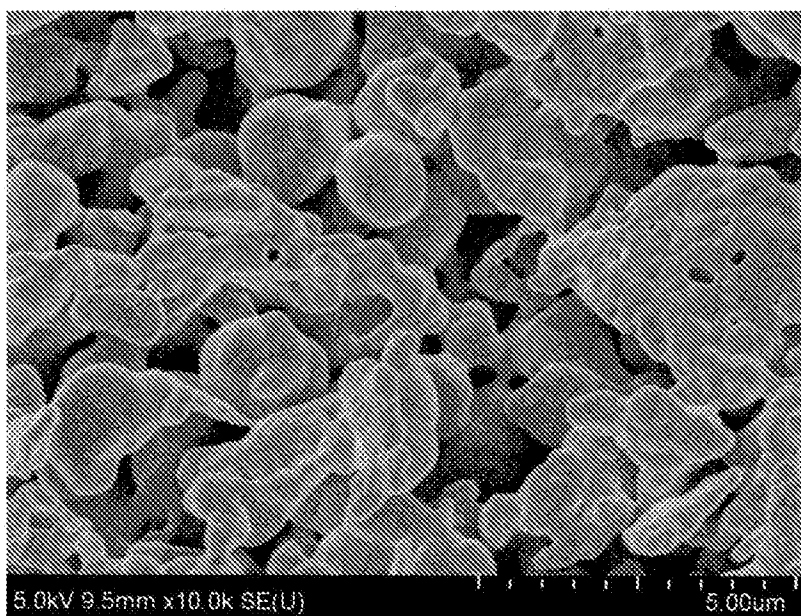
[図5B]



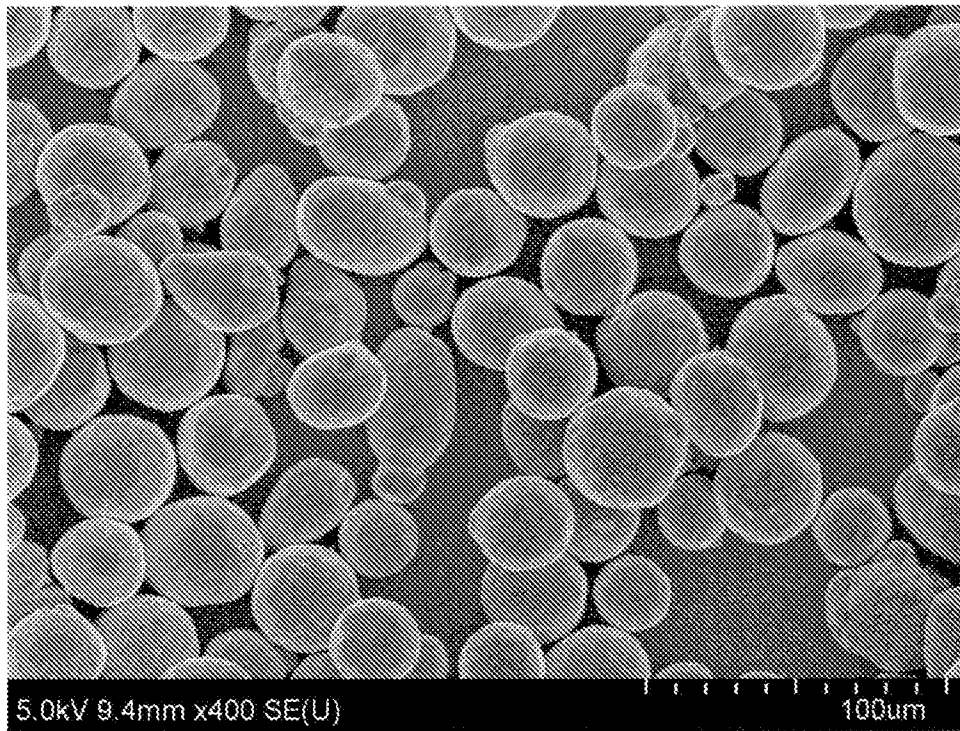
[図5C]



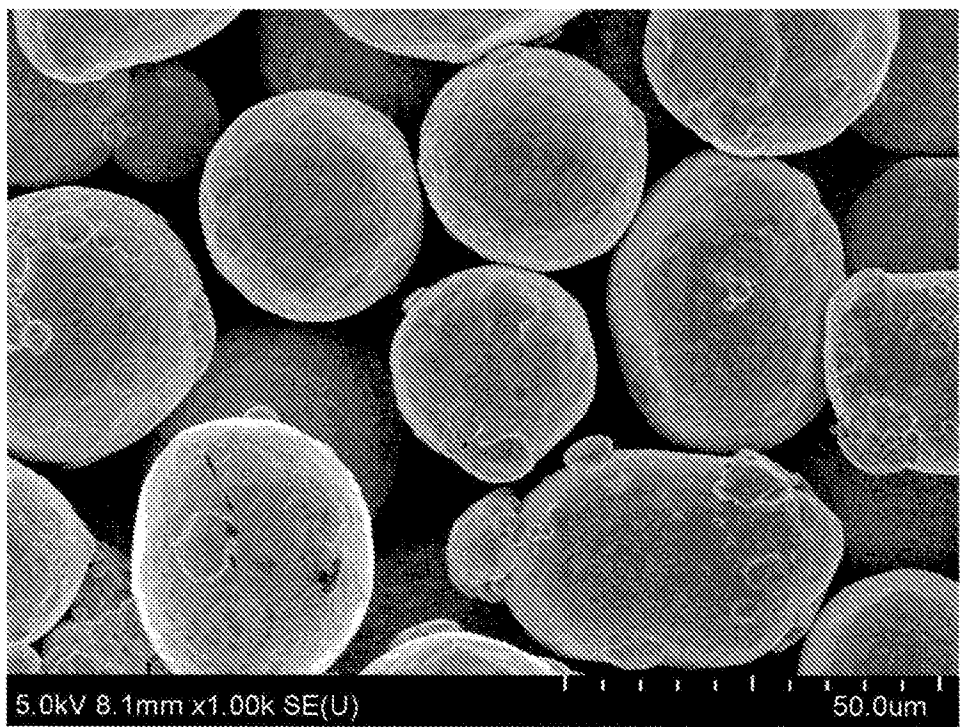
[図5D]



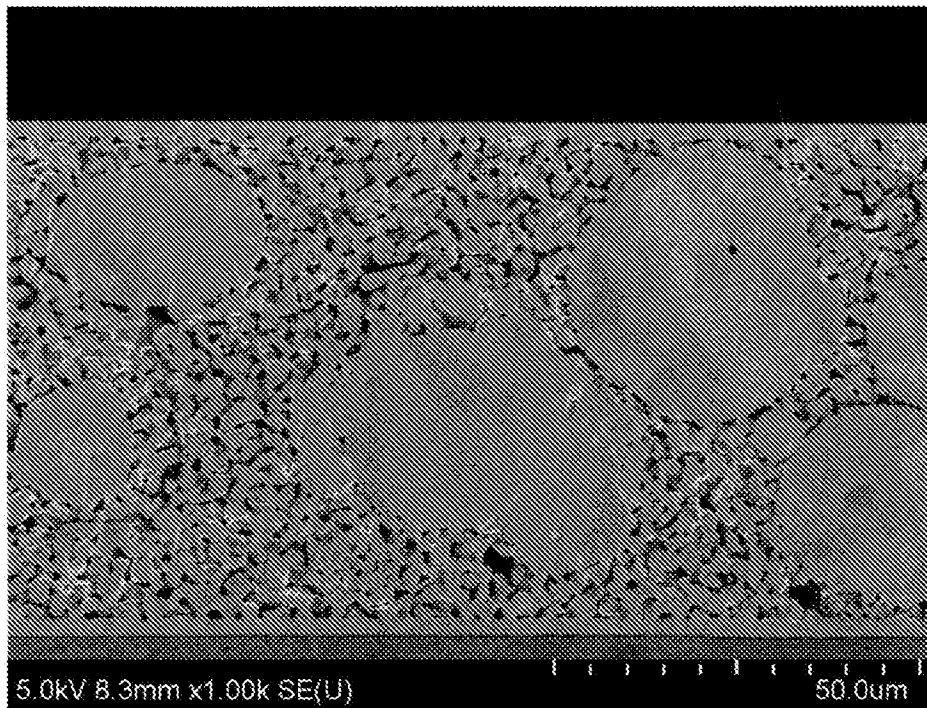
[図6A]



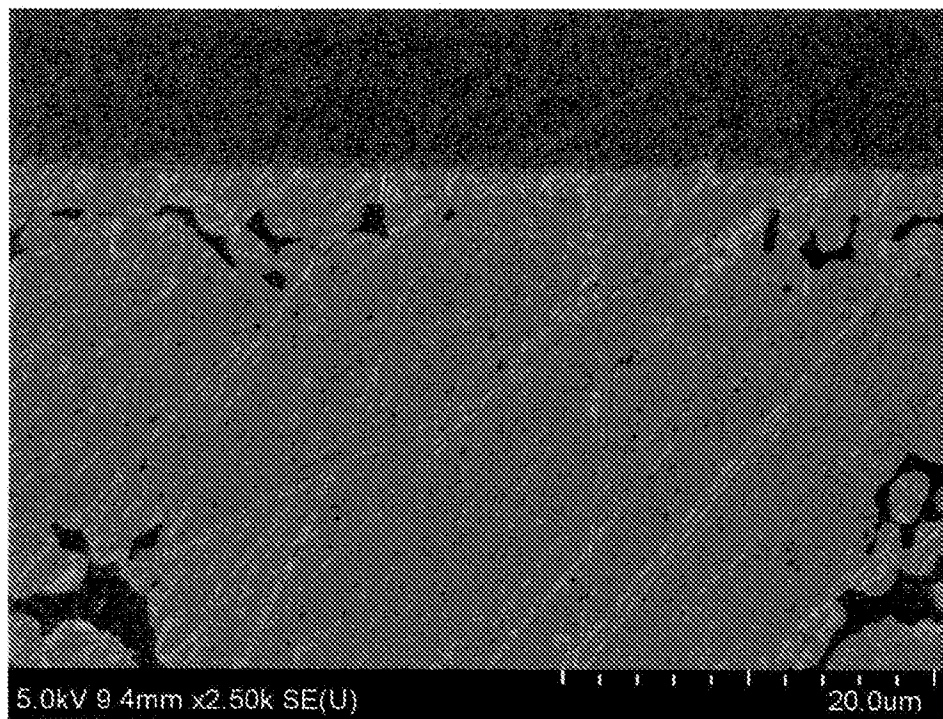
[図6B]



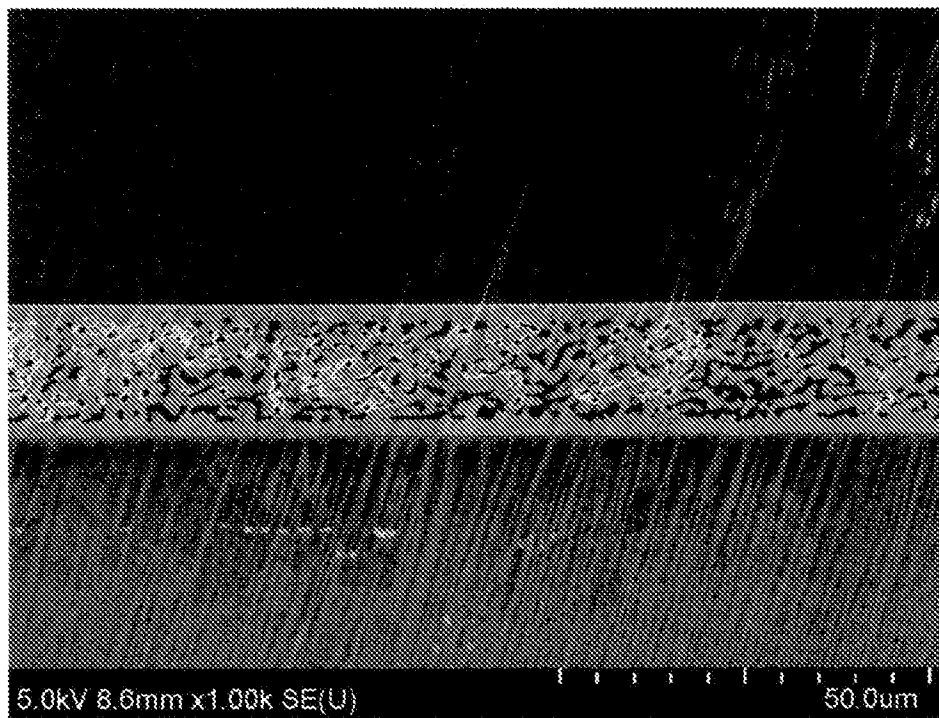
[図7A]



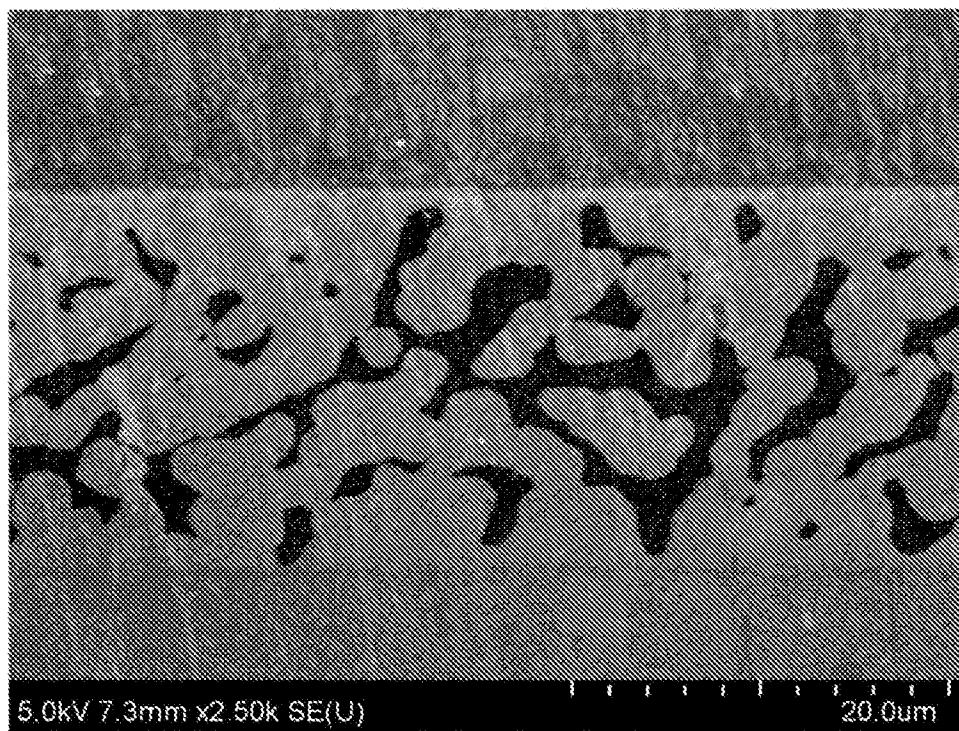
[図7B]



[図8A]



[図8B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01B1/22 (2006.01) i, H01B1/00 (2006.01) i, H01B5/14 (2006.01) i,
H05K1/09 (2006.01) i

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)

Int.Cl. H01B1/22, H01B1/00, H01B5/14, H05K1/09

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 2012-28250 A (JSR CORPORATION) 09 February 2012, paragraphs [0010], [0019]-[0032], [0041]-[0073], [0089] (Family: none)	1, 5-6 2-4

☐ 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

"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

"I" 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
16 May 2019 (16.05.2019)

Date of mailing of the international search report
28 May 2019 (28.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

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））

Int.Cl. H01B1/22, H01B1/00, H01B5/14, H05K1/09

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 A	JP 2012-28250 A（JSR株式会社） 2012.02.09, 段落[0010], [0019]-[0032], [0041]-[0073], [0089] (ファミリーなし)	1, 5-6 2-4

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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

16.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神田 太郎

5G

3780

電話番号 03-3581-1101 内線 3526