(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100191 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2022.01) *B22F 1/102* (2022.01)
B22F 1/05 (2022.01) *B22F 9/24* (2006.01)
B22F 1/065 (2022.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/037069

(22) 国際出願日： 2024年10月17日(17.10.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-192545 2023年11月10日(10.11.2023) 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４丁目１４番１号 (JP).

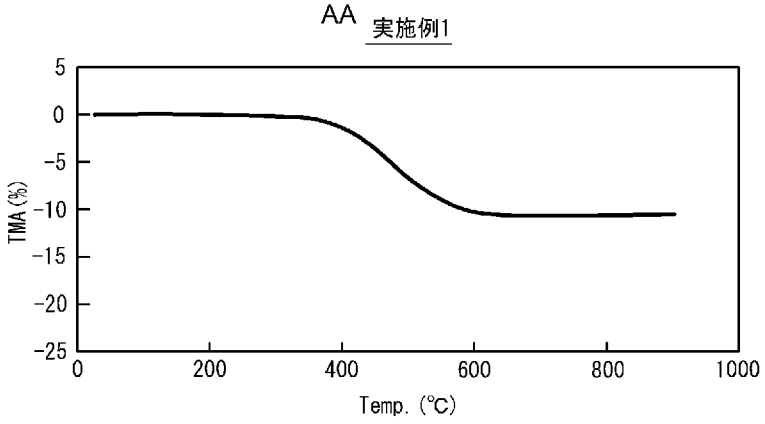
(72) 発明者：中野谷　太郎 **(NAKANOYA Taro)**；〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 (JP). 後藤 公佳 **(GOTOU Kimika)**；〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** SPHERICAL SILVER POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL SILVER POWDER

(54) 発明の名称： 球状銀粉、及び球状銀粉の製造方法



AA Example 1

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a spherical silver powder that can impart an excellent thin line printability to conductive pastes. The present invention is a spherical silver powder in which a surface treatment agent is present; for which, in measurement of the thermal expansion coefficient, the maximum value of the thermal expansion coefficient with reference to the value at 50°C is 0.3% or less; for which the BET specific surface area is at least 0.1 m^2/g and not more than 0.8 m^2/g; and for which the value of D_{90} is at least 2.0 μm and not more than 4.0 μm.

(57) 要約：本発明の目的は、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉の提供である。本発明は、表面処理剤が存在し、熱膨張率測定において、５０℃における値を基準とした熱膨張率の最大値が０．３％以下であり、ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上０．８m^2／ｇ以下であり、D_{90}の値が２．０μｍ以上４．０μｍ以下である、球状銀粉である。

WO 2025/100191 A1

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 球状銀粉、及び球状銀粉の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は球状銀粉、及び球状銀粉の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　導電性金属粉末を含む導電性ペーストを、フィルム、基板、電子部品等の基材に塗布又は印刷し、加熱して乾燥硬化や焼成させることにより、電極や電気配線等の導電膜を形成するという方法は、従来から広く用いられている。しかしながら、近年の電子機器の高性能化に伴い、導電性ペーストを用いて形成される導電膜には、より低抵抗であることが要求され、その要求は年々厳しくなっている。

[0003]　上記要求に対して、例えば、特許文献１には、焼成型導電性ペーストの焼成の際に導電性塗膜の膨れを抑制し、硬化膜（導電膜）の電気抵抗値を低くすることを目的として、所定の表面処理剤が存在し、且つ、所定の熱膨張率、ＢＥＴ値（比表面積）、及び強熱減量差を有する銀粉が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第６１７４３０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ここで、近年では、導電膜の細線化が進められており、細線印刷可能な導電性ペーストが望まれている。

[0006]　従来の銀粉においては、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与することについて更なる改善の余地があった。

[0007]　そこで、本発明は、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉を提供することを目的とする。

　また、本発明は、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀

粉の製造方法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

[0008] 本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、以下に述べる本発明を完成させた。

[0009] 即ち、上述の課題を解決するための本発明の要旨構成は以下の通りである。

[0010] ［１］表面処理剤が存在し、

熱膨張率測定において、５０℃における値を基準とした熱膨張率の最大値が０．３％以下であり、

ＢＥＴ比表面積が０．１ｍ^2／ｇ以上０．８ｍ^2／ｇ以下であり、

D_{90}の値が２．０μｍ以上４．０μｍ以下である、球状銀粉。

[0011] ［２］D_{50}の値が１．０μｍ以上２．５μｍ以下である、［１］に記載の球状銀粉。

[0012] ［３］D_{10}の値が０．５μｍ以上１．２μｍ以下である、［１］又は［２］に記載の球状銀粉。

[0013] ［４］前記表面処理剤が、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、及び脂肪酸塩からなる群から選択される１種以上の表面処理剤である、［１］～［３］の何れかに記載の球状銀粉。

[0014] ［５］銀イオンと、ポリマーからなるキレート剤とを含有する水性反応系に還元剤を添加して、銀粒子を還元析出させる球状銀粉の製造方法であって、

前記水性反応系に前記還元剤を添加する前に、前記水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比を０．００４以上０．０５１以下に調整する、炭酸濃度調整工程と、

前記銀粒子が析出した後に、前記水性反応系に表面処理剤を添加する、表面処理剤添加工程と、

を含む、球状銀粉の製造方法。

[0015] ［６］前記表面処理剤が、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、及び脂肪酸塩からなる群から選択される１種以上の表面処理剤である、［５］に記載

の球状銀粉の製造方法。

[0016] ［７］前記キレート剤が、重量平均分子量６００以下のポリエチレンイミンである、［５］又は［６］に記載の球状銀粉の製造方法。

[0017] ［８］前記還元剤が、ヒドラジンである、［５］～［７］の何れかに記載の球状銀粉の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉を提供できる。

また、本発明は、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例１で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図2]図１のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図3]実施例２で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図4]図３のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図5]実施例３で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図6]図５のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図7]実施例４で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図8]図７のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図9]実施例５で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図10]図９のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図11]実施例６で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図12]図１１のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図13]実施例７で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図14]図１３のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図15]比較例１で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図16]図１５グラフの一部を拡大したグラフである。

[図17]比較例２で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図18]図１７のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図19]比較例３で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図20]図１９のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図21]比較例４で得られた球状銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図22]図２１のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図23]実施例１で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図24]実施例２で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図25]実施例３で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図26]実施例４で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図27]実施例５で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図28]実施例６で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図29]実施例７で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

[図30]比較例３で得られた球状銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の球状銀粉は、導電性ペースト用の導電性フィラーとしての用途に適したものである。本発明の球状銀粉を用いた導電性ペーストは、基板上への導電パターンの形成や、電極の形成に用いることができる。本発明の球状銀粉を用いた導電性ペーストは、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等により基板上に印刷することで、導電パターンや電極等の導電膜を形成できるものである。

[0021] （用語及び測定方法）

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

[0022] ＜球状銀粉（粒子形状）の確認＞

本明細書において、球状銀粉とは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像に基づく画像解析によって観察した４００個以上の粒子の形状係数の平均が１．０以上１．７未満の範囲内にある銀粉を意味する。走査型電子顕微鏡としては、特に限定されないが、例えば、日本電子株式会社製のＪＳＭ－６１００

やＪＳＭ－ＩＴ３００Ｌを用いることができる。なお、本発明では、ＪＳＭ－ＩＴ３００Ｌを使用して、実施例１、実施例５の銀粉を観察し、ＪＳＭ－６１００を使用して実施例２、実施例３、実施例４、実施例６、実施例７、比較例３の銀粉を観察した。なお、本明細書における、形状係数とは、上記画像解析によって観察した４００個以上の粒子の、平均最大長を直径とした仮想的な円の面積と、粒子の外形をなぞることで得られる銀粒子の平均粒子面積との比であり、当該仮想的な円の面積を平均粒子面積で除した値である。形状係数の計算式は、π（平均最大長／２）^{2}／平均粒子面積で表される。

[0023] ＜球状銀粉の熱膨張率測定＞

球状銀粉の熱膨張率測定は以下のようにして実施した。

まず、球状銀粉０．３ｇを計量した。次に、球状銀粉を直径５ｍｍφの所定の金型に投入し、プレス機を用いて荷重５０ｋｇで１ｍｉｎ押し固めて円柱状の測定試料を作製した。この測定試料を、熱機械分析（ＴＭＡ）装置（Ｔｈｅｒｍｏ　ｐｌｕｓ　ＥＶＯ　２　シリーズ　ＴＭＡ８３１１）の試料ホルダにセットし、測定プローブにより、測定荷重９８ｍＮの荷重を付与して、室温から９００℃まで昇温速度１０℃／分で昇温して、測定試料の熱機械分析（ＴＭＡ）を実施し、下記式（１）により、５０℃における値を基準とした各温度の熱膨張率を算出した。

５０℃からＴ℃まで昇温した際における熱膨張率（％）＝（L_T－L_{50}）／L_{50}×１００・・・（１）

ここで、L_{50}は、試料温度５０℃における円柱状の測定試料の軸方向の長さ（ｍｍ）であり、

L_Tは、試料温度Ｔ℃における円柱状の測定試料の軸方向の長さ（ｍｍ）である。

[0024] ＜ＢＥＴ比表面積＞

本明細書において、「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点法で測定した。なお、ＢＥＴ比表面積の測定は、試料重量３．０ｇとし

、N_2／Ｈｅ（３０／７０）混合ガスを用いて、ガス流量は２５ｍＬ／ｍｉｎとし、測定前の脱気条件は６０℃、１０分間とした。

[0025] ＜表面処理剤の定量＞

本明細書において、例えば、球状銀粉の表面処理剤が脂肪酸である場合、該脂肪酸の含有量は、特許第５６２２５４３号公報に記載された脂肪酸の定量分析方法に従って測定した。

具体的には、まず、球状銀粉を酸で溶解させた後、有機溶媒を混合し、その有機溶媒相に表面処理剤を全量抽出させた後、有機溶媒相を所定量分取し、蒸発乾燥させて残留した固形物を、炭素硫黄分析装置により炭素量を測定することで計算により求めた。

[0026] 例えば、表面処理剤がステアリン酸であると特定されており、ステアリン酸以外の炭素源が球状銀粉に含まれない場合、ステアリン酸の測定方法は以下となる。

[0027] ステアリン酸の含有量（ｍｇ）が異なる標準液において、各々の炭素量（強度）を炭素硫黄分析装置により測定することで検量線を求めたとき、その傾きをＡ（強度／ｍｇ）とした。そして、球状銀粉中のステアリン酸質量Ｘ(ｍｇ)、濃度Ｙ(％)は、上記球状銀粉の処理により、処理剤を全有機溶媒量ａ（ｍＬ）に抽出したものから、所定量ｂ（ｍＬ）分取し、その残存固形物の測定により求めた炭素量をＣ（強度）、酸に溶解した球状銀粉の量をＭ（ｇ）とした場合、ステアリン酸質量Ｘ及び濃度Ｙは、それぞれ、下記式（Ａ）及び式（Ｂ）で計算した。

Ｘ（ｍｇ）＝（Ｃ／Ａ×ａ／ｂ）・・・（Ａ）

Ｙ（％）＝Ｘ／（Ｍ×１０００）×１００・・・（Ｂ）

[0028] オレイン酸が表面処理剤の場合でも上記同様に炭素量を測定して求めた。オレイン酸についてもステアリン酸の検量線を用いて計算した。ステアリン酸の分子量が２８４．４８で、その内の炭素量が２１６．１９、オレイン酸の分子量が２８２．４６、その内の炭素量が２１６．１９となるので、オレイン酸濃度Ｙ’は、下記式（Ｃ）により算出した。

オレイン酸濃度Y’（％）＝Y×（２１６．１９／２８４．４８）×（２８２．４６／２１６．１９）・・・（C）

[0029] また、本明細書において、例えば、球状銀粉の表面処理剤がベンゾトリアゾールである場合、該ベンゾトリアゾールの含有量は、特許第５５２３１５３号公報に記載されたベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール塩の定量分析方法に従って測定した。

具体的には、まず、球状銀粉を塩酸水溶液で洗浄し、洗浄液について吸光光度法による定量分析を行うことにより求めた。

[0030] 例えば、球状銀粉０．２ｇを秤量し、以下の手順により塩酸水溶液で洗浄及び吸光光度法による定量分析を行うことで、ベンゾトリアゾールの含有量を求めた。まず、濃塩酸（関東科学株式会社製、特級）を純水で希釈して、１８質量％の塩酸水溶液を調整した。次に、銀粉０．２ｇと塩酸水溶液２０ｍＬを１００ｍＬガラス製ビーカーに入れ、加熱し沸騰させた。沸騰開始後、１５分間加熱を継続して沸騰状態を維持した。加熱中は溶液が蒸発乾固しないように、加熱前の液量を超えない範囲で１８質量％の塩酸水溶液を添加した。加熱終了後、溶液を２５℃まで冷却後、濾過し、その濾液の液量が２０ｍＬになるように、１８質量％の塩酸水溶液を添加して定容化し、吸光光度法による測定試料溶液を調整した。

さらに、測定試料溶液の吸光度を分光光度計（日立製作所製、Ｕ－３２１０）を用いて、２７２．８ｎｍ±０．５ｎｍにピーク波長のあるピークの吸光度を測定した。ベンゾトリアゾールの濃度と吸光度との関係についてはあらかじめ検量線を求めておき、この検量線と、測定試料溶液の吸光度の値とから、濾液中のベンゾトリアゾールの濃度を求め、この濃度、濾液の液量及び銀粉の秤量値に基づいて、球状銀粉が含有する量（質量％）を求めた。

[0031] なお、表面処理剤の種類は、球状銀粉を加熱し揮発した表面処理剤のガスクロマトグラフィーによる定性分析により特定できる。

[0032] ＜粒度分布＞

本明細書において、球状銀粉の体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）、累

積５０％粒子径（D_{50}）、累積９０％粒子径（D_{90}）は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラックＭＴ－３３００　ＥＸＩＩ）により測定した。測定に当たり、試料（銀粉）０．１ｇをイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）４０ｍＬに加えて分散した。分散には、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製、装置名：ＵＳ－１５０Ｔ；１９．５ｋＨｚ、チップ先端直径１８ｍｍ）を用いた。分散時間は、２分間とした。分散後の試料を上記装置に供し、付属の解析ソフトにより粒度分布を求めた。

[0033]（球状銀粉）

本発明の球状銀粉は、表面処理剤が存在し、熱膨張率測定において、５０℃における値を基準とした熱膨張率の最大値が０．３％以下であり、ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上０．８m^2／ｇ以下であり、D_{90}の値が２．０μｍ以上４．０μｍ以下である。なお、以下、「熱膨張率測定において、５０℃における値を基準とした熱膨張率」を単に「熱膨張率」と称する場合がある。熱膨張率測定は、上述するように、室温から９００℃まで昇温速度１０℃／分で昇温して円柱状の測定試料の軸方向の膨張率の測定を行うものとすることができる。

上記のような球状銀粉であれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与でき、導電膜の電気抵抗値を低くすることができる。その理由は、フレーク粉等に比べてペースト化の際に印刷ノズルを詰まらせるような粗大粒子ができにくく、粒子径に対して比表面積を小さくできるため粘度増加を抑えることができ、焼成の際に導電性塗膜の膨れを抑制するためであると推察される。

[0034]　表面処理剤としては、例えば、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属キレート形成剤、保護コロイド等が挙げられる。

ここで、表面処理剤は、均一に銀粉の表面に付着することができ、高い分散性を得ることができるという観点から、脂肪酸、アゾール構造を有する化

合物、及び脂肪酸からなる群から選択される１種以上の表面処理剤であることが好ましい。

[0035] 脂肪酸としては、例えば、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、リシノール酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。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、ステアリン酸、オレイン酸が好ましい。

脂肪酸塩としては、上記列挙した脂肪酸の塩等が挙げられる。塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0036] アゾール構造を有する化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールのナトリウム塩、ベンゾトリアゾールのカリウム塩等が挙げられる。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、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールナトリウムが好ましい。

[0037] 球状銀粉における表面処理剤の含有量は、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０３質量％以上であることがより好ましく、１．００質量％以下であることが好ましく、０．６０質量％以下であることがより好ましく、０．４０質量％以下であることが更好ましい。

球状銀粉における表面処理剤の含有量が０．０１質量％以上であれば、銀粉の分散性を向上できる。

一方、球状銀粉における表面処理剤の含有量が１．００質量％以下であれば、銀粉の分散性を維持しつつ、焼結を阻害することがないため、導電性を向上できる。

[0038] 球状銀粉の熱膨張率の最大値は、０．３０％以下であり、０．２５％以下であることが好ましく、０．２０％以下であることがより好ましい。

球状銀粉の熱膨張率の最大値が０．３０％以下であれば、焼成時において膨れを生じることがなく、生成した硬化膜において回路ショートが発生せず、且つ、電気抵抗値が低く保たれる。

一方、球状銀粉の熱膨張率の最小値は、０％（膨張なし）でもよく、０．

０１％以上でもよい。

[0039] 球状銀粉のＢＥＴ比表面積は、０．１０ｍ^2／ｇ以上であり、０．２５ｍ^2／ｇ以上であることが好ましく、０．３０ｍ^2／ｇ以上であることがより好ましく、０．８０ｍ^2／ｇ以下であり、０．６５ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、０．６０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。

球状銀粉のＢＥＴ比表面積が０．１０ｍ^2／ｇ未満の場合、粒子径が大きくなりすぎてしまうため、細線印刷に不向きである。

一方、球状銀粉のＢＥＴ比表面積が０．８０ｍ^2／ｇよりも大きくなると粒子径が小さくなりすぎてしまい、ペーストの粘度が高くなるため細線印刷に不向きである。

[0040] 球状銀粉のD_{90}の値は、２．０μｍ以上であり、２．１μｍ以上であることが好ましく、４．０μｍ以下であり、３．７μｍ以下であることが好ましい。

D_{90}の値が４．０μｍをよりも大きい場合、印刷版に粒子が詰まりやすくなり印刷が困難になるため、不向きである。

[0041] 球状銀粉のD_{50}の値は、１．０μｍ以上であることが好ましく、１．３μｍ以上であることがより好ましく、２．５μｍ以下であることが好ましく、２．２μｍ以下であることがより好ましい。

[0042] 球状銀粉のD_{10}の値は、０．５μｍ以上であることが好ましく、０．７μｍ以上であることがより好ましく、１．２μｍ以下であることが好ましい。

球状銀粉のD_{90}、D_{50}、D_{10}の値が上記上限超の場合、粒径が大きすぎるため、細線印刷に不向きであり、上記下限未満の場合、ペーストにした際の粘度が高くなってしまい、細線印刷に不向きである。

[0043]（球状銀粉の製造方法）

本発明の球状銀粉の製造方法（以下、単に「製造方法」と称する場合がある。）は、銀イオンと、ポリマーからなるキレート剤とを含有する水性反応系に還元剤を添加して、銀粒子を還元析出させる方法である。そして、本発明の製造方法は、水性反応系に還元剤を添加する前に、水性反応系中の銀（

Ａｇ）の全モル濃度に対する炭酸（CO_3）の全モル濃度の比（以下、「CO_3／Ａｇ」と記載する場合がある。）を０．００４以上０．０５１以下に調整する、炭酸濃度調整工程と、銀粒子が析出した後に、水性反応系に表面処理剤を添加する、表面処理剤添加工程と、を含む。

[0044] 上記のような製造方法であれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉を得ることができる。その理由は、水性反応系中のCO_3／Ａｇを所定の割合以上とすることにより、還元剤による銀イオンの急激な還元、言い換えると、還元剤の還元作用を和らげ、金平糖状（ｃｏｎｆｅｔｔｉ－ｌｉｋｅ）の粒子等の異形粒子の形成を効果的に抑制したためであると推察される。また、水性反応系中のCO_3／Ａｇを所定の割合以下とすることにより、得られる銀粒子の粒子径が小さくなりすぎることを効果的に抑制し、導電性ペーストに用いた際に導電性ペーストの粘度が高くなりすぎることを効果的に抑制できたためであると推察される。

なお、本明細書において、金平糖状（ｃｏｎｆｅｔｔｉ－ｌｉｋｅ）の粒子とは、粒子の中心から、放射状に多数の突起部を有する粒子を指す。

[0045] 水性反応系は、銀イオンと、ポリマーからなるキレート剤（以下、単に「キレート剤」と称する場合がある。）とを含有する。水性反応系は、例えば、銀イオンを含有する水溶液に、キレート剤を加えることにより得ることができる。

[0046] ここで、銀イオンを含有する水溶液としては、特に限定されないが、硝酸銀水溶液等を用いることができる。

一実施形態において、得られる球状銀粉の形状及び粒度分布を効果的に調整できることから、銀イオンを含有する水溶液にアンモニア水又はアンモニウム塩を添加して、銀アンミン錯体を得ることが好ましい。なお、アンモニア水又はアンモニウム塩は、銀１ｍｏｌ当たりアンモニアを等ｍｏｌ量以上で添加することが好ましい。

[0047] 本発明に係る好ましいキレート剤の具体例としては、アミノ化合物、イミン化合物が挙げられる。中でもポリエチレンイミン（ＰＥＩ）が好ましい。

特に、イミン化合物であるＰＥＩは、その構造が分子中に第一アミン（－ＮＨ$_2$）及び第二アミン（＝ＮＨ）の両者を共に有する網状構造であり、本発明において好ましい結果を与える。

[0048] 本発明に係るキレート剤は、重量平均分子量が６００未満であることが好ましく、１４５以上、６００以下であれば更に好ましい。これは、キレート剤の重量平均分子量が１４５以上あると、分散性の高い銀の粒子が得られるという効果が得られるからである。一方、高分子アミンの重量平均分子量が６００以下であることで、当該高分子アミンの水溶性が担保され、当該高分子アミンが生成した銀粒子の表面及び内部に残留することが殆どないと考えられるからである。

なお、キレート剤の重量平均分子量はＧＰＣ－ＭＡＬＳ法により測定できる。

[0049] 水性反応系において、銀の全質量に対するキレート剤の割合は、０．００１質量％以上であることが好ましく、０．０４０質量％以上であることがより好ましく、１．０００質量％以下であることが好ましい。

[0050] 水性反応系（後述する炭酸濃度調整工程後）に添加する還元剤は、特に限定されないが、炭酸を含まない還元剤であることが好ましい。具体的な還元剤としては、例えば、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、ブドウ糖、次亜リン酸等を用いることができる。これらの中でも、反応性が安定しており、且つ、銀イオンを速やかに還元できるという観点から、ヒドラジンが特に好ましい。

[0051] 以下、本発明の製造方法に含まれる炭酸濃度調整工程及び表面処理剤添加工程について説明するが、本発明の製造方法は、これらの工程のみを含むものに限定されない。例えば、本発明の製造方法は、任意に、炭酸濃度調整工程及び表面処理剤添加工程以外の工程（以下、「その他の工程」と称する場合がある。）を含んでいてもよい。その他の工程としては、例えば、還元析出させた銀粒子を水性反応系から分離して乾燥する分離工程等が挙げられる。

[0052] ＜炭酸濃度調整工程＞

炭酸濃度調整工程では、水性反応系に還元剤を添加する前に、水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比を０．００４以上０．０５１以下に調整する。

水性反応系におけるCO_3／Ａｇは、０．００４以上であり、０．０５１以下であり、０．０３１以下であることが好ましい。

[0053] ここで、CO_3／Ａｇの調整は、特に限定されず、例えば、水性反応系へ所定量の炭酸水及び／又は炭酸塩を添加する方法、水性反応系へ炭酸ガスを吹き込む方法（所謂、バブリング）等により行うことができる。なお、操作性の観点から、水性反応系へ所定量の炭酸塩を添加する方法が好ましい。

[0054] CO_3／Ａｇの調整に炭酸塩を用いる場合、炭酸塩は水溶液の形態で用いてもよい。炭酸塩の水溶液の濃度は、例えば、１質量％以上３０質量％以下である。

なお、炭酸塩としては、特に限定されず、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を用いることができる。

[0055] ＜表面処理剤添加工程＞

表面処理剤添加工程では、銀粒子が析出した後に、水性反応系に表面処理剤を添加する。これにより、表面処理された銀粒子を得ることができる。

なお、銀粒子を含む水性反応系は、通常、銀粒子が分散された懸濁液（所謂、スラリー）又は分散液である。

[0056] 表面処理剤としては、例えば、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属キレート形成剤、保護コロイド等が挙げられる。

ここで、表面処理剤は、均一に銀粉表面に付着されやすい観点から、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、及び脂肪酸塩からなる群から選択される１種以上の表面処理剤であることが好ましい。

[0057] 脂肪酸としては、例えば、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、リシノール酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン

酸等が挙げられる。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、ステアリン酸、オレイン酸が好ましい。

脂肪酸塩としては、上記列挙した脂肪酸の塩が挙げられる。塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0058] アゾール構造を有する化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールのナトリウム塩、ベンゾトリアゾールのカリウム塩等が挙げられる。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、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールナトリウムが好ましい。

[0059] 表面処理剤添加工程における表面処理剤の添加量は、水性反応系に含まれる銀の質量に対して、通常、０．０１質量％以上１．００質量％以下である。

[0060] ＜分離工程＞

任意の分離工程では、還元析出させた銀粒子を水性反応系から分離して乾燥する。

なお、分離工程では、任意に、分離した銀粒子等を回収して洗浄する洗浄回収工程が行われてもよい。

[0061] 洗浄回収工程では、例えば、分離した銀粒子等の集合体をケーキ状とし、また、銀粒子等の集合体のケーキが洗浄される。洗浄回収工程における洗浄は、例えば純水を用いて行ってよい。洗浄回収工程における脱水は、例えばデカンテーションやフィルタープレスにより行うことができる。洗浄の終点は洗浄水の電気伝導度を用いて判定してよい。具体的には、洗浄水の電気伝導度が所定の値以下となった場合に洗浄終了を判定してよい。洗浄後の銀粒子等は、ケーキ状等の凝集状態で乾燥工程に供してよい。

[0062] 乾燥工程では、水分を含み、凝集状態の銀粒子等の集合体が乾燥される。乾燥工程は、真空乾燥や、気流式の乾燥機を用いてよい。乾燥工程においては、銀粒子等の集合体に高圧空気流を吹き付けたり、ケーキや乾燥過程の球状銀粉を、撹拌ロータを有する撹拌機に投入して撹拌したりすることによっ

て、ケーキや乾燥過程の球状銀粉に分散力を与えて、分散や乾燥を促す操作が行われてもよい。

[0063] 乾燥工程においては、球状銀粉の温度は、通常１００℃以下である。球状銀粉の温度が１００℃以下であれば、球状銀粉中の銀粒子等同士が焼成することを効果的に抑制できる。

[0064] 乾燥後の球状銀粉は塊状になっている場合があるため、乾燥工程と同時に、又は、乾燥工程後には、球状銀粉のハンドリング性を向上する等を目的として乾式解砕処理又は分級操作が行われてもよい。ここで、球状銀粉のハンドリング性の向上とは、例えば、装置内への供給操作に支障が出ない程度の流動性を確保したり、装置での処理が効率よく進行するように、適度に球状銀粉をほぐすことをいう。

[0065] 乾式解砕処理の方法は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、撹拌翼を回転させて解砕し、球状銀粉を流動させる解砕機を用いることが好ましく、例えばサンプルミル、ブレンダー、コーヒーミル等が用いられる。

実施例

[0066] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の定量、及び粒度分布の測定は、先に述べた手法で行った。

[0067] ＜細線印刷性の評価＞

まず、実施例及び比較例で得られた銀粉、アルミニウム粉（ＳＥＭ平均径２．０μｍ）と、ガラスフリットとしてガラス粉（ＰｂＯを主成分として含有し、B_2O_3、SiO_2及びその他の酸化物を含有）、エチルセルロース、テキサノール、ブチルカルビトールアセテート、クエン酸トリブチル、１－オクタノール、オレイン酸、トリアセチン、メチルフェニルポリシロキサン、水添ひまし油、及び脂肪酸アマイドを表１に示す組成となるように混合し、

混合物を得た。

次いで、得られた混合物を、自公転撹拌機（公転１０００ｒｐｍ）の条件にて予備混合後、３本ロール（ＥＸＡＫＴ製）にて混錬し、導電性ペーストを得た。

上記で得られた導電性ペーストを用いて、スクリーン印刷により直線形状を印刷した。直線は設計線幅１２μｍであり、直線の長さ１５０ｍｍとした。印刷にはマイクロテック製印刷機を使用し、スキージ速度３５０ｍｍ／ｓで印刷した。印刷には厚み１７０μｍ程度のシリコン基板（太陽電池用途、テクスチャ形成・ＳｉＮｘ成膜済み）を使用した。印刷後、温度を２００度に設定した乾燥機中で５分間乾燥させた後、太陽電池焼成炉（ＮＧＫ製）にて、ウェハ上面のピーク温度が７５０℃になる条件にて焼成しサンプル作製した。得られたサンプルをデジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、ＶＨＸ－５０００）で観察し断線の有無を確認し、以下の基準で細線印刷性を評価した。

Ａ：断線は確認されなかった。

Ｂ：断線が確認された。

Ｃ：ペースト粘度が高すぎるため、印刷ができなかった。

[0068]（実施例１）

Ａｇを１２６０ｇ（１１．７ｍｏｌ）含有する硝酸銀水溶液８７４１０ｇ準備し、そこへ濃度２８質量％のアンモニア水を２５６０ｇ加えて銀イオンを含有する水溶液を調製し、液温を３５℃とした。

上記銀イオンを含有する水溶液へ、濃度１０質量％の炭酸ナトリウム水溶液６３ｇを加えて、水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比（CO_3／Ａｇ）を０．００５に調整した。次いで、CO_3／Ａｇの調整後の水性反応系にキレート剤としての重量平均分子量６００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を５質量％の割合で含む水溶液１３ｇ（Ａｇ質量に対して０．０５２質量％）を加え、銀イオンと、キレート剤とを含有する水性反応系を調製した。そして、該水性反応系に、還元剤として６．２質量％ヒド

ラジン水溶液２６８４ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。更に、得られたスラリーへ、濃度３．５質量％のオレイン酸（表面処理剤）ネオエタノール溶液を６５ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。熟成後のスラリーを濾過して、濾物を水洗した。そして、水洗い後の濾物を乾燥し、サンプルミル（協立理工株式会社製、ＳＫ－Ｍ１０）を用いて、銀粉１５０ｇを仕込み９０秒で２回解砕し、実施例１に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図１及び２に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２３に示す。

[0069]（実施例２）

Ａｇを１６２０ｇ（１５．０ｍｏｌ）含有する硝酸銀水溶液を９６６９０ｇ準備し、そこへ濃度２８質量％のアンモニア水を３２８０ｇ加えて銀イオンを含有する水溶液を調製し、液温を３５℃とした。

上記銀イオンを含有する水溶液へ、濃度１０質量％の炭酸ナトリウム水溶液６５ｇを加えて、水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比（CO_3／Ａｇ）を０．００４に調整した。次いで、CO_3／Ａｇの調整後の水性反応系にキレート剤としての重量平均分子量６００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を５質量％の割合で含む水溶液１６ｇ（Ａｇ質量に対して０．０４９質量％）を加え、銀イオンと、キレート剤とを含有する水性反応系を調製した。そして、該水性反応系に、還元剤として濃度６．２質量％ヒドラジン水溶液３４４１ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。更に、得られたスラリーへ、濃度４．０質量％ベンゾトリアゾール（表面処理剤）のソルミックス溶液（ベンゾトリアゾール５．５ｇに対してソルミックス（日本アルコール販売株式会社製、ソルミックスＡＰ－７）を１３３．３ｇ加えたもの）を１３８．８ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。熟成後のスラリーを濾過して、濾物を水洗した。そして、水洗い後の濾物

を乾燥し、サンプルミル（協立理工株式会社製、ＳＫ－Ｍ１０）を用いて、銀粉１５０ｇを仕込み９０秒で２回解砕し、実施例２に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図３及び４に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２４に示す。

[0070]（実施例３）

Ａｇを１６２０ｇ（１５．０ｍｏｌ）含有する硝酸銀水溶液を９６１９０ｇ準備し、そこへ濃度２８質量％のアンモニア水を３２８０ｇ加えて銀イオンを含有する水溶液を調製し、液温を３５℃とした。

上記銀イオンを含有する水溶液へ、濃度５質量％の炭酸ナトリウム水溶液３２４ｇを加えて、水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比（CO_3／Ａｇ）を０．０１０に調整した。次いで、CO_3／Ａｇの調整後の水性反応系にキレート剤としての重量平均分子量６００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を０．４質量％の割合で含む水溶液２０２ｇ（Ａｇ質量に対して０．０５０質量％）を加え、銀イオンと、キレート剤とを含有する水性反応系を調製した。そして、該水性反応系に、還元剤として濃度６．２質量％のヒドラジン水溶液３５１２ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。更に、得られたスラリーへ、濃度０．８６質量％のステアリン酸（表面処理剤）エマルションを３４０ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。熟成後のスラリーを濾過して、濾物を水洗した。そして、水洗い後の濾物を乾燥し、サンプルミル（協立理工株式会社製、ＳＫ－Ｍ１０）を用いて、銀粉１５０ｇを仕込み９０秒で２回解砕し、実施例３に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結

果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図５及び６に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２５に示す。

[0071]（実施例４）

濃度１０質量％の炭酸ナトリウム水溶液を６５ｇから２７５ｇに変更してCO_3／Ａｇを０．０１７に調整し、濃度３．７質量％ベンゾトリアゾールナトリウム（表面処理剤）水溶液を１４７ｇに変更したこと以外は、実施例２と同様にして実施例４に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図７及び８に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２６に示す。

[0072]（実施例５）

濃度１０質量％の炭酸ナトリウム水溶液を６３ｇから１８９ｇに変更してCO_3／Ａｇを０．０１５に調整したこと以外は、実施例１と同様にして実施例５に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図９及び１０に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２７に示す。

[0073]（実施例６）

濃度５質量％の炭酸ナトリウム水溶液を３２４ｇから９７１ｇに変更してCO_3／Ａｇを０．０３１に調整し、濃度０．８６質量％のステアリン酸（表面処理剤）エマルション３４０ｇを濃度１．３質量％のステアリン酸エマルション水溶液３２７ｇに変更したこと以外は、実施例３と同様にして実施例６に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械

分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図１１及び１２に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２８に示す。

[0074]（実施例７）

濃度１５質量％の炭酸ナトリウム水溶液を４２１ｇ加えて、CO_3／Ａｇを０．０５１に調整し、濃度３．５質量％のオレイン酸（表面処理剤）ネオエタノール溶液を６５ｇから１２６ｇに変更したこと以外は、実施例１と同様にして実施例７に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図１３及び１４に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図２９に示す。

[0075]（比較例１）

Ａｇを４３．１６ｇ（０．４０ｍｏｌ）含有する硝酸銀水溶液を３８８７ｇ準備し、そこへ濃度２８質量％のアンモニア水を９７．１ｇ加えて銀イオンを含有する水溶液を調製し、液温を３４．５℃とした。

上記銀イオンを含有する水溶液へ、キレート剤としての重量平均分子量３００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を０．０４３ｇ（Ａｇ質量に対して０．１００質量％）加え、銀イオンと、キレート剤とを含有する水性反応系を調製した。次いで、該水性反応系に、還元剤としてヒドラジン水溶液７．５ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。得られたスラリーへ、銀質量に対して０．１２質量％のステアリン酸を加え、十分に撹拌した後、熟成させた。熟成後のスラリーを濾過して、濾物を水洗した。そして、水洗い後の濾物を粉砕して乾燥し、比較例１に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含

有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図１５及び１６に示す。

[0076]（比較例２）

キレート剤としての重量平均分子量３００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を重量平均分子量６００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）に変更し、表面処理剤としてのステアリン酸をベンゾトリアゾールに変更したこと以外は、比較例１と同様にして比較例２に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図１７及び１８に示す。

[0077]（比較例３）

Ａｇを４３．１６ｇ（０．４０ｍｏｌ）含有する硝酸銀水溶液を３６３７ｇ準備し、そこへ濃度２８質量％のアンモニア水８７．６ｇ加えて銀イオンを含有する水溶液を調製し、液温を３５℃とした。

上記銀イオンを含有する水溶液へ、濃度２０質量％の水酸化ナトリウム水溶液を８０ｇ加えた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液添加後の水性反応系にキレート剤としての重量平均分子量６００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を０．０４３ｇ含む水溶液０．８６ｇ（Ａｇ質量に対して０．１００質量％）加え、銀イオンと、キレート剤とを含有する水性反応系を調製した。そして、該水性反応系に、還元剤として濃度２．５質量％ヒドラジン水溶液２４３ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。得られたスラリーへ、濃度１．５％のステアリン酸（表面処理剤）エマルションを３．３４ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。熟成後のスラリーを濾過して、濾物を水洗した。そして、水洗い後の濾物を乾燥し、サンプルミル（協立理工株式会社製、ＳＫ－Ｍ１０）を用いて、銀粉１５０ｇを仕込み９０秒で２回解

砕し、比較例３に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図１９及び２０に示し、銀粉の１００００倍のＳＥＭ画像を図３０に示す。なお、図３０のＳＥＭ画像の中央付近には、金平糖状の粒子が確認された。

[0078]（比較例４）

Ａｇを５６．１１ｇ（０．５２ｍｏｌ）含有する硝酸銀水溶液を３５７２ｇ準備し、そこへ濃度２８質量％のアンモニア水を１１３．９ｇ加えて銀イオンを含有する水溶液を調製し、液温を３５℃とした。

上記銀イオンを含有する水溶液へ、濃度５質量％の炭酸ナトリウム水溶液７８．５５ｇを加えて、水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比（CO_3／Ａｇ）を０．０７１に調整した。次いで、CO_3／Ａｇの調整後の水酸化ナトリウム水溶液添加後の水性反応系にキレート剤としての重量平均分子量６００のポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を０．０２８ｇ含む水溶液０．５６１ｇ（Ａｇ質量に対して０．０５０質量％）加え、銀イオンと、キレート剤とを含有する水性反応系を調製した。そして、該水性反応系に、還元剤として濃度２．５質量％ヒドラジン水溶液３００ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。更に、得られたスラリーへ、濃度１０質量％のオレイン酸（表面処理剤）ネオエタノール溶液を１．９６４ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。熟成後のスラリーを濾過して、濾物を水洗した。そして、水洗い後の濾物を乾燥し、サンプルミル（協立理工株式会社製、ＳＫ－Ｍ１０）を用いて、銀粉１５０ｇを仕込み９０秒で２回解砕し比較例４に係る銀粉を得た。

得られた銀粉を用いて、球状銀粉（粒子形状）の確認、球状銀粉の熱機械分析（熱膨張率の最大値の算出）、ＢＥＴ比表面積の測定、表面処理剤の含有量の測定、及び粒度分布の測定、並びに、細線印刷性の評価を行った。結

果を表３に示す。また、銀粉の熱機械分析のグラフを図２１及び２２に示す。

[0079] [表1]

導電性ペーストの組成	
材料	含有量[質量%]
銀粉	85.45
アルミニウム粉	1.22
ガラス粉	4.04
エチルセルロース	0.20
テキサノール	1.26
ブチルカルビトールアセテート	4.95
クエン酸トリブチル	0.25
１－オクタノール	1.19
オレイン酸	0.25
トリアセチン	0.25
メチルフェニルポリシロキサン	0.50
水添ひまし油	0.36
脂肪酸アマイド	0.08

[0080]

[表2]

		銀		アンモニア水	キレート剤(ポリエチレンイミン)		炭酸塩(Na_2CO_3)			CO_3/Ag	表面処理剤
		使用量		使用量	平均分子量	銀の全質量に対する割合	Na_2CO_3の使用量	炭酸(CO_3)換算の使用量			種類
		[g]	[mol]	[g]		質量%	[g]	[g]	[mol]		
実施例	1	1260	11.7	2560	600	0.052	6.3	3.57	0.0594	0.005	オレイン酸
	2	1620	15.0	3280	600	0.049	6.5	3.68	0.0613	0.004	ベンゾトリアゾール
	3	1620	15.0	3280	600	0.050	16.2	9.17	0.1528	0.010	ステアリン酸
	4	1620	15.0	3280	600	0.049	27.5	15.57	0.2595	0.017	ベンゾトリアゾールナトリウム
	5	1260	11.7	2560	600	0.052	18.9	10.70	0.1783	0.015	オレイン酸
	6	1620	15.0	3280	600	0.050	48.55	27.49	0.4581	0.031	ステアリン酸
	7	1260	11.7	2560	600	0.052	63.15	35.75	0.5958	0.051	オレイン酸
比較例	1	43.16	0.40	97.1	300	0.100	—	—	—	—	ステアリン酸
	2	43.16	0.40	97.1	600	0.100	—	—	—	—	ベンゾトリアゾール
	3	43.16	0.40	87.6	600	0.100	—	—	—	—	ステアリン酸
	4	56.11	0.52	113.9	600	0.050	3.93	2.22	0.0371	0.071	オレイン酸

[0081] [表3]

		粒子形状	熱膨張率の最大値	BET比表面積	表面処理剤			粒度分布			細線印刷性
					種類	含有量		D_{10}	D_{50}	D_{90}	
			[%]	[m^2/g]		[質量%]		[μm]	[μm]	[μm]	
実施例	1	球状	0.04	0.34	オレイン酸	0.18		1.06	2.09	3.61	A
	2	球状	0.17	0.39	ベンゾトリアゾール	0.04		1.00	2.18	3.70	A
	3	球状	0.02	0.41	ステアリン酸	0.17		0.88	1.78	3.23	A
	4	球状	0.25	0.54	ベンゾトリアゾール	0.04		0.86	1.74	3.14	A
	5	球状	0.03	0.48	オレイン酸	0.16		0.72	1.51	2.95	A
	6	球状	0.07	0.58	ステアリン酸	0.26		0.71	1.32	2.52	A
	7	球状	0.01	0.77	オレイン酸	0.32		0.54	1.27	2.37	A
比較例	1	球状	0.14	0.17	ステアリン酸	0.08		1.20	2.70	4.40	B
	2	球状	0	0.17	ベンゾトリアゾール	0.01		2.20	3.10	4.50	B
	3	金平糖状	0.03	0.57	ステアリン酸	0.11		1.26	2.76	4.61	B
	4	球状	0	0.86	オレイン酸	0.31		0.41	1.12	2.33	C

[0082] 表２及び３の結果からも明らかなように、実施例１～７の球状銀粉であれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与できることが分かる。CO_3／Ａｇの割合が０．０５１を超えて多いと、比較例４のように粒子径が小さくなりすぎて印刷できなくなることが分かる。

また、表２及び３の結果からも明らかなように、実施例１～７の製造方法により得られた球状銀粉であれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉を提供できる。

また、本発明は、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与可能な球状銀粉の製造方法を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 表面処理剤が存在し、

熱膨張率測定において、５０℃における値を基準とした熱膨張率の最大値が０．３％以下であり、

ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上０．８m^2／ｇ以下であり、

D_{90}の値が２．０μｍ以上４．０μｍ以下である、球状銀粉。

[請求項2] D_{50}の値が１．０μｍ以上２．５μｍ以下である、請求項１に記載の球状銀粉。

[請求項3] D_{10}の値が０．５μｍ以上１．２μｍ以下である、請求項１に記載の球状銀粉。

[請求項4] 前記表面処理剤が、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、及び脂肪酸塩からなる群から選択される１種以上の表面処理剤である、請求項１～３の何れかに記載の球状銀粉。

[請求項5] 銀イオンと、ポリマーからなるキレート剤とを含有する水性反応系に還元剤を添加して、銀粒子を還元析出させる球状銀粉の製造方法であって、

前記水性反応系に前記還元剤を添加する前に、前記水性反応系中の銀の全モル濃度に対する炭酸の全モル濃度の比を０．００４以上０．０５１以下に調整する、炭酸濃度調整工程と、

前記銀粒子が析出した後に、前記水性反応系に表面処理剤を添加する、表面処理剤添加工程と、

を含む、球状銀粉の製造方法。

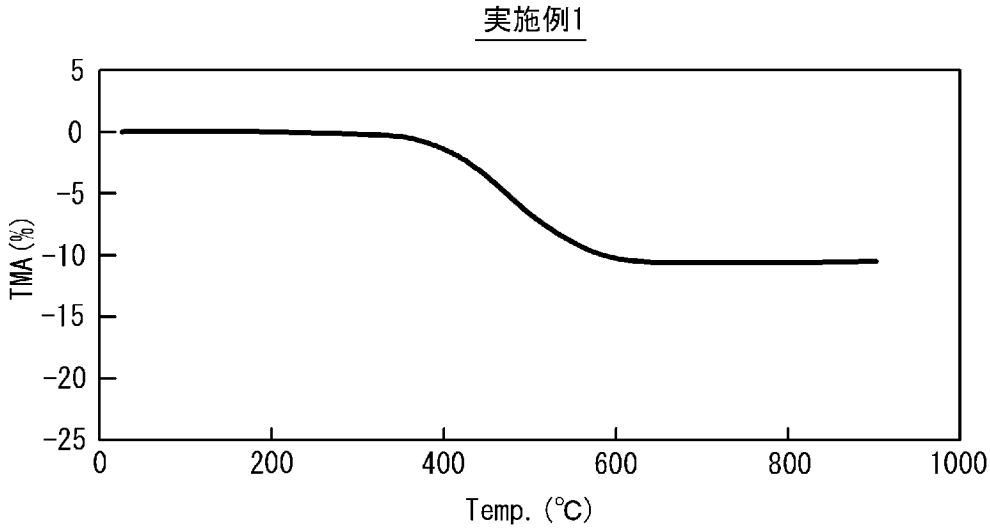
[請求項6] 前記表面処理剤が、脂肪酸、アゾール構造を有する化合物、及び脂肪酸塩からなる群から選択される１種以上の表面処理剤である、請求項５に記載の球状銀粉の製造方法。

[請求項7] 前記キレート剤が、重量平均分子量６００以下のポリエチレンイミンである、請求項５に記載の球状銀粉の製造方法。

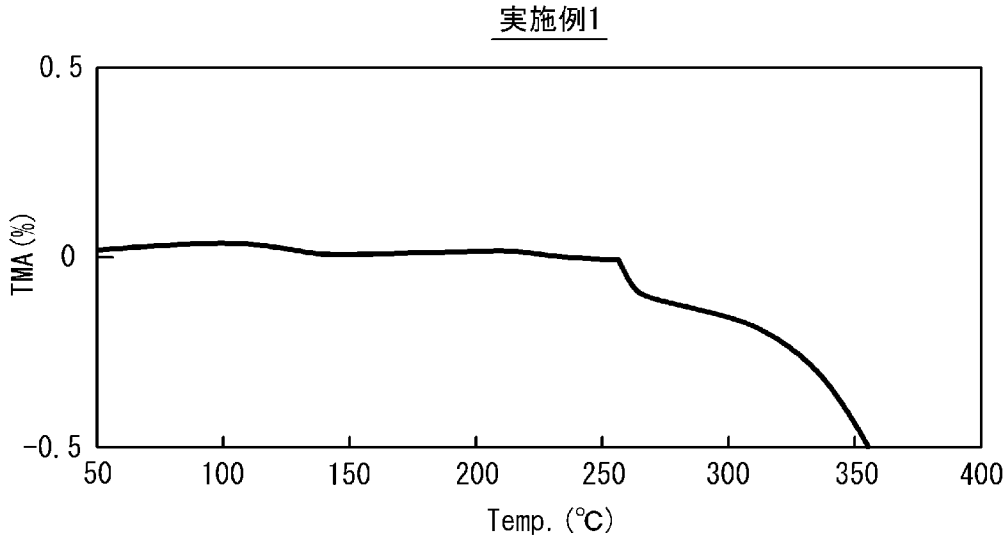
[請求項8] 前記還元剤が、ヒドラジンである、請求項５～７の何れかに記載の

球状銀粉の製造方法。

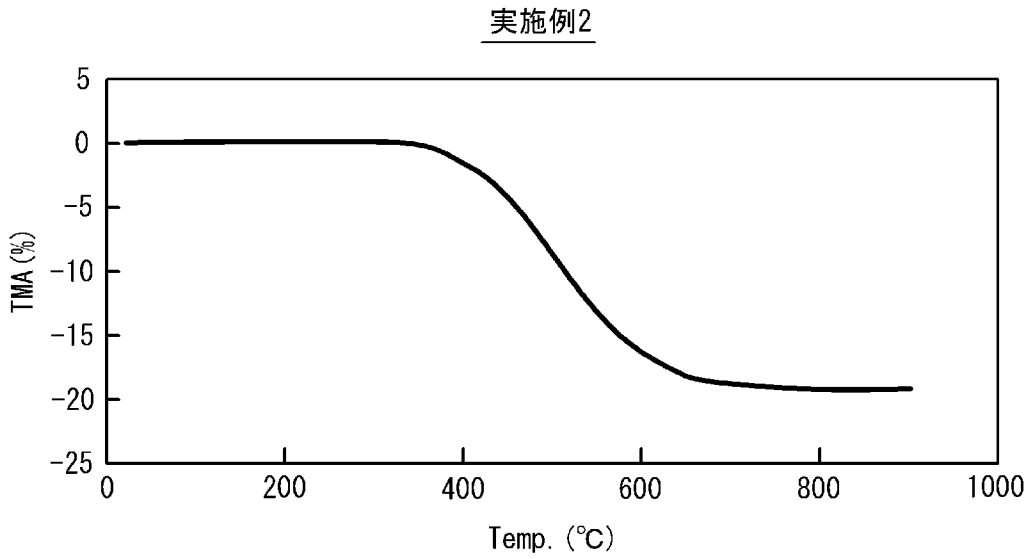
[図1]


実施例1
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

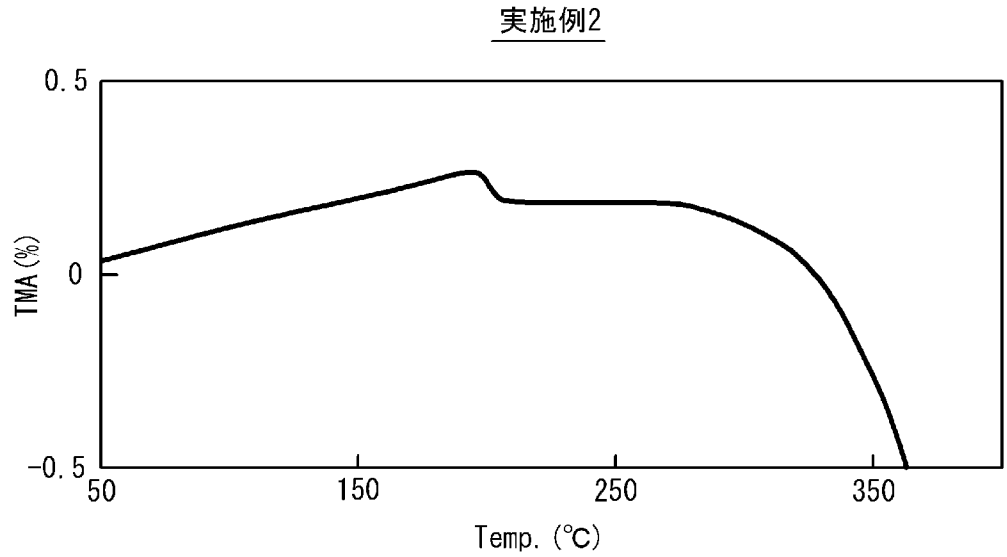
[図2]


実施例1
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

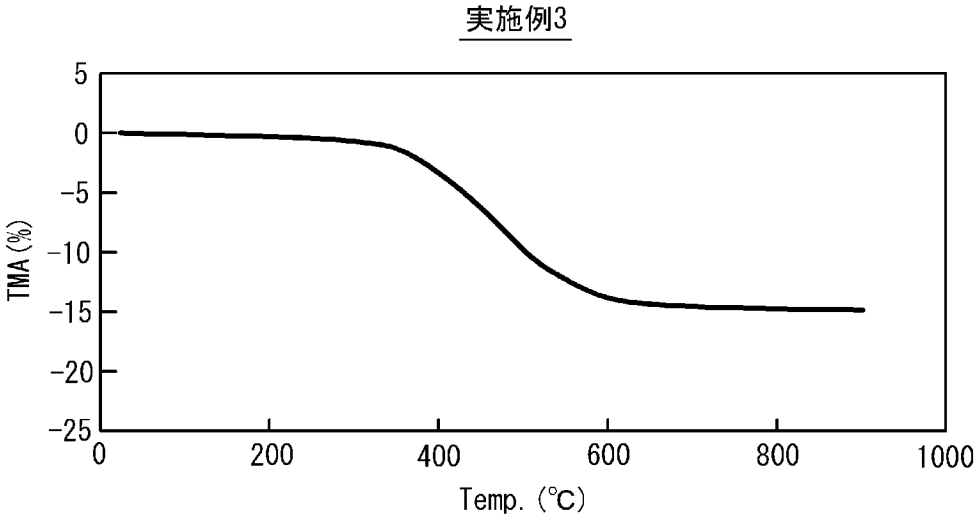
[図3]


実施例2
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

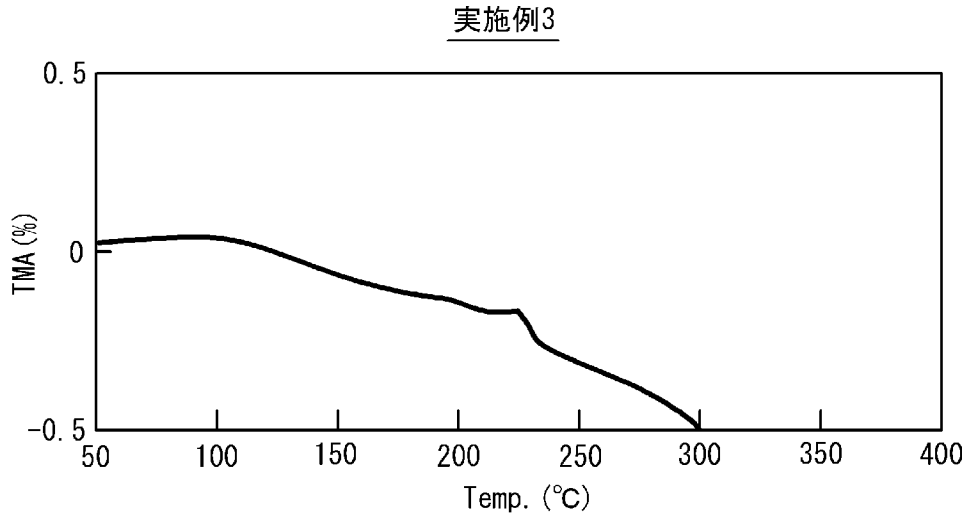
[図4]


実施例2
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
150
250
350
Temp. (℃)

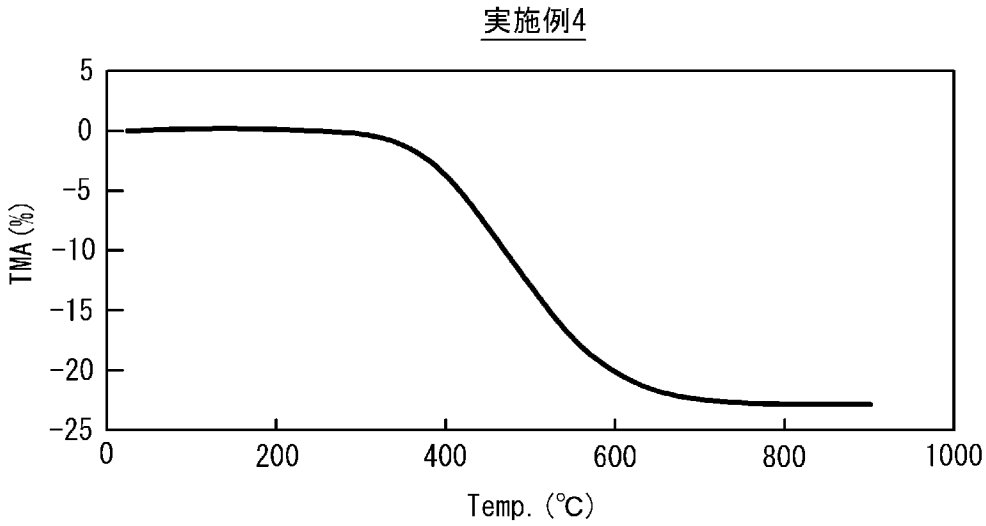
[図5]


実施例3
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

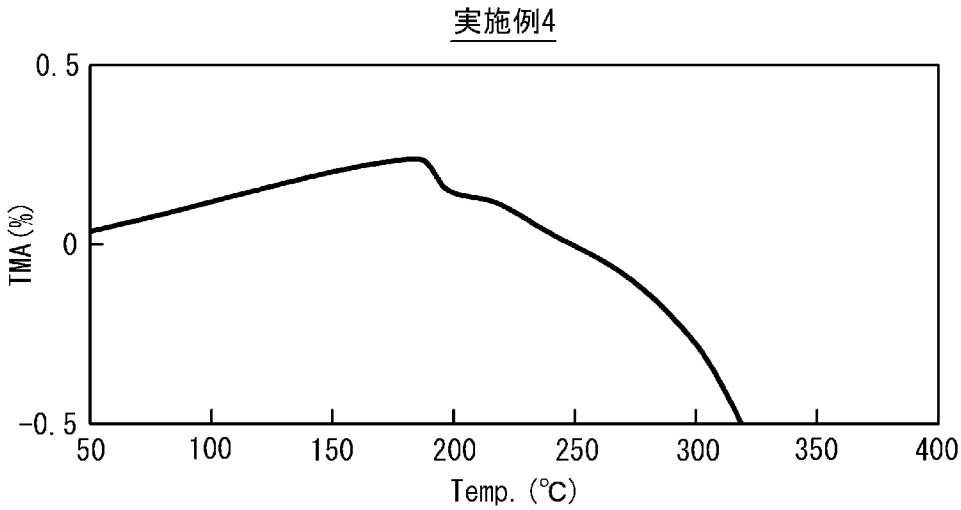
[図6]


実施例3
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

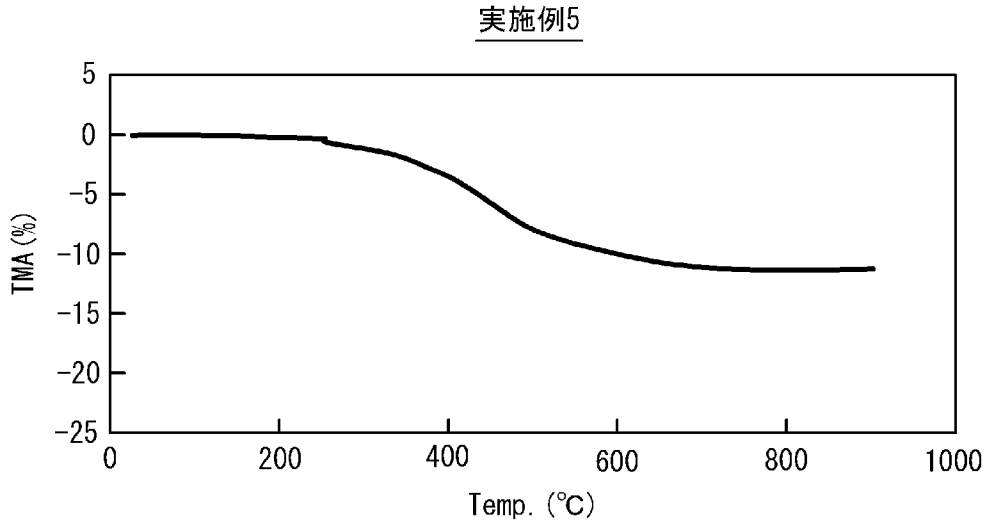
[図7]


実施例4
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

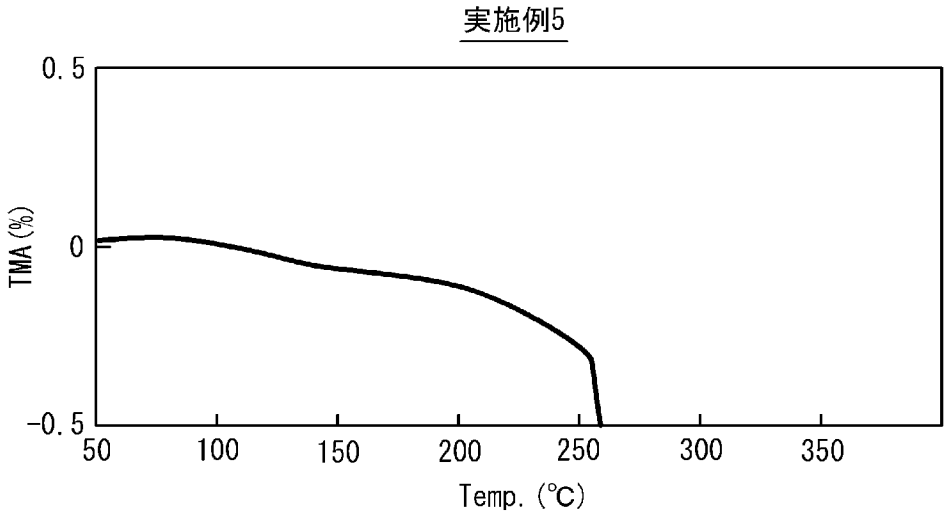
[図8]


実施例4
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

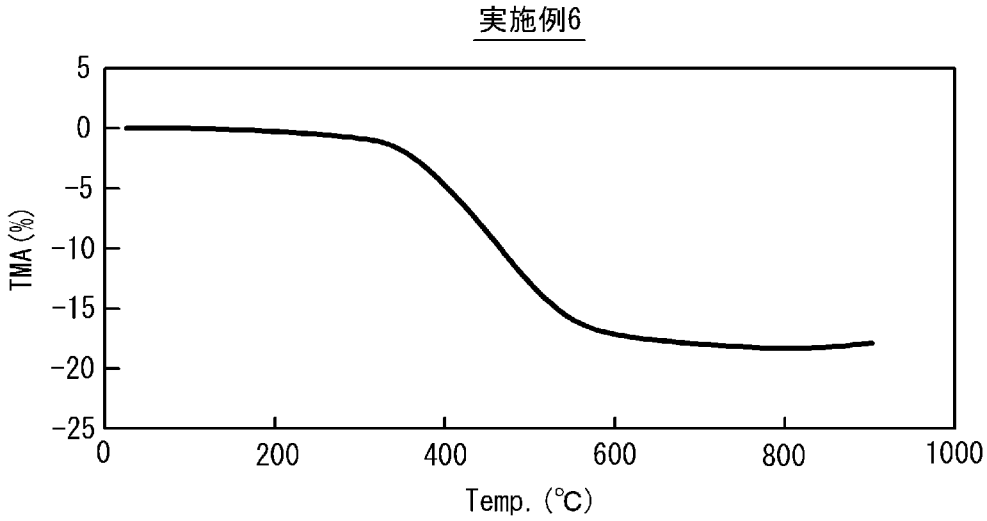
[図9]


実施例5
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

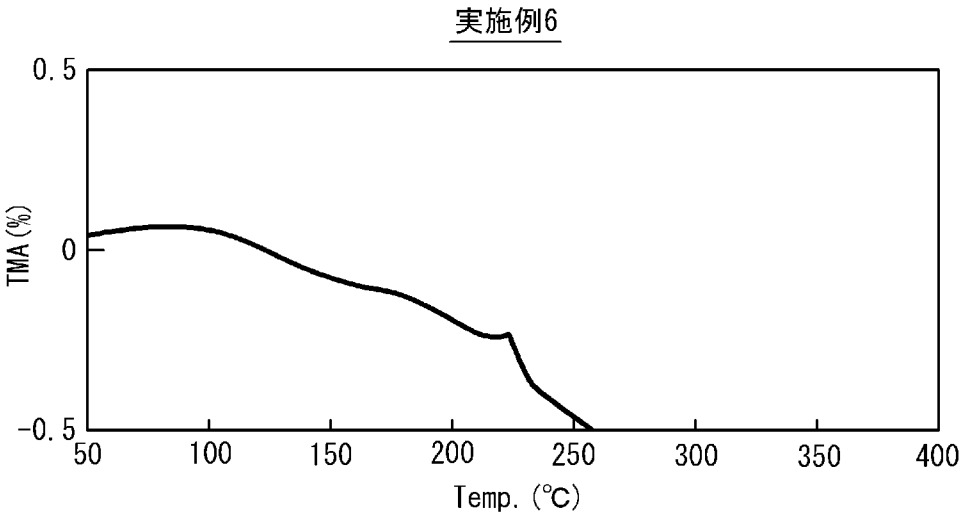
[図10]


実施例5
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
Temp. (℃)

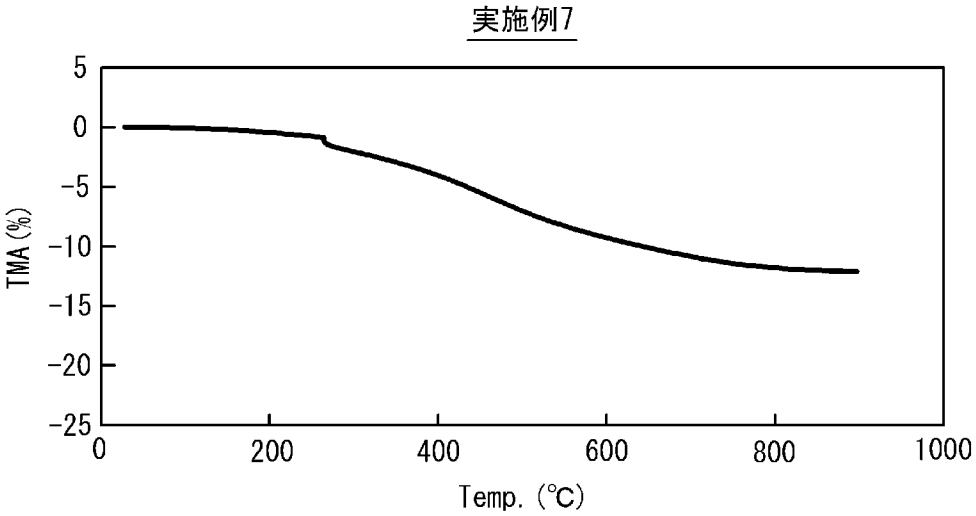
[図11]


実施例6
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

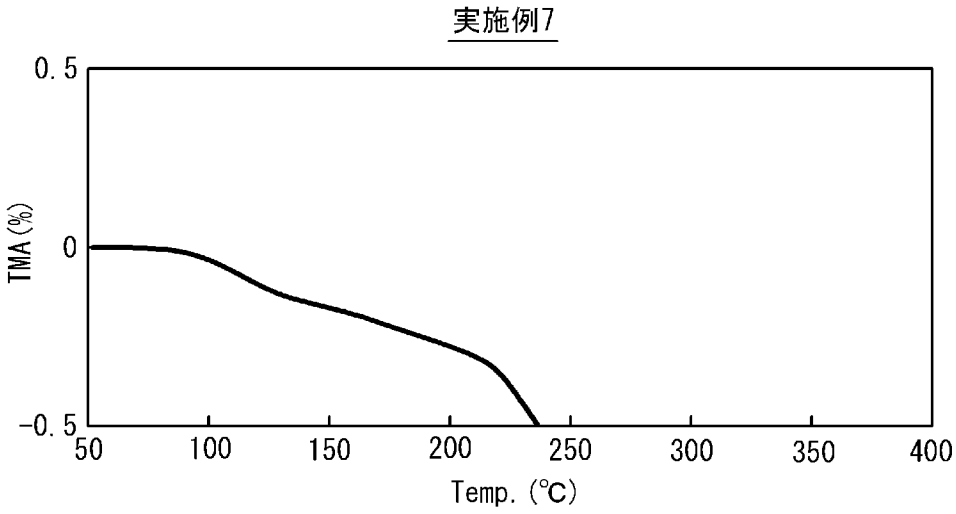
[図12]


実施例6
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

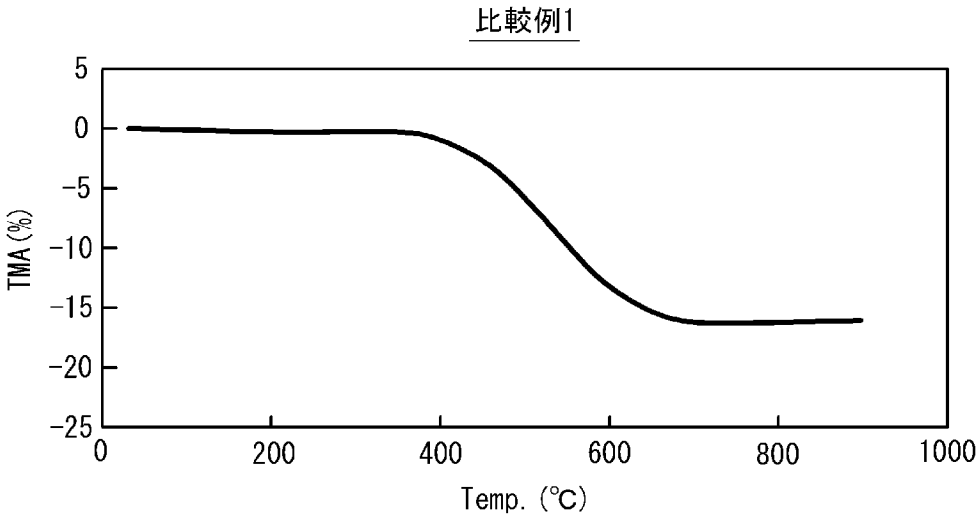
[図13]


実施例7
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

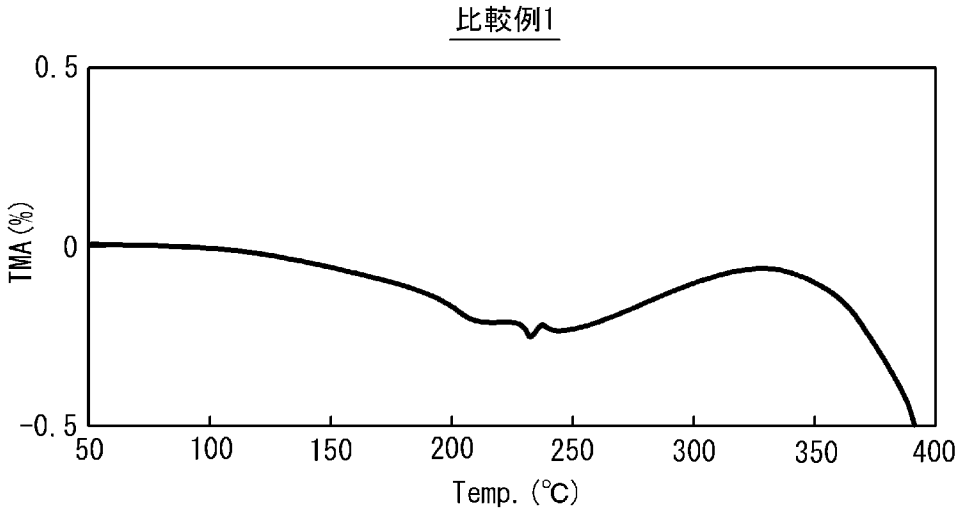
[図14]


実施例7
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

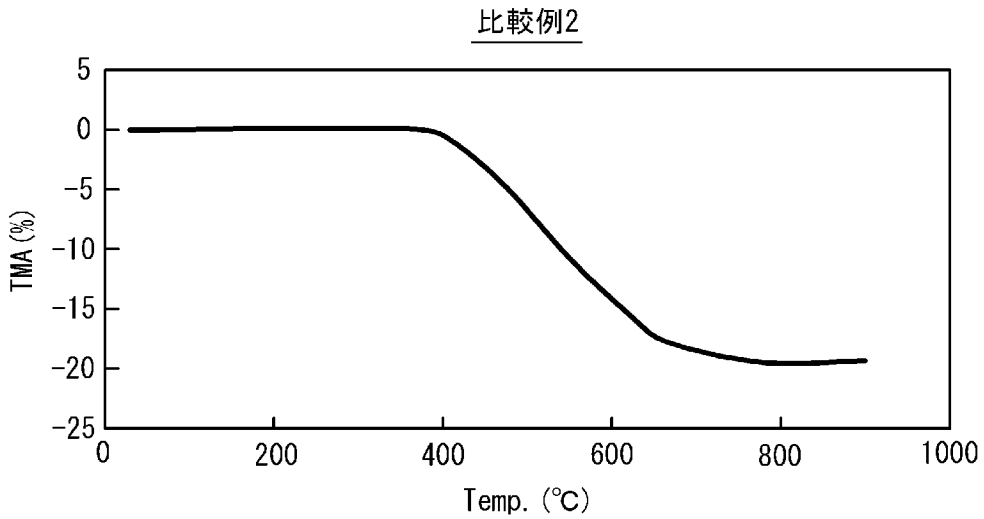
[図15]


比較例1
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

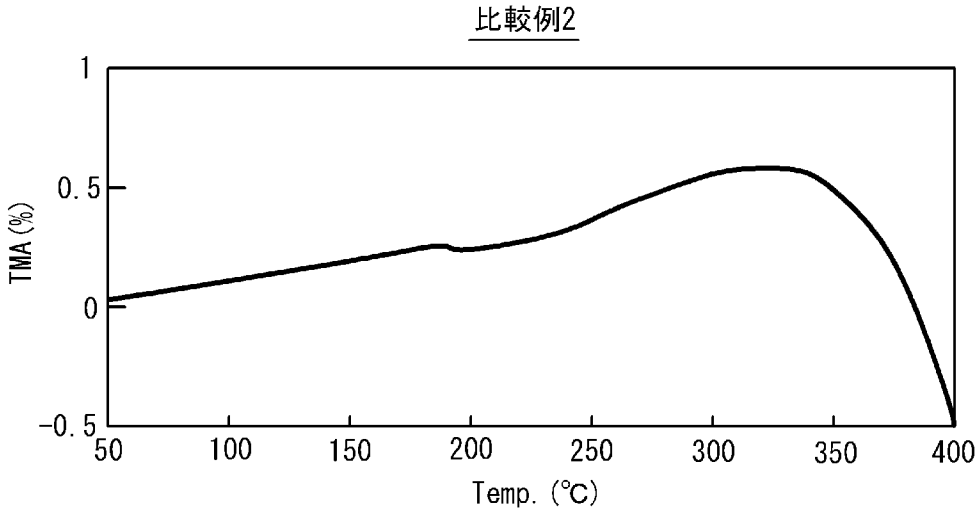
[図16]


比較例1
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

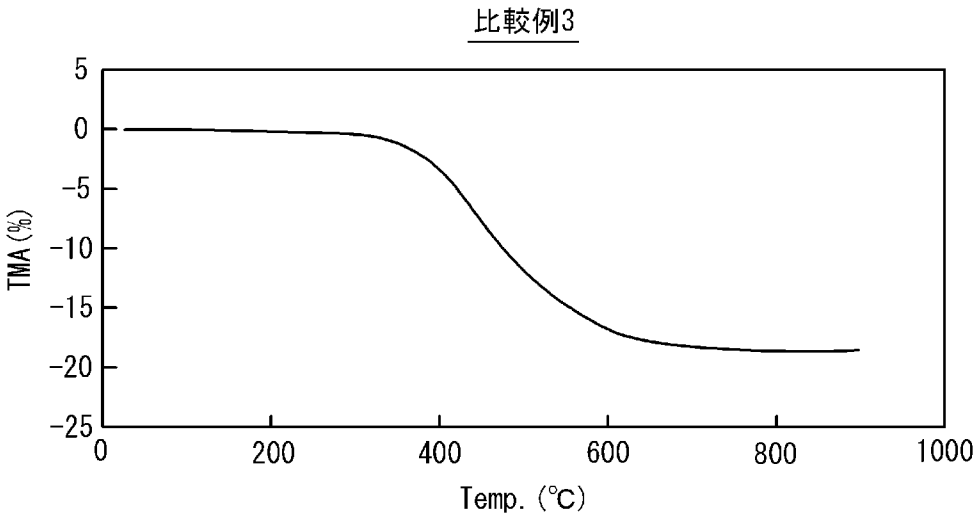
[図17]


比較例2
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

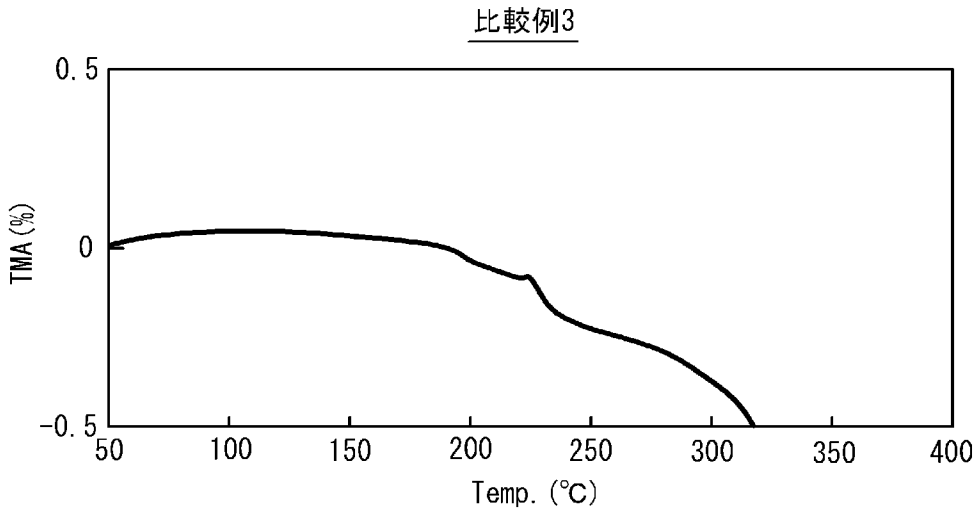
[図18]


比較例2
1
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

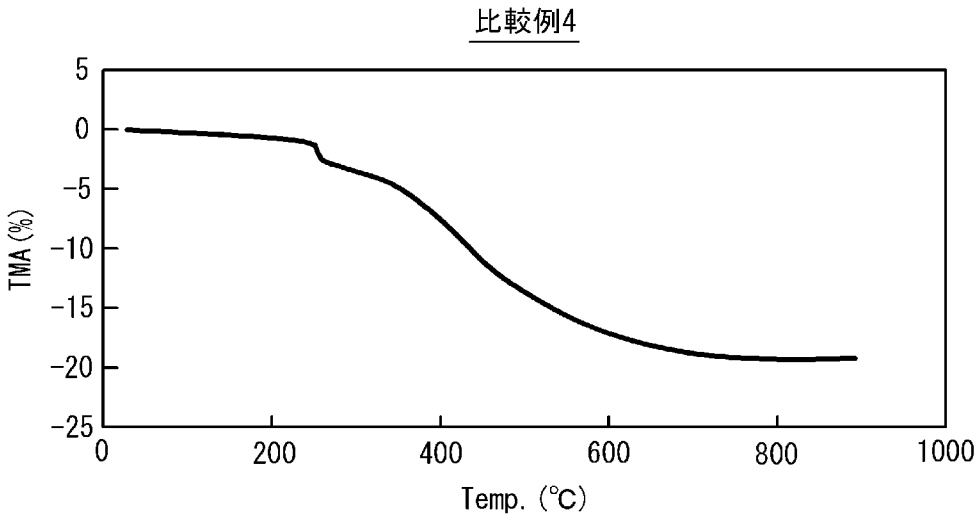
[図19]


比較例3
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

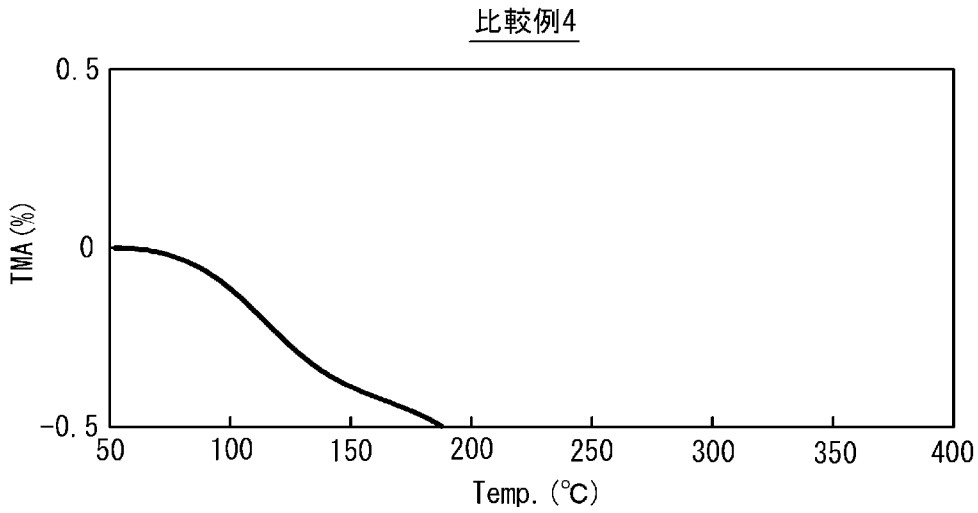
[図20]


比較例3
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

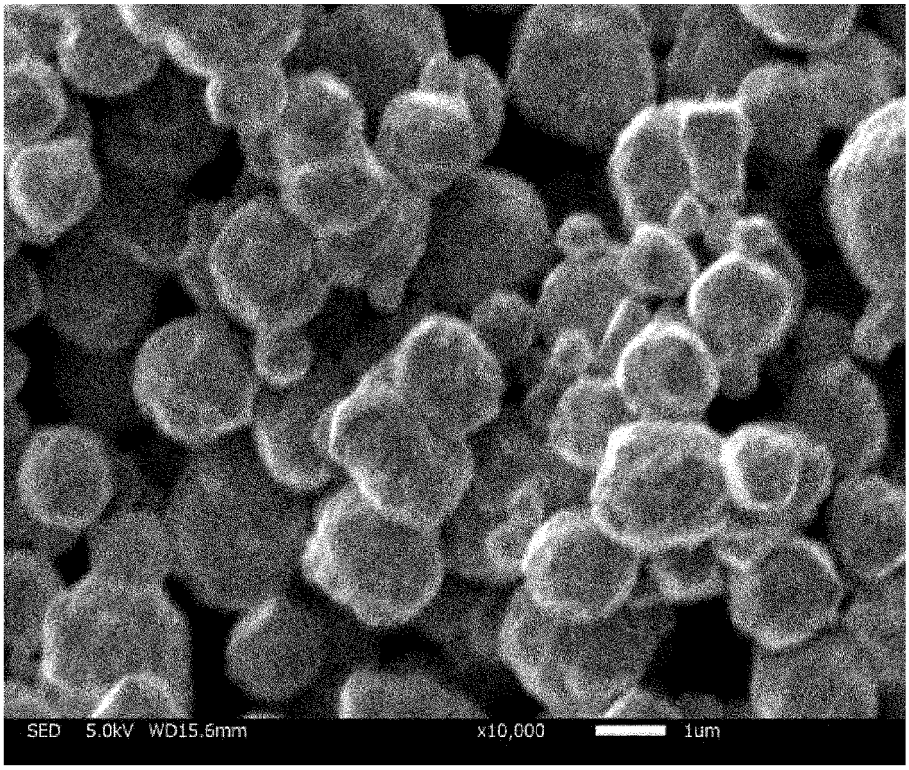
[図21]


比較例4
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
TMA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temp. (℃)

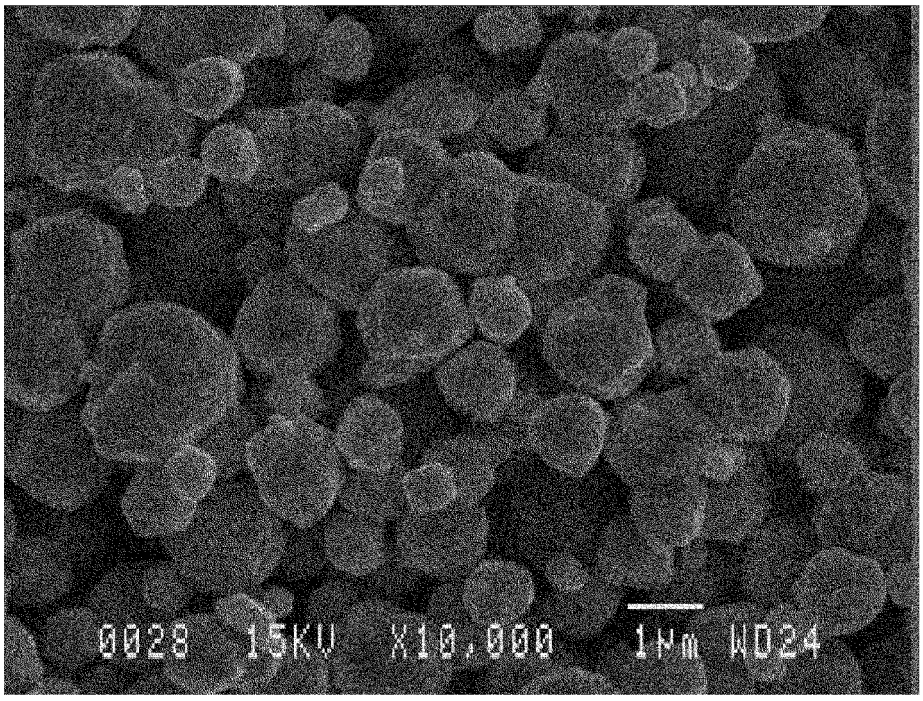
[図22]


比較例4
0.5
0
-0.5
TMA (%)
50
100
150
200
250
300
350
400
Temp. (℃)

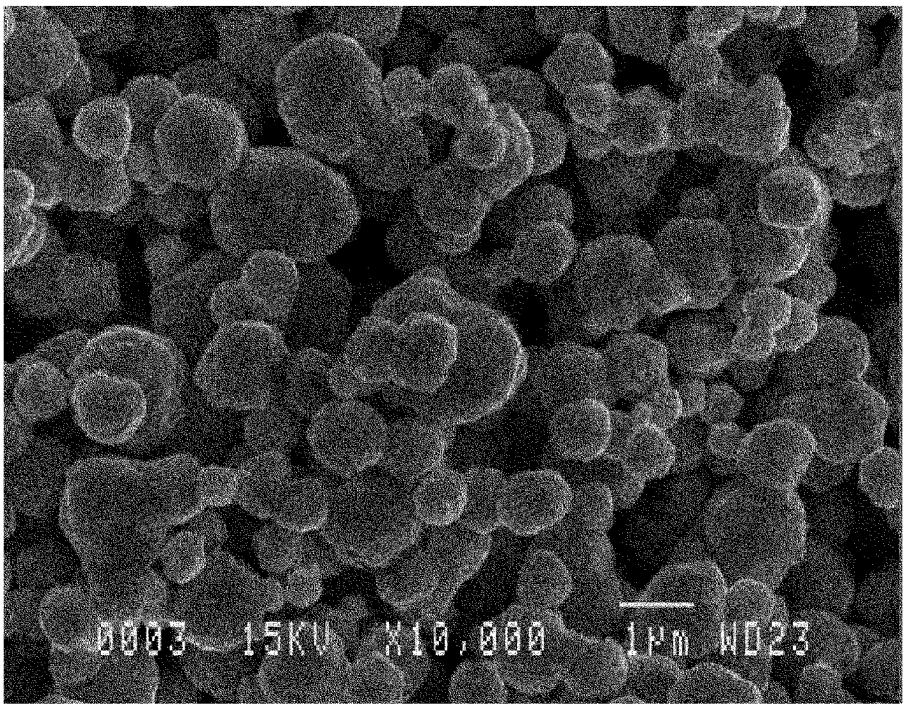
[図23]



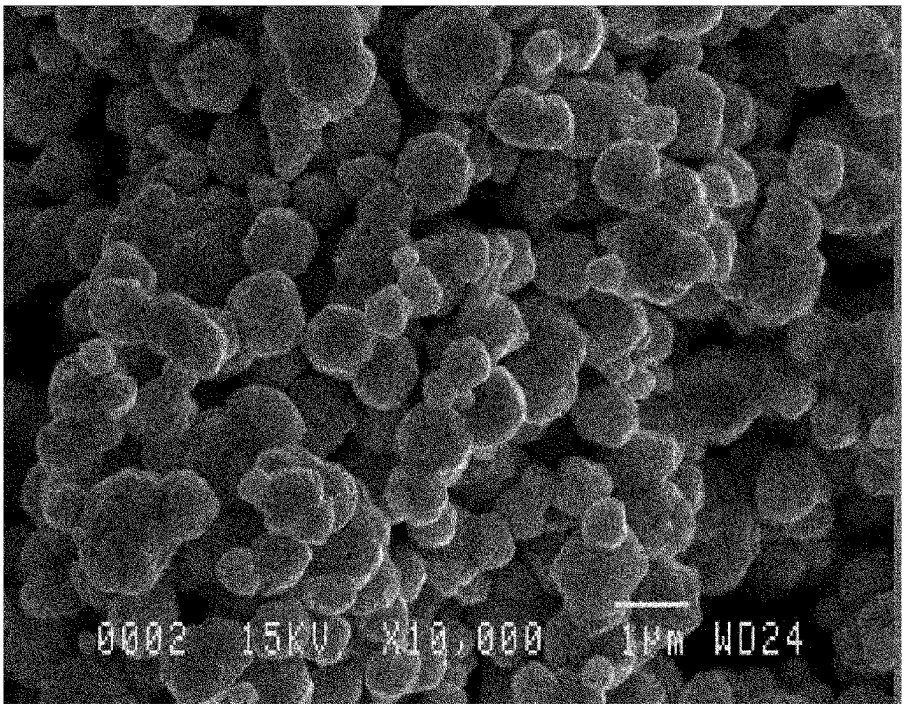
[図24]



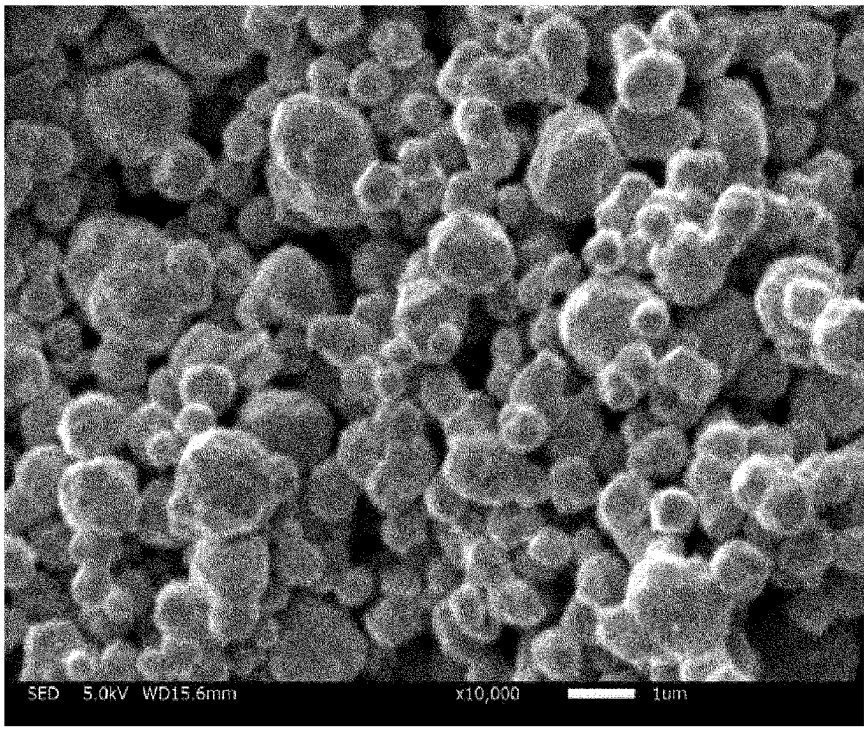
[図25]



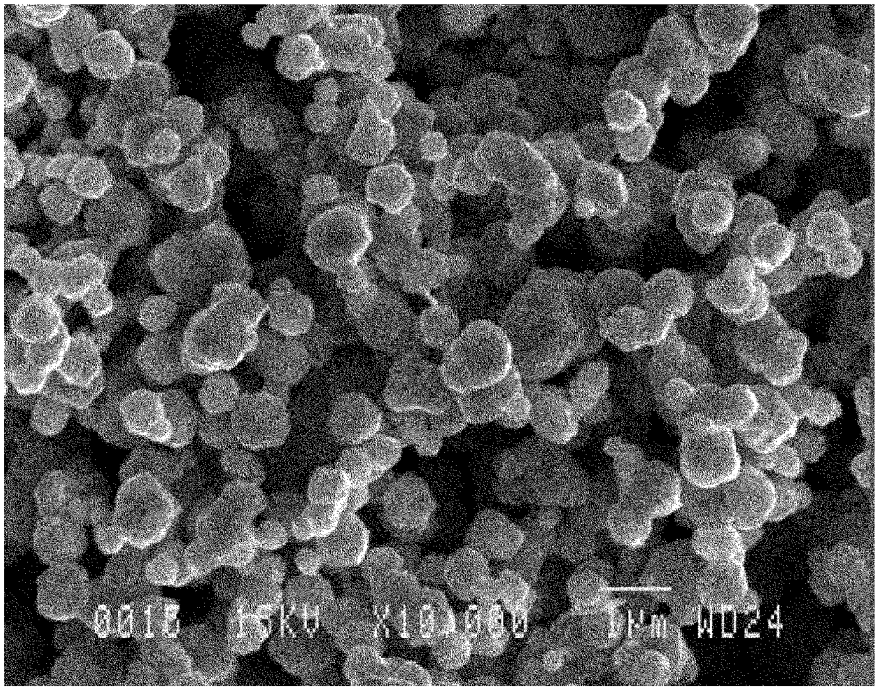
[図26]



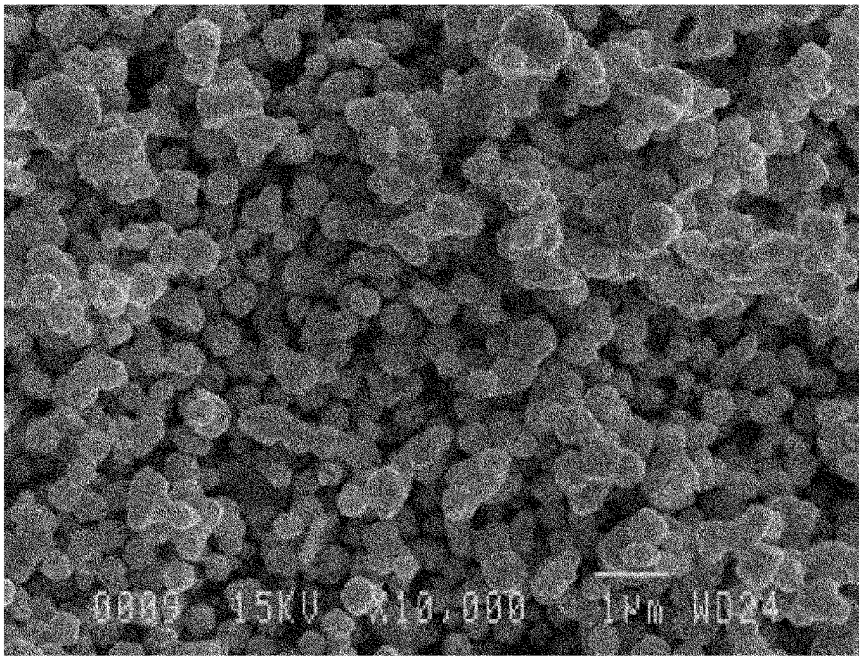
[図27]



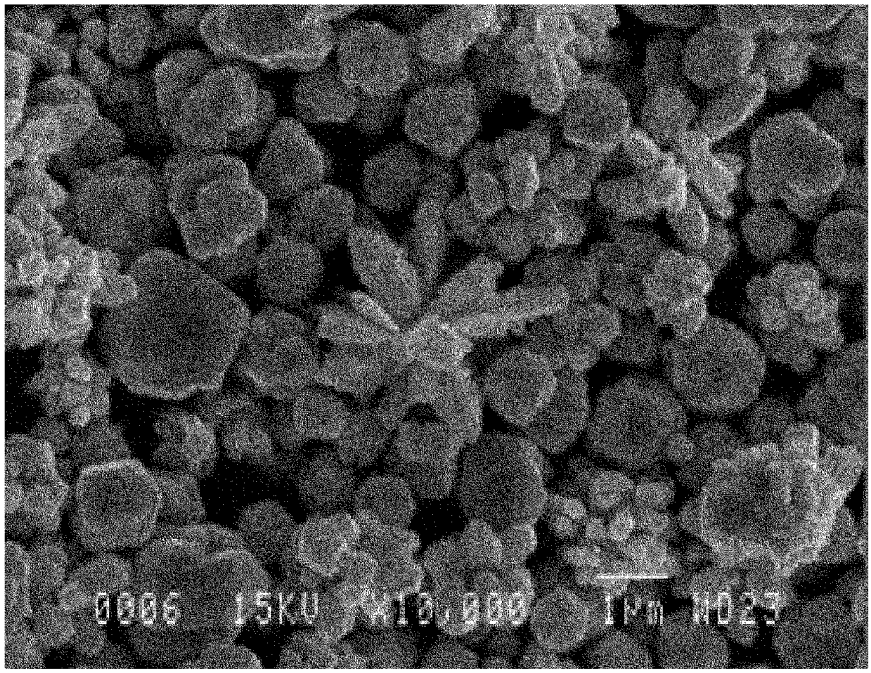
[図28]



[図29]



[図30]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/037069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/00(2022.01)i; ***B22F 1/05***(2022.01)i; ***B22F 1/065***(2022.01)i; ***B22F 1/102***(2022.01)i; ***B22F 9/24***(2006.01)i
FI: B22F1/00 K; B22F1/05; B22F1/065; B22F1/102; B22F9/24 E

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; B22F1/05; B22F1/065; B22F1/102; B22F9/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-108610 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) paragraphs [0031]-[0088], [0104]-[0107], tables 1-3	1-4
A	JP 2012-214873 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 08 November 2012 (2012-11-08) claims, paragraph [0027]	1-4
X	JP 2020-139178 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 03 September 2020 (2020-09-03) paragraphs [0026]-[0032], table 1	1-4
X	JP 2022-140325 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 26 September 2022 (2022-09-26) paragraphs [0063], [0078]-[0081]	5-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 December 2024	**24 December 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/037069

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-123384 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) paragraphs [0025], [0030], [0047]-[0060], table 2, fig. 2	1-4
A	JP 2013-177688 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 09 September 2013 (2013-09-09) entire text	1-8
A	JP 2014-514439 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 June 2014 (2014-06-19) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/037069

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-108610 A	04 July 2019	US 2021/0162501 A1 paragraphs [0043]-[0100], [0116], tables 1-3 EP 3702073 A1 CN 111432965 A WO 2019/117235 A1 TW 201930605 A KR 10-2020-0093657 A SG 11202004798S A	
JP 2012-214873 A	08 November 2012	JP 2016-186130 A	
JP 2020-139178 A	03 September 2020	(Family: none)	
JP 2022-140325 A	26 September 2022	US 2024/0131580 A1 paragraphs [0091]-[0094] WO 2022/191001 A1 EP 4306239 A1 TW 202238626 A KR 10-2023-0133358 A CN 116997426 A	
JP 2018-123384 A	09 August 2018	JP 2021-152216 A	
JP 2013-177688 A	09 September 2013	US 2014/0306167 A1 whole document WO 2013/073607 A1 TW 201334893 A CN 103917316 A KR 10-2014-0093670 A MY 185528 A	
JP 2014-514439 A	19 June 2014	US 2013/0156632 A1 whole document WO 2012/122403 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/037069

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/05(2022.01)i; B22F 1/065(2022.01)i; B22F 1/102(2022.01)i; B22F 9/24(2006.01)i
FI: B22F1/00 K; B22F1/05; B22F1/065; B22F1/102; B22F9/24 E

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F1/00; B22F1/05; B22F1/065; B22F1/102; B22F9/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2019-108610 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）04.07.2019（2019-07-04） [0031]-[0088],[0104]-[0107],表1-表3	1-4
A	JP 2012-214873 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）08.11.2012（2012-11-08） 特許請求の範囲,[0027]	1-4
X	JP 2020-139178 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）03.09.2020（2020-09-03） [0026]-[0032],表１	1-4
X	JP 2022-140325 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）26.09.2022（2022-09-26） [0063],[0078]-[0081]	5-8

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.12.2024	24.12.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）
國方　康伸 4K 2492
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2018-123384 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）09.08.2018（2018－08－09） [0025],[0030],[0047]-[0060],表２,図２	1-4
A	JP 2013-177688 A（住友金属鉱山株式会社）09.09.2013（2013－09－09） 全文	1-8
A	JP 2014-514439 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）19.06.2014（2014－06－19） 全文	1-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/037069

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-108610 A	04.07.2019	US 2021/0162501 A1 [0043]-[0100],[0116], Table1-3 EP 3702073 A1 CN 111432965 A WO 2019/117235 A1 TW 201930605 A KR 10-2020-0093657 A SG 11202004798S A	
JP 2012-214873 A	08.11.2012	JP 2016-186130 A	
JP 2020-139178 A	03.09.2020	（ファミリーなし）	
JP 2022-140325 A	26.09.2022	US 2024/0131580 A1 [0091]-[0094] WO 2022/191001 A1 EP 4306239 A1 TW 202238626 A KR 10-2023-0133358 A CN 116997426 A	
JP 2018-123384 A	09.08.2018	JP 2021-152216 A	
JP 2013-177688 A	09.09.2013	US 2014/0306167 A1 Whole document WO 2013/073607 A1 TW 201334893 A CN 103917316 A KR 10-2014-0093670 A MY 185528 A	
JP 2014-514439 A	19.06.2014	US 2013/0156632 A1 Whole document WO 2012/122403 A1	