(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
2017 年 3 月 2 日(02.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/033889 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01)　*H01B 1/22* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)　*H01B 5/00* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)　*H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074383

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 22 日(22.08.2016)

(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 2015-165136 2015 年 8 月 24 日(24.08.2015) JP
特願 2016-161556 2016 年 8 月 19 日(19.08.2016) JP

(71) 出願人: ＤＯＷＡ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四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田原　直樹 **(TAHARA, Naoki)**; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 神賀　洋 **(KAMIGA, Hiroshi)**; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 廣田　浩一, 外 **(HIROTA, Koichi** et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木１－２４－１０　ＴＳビル４階　山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

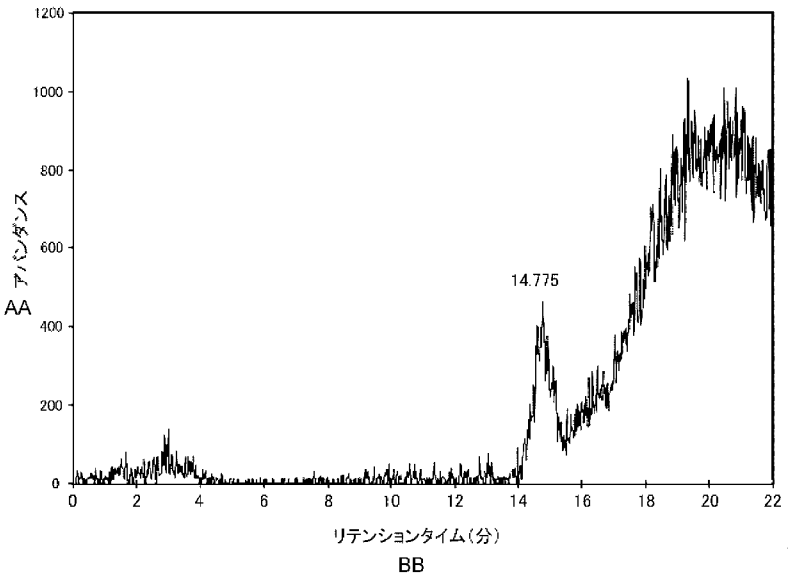
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: SILVER POWDER, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称 : 銀粉およびその製造方法、ならびに導電性ペースト

[図5]



AA Abundance
BB Retention time (minutes)

(57) **Abstract**: Provided is a silver powder with which it is possible to form a conductive film having superior conductivity, and which does not clump together to form lumps over time and thus has good preservation stability. Also provided are a manufacturing method for silver powder, and a conductive paste using the silver powder. The silver powder has an alkenylsuccinic anhydride and/or an alkenylsuccinic acid on the surface.

(57) 要約: 優れた導電性を有する導電膜を形成することができ、経時により凝集し塊を生じることなく保存安定性が良好な銀粉および銀粉の製造方法、ならびに前記銀粉を用いた導電性ペーストを提供する。 前記銀粉は、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有するものである。

WO 2017/033889 A1

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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 銀粉およびその製造方法、ならびに導電性ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、銀粉およびその製造方法、ならびに導電性ペーストに関する。

背景技術

[0002] 従来より、電子部品等の電極や回路、電磁波シールドフィルム、電磁波シールド材等を形成するために、銀粉を有機成分中に分散させた導電性ペーストが使用されている。

このような導電性ペースト用の銀粉として、凝集の発生が少なく、分散性に優れたものを得るため、ステアリン酸やオレイン酸等のカルボン酸を表面に有する銀粉が提案されている（例えば、特許文献１および２等参照）。

また、銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、コハク酸、アジピン酸等の多価カルボン酸を添加して表面処理を行う方法が提案されている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００６－９７０８６号公報

特許文献2：特開２００６－８９７６８号公報

特許文献3：特開２０１１－１４０７１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前記ステアリン酸等のカルボン酸を表面に有する銀粉を含む導電性ペーストを用いて形成した導電膜の導電性は、十分ではなかった。また、前記コハク酸を用いた場合は、銀粉表面に十分に付着しない、または経時により前記コハク酸を表面に有する銀粉が凝集し、塊が発生するという問題があることがわかった。

[0005] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成すること

を課題とする。即ち、本発明は、優れた導電性を有する導電膜を形成することができ、経時により凝集し塊を生じることなく保存安定性が良好な銀粉および銀粉の製造方法、ならびに前記銀粉を用いた導電性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

[0006] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

＜１＞ アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有することを特徴とする銀粉である。

＜２＞ 前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が、テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、オクテニルコハク酸無水物、ヘキサデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、およびオクタデセニルコハク酸から選択される少なくとも１種である前記＜１＞に記載の銀粉である。

＜３＞ 分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有することを特徴とする銀粉である。

＜４＞ 前記分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が、テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、およびペンタデセニルコハク酸から選択される少なくとも１種である前記＜３＞に記載の銀粉である。

＜５＞ 銀粉を３００℃で加熱してガスクロマト質量分析装置を用いて分析することにより、銀粉の表面より脱離した成分に少なくともアルケニルコハク酸無水物が含まれることを特徴とする銀粉である。

＜６＞ 前記＜１＞から＜５＞のいずれかに記載の銀粉を含有することを

特徴とする導電性ペーストである。

＜７＞　アルケニルコハク酸無水物を用いて表面処理を行う工程を少なくとも含むことを特徴とする銀粉の製造方法である。

＜８＞　銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、アルケニルコハク酸無水物を添加して前記表面処理を行う前記＜７＞に記載の銀粉の製造方法である。

＜９＞　アルケニルコハク酸を用いて表面処理を行う工程を少なくとも含むことを特徴とする銀粉の製造方法である。

＜１０＞　銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、アルケニルコハク酸の金属塩を添加して表面処理を行う工程を少なくとも含むことを特徴とする銀粉の製造方法である。

発明の効果

[0007]　本発明によると、従来における問題を解決することができ、優れた導電性を有する導電膜を形成することができ、経時により凝集や塊を生じることなく保存安定性が良好な銀粉および銀粉の製造方法、ならびに前記銀粉を用いた導電性ペーストを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、実施例１で製造した銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）である。

[図2]図２は、実施例２で製造した銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）である。

[図3]図３は、比較例１で製造した銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）である。

[図4]図４は、比較例２で製造した銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）である。

[図5]図５は、実施例１における銀粉のパイロライザー使用のＧＣ－ＭＳ分析プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0009] （銀粉）

本発明の銀粉は、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有してなり、さらに必要に応じてその他の成分を有してなる。

本発明の銀粉は、分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有してなり、さらに必要に応じてその他の成分を有してなる。

本発明の銀粉は、銀粉を３００℃で加熱してガスクロマト質量分析装置を用いて分析することにより、銀粉の表面より脱離した成分に少なくともアルケニルコハク酸無水物が含まれる。

[0010] ここで、前記「銀粉の表面にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を有する」とは、銀粉の表面に吸着、被覆などの何らかの方法によってアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が付着している状態を含む意味であり、銀粉の表面の少なくとも一部にアルケニルコハク酸無水物あるいはアルケニルコハク酸を有していればよく、銀粉の表面全体がアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を有していてもよいし、銀粉の表面の一部がアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を有していてもよい。なお、銀粉の内部にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を有していても構わない。

[0011] ＜銀粉＞

前記銀粉は、後述する銀粉の製造方法で詳細に説明するように、湿式還元法により製造され、表面にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を有する。

[0012] ＜アルケニルコハク酸無水物、アルケニルコハク酸＞

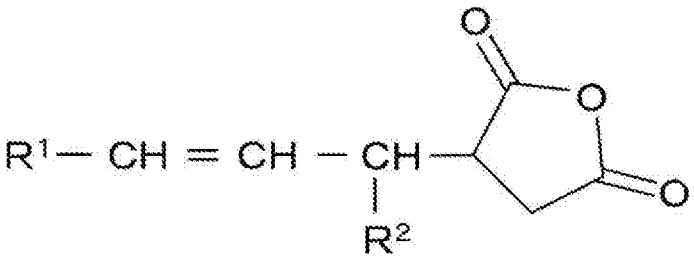
前記アルケニルコハク酸無水物は、水素原子の一つがアルケニル基により置換されたコハク酸無水物であり、コハク酸無水物（無水コハク酸）とは構造が異なる。前記コハク酸無水物は、コハク酸の分子内脱水縮合物であり、

水と接触すると加水分解してコハク酸に戻り、アンモニアと反応してコハク酸イミドとなる。また、前記アルケニルコハク酸無水物は、アルケニル基（$-C_nH_{2n-1}$）を有するコハク酸無水物であり、アルキル基（$-C_nH_{2n+1}$）置換コハク酸と相違する。

前記コハク酸無水物と前記アルケニルコハク酸無水物とでは、銀粉表面への付着量が異なるため、銀粉の保存安定性（経時による凝集や塊の発生）に差が生じる。また、前記アルケニルコハク酸無水物は水と接触すると加水分解してアルケニルコハク酸となる。さらに、前記コハク酸無水物が銀粉表面に付着した場合には親水性となり、前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が銀粉表面に付着した場合には疎水性となる。

[0013] 前記アルケニルコハク酸無水物は、下記一般式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[化1]



一般式（１）

ただし、前記一般式（１）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して水素原子、または炭素数１～２２の直鎖または分岐鎖のアルキル基を示す。

R^1は、炭素数５～１３の直鎖アルキル基が好ましく、炭素数７～１１がより好ましい。

R^2は、水素原子、または炭素数１～３の直鎖アルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

なお、アルケニル基の二重結合の位置は、前記一般式（１）に限られるものではなく、異なる位置であっても構わない。

[0014] 前記アルケニルコハク酸無水物は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。前記市販品としては、例えば、三洋化成工業株式会社製のＤＳＡ、ＰＤＳＡ－ＤＡ；新日本理化株式会社製のリカシッドＤ

ＤＳＡ、リカシッドＯＳＡ；東京化成工業株式会社製の商品などが挙げられる。

前記合成方法としては、例えば、オレフィンとマレイン酸無水物を加熱攪拌することにより合成することができる。

前記オレフィンとしては、例えば、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、またはこれらの内部異性化オレフィン、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。前記内部異性化オレフィンとは、α－オレフィン（二重結合の位置がオレフィンの１位と２位の炭素を結ぶ位置にあるオレフィン）ではなく、何らかの方法により二重結合がα－位より炭素鎖の内部に存在するオレフィンを意味する。

なお、前記アルケニルコハク酸無水物としては、それらの構造異性体でもよく、または、脂肪鎖の分岐鎖異性体の混合物でもよい。

[0015] 前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸としては、例えば、テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、オクテニルコハク酸無水物、ヘキサデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、保存安定性および熱分解性の観点から、前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の分子中炭素数が１２より大きいことが好ましい。

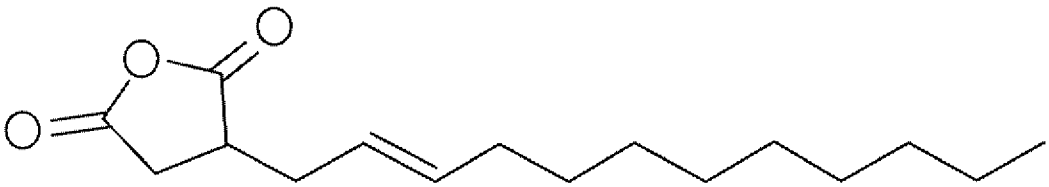
前記分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸としては、例えば、テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸などが挙げられる。前記

アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の分子中炭素数が１２以下であると、銀粉表面への吸着と立体障害の観点から、保存安定性が悪化し凝集が進行してしまう。一方、脂肪酸分子中の炭素数が増えていくと保存安定性は優れるものの、熱分解温度が上昇し焼結性に影響を及ぼすことが本発明をなす過程でわかった。

[0016] ここで、前記テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、オクテニルコハク酸無水物の構造式などについて、以下に具体的に説明する。

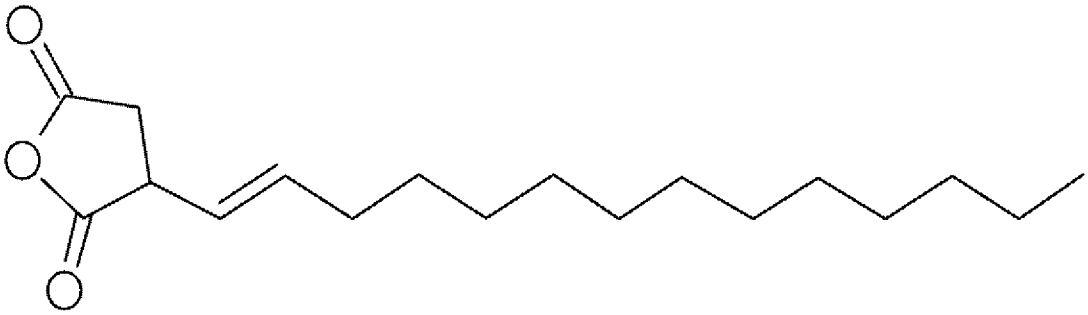
[0017] ・テトラプロペニルコハク酸無水物（「ＴＰＳＡ」、化学式：$C_{16}H_{26}O_3$、分子量２６６．３８、酸素原子比率：１８．０％）

[化2]



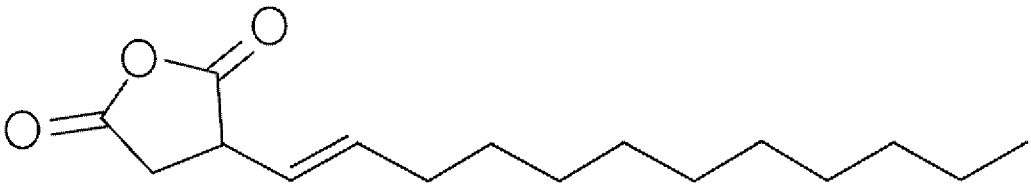
[0018] ・テトラデセニルコハク酸無水物（「ＴＤＳＡ」、化学式：$C_{18}H_{30}O_3$、分子量：２９４．４４、酸素原子比率：１６．３％）

[化3]



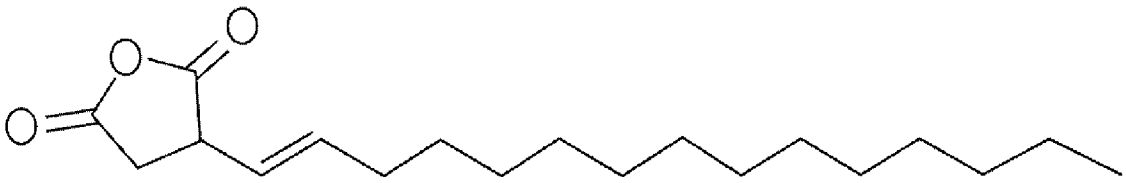
[0019] ・ドデセニルコハク酸無水物（「ＤＳＡ」、化学式：$C_{16}H_{26}O_3$、分子量：２６６．３６８、酸素原子比率：１８．０％）

[化4]



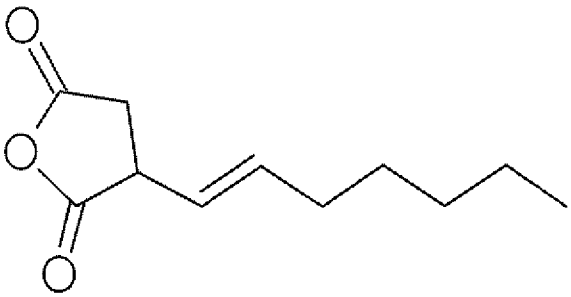
[0020] ・ペンタデセニルコハク酸無水物（「ＰＤＳＡ」、化学式：$C_{19}H_{28}O_3$、分子量：３０４．４１４、酸素原子比率：１５．８％）

[化5]



[0021] ・オクテニルコハク酸無水物（「ＯＳＡ」、化学式：$C_{12}H_{18}O_3$、分子量：２１０．２７）

[化6]



[0022] 前記アルケニルコハク酸は、前記アルケニルコハク酸無水物に水を接触させ加水分解することで容易に合成できる。前記加水分解の手法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、純水と混合してもよいし、酸性やアルカリ性の水溶液と混合してもよく、アルコールやアセトンなどの水溶性の有機溶剤と水の混合物に混合してもよい。

前記アルケニルコハク酸無水物を水に分散させたエマルションとしてもよい。

[0023] 前記アルケニルコハク酸は金属塩として使用してもよい。前記アルケニルコハク酸の金属塩は、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物などと前記アルケニルコハク酸および／またはアルケニルコハク酸を反応させるなどして適宜合成してもよく、市販品を使用してもよい。前記市販品としては、例えば、花王株式会社製のラテムルＡＳＫ（アルケニルコハク酸カリウム塩）などの商品が挙げられる。

[0024] 前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が銀粉

表面に付着していることは、例えば、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有する銀粉を、パイロライザー（フロンティア・ラボ株式会社製のＥＧＡ／Ｐｙ３０３０Ｄ）を用いて３００℃で加熱することで銀粉表面より脱離させ、ＧＣ－ＭＳ（ガスクロマト質量分析計）などを用いて分析することができる。上記手法の場合、銀粉表面のアルケニルコハク酸は加熱されることにより分子内脱水縮合が起こり、アルケニルコハク酸無水物として検出される。

前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の銀粉表面への付着量は、銀の質量に対して、２．０質量％以下が好ましく、０．０１質量％以上１．０質量％以下がより好ましく、０．０１質量％以上０．８質量％以下がさらに好ましい。

前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の付着量が、２．０質量％を超えると、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有する銀粉を含む導電性ペーストからなる導電膜の体積抵抗率が悪化してしまうことがある。

前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の銀粉表面への付着量は、検量線を作成し、例えば、銀粉表面のアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸をパイロライザー（フロンティア・ラボ株式会社製のＥＧＡ／Ｐｙ３０３０Ｄ）の使用または有機溶剤に抽出し、ＧＣ－ＭＳ（ガスクロマト質量分析計）により分析することができる。

[0025] ＜その他の成分＞

前記銀粉の表面に付着する成分としては、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸に限定されるわけではなく、その他の成分を含んでいてもよい。前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸以外の脂肪酸や脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤、高分子分散剤などが挙げられる。

[0026] （銀粉の製造方法）

本発明の銀粉の製造方法は、アルケニルコハク酸無水物を用いて表面処理を行う工程を少なくとも含み、好ましくは、銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、アルケニルコハク酸無水物を添加して表面処理を行うものであり、銀イオン分散液の調液工程と、銀の還元工程と、アルケニルコハク酸無水物の表面処理工程と、銀粉の洗浄工程と、銀粉の乾燥工程とを含むことが好ましく、さらに必要に応じてその他の工程を含んでなる。また、前記アルケニルコハク酸無水物に替えてアルケニルコハク酸を用いて表面処理を行う工程とすることもできる。

また、本発明の銀粉の製造方法は、銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、アルケニルコハク酸の金属塩を添加して表面処理を行う工程を少なくとも含むこともできる。

[0027] ＜銀イオン分散液の調液工程＞

前記銀イオン分散液の調液工程は、銀イオン分散液を調液する工程である。

銀イオンを含有する水性反応系としては、硝酸銀、銀錯体または銀中間体を含有する水溶液またはスラリーを使用することができる。

前記銀錯体を含有する水溶液は、硝酸銀水溶液または酸化銀懸濁液にアンモニア水またはアンモニウム塩を添加することにより生成することができる。これらの中でも、銀粉が適当な粒径と球状の形状を有するようにするためには、硝酸銀水溶液にアンモニア水を添加して得られる銀アンミン錯体水溶液を使用するのが好ましい。

前記銀アンミン錯体中におけるアンモニアの配位数は２であるため、銀１モル当たりアンモニア２モル以上を添加する。また、アンモニアの添加量が多過ぎると錯体が安定化し過ぎて還元が進み難くなるので、アンモニアの添加量は銀１モル当たりアンモニア８モル以下が好ましい。なお、還元剤の添加量を多くするなどの調整を行えば、アンモニアの添加量が８モルを超えても適当な粒径の球状銀粉を得ることは可能である。また、銀イオンを含有す

る水性反応系にｐＨ調整剤を添加してもよい。前記ｐＨ調整剤としては、特に制限はなく、一般的な酸や塩基が使用することができ、例えば、硝酸、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。

[0028] ＜銀の還元工程＞

前記銀の還元工程は、還元剤により銀を還元析出する工程である。

前記還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、亜硫酸塩、アルカノールアミン、過酸化水素水、ギ酸、ギ酸アンモニウム、ギ酸ナトリウム、グリオキサール、酒石酸、次亜燐酸ナトリウム、水素化硼素ナトリウム、ヒドロキノン、ヒドラジン、ヒドラジン化合物、ピロガロール、ぶどう糖、没食子酸、ホルマリン、無水亜硫酸ナトリウム、ロンガリットなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、アスコルビン酸、アルカノールアミン、水素化硼素ナトリウム、ヒドロキノン、ヒドラジンおよびホルマリンから選択される少なくとも１種が好ましく、ヒドラジン、ホルマリンが特に好ましい。

[0029] 前記還元剤を使用することにより、適当な粒径の銀粉を得ることができる。前記還元剤の含有量は、銀の反応収率を上げるためには、銀に対して１当量以上が好ましい。また、還元力の弱い還元剤を使用する場合には、銀に対して２当量以上が好ましく、１０当量以上２０当量以下がより好ましい。

前記還元剤の添加方法については、銀粉の凝集を防ぐために、１当量／分間以上の速さで添加することが好ましい。この理由は明確ではないが、前記還元剤を短時間で投入することで、銀粉の還元析出が一挙に生じて、短時間で還元反応が終了し、発生した核同士の凝集が生じ難いため、分散性が向上すると考えられる。したがって、還元剤の添加時間が短いほど好ましく、例えば、還元剤を１００当量／分間以上の速さで添加してもよく、また、還元の際には、より短時間で反応が終了するように反応液を攪拌することが好ましい。また、還元反応時の液温は５℃以上８０℃以下が好ましく、１５℃以上４０℃以下がより好ましい。

[0030] 得られる銀粉としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すること

ができるが、球状または不定形状の銀粉が好ましい。ここで、前記球状とは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で銀粉を観察した場合、粒子形状が球形または略球形であり、粒子１００個の球状度（球状度：ＳＥＭ写真で粒子を観察した時の、（最も長径部の径）／（最も短径部の径））が１．５以下である銀粉をいう。前記不定形状とは、ＳＥＭ写真で銀粉を観察した場合、粒子形状が、前記球状以外であり、円柱状、角柱状等の特定の粒子形状の特徴を有しない銀粉のことをいう。

[0031] ＜アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の表面処理工程＞

前記アルケニルコハク酸無水物の表面処理工程は、銀粉をアルケニルコハク酸無水物で表面処理する工程である。前記アルケニルコハク酸無水物の代わりに、アルケニルコハク酸無水物を加水分解するなどして得られたアルケニルコハク酸を用いて表面処理をする工程とすることもできる。アルケニルコハク酸無水物とアルケニルコハク酸の両方を添加してもよい。

前記アルケニルコハク酸無水物を水に分散させたエマルションとして添加してもよく、アルケニルコハク酸を金属塩として添加してもよい。

銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、前記アルケニルコハク酸無水物を添加することで銀粉表面にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を付着することができる。表面処理する工程は上記に限らず、還元析出中に水溶液にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が存在するように添加してもよいが、銀粉を還元析出させた後に添加することがより好ましい。

前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の添加量は、前記銀の質量に対して０．０５質量％以上２．０質量％以下が好ましく、０．１質量％以上１．０質量％以下がより好ましく、０．１質量％以上０．８質量％以下がさらに好ましい。なお、銀粉表面にアルケニルコハク酸無水物を付着させる過程において、結果的にアルケニルコハク酸無水物の誘導体としてアルケニルコハク酸イミドが部分的に生成する可能性もある。

[0032] ＜銀粉の回収および洗浄工程＞

前記銀粉の回収および洗浄工程は、得られた銀粉を回収し、洗浄する工程である。

得られた銀粉には、不純物が含有しているため洗浄することが好ましい。

前記洗浄に用いられる洗浄溶媒としては、純水が好適である。前記回収および洗浄の方式としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、デカンテーションやフィルタープレスなどが挙げられる。前記洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度を用いて判断することができ、前記電気伝導度が０．５ｍＳ／ｍ以下になるまで洗浄を実施するのが好適である。

[0033] ＜銀粉の乾燥工程＞

前記銀粉の乾燥工程は、前記洗浄後の銀粉を乾燥する工程である。

洗浄後の銀粉は多くの水分を含有しているため、使用前に水分を除去する必要がある。

前記水分除去の方法としては、真空乾燥とするのが好適である。乾燥温度は１００℃以下とするのが好適である。あまり熱をかけてしまうと乾燥の時点で銀粉同士が焼結してしまうため好ましくない。

[0034] ＜その他の工程＞

得られた銀粉は、必要に応じて、乾式解砕工程や分級工程等のその他の工程を行うことができる。前記乾式解砕工程の代わりに、銀粉を機械的に流動化させることができる装置に銀粉を投入して、銀粉の粉同士を機械的に衝突させることによって、銀粉の表面の凹凸や角張った部分を滑らかにする表面平滑化処理を行ってもよい。また、解砕や平滑化処理の後に分級処理を行ってもよい。なお、乾燥、粉砕、および分級を行うことができる一体型の装置（例えば、株式会社ホソカワミクロン製のドライマイスタやミクロンドライヤなど）を用いて乾燥、粉砕、および分級を行ってもよい。

[0035] 本発明の前記銀粉の製造方法により得られた、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有する銀粉は、以下の特性を有

していることが好ましい。

[0036] －銀粉のＢＥＴ比表面積－

前記銀粉のＢＥＴ比表面積は、Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ－ｍｏｄｅｌ　１２１０（ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を用いて窒素吸着によるＢＥＴ１点法で測定することができる。なお、前記ＢＥＴ比表面積の測定において、測定前の脱気条件は６０℃、１０分間とした。

前記銀粉のＢＥＴ比表面積は、０．１m^2／ｇ以上５．０m^2／ｇ以下が好ましく、０．３m^2／ｇ以上２．０m^2／ｇ以下がより好ましい。前記ＢＥＴ比表面積が、０．１m^2／ｇ未満であると、銀粉のサイズが大きくなり、微細配線の描画が困難になることがあり、５．０m^2／ｇを超えると、導電性ペーストにした際に粘度が高くなりすぎるために導電性ペーストを希釈して使用する必要があり、導電性ペースト中の銀濃度が低くなってしまうため配線が断線してしまうことがある。

[0037] －銀粉の粒度分布－

前記銀粉のレーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積５０％粒子径（D_{50}）は、０．０５μｍ以上６．０μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上４．０μｍ以下がより好ましい。

累積９０％粒子径（D_{90}）および累積１０％粒子径（D_{10}）に対する前記D_{50}の比［（D_{90}－D_{10}）／D_{50}］は、３．０以下が好ましく、２．０以下がより好ましい。

前記ＢＥＴ比表面積と同様に、銀粉の粒度分布が大きすぎると、微細配線の描画が困難になることがあり、小さすぎると、導電性ペースト中の銀濃度を上げることが困難となる。また、粒度分布のピーク幅が狭く、粒径のばらつきが少なく、揃った銀粉であることが好ましい。

[0038] 前記銀粉の粒度分布は、湿式レーザー回折式の粒度分布測定により行うことができる。即ち、湿式レーザー回折式の粒度分布測定は、銀粉０．１ｇをイソプロピルアルコール４０ｍＬに加え、チップ径２０ｍｍの超音波ホモジナイザーにより２分間分散させ、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マ

イクロトラック・ベル株式会社製、ＭＩＣＲＯＴＯＲＡＣ　ＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて測定する。測定結果をグラフ化し、銀粉の粒度分布の頻度と累積を求める。そして、累積１０％粒径をD_{10}、累積５０％粒径をD_{50}、累積９０％粒径をD_{90}と表記する。

[0039] －銀粉の強熱減量－

前記銀粉の強熱減量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、０．０２％以上１．００％以下が好ましい。

前記銀粉の強熱減量は、銀粉試料２ｇを秤量（ｗ１）して磁性るつぼに入れ、８００℃で恒量になるまで３０分間強熱した後、冷却し、秤量（ｗ２）することにより、次式から求めることができる。

強熱減量（％）＝［（ｗ１－ｗ２）／ｗ１］×１００

[0040] （導電性ペースト）

本発明の導電性ペーストは、本発明の前記銀粉と、ポリマーとを含み、さらに必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記導電性ペーストにおける前記銀粉の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0041] ＜ポリマー＞

前記ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ロジン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、アクリル酸エステル樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、ポリブテン樹脂、ポリエーテル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリイソブチル樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＯ）、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、セルロース誘導体、エポキシ樹脂が好ましい。

前記ポリマーの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択するこ

とができる。

[0042] ＜その他の成分＞

前記その他の成分としては、例えば、溶剤、界面活性剤、ガラスフリット、分散剤、粘度調整剤などが挙げられる。

[0043] 前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラデカン、テトラリン、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、テルピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート、酢酸ジエチレングリコールモノ－ｎ－エチルエーテルなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0044] 前記導電性ペーストの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明の前記銀粉を、前記ポリマー、および必要に応じて前記その他の成分を、例えば、超音波分散、ディスパー、三本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、二軸ニーダー、自公転式攪拌機などを用い、混合することにより作製することができる。

[0045] 本発明の導電性ペーストは、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、フォトリソグラフィ法などにより、基板上に印刷することができる。前記スクリーン印刷の場合、導電性ペーストの粘度は、２５℃で、１０Ｐａ・ｓ以上１，０００Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい。前記導電性ペーストの粘度が、１０Ｐａ・ｓ未満であると、印刷時に「にじみ」が発生することがあり、１，０００Ｐａ・ｓを超えると、「かすれ」などの印刷むらが発生することがある。

前記導電性ペーストの粘度は、銀粉の含有量、粘度調整剤の添加や溶剤の種類により調整することができる。前記導電性ペーストの粘度は、例えば、ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製の粘度計５ＸＨＢＤＶ－ＩＩＩＵＣを用い、コー

ンスピンドルＣＰ－５２、ペースト温度２５℃で測定することができる。

[0046] 前記導電性ペーストを用いた導電膜の体積抵抗率は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下が好ましく、５×１０$^{-5}$Ω・ｃｍ以下がより好ましく、１×１０$^{-5}$Ω・ｃｍ以下がさらに好ましい。前記体積抵抗率が、１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下であると、極めて低い体積抵抗率の導電膜が実現可能である。前記体積抵抗率が、１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍを超えると、導電膜の導電性が不十分となることがある。

前記導電膜の体積抵抗率は、例えば、デジタルマルチメーター（ＡＤＶＡＮＴＥＳＴ社製、Ｒ６５５１）を用いて、導電膜の長手方向の２点間の抵抗値を測定し、体積抵抗率＝抵抗値×導電膜の厚み×導電膜の幅÷導電膜の長さを算出することにより測定することができる。

[0047] 本発明の前記銀粉を含む本発明の前記導電性ペーストは、例えば、太陽電池用のシリコンウエハ、タッチパネル用フィルム、ＥＬ素子用ガラス等の各種基板上に直接、あるいは必要に応じて基板上にさらに透明導電膜を設けたその膜上に、塗布または印刷して導電膜の形成に好適に用いることができる。

本発明の導電性ペーストを用いて得られた導電膜は、例えば、太陽電池セルの集電電極、チップ型電子部品の外部電極、ＲＦＩＤ、電磁波シールド、振動子接着、メンブレンスイッチ、エレクトロルミネセンス等の電極または電気配線用途に好適に用いられる。

実施例

[0048] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0049] 以下のようにして、銀粉を製造した。得られた銀粉を用いて、導電性ペーストを作製した。また、前記導電性ペーストを塗布し、加熱処理することにより導電膜を形成した。

前記銀粉のＢＥＴ比表面積、銀粉のタップ密度、銀粉の強熱減量、ならびに銀粉の粒度分布（D_{10}、D_{50}、およびD_{90}）の測定方法は、以下に示す通

りである。

[0050] ＜ＢＥＴ比表面積の測定方法＞

銀粉のＢＥＴ比表面積は、Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ－ｍｏｄｅｌ　１２１０（ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）で、Ｈｅ：７０％、$Ｎ_2$：３０％のキャリアガスを用い、銀粉３ｇをセルに入れて脱気を６０℃で１０分間行った後、ＢＥＴ１点法により測定を行った。

[0051] ＜タップ密度の測定方法＞

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ＳＳ－ＤＡ－２）を使用し、銀粉１５ｇを計量して、容器（２０ｍＬ試験管）に入れ、落差２０ｍｍで１，０００回タッピングし、タップ密度＝試料重量（１５ｇ）／タッピング後の試料体積から算出した。

[0052] ＜粒度分布（$Ｄ_{10}$、$Ｄ_{50}$、および$Ｄ_{90}$）の測定方法＞

銀粉の粒度分布は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、ＭＩＣＲＯＴＯＲＡＣ　ＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて、銀粉０．１ｇをイソプロピルアルコール４０ｍＬに加え、チップ径２０ｍｍの超音波ホモジナイザーにより２分間分散させて試料を準備し、全反射モードで粒径の測定を行った。測定により得た体積基準の累積分布により、累積１０％粒径（$Ｄ_{10}$）、累積５０％粒径（$Ｄ_{50}$）、および累積９０％粒径（$Ｄ_{90}$）の値を求めた。

[0053] ＜銀粉の強熱減量＞

銀粉の強熱減量は、銀粉試料２ｇを秤量（ｗ１）して磁性るつぼに入れ、８００℃で恒量になるまで３０分間強熱した後、冷却し、秤量（ｗ２）することにより、次式から求めた。

強熱減量（％）＝［（ｗ１－ｗ２）／ｗ１］×１００

[0054] ＜銀粉表面におけるアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸の定性分析＞

銀粉を、パイロライザー（フロンティア・ラボ株式会社製のＥＧＡ／Ｐｙ３０３０Ｄ）を用いて３００℃で加熱することで銀粉表面より脱離させ、Ｇ

Ｃ－ＭＳ（ガスクロマト質量分析計、アジレントテクノロジー株式会社製の７８９０Ａ／５９７５Ｃ）を用いて、銀粉表面の定性分析を行った。上記手法の場合、添加したアルケニルコハク酸無水物が、銀粉表面においてアルケニルコハク酸無水物の状態で存在してもアルケニルコハク酸の状態で存在しても、アルケニルコハク酸は加熱されることにより分子内脱水縮合が起こるため、どちらもアルケニルコハク酸無水物として検出される。

[0055]（実施例１）

－銀粉の作製－

銀を５２ｇ含有する硝酸銀溶液を３，６００ｇ準備し、前記硝酸銀溶液に濃度２８質量のアンモニア水溶液（純正化学株式会社製、試薬特級）を１６０ｇ加え、２０質量％の水酸化ナトリウム水溶液を４ｇ加えた銀イオンを含有する水性反応系を調製し、液温を２８℃とした。前記銀イオンを含有する水性反応系へ、還元剤として３７質量％ホルマリン水溶液（日本化成株式会社製）２４０ｇを加え十分に撹拌し、銀粒子を含むスラリーを得た。

次に、得られた銀粒子を含むスラリーに対して、表面処理剤としてテトラプロペニルコハク酸無水物（東京化成工業株式会社製）０．１ｇを加え、十分に撹拌した後、熟成させた。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、乾燥し解砕して、実施例１の銀粉を得た。

得られた実施例１の銀粉の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、日本電子工業株式会社製、ＪＳＭ－６１００）によるＳＥＭ写真（１０，０００倍）を図１に示した。得られた銀粉のＢＥＴ比表面積、銀粉のタップ密度、銀粉の強熱減量、ならびに銀粉の粒度分布（D_{10}、D_{50}、およびD_{90}）の測定結果を表１に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、前記テトラプロペニルコハク酸無水物が検出され、テトラプロペニルコハク酸無水物および／またはテトラプロペニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．５７％であった。

ここで、実施例１における銀粉のパイロライザー（フロンティア・ラボ株

式会社製のＥＧＡ／Ｐｙ３０３０Ｄ）使用のＧＣ－ＭＳ分析プロファイルを図５に示す。この図５は、分子量と電荷の比（ｍ／ｚ）が２６６のもので抽出したプロファイルである。

[0056] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉９０．４質量部に対して、エチルセルロース１００ｃｐｓ（和光純薬工業株式会社製）０．８質量部、およびブチルカルビトールアセテート（和光純薬工業株式会社製）８．８質量部を加え、プロペラレス自公転式攪拌脱泡装置（シンキー株式会社製、ＡＲ－２５０）を用い、混合した後、３本ロールミル（ＥＸＡＫＴ社製、ＥＸＡＫＴ８０Ｓ）を用いて、ロールギャップを徐々に狭めながら通過させて導電性ペーストを得た。

なお、得られた導電性ペーストの粘度を以下のようにして測定した。結果を表２に示した。

[0057] ＜導電性ペーストの粘度＞

得られた導電性ペーストの粘度は、ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製の粘度計５ＸＨＢＤＶ－ＩＩＩＵＣを用い、コーンスピンドルＣＰ－５２、ペースト温度２５℃で測定した。

１ｒｐｍ（ずり速度２ｓｅｃ$^{-1}$）で５分間と、５ｒｐｍ（ずり速度１０ｓｅｃ$^{-1}$）で１分間との値を測定した。

なお、ブチルカルビトールアセテートを加えて希釈することによって１ｒｐｍ（ずり速度２ｓｅｃ$^{-1}$）の５分間後の粘度を１５０Ｐａ・ｓ±３０Ｐａ・ｓに調整した。

[0058] 次に、Ｓｉ基板上にスクリーン印刷で、作製した導電性ペーストの膜を形成した。スクリーン印刷条件は、下記のとおりであった。

・印刷装置：マイクロテック社製　ＭＴ－３２０Ｔ

・版：線幅５００μｍ、引き回し３７．５ｍｍ、２５０メッシュ、線径２３μｍ

・印刷条件：スキージ圧１８０Ｐａ、印刷速度８０ｍｍ／ｓ、クリアランス１．３ｍｍ

[0059] 得られた膜を、大気循環式乾燥機を用い、１５０℃で１０分間の条件で加熱処理した。次いで、高速焼成炉を用いて、８２０℃で３２秒間焼成を行った。以上により、導電膜を作製した。

次に、得られた導電膜について、以下のようにして、平均厚みを測定し、以下のようにして体積抵抗率を求めた。結果を表３に示した。

[0060] ＜導電膜の平均厚み＞

得られた導電膜を、表面粗さ計（株式会社小坂研究所製、ＳＥ－３０Ｄ）を用いて、アルミナ基板上で膜を印刷していない部分と導電膜の部分との段差を測定することにより、導電膜の平均厚みを測定した。

[0061] ＜導電膜の体積抵抗率＞

デジタルマルチメーター（ＡＤＶＡＮＴＥＳＴ社製、Ｒ６５５１）を用いて、各導電膜の長さ(間隔）の位置の抵抗値を測定した。各導電膜のサイズ（平均厚み、幅、長さ）より、導電膜の体積を求め、この体積と測定した抵抗値から、体積抵抗率を求めた。

[0062] （実施例２）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、テトラデセニルコハク酸無水物（東京化成工業株式会社製）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。得られた実施例２の銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）を図２に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、前記テトラデセニルコハク酸無水物が検出され、テトラデセニルコハク酸無水物および／またはテトラデセニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．６３％であった。

[0063] （実施例３）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、ペンタデセニルコハク酸無水物（三洋化成工業株式会社製、ＰＤＳＡ－ＤＡ）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉およ

び導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、ペンタデセニルコハク酸無水物が検出され、ペンタデセニルコハク酸無水物および／またはペンタデセニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．７２％であった。

[0064]（実施例４）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、ドデセニルコハク酸無水物（新日本理化株式会社製、リカシッドＤＤＳＡ）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、ドデセニルコハク酸無水物が検出され、ドデセニルコハク酸無水物および／またはドデセニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．６２％であった。

[0065]（実施例５）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、オクテニルコハク酸無水物（新日本理化株式会社製、リカシッドＯＳＡ）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、オクテニルコハク酸無水物が検出され、オクテニルコハク酸無水物および／またはオクテニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．５７％であった。

[0066]（比較例１）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物

０．１ｇを、コハク酸（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。得られた比較例１の銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）を図３に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、コハク酸が検出され、コハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．５６％であった。

[0067]（比較例２）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、ステアリン酸（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。得られた比較例２の銀粉のＳＥＭ写真（１０，０００倍）を図４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、ステアリン酸が検出され、ステアリン酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．６７％であった。

[0068]（比較例３）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、パルミチン酸（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）０．１ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表１から表３に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、パルミチン酸が検出され、パルミチン酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．７５％であった。

[0069]

[表1]

	表面処理剤	還元剤	銀粉					
			BET比表面積（m^2／g）	タップ密度（g／mL）	強熱減量（%）	粒度分布（μm）		
						D_{10}	D_{50}	D_{90}
実施例1	テトラプロペニルコハク酸無水物	ホルマリン	0.46	4.9	0.57	1.5	2.4	4.5
実施例2	テトラデセニルコハク酸無水物	ホルマリン	0.47	5.7	0.63	1.6	2.5	4.3
実施例3	ペンタデセニルコハク酸無水物	ホルマリン	0.37	5.6	0.72	1.7	2.7	4.4
実施例4	ドデセニルコハク酸無水物	ホルマリン	0.51	4.7	0.62	1.4	2.2	3.5
実施例5	オクテニルコハク酸無水物	ホルマリン	0.47	4.1	0.57	1.6	2.6	4.2
比較例1	コハク酸	ホルマリン	0.4	4.7	0.56	1.7	3.1	5.2
比較例2	ステアリン酸	ホルマリン	0.39	5.4	0.67	1.4	2.3	3.8
比較例3	パルミチン酸	ホルマリン	0.35	5.5	0.75	1.4	2.3	3.7

[0070] [表2]

	導電性ペースト組成及び含有量（質量%）			導電性ペーストの粘度（Pa・s）	
	銀粉	エチルセルロース100cps	ブチルカルビトールアセテート	1rpm	5rpm
実施例1	90.4	0.8	8.8	179	75
実施例2	90.4	0.8	8.8	131	65
実施例3	90.3	0.8	8.9	123	88
実施例4	90.4	0.8	8.8	179	103
実施例5	90.2	0.8	9.0	127	76
比較例1	89.3	0.8	9.9	163	67
比較例2	90.0	0.8	9.2	123	64
比較例3	90.0	0.8	9.2	127	68

[0071]

[表3]

	膜特性		
	実測抵抗（Ω）	平均厚み（μm）	体積抵抗率（Ω・cm）
実施例1	0.064	27	2.3E-06
実施例2	0.082	26	2.8E-06
実施例3	0.057	35	2.7E-06
実施例4	0.047	35	2.2E-06
実施例5	0.053	36	2.5E-06
比較例1	0.058	40	3.1E-06
比較例2	0.078	28	2.9E-06
比較例3	0.084	27	3.0E-06

＊表３中の体積抵抗率に示した数値において、記号“Ｅ”は、その次に続く数値が１０を底とした“べき指数”であることを示し、その１０を底とした指数関数で表される数値が“Ｅ”の前の数値に乗算されることを示す。例えば、「１．０Ｅ－０６」であれば、「１．０×１０$^{-6}$」であることを示す。

[0072] 上記結果より、実施例１～５と比較例１～３を比較すると、導電性ペーストの１ｒｐｍ（ずり速度２ｓｅｃ$^{-1}$）の５分間後の粘度を１５０Ｐａ・ｓ±３０Ｐａ・ｓに調整した場合において、実施例の方が、体積抵抗率が低いことがわかった。粘度の調整は実施例と比較例とで同じようにスクリーン印刷ができるようにするためであり、上記の結果から、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有する銀粉を用いることにより、印刷性を変えることなく優れた導電性を有する導電性ペーストを得ることができることがわかった。

[0073] また、比較例２において得られたステアリン酸を表面処理剤とした銀粉に対し、導電性ペーストの製造時において、テトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを銀粉と共に別途ペースト中に添加して導電性ペーストを作製した。すると、実施例１の銀粉を用いた導電性ペーストに比べて、比較例２の導

電性ペースト製造時にさらにテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを添加した導電性ペーストは粘度が高く、導電性についても特段の効果が見られないことがわかった。すなわち、導電性ペーストの製造時における添加ではなく、銀粉の製造時において銀表面にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を吸着させることが必要であることがわかった。特に、銀の表面に直接的にアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が吸着していることが好ましい。

なお、実施例１の銀粉をトルエンに混合して、トルエンに溶出した有機成分の有無を調べたが、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸は検出されなかった。トルエン処理後の銀粉についてパイロライザーを用いたＧＣ－ＭＳによりアルケニルコハク酸無水物が検出されたことから、本実施例の銀粉における銀との吸着はトルエンでは分離せず、加熱しなければ分離しないくらいに強固なものであることがわかった。

また、銀粉は洗浄工程を経ており、銀と吸着していないアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸は洗浄水により除去される。ペースト製造時に添加した場合は、銀と吸着していないアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸のほとんどが導電性ペースト中に含まれると考えられることから、上記粘度の違いが生じると考えられる。

[0074] 以上は、還元剤がホルマリンの場合についての実施例および比較例である。以下、還元剤をホルマリンからヒドラジンに変えた場合について説明する。

[0075] （実施例６）

銀を４４ｇ含有する硝酸銀溶液を３，２００ｇ準備し、前記硝酸銀溶液に濃度２８質量％のアンモニア水溶液（純正化学株式会社製、試薬特級）を１００ｇ加え、２０質量％の水酸化ナトリウム水溶液を１６ｇ加えた銀イオンを含有する水性反応系を調製し、液温を２８℃とした。前記銀イオンを含有する水性反応系に、還元剤として８０質量％ヒドラジン水溶液（大塚化学株式会社製）１０ｇを加え十分に撹拌し、銀粒子を含むスラリーを得た。

次に、得られた銀粒子を含むスラリーに対して、表面処理剤としてテトラプロペニルコハク酸無水物（東京化成工業株式会社製）０．１７ｇを加え、十分に撹拌した後、熟成させた。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、乾燥し解砕して、実施例６の銀粉を得た。

得られた銀粉のＢＥＴ比表面積、銀粉のタップ密度、銀粉の強熱減量、ならびに銀粉の粒度分布（D_{10}、D_{50}、およびD_{90}）の測定結果を表４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、テトラプロペニルコハク酸無水物が検出された。よって、テトラプロペニルコハク酸無水物および／またはテトラプロペニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．２１％であった。

[0076]（実施例７）

実施例６において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１７ｇを、ペンタデセニルコハク酸無水物（三洋化成工業株式会社製、ＰＤＳＡ－ＤＡ）０．１７ｇに変えた以外は、実施例６と同様にして銀粉を作製し、同様に評価した。結果を表４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、ペンタデセニルコハク酸無水物が検出された。よって、ペンタデセニルコハク酸無水物および／またはペンタデセニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．２７％であった。

[0077]（実施例８）

実施例６において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１７ｇを、ドデセニルコハク酸無水物（新日本理化株式会社製、リカシッドＤＤＳＡ）０．１７ｇに変えた以外は、実施例６と同様にして銀粉を作製し、同様に評価した。結果を表４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、ドデセニルコハク酸無水物が検出された。よって、ドデセニルコハク酸無水物および／またはドデセニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．

２５％であった。

[0078]（実施例９）

実施例６において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１７ｇを、オクテニルコハク酸無水物（新日本理化株式会社製、リカシッドＯＳＡ）０．１７ｇに変えた以外は、実施例６と同様にして銀粉を作製し、同様に評価した。結果を表４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、オクテニルコハク酸無水物が検出された。よって、オクテニルコハク酸無水物および／またはオクテニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．２０％であった。

[0079]（比較例４）

実施例６において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１７ｇを、コハク酸（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）０．１７ｇに変えた以外は、実施例６と同様にして銀粉を作製し、同様に評価した。結果を表４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、コハク酸が検出され、コハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．０６％であった。

[0080]（比較例５）

実施例６において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１７ｇを、ステアリン酸（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）０．１７ｇに変えた以外は、実施例６と同様にして銀粉を作製し、同様に評価した。結果を表４に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、ステアリン酸が検出され、ステアリン酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０．４２％であった。

[0081]

[表4]

	表面処理剤	還元剤	銀粉					
			BET比表面積（m^2／g）	タップ密度（g／mL）	強熱減量（%）	粒度分布（μm）		
						D_{10}	D_{50}	D_{90}
実施例6	テトラプロペニルコハク酸無水物	ヒドラジン	1.50	3.7	0.21	0.3	0.9	1.6
実施例7	ペンタデセニルコハク酸無水物	ヒドラジン	1.48	3.3	0.27	0.3	0.8	1.5
実施例8	ドデセニルコハク酸無水物	ヒドラジン	1.57	3.5	0.25	0.3	0.8	1.5
実施例9	オクテニルコハク酸無水物	ヒドラジン	1.46	2.3	0.20	1.4	2.7	4.8
比較例4	コハク酸	ヒドラジン	0.87	1.9	0.06	2.6	5.7	11.0
比較例5	ステアリン酸	ヒドラジン	1.25	4.4	0.42	0.5	1.4	2.4

上記結果より、実施例９について、銀粉の累積５０％粒径（D_{50}）が実施例６～８に比べて大きく凝集により粗大化していることがわかった。実施例５とは異なり、還元剤をヒドラジンとして粒子径が小さい銀粉の場合には即座に凝集が起きたものと考えられる。炭素数が１２であるオクテニルコハク酸無水物は、銀粉によっては好ましくない場合があることがわかった。

[0082] 次に、実施例６～８および比較例４、５について、得られた銀粉を用いて以下のようにして導電性ペーストを作製し、下記のとおり導電性ペーストの粘度、導電膜の平均厚み、導電膜の体積抵抗率を評価した。なお、実施例１～５と比較例１～３のように粘度を特定範囲となるように調整せず、実施例６～８および比較例４、５については、同一組成の導電性ペーストにおいて粘度を含めてその値を評価した。

[0083] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉８６．３質量部に対して、エチルセルロース１００ｃｐｓ（和光純薬工業株式会社製）０．８質量部、およびブチルカルビトールアセテート（和光純薬工業株式会社製）１２．９質量部を加え、プロペラレス自公転式攪拌脱泡装置（シンキー株式会社製、ＡＲ－２５０）を用い、混合した後、３本ロールミル（ＥＸＡＫＴ社製、ＥＸＡＫＴ８０Ｓ）を用いて、ロールギャップを徐々に狭めながら通過させて導電性ペーストを得た。

[0084] ＜導電性ペーストの粘度＞

得られた導電性ペーストの粘度は、ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製の粘度計５ＸＨＢＤＶ－ＩＩＩＵＣを用い、コーンスピンドルＣＰ－５２、ペースト温度２５℃で測定した。

１ｒｐｍ（ずり速度２ｓｅｃ$^{-1}$）で５分間と、５ｒｐｍ（ずり速度１０ｓｅｃ$^{-1}$）で１分間との値を測定した。粘度の測定結果を表５に示した。

[0085] 次に、Ｓｉ基板上にスクリーン印刷で、作製した導電性ペーストの膜を形成した。スクリーン印刷条件は、下記のとおりであった。

・印刷装置：マイクロテック社製　ＭＴ－３２０Ｔ

・版：線幅５００μｍ、引き回し３７．５ｍｍ、２５０メッシュ、線径２３μｍ

・印刷条件：スキージ圧１８０Ｐａ、印刷速度８０ｍｍ／ｓ、クリアランス１．３ｍｍ

[0086] 得られた膜を、大気循環式乾燥機を用い、１５０℃で１０分間の条件で加熱処理した。次いで、高速焼成炉を用いて、８２０℃で３２秒間焼成を行った。以上により、導電膜を作製した。

次に、得られた導電膜について、以下のようにして、平均厚みを測定し、以下のようにして体積抵抗率を求めた。結果を表６に示した。

[0087] ＜導電膜の平均厚み＞

得られた導電膜を、表面粗さ計（株式会社東京精密製、サーフコム４８０Ｂ－１２）を用いて、Ｓｉ基板上で膜を印刷していない部分と導電膜の部分との段差を測定することにより、導電膜の平均厚みを測定した。

[0088] ＜導電膜の体積抵抗率＞

デジタルマルチメーター（ＡＤＶＡＮＴＥＳＴ社製、Ｒ６５５１）を用いて、各導電膜の長さ(間隔）の位置の抵抗値を測定した。各導電膜のサイズ（平均厚み、幅、長さ）より、導電膜の体積を求め、この体積と測定した抵抗値から、体積抵抗率を求めた。

[0089]

[表5]

	導電性ペースト組成及び含有量(質量%)			導電性ペーストの粘度 (Pa・s)	
	銀粉	エチルセルロース100cps	ブチルカルビトールアセテート	1rpm	5rpm
実施例6	86.3	0.8	12.9	44	14
実施例7	86.3	0.8	12.9	28	10
実施例8	86.3	0.8	12.9	52	17
比較例4	86.3	0.8	12.9	40	22
比較例5	86.3	0.8	12.9	79	21

[0090] [表6]

	膜特性		
	実測抵抗 (Ω)	平均厚み (μm)	体積抵抗率 (Ω・cm)
実施例6	0.137	12	2.25E-06
実施例7	0.140	11	2.14E-06
実施例8	0.139	12	2.28E-06
比較例4	0.142	23	4.44E-06
比較例5	0.141	12	2.32E-06

[0091] 上記結果より、実施例６～８は、比較例４、５に比べて体積抵抗率が減少し、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有することにより、優れた導電性を有する導電性ペーストが得られることがわかった。

[0092] ＜銀粉の保存安定性試験＞

次に、前記実施例１の銀粉、前記実施例５の銀粉、および前記比較例１の銀粉を用いて、以下のようにして、保存安定性試験を行った。結果を表７に示した。

－保存安定性試験－

前記実施例１の銀粉と、前記実施例５の銀粉と、前記比較例１の銀粉とを

、それぞれ５ｇを、ガラス製容器に入れ、室温（２５℃）で２ヶ月間放置した。２ヶ月間放置前後における累積５０％粒径（D_{50}）を測定した。また、２ヶ月間放置後における凝集および塊の発生の有無を目視で評価した。

[0093] [表7]

	D_{50}（μm）		外観評価
	初期	2ヶ月間放置後	
実施例1	2.4	2.4	2ヶ月間放置でも凝集は発生せず、塊の発生もなし。
実施例5	2.6	2.9	2ヶ月間放置により、わずかに凝集が生じた。
比較例1	3.1	3.9	2ヶ月間放置により凝集が生じ、塊が発生した。

[0094] 表７の結果から、アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有する銀粉である実施例１および５は、コハク酸を表面に有する銀粉である比較例１に比べて保存安定性が高いことがわかった。また、実施例１（テトラプロペニルコハク酸無水物の炭素数：１６）と実施例５（オクテニルコハク酸無水物の炭素数：１２）とを比較すると、分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸は、分子中炭素数が１２以下のアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸よりも、さらに保存安定性を向上させることができることがわかった。

[0095] （実施例１０）

実施例１において、表面処理剤としてのテトラプロペニルコハク酸無水物０．１ｇを、アルケニルコハク酸カリウム塩（花王株式会社製、商品名：ラテムルＡＳＫ、構造非開示、固形分濃度２８質量％）０．５ｇに変えた以外は、実施例１と同様にして、銀粉および導電性ペーストを作製し、同様にして評価を行った。結果を表８、表９、および表１０に示した。

銀粉のＧＣ－ＭＳによる分析の結果、オクタデセニルコハク酸無水物が検出され、オクタデセニルコハク酸無水物および／またはオクタデセニルコハク酸が銀粉表面に付着していることがわかった。また、銀粉の強熱減量は０

．５３％であった。

[0096] [表8]

	表面処理剤	還元剤	銀粉					
			BET比表面積（m^2／g）	タップ密度（g／mL）	強熱減量（%）	粒度分布（μm）		
						D_{10}	D_{50}	D_{90}
実施例10	ラテムルASK（アルケニルコハク酸カリウム塩）	ホルマリン	0.49	4.5	0.53	1.4	2.9	5.2

[0097] [表9]

	導電性ペースト組成及び含有量（質量%）			導電性ペーストの粘度（Pa・s）	
	銀粉	エチルセルロース100cps	ブチルカルビトールアセテート	1rpm	5rpm
実施例10	91.7	0.8	7.5	155	82

[0098] [表10]

	膜特性		
	実測抵抗（Ω）	平均厚み（μm）	体積抵抗率（Ω・cm）
実施例10	0.085	22	2.4E-06

[0099] 上記結果より、実施例１０は、実施例１～５と同様に、比較例１～３と比較して、体積抵抗率が低いことがわかった。上記の結果から、アルケニルコハク酸の金属塩を用いた場合であっても、同様に、印刷性を変えることなく優れた導電性を有する導電性ペーストが得られることがわかった。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の銀粉を含有する導電性ペーストは、太陽電池用のシリコンウエハ、タッチパネル用フィルム、ＥＬ素子用ガラス等の各種基板上に直接または必要に応じて前記基板上にさらに透明導電膜を設けた前記透明導電膜上に、塗布または印刷して導電性塗膜を形成することができ、例えば、太陽電池セルの集電電極、チップ型電子部品の外部電極、ＲＦＩＤ、電磁波シールド、

振動子接着、メンブレンスイッチ、エレクトロルミネセンス等の電極または電気配線用途に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有することを特徴とする銀粉。

[請求項2] 前記アルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が、テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、オクテニルコハク酸無水物、ヘキサデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、およびオクタデセニルコハク酸から選択される少なくとも１種である請求項１に記載の銀粉。

[請求項3] 分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸を表面に有することを特徴とする銀粉。

[請求項4] 前記分子中炭素数が１２より大きいアルケニルコハク酸無水物および／またはアルケニルコハク酸が、テトラプロペニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ペンタデセニルコハク酸無水物、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、およびペンタデセニルコハク酸から選択される少なくとも１種である請求項３に記載の銀粉。

[請求項5] 銀粉を３００℃で加熱してガスクロマト質量分析装置を用いて分析することにより、銀粉の表面より脱離した成分に少なくともアルケニルコハク酸無水物が含まれることを特徴とする銀粉。

[請求項6] 請求項１から５のいずれかに記載の銀粉を含有することを特徴とする導電性ペースト。

[請求項7] アルケニルコハク酸無水物を用いて表面処理を行う工程を少なくとも含むことを特徴とする銀粉の製造方法。

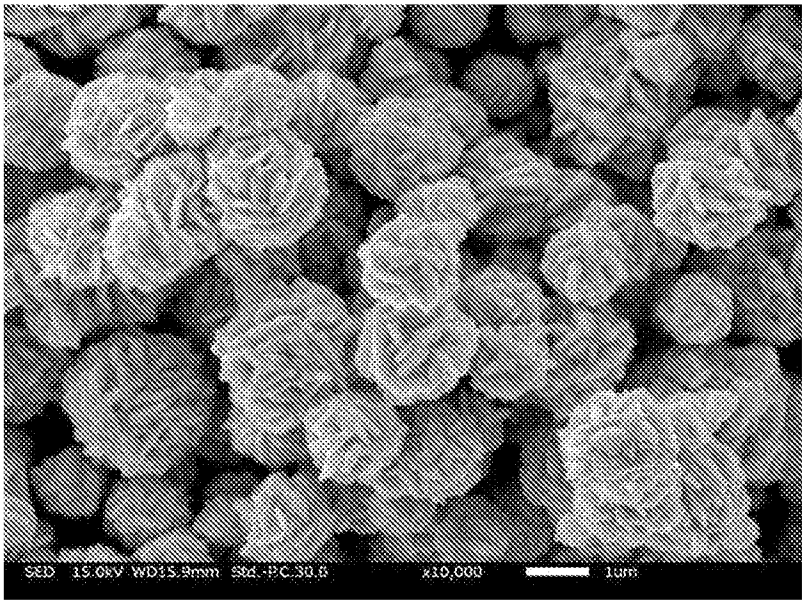
[請求項8] 銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、アルケニルコハク酸無水物を添加して前記表面処理を行う請求項７に記載

の銀粉の製造方法。

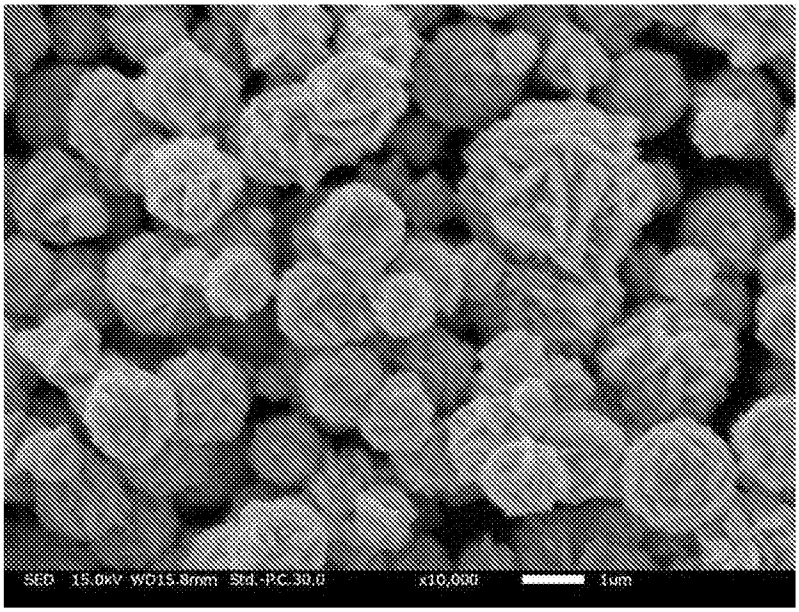
[請求項9] アルケニルコハク酸を用いて表面処理を行う工程を少なくとも含むことを特徴とする銀粉の製造方法。

[請求項10] 銀を含む水溶液に還元剤を添加して銀粉を還元析出させた後、アルケニルコハク酸の金属塩を添加して表面処理を行う工程を少なくとも含むことを特徴とする銀粉の製造方法。

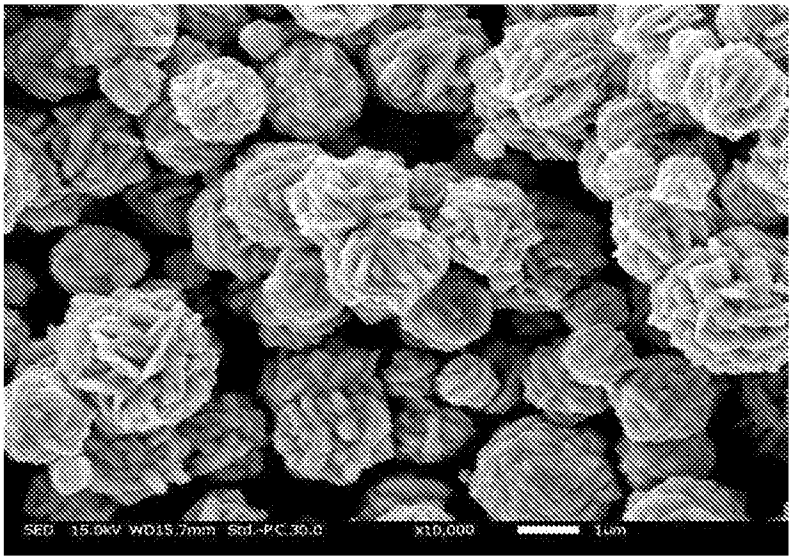
[図1]


SED 15.0kV WD15.8mm Std.-PC.30.6 x10,000 1um

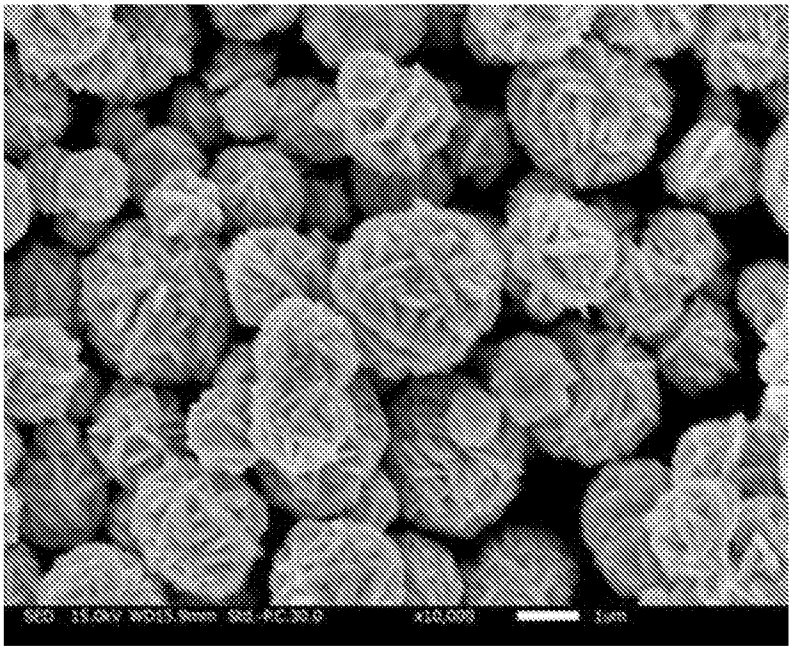
[図2]


SED 15.0kV WD15.8mm Std.-PC.30.6 x10,000 1um

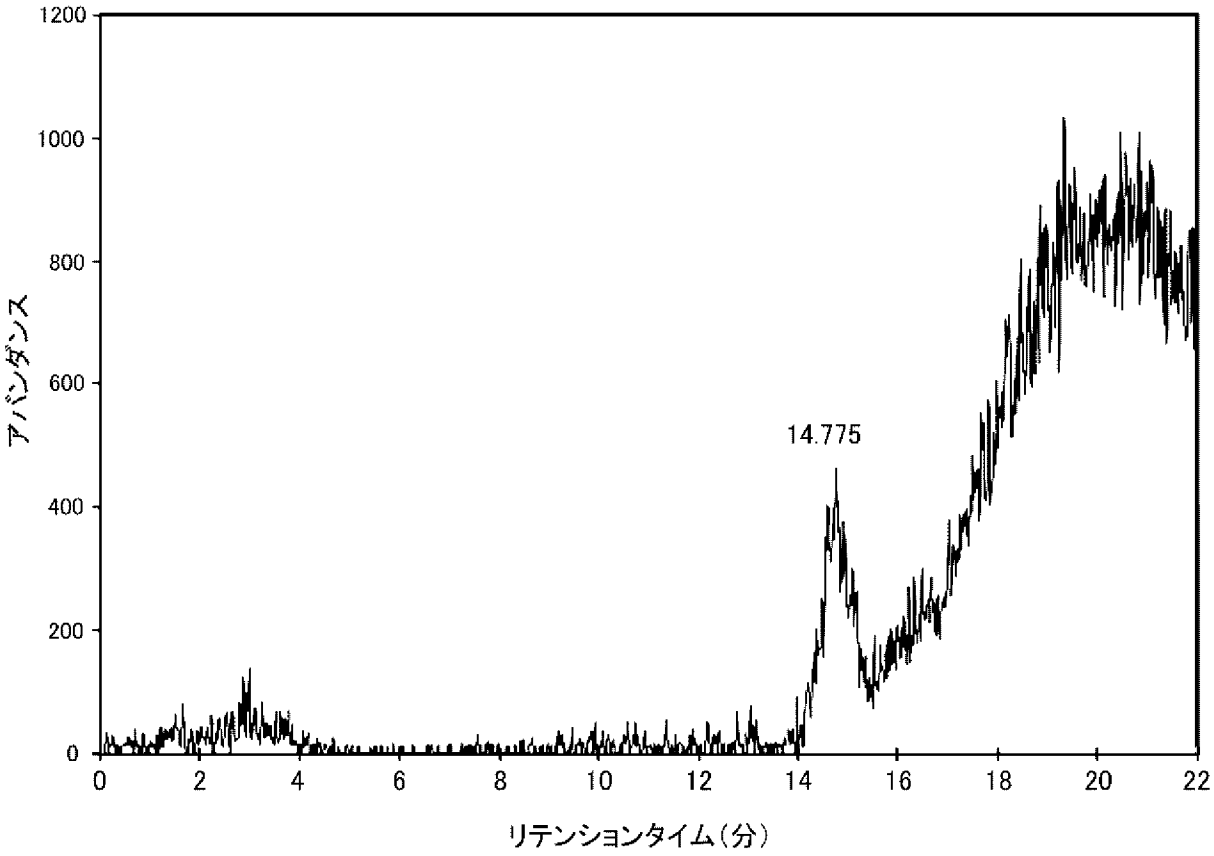
[図3]


SED 15.0kV WD15.7mm Std.-PC.30.6 x10,000 1um

[図4]



[図5]


1200
1000
800
600
400
200
0
アバンダンス
14.775
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
リテンションタイム（分）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/074383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/00(2006.01)i, *B22F1/02*(2006.01)i, *B22F9/24*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B5/00*(2006.01)i, *H01B13/00*(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)
B22F1/00, B22F1/02, B22F9/24, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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 2015-124252 A (Noritake Co., Ltd.), 06 July 2015 (06.07.2015), claims 1 to 2; paragraphs [0015], [0019], [0021], [0040] & US 2015/0175817 A1 claims 1 to 2; paragraphs [0035] to [0036], [0041] to [0042], [0045], [0077] to [0079] & CN 104751941 A & TW 201528289 A	1-6,9 7-8,10
X A	JP 2010-257958 A (DIC Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims 1 to 3, 5; paragraphs [0015], [0017], [0029], [0042] & CN 101853711 A & KR 10-2010-0109416 A & TW 201042665 A1	10 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
"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	Date of mailing of the international search report
10 November 2016 (10.11.16)	22 November 2016 (22.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/074383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-54975 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 23 March 2015 (23.03.2015), paragraphs [0028], [0042] to [0044] (Family: none)	1-10
A	JP 2011-46992 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), (Family: none)	1-10
A	WO 2010/072999 A2 (OXONICA MATERIALS LTD.), 01 July 2010 (01.07.2010), & GB 823451 D & GB 902575 D & GB 909741 D	1-10
P,X P,A	JP 2016-119255 A (Noritake Co., Ltd.), 30 June 2016 (30.06.2016), paragraphs [0018], [0022], [0024] to [0027], [0049] & CN 105719724 A & TW 201623357 A	1-6,9-10 7-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７４３８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(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.　B22F1/00, B22F1/02, B22F9/24, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B13/00

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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 2015-124252 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2015.07.06, 請求項 1-2, 段落 0015, 0019, 0021, 0040 & US 2015/0175817 A1, 請求項 1-2, 段落 0035-0036, 0041-0042, 0045, 0077-0079 & CN 104751941 A & TW 201528289 A	1-6, 9 7-8, 10
X A	JP 2010-257958 A (ＤＩＣ株式会社) 2010.11.11, 請求項 1-3, 5, 段落 0015, 0017, 0029, 0042, & CN 101853711 A & KR 10-2010-0109416 A & TW 201042665 A1	10 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	国際調査報告の発送日
１０．１１．２０１６	２２．１１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｋ　５７９８
川口　由紀子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

C（続き）．　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
A	JP 2015-54975 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.03.23, 段落 0028, 0042-0044 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-46992 A (三洋化成工業株式会社) 2011.03.10 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2010/072999 A2 (OXONICA MATERIALS LIMITED) 2010.07.01 & GB 823451 D & GB 902575 D & GB 909741 D	1-10
P,X	JP 2016-119255 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド)	1-6, 9-10
P,A	2016.06.30, 段落 0018, 0022, 0024-0027, 0049 & CN 105719724 A & TW 201623357 A	7-8