

(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
2013年8月8日(08.08.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/115339 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) H01B 5/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052273
- (22) 国際出願日: 2013年1月31日(31.01.2013)
- (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 2012-021335 2012年2月2日(02.02.2012) JP
特願 2012-021348 2012年2月2日(02.02.2012) JP
- (71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.)
[JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4
Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 石谷 誠治(ISHITANI, Seiji); 〒7390652 広島
県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社
大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 山本 洋介
(YAMAMOTO, Yosuke); 〒7390652 広島県大竹市明
治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造セン
ター内 Hiroshima (JP). 岩崎 敬介(IWASAKI,
Keisuke); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4
戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima
(JP). 大杉 峰子(OHSUGI, Mineko); 〒7390652 広島
県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大
竹創造センター内 Hiroshima (JP). 森井 弘子
(MORII, Hiroko); 〒7390652 広島県大竹市明治新
開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター

内 Hiroshima (JP). 林 一之(HAYASHI, Kazuyuki);
〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田
工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 岡田 数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073
東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段
勤業ビル6階 岡田国際特許事務所 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,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, 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, 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, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SILVER MICROPARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE, CONDUCTIVE FILM, AND CONDUCTIVE PASTE CONTAINING SAID SILVER MICROPARTICLES

(54) 発明の名称: 銀微粒子とその製造法並びに該銀微粒子を含有する導電性ペースト、導電性膜及び電子デバイス

(57) Abstract: The present invention pertains to: silver microparticles having superior heat shrinkability and low-temperature sinterability, superior filling properties in a circuit pattern or electrode formed on a substrate, and an average particle size of 30-100 nm; a method for producing the silver microparticles; and an electronic device, conductive film, and conductive paste containing the silver microparticles. In the method for producing silver microparticles by preparing an aqueous solution (solution A) using silver nitrate and a high-molecular-weight protecting agent, preparing an aqueous solution (solution B) separately from solution A and resulting from dissolving a reducing agent and a low-molecular-weight protecting agent, dripping solution B into solution A, and isolating, cleaning, and drying silver microparticles obtained by reductive precipitation, regardless of the fact that the temperature of the mixed solution when dripping solution B into solution A is controlled to no greater than 40°C and the silver microparticles obtained by means of vacuum freeze-drying in the drying step are microparticles having an average particle size of 30-100 nm, the silver microparticles have a high tapped density of at least 3.0 g/cm³, and so have superior filling properties in a circuit pattern or electrode formed on a substrate.

(57) 要約: 本発明は、熱収縮性及び低温焼結性に優れると共に、基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れた平均粒径30～100nmの銀微粒子とその製造方法並びに該銀微粒子を含有する導電性ペースト、導電性膜及び電子デバイスに関する。硝酸銀と高分子保護剤とを用いて水溶液を調製し(A液)、前記A液とは別に還元剤と低分子保護剤を溶解させた水溶液を調製し(B液)、前記B液を前記A液に滴下して還元析出させて得られた銀微粒子を分離・洗浄・乾燥させる銀微粒子の製造方法において、前記B液を前記A液に滴下した際の混合溶液の温度を40℃以下に制御すると共に、乾燥工程を真空凍結乾燥により行うことにより得られた銀微粒子は、平均粒子径が30～100nmと微粒子であるにもかかわらず、3.0g/cm³以上の高いタップ密度を有していることから基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れている。

WO 2013/115339 A1

明 細 書

発明の名称：

銀微粒子とその製造法並びに該銀微粒子を含有する導電性ペースト、導電性膜及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、熱収縮性及び低温焼結性に優れると共に、基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れた平均粒子径30～100nmの銀微粒子とその製造法、並びに該銀微粒子を含有する導電性ペースト、導電性膜及び電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 電子デバイスの電極や回路パターンの形成は、金属粒子を含む導電性ペーストを用いて基板上に電極や回路パターンを印刷した後、加熱焼成して導電性ペーストに含まれる金属粒子を焼結させることにより行われているが、近年、その加熱焼成温度は低温化する傾向にある。

[0003] 例えば、電子デバイスの実装基板としては、一般に、300℃程度までの加熱が可能であり、耐熱性に優れているためポリイミド製フレキシブル基板が用いられているが、高価であるため、最近では、より安価なPET（ポリエチレンテレフタレート）基板やPEN（ポリエチレンナフタレート）基板が代替材料として検討されている。しかしながら、PET基板やPEN基板はポリイミド製フレキシブル基板と比較して耐熱性が低く、殊に、メンブレン配線板に用いられるPETフィルム基板は加熱焼成を150℃以下で行う必要がある。

[0004] また、加熱焼成を200℃より更に低い温度で行うことができれば、ポリカーボネートや紙等の基板への電極や回路パターンの形成も可能となり、各種電極材等の用途が広がることが期待される。

[0005] このような低温焼成が可能な導電性ペーストの原料となる金属粒子として、ナノメートルオーダーの銀微粒子が期待されている。その理由として、金

属粒子の大きさがナノメートルオーダーになると表面活性が高くなり、融点が金属のバルクのものよりもはるかに低下するため、低い温度で焼結させることが可能になるためである。また、銅などの他の導電性粒子と比べて銀微粒子は高価であり、金属粒子の中でもマイグレーションを起こしやすいという欠点はあるが、同程度の比抵抗を有する銅に比べて酸化し難いために取り扱いやすいことが挙げられる。

[0006] また、ナノメートルオーダーの銀微粒子は低温で焼結が可能であると共に、一度焼結すると耐熱性が維持されるという、従来のはんだにはない性質を利用した鉛フリーのはんだ代替材料としても期待されている。

[0007] 一方で、銀微粒子は一般に粒子サイズが小さくなるほどタップ密度が小さくなる傾向にあるため、該銀微粒子を含む導電ペーストにより形成した微細な配線は、銀微粒子の充填率を上げることが困難であり、電気抵抗値の低減には不利である。

[0008] また、粒子の結晶性が低い銀微粒子は加熱焼成の際の熱収縮率が大きくなる傾向があり、そのため、例えば電子部品の場合は、該銀微粒子を含む導体ペーストより形成した微細な配線が基材から剥離したり、配線が細くなって高抵抗になったりする問題がある。また粉末冶金においては、焼結体の寸法精度を悪化する等の問題が生じる。

[0009] これまでに、低温焼結性に優れた硬質な被膜を形成できる金属ナノ粒子を含む金属コロイド粒子として、金属ナノ粒子と分散剤とを含む粒子サイズに分布を有する金属コロイド粒子が提案されている（特許文献1）。また、水を含む極性溶媒中でも安定して存在しうる微小銀粒子として、保護剤として炭素数6以下の直鎖脂肪酸と結合した銀粒子（特許文献2）が提案されている。また、分散性が高く、はんだ濡れ性と耐はんだ性とを兼ね備えた銀粉として、結晶粒径の最小値が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上である結晶粒を少なくとも1個含むタップ密度が $4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上の多結晶の銀粒子からなる銀粉（特許文献3）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2010-229544

特許文献2：特開2009-120949号公報

特許文献3：特開2011-1581号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 前出特許文献1には、金属ナノ粒子と分散剤とを含む粒子サイズに分布を有する金属コロイド粒子が開示されているが、特許文献1記載の製造法は硝酸銀溶液と還元剤溶液の混合の際の温度制御についてはなんら考慮されておらず、また、乾燥工程についても加圧ろ過機で銀コロイド粒子凝集体を回収するのみである。そのため、特許文献1記載の製造法で得られた銀コロイド粒子は、後出比較例に示す通りタップ密度が 3 g/cm^3 以下となり、該銀コロイド粒子を含む導電ペーストにより形成した微細な配線は、銀微粒子の充填率を上げることが困難であり、電気抵抗値の低減には不利である。また、銀微粒子表面の有機物残存量が2.5重量%以上であったことから、低温焼結性に優れているとは言い難いものである。

[0012] また、特許文献2には、保護剤として炭素数6以下の直鎖脂肪酸と結合した銀粒子が開示されているが、後出比較例に示す通り、得られる銀粒子はタップ密度が 3 g/cm^3 以下であり、また、BET比表面積値も $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることから、該銀粒子を含む導電ペーストにより形成した微細な配線は、銀粒子の充填率を上げることが困難であり、電気抵抗値の低減には不利である。

[0013] 特許文献3には、結晶粒径の最小値が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である結晶粒を少なくとも1個含むタップ密度が 4 g/cm^3 以上の多結晶の銀粒子からなる銀粉が開示されているが、最小粒径が $0.21\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、粒子サイズが大きいため、近年の基板上に形成される微細な電極や回路パターン印刷の微細化には不利である。また、粒子サイズが大きいため、低温焼結性に優れているとは言い難いものである。

[0014] そこで、本発明は、平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ と微粒子でありながら、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有し、熱収縮性及び低温焼結性に優れると共に、基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れた銀微粒子及びその製造法を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0015] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0016] 即ち、本発明は、平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ であり、タップ密度が 3.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする銀微粒子である（本発明 1）。

また、本発明は、BET比表面積値が $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項 1 記載の銀微粒子である（本発明 2）。

[0017] また、本発明は、結晶子径 (D_x) が 30 nm 以上である請求項 1 又は請求項 2 記載の銀微粒子である（本発明 3）。

[0018] また、本発明は、銀微粒子表面の有機物残存量が $0.5 \sim 2.0$ 重量%である請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の銀微粒子である（本発明 4）。

[0019] また、本発明は、 240°C における熱収縮率が 2.0% 以上である請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の銀微粒子である（本発明 5）。

[0020] また、本発明は、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の銀微粒子を含む導電性ペーストである（本発明 6）。

[0021] また、本発明は、請求項 6 記載の導電性ペーストを用いて形成された導電性膜である（本発明 7）。

[0022] また、本発明は、請求項 7 記載の導電性膜を有する電子デバイスである（本発明 8）。

[0023] また、本発明は、硝酸銀と高分子保護剤とを用いて水溶液を調製し（A 液）、前記 A 液とは別に還元剤と低分子保護剤を溶解させた水溶液を調製し（B 液）、前記 B 液を前記 A 液に滴下して還元析出させて得られた銀微粒子を

分離・洗浄・乾燥させる銀微粒子の製造法において、前記B液を前記A液に滴下した際の混合溶液の温度を40℃以下に制御すると共に、乾燥工程を真空凍結乾燥により行うことを特徴とする銀微粒子の製造法である（本発明9）。

[0024] また、本発明は、真空凍結乾燥前の含水物の含水率が30%以上である請求項9記載の銀微粒子の製造法である（本発明10）。

[0025] また、本発明は、得られる銀微粒子が請求項1～5の何れかに記載の銀微粒子である請求項9又は10記載の銀微粒子の製造法である（本発明11）。

発明の効果

[0026] 一般に、銀微粒子の粒子サイズが小さくなるほどタップ密度は小さくなる傾向にあるが、本発明に係る銀微粒子の製造法は、前記平均粒子径（ D_{SEM} ）が30～100nmと微粒子であるにもかかわらず、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有する銀微粒子を得ることができるため、低温焼結性並びに電極や回路パターン中における充填性に優れた銀微粒子の製造法として好適である。

[0027] また、本発明に係る銀微粒子は、上記製造法により、平均粒子径（ D_{SEM} ）が30～100nmと微粒子であるにもかかわらず、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有していることから、基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れた導電性ペースト等の原料として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

[0029] まず、本発明に係る銀微粒子について述べる。

[0030] 本発明に係る銀微粒子は、平均粒子径（ D_{SEM} ）が30～100nmであり、タップ密度が 3.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする。

[0031] 本発明に係る銀微粒子の平均粒子径（ D_{SEM} ）は、30～100nmであり、好ましくは35～95nm、より好ましくは40～90nmである。平均粒子径（ D_{SEM} ）が上記範囲にあることにより、これを用いて得られる電子デ

バイスのファイン化が容易となる。平均粒子径 (D_{SEM}) が 30 nm 未満の場合には、銀微粒子の持つ表面活性が高くなり、その微細な粒子径を安定に維持するために多量の有機物等を付着させる必要があるため好ましくない。

[0032] 本発明に係る銀微粒子のタップ密度は、 3.0 g/cm^3 以上であり、好ましくは 3.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 4.0 g/cm^3 以上である。タップ密度が 3.0 g/cm^3 未満の場合、該銀微粒子を含む導電ペーストにより形成した微細な配線は、銀微粒子の充填率を上げることが困難であり、電気抵抗値の低減には不利である。銀微粒子のタップ密度の上限値は 6.0 g/cm^3 程度であり、より好ましくは 5.5 g/cm^3 程度である。

[0033] 本発明に係る銀微粒子の BET 比表面積値は、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET 比表面積値が $7 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、これを用いて得られる導電性ペーストの粘度が高くなるため好ましくない。銀微粒子の BET 比表面積値の下限値は $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、より好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

[0034] 本発明に係る銀微粒子の結晶子径 (D_x) は 30 nm 以上であることが好ましく、より好ましくは 35～95 nm、より好ましくは 40～90 nm である。結晶子径 (D_x) が 30 nm 未満の場合には、銀微粒子が不安定となり、常温においても部分的に焼結・融着が生じ始めるため好ましくない。

[0035] 本発明に係る銀微粒子の結晶化度 [平均粒子径 (D_{SEM}) と結晶子径 (D_x) の比 (D_{SEM}/D_x)] は 2.7 以下であることが好ましく、より好ましくは 2.5 以下、更により好ましくは 2.3 以下である。結晶化度が 1 に近づくほど、単結晶であることを示す。結晶化度が 2.7 を超える場合には、銀微粒子の熱収縮率が高いため、これを用いて得られる導電性ペーストより形成した微細な配線が基材から剥離したり、配線が細くなって高抵抗になったりする問題があるため好ましくない。

[0036] 本発明に係る銀微粒子表面の有機物残存量は 0.5～2.0 重量%であることが好ましく、より好ましくは 0.6～1.9 重量%であり、更により好ましくは 0.7～1.8 重量%である。銀微粒子表面の有機物残存量が 2.

0重量%を超える場合には、銀微粒子表面に存在する有機物が多すぎるため、低温焼結性が損なわれる。また、0.5重量%未満の場合には、溶剤及び樹脂への濡れ性が低下し、これを用いて得られる導電性ペーストの均一分散性が損なわれるため好ましくない。

[0037] 本発明に係る銀微粒子の熱収縮率は、240℃における熱収縮率が2.0%以上であることが好ましく、より好ましくは2.1%以上である。一般に、銀微粒子を含む導電性ペーストより形成される銀の塗膜は、銀微粒子間に細かな隙間が生じており、この隙間をなくすことでより低抵抗な銀塗膜を得ることができるが、本発明に係る銀微粒子は、240℃における熱収縮率が2.0%以上と高いことにより、これを用いて得られる導電性ペーストより形成した塗膜の銀微粒子間の隙間が容易に埋まるため、より電気抵抗値を低減することが可能となる。

[0038] 本発明に係る銀微粒子の粒子形状は、球状もしくは粒状が好ましい。

[0039] 次に、本発明における銀微粒子の製造方法について述べる。

[0040] 本発明に係る銀微粒子は、硝酸銀と高分子保護剤とを用いて水溶液を調製し（A液）、前記A液とは別に還元剤と低分子保護剤を溶解させた水溶液を調製し（B液）、前記B液を前記A液に滴下して還元析出させて得られた銀微粒子を分離・洗浄・乾燥させる銀微粒子の製造法において、前記B液を前記A液に滴下した際の混合溶液の温度を40℃以下に制御すると共に、乾燥工程を真空凍結乾燥により行うことにより得ることができる。

[0041] まず、硝酸銀と高分子保護剤とを用いて水溶液を調製する（A液）。本発明における高分子保護剤は、水溶性あるいは水可溶性であることが好ましい。また、酸価を有することが好ましく、酸価は1mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上のものを用いることが好ましい。酸価の上限値については特に制限なく用いることができるが、酸価が0mg KOH/gの場合、粒子サイズの大きな銀粒子が生成するため、100nm以下の微細な銀微粒子を得ることが困難となる。また、アミン価は0mg KOH/gであることが好ましい。アミン価を有する高分子保護剤を用いた場合、硝

酸銀と混合した際に銀のアミン錯体が生成し、還元反応が完結しないかもしれないが還元反応に非常に長い時間を要すると共に、これによって得られる銀微粒子は分布の悪いものであるため好ましくない。なお、高分子保護剤は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0042] 高分子保護剤の数平均分子量は1,000以上であることが好ましい。より好ましくは、1,000～150,000、更により好ましくは5,000～100,000である。

[0043] また、前記高分子保護剤としては、アクリル系共重合物あるいはポリオキシアルキレン系樹脂等の一般に市販されているものを使用することができ、具体的には、DISPERBYK-190、DISPERBYK-194、DISPERBYK-2015、DISPERBYK-2090、DISPERBYK-2091、DISPERBYK-2095、（ビッケミー・ジャパン株式会社製）；AKM-0531、HKM-50A、AKM-1511-60、AFB-1521、（日油株式会社製）等が挙げられる。これらの高分子保護剤は、1種類又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0044] 高分子保護剤の添加量は、銀微粒子に対して1～10重量%であることが好ましく、より好ましくは1.5～8重量%である。高分子保護剤の添加量が1重量%未満である場合には、得られる銀微粒子の粒子サイズが大きくなるため好ましくない。10重量%を超える場合には、得られる銀微粒子表面の有機物残存量が2.0重量%を超えることにより、低温焼結性が損なわれるため好ましくない。

[0045] 本発明における還元剤としては、水溶性または水可溶性のものをを用いることができるが、ヒドラジン、水素化ホウ素アルカリ塩、リチウムアルミニウムハイドライド、アスコルビン酸、エリソルビン酸等は、還元力が強すぎるため好ましくない。還元力の点から、本発明においてはアミノアルコール類を好適に用いることができ、より好ましくはN,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジエチルイソプロパノ

ールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン等の第3級アミンを有するアミノアルコールである。

[0046] 還元剤の添加量は、硝酸銀1モルに対して還元剤2.0～5.0モルが好ましく、より好ましくは2.2～4.0モルである。還元剤の添加量が硝酸銀1モルに対して2.0モル未満の場合には、還元反応が十分に進まないため好ましくない。

[0047] 次いで、前記A液とは別に還元剤と低分子保護剤を溶解させた水溶液を調製する（B液）。低分子保護剤を、硝酸銀を含有する水溶液（A液）に添加して水溶液を調製した場合、低分子保護剤と硝酸銀が反応し、カルボン酸銀が生成して銀微粒子の収率が低下すると共に、これによって得られる銀微粒子は分布の悪いものであるため好ましくない。

[0048] 本発明における低分子保護剤としては、炭素数3～7のカルボン酸を用いることができる。好ましくはプロピオン酸、ヘキサン酸及びヘプタン酸であり、より好ましくはヘキサン酸及びヘプタン酸である。低分子保護剤の炭素鎖が長くなるほど、よりタップ密度の高い銀微粒子が得られやすい。低分子保護剤は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0049] 低分子保護剤の添加量は、硝酸銀1モルに対して低分子保護剤0.05～0.4モルが好ましく、より好ましくは0.1～0.35モルである。低分子保護剤の添加量が硝酸銀1モルに対して0.4モルを超える場合には、生成した銀微粒子同士が凝集する傾向があるため好ましくない。

[0050] 還元剤と低分子保護剤を溶解させた水溶液（B液）を、硝酸銀と高分子保護剤とを用いて調製した水溶液（A液）に滴下して混合反応を行う。混合反応時の温度は、通常温度コントロールを行わなければ50℃以上に上昇するが、本発明においては、25～40℃の範囲にコントロールすることが好ましく、より好ましくは30～35℃の範囲である。混合反応時の温度が40℃を超える場合には、生成した銀微粒子の分布が不均一となりやすいため好ましくない。

- [0051] 前記B液を滴下後、反応溶液を60～80℃に加熱し、攪拌を行うことで還元反応を完結させる。反応溶液の加熱温度は、好ましくは65～75℃である。反応溶液の加熱温度が60℃未満の場合には、還元反応が完結するまでに非常に長い時間がかかるため、工業的に不利となる。また、加熱温度が80℃を超える場合には、生成した銀微粒子同士が凝集する傾向があるため好ましくない。還元反応は、反応溶液のpH値が一定となったところを終点とする。還元反応は可能な限りゆっくり進行することが好ましく、その点からも、低分子保護剤はできるだけ長鎖脂肪酸を用いることが好ましい。
- [0052] 還元反応後の反応溶液を、上澄み液の電導度が50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまでデカンテーションと水洗を繰り返し、得られた銀微粒子を含む含水物を真空凍結乾燥し、その後、常法により粉碎することによって本発明の銀微粒子を得ることができる。真空凍結乾燥を行わず、通常の乾燥機を用いた乾燥を行った場合、銀微粒子を巨大な塊としてしか取り出せず、その後の粉碎処理が非常に煩雑となると共に、銀微粒子に必要以上にシェアがかかることとなる。そのため、得られた粒子は粗大化し、タップ密度が低下するため、本発明の目的とする銀微粒子粉末を得ることができない。
- [0053] 真空凍結乾燥は、銀微粒子を含む含水物を乾燥機中に入れた後、品温が-40～-10℃になるまで減圧し、その後、40℃程度まで昇温した後2時間以上保持することによって行う。
- [0054] 真空凍結乾燥を行う際の銀微粒子を含む含水物の含水率は、30%以上が好ましく、より好ましくは35～80%、更により好ましくは40～70%である。含水率が30%未満の場合には、真空凍結乾燥を行ったとしても、上述の通常の乾燥器を用いた場合と同様に、銀微粒子を巨大な塊としてしか取り出せず、得られた粒子は粗大化し、タップ密度が低下するため、本発明の目的とする銀微粒子粉末を得ることができない。
- [0055] 上記の銀微粒子の製造方法によって、本発明1～5に記載の銀微粒子を製造することができる。すなわち、本発明1～5に記載の銀微粒子の好ましい製造方法として、上記の製造方法（本発明9及び10）が挙げられる。

[0056] 次に、本発明に係る銀微粒子を含む導電性ペーストについて述べる。

[0057] 本発明に係る導電性ペーストは、焼成型ペースト及びポリマー型ペーストのいずれの形態でもよく、焼成型ペーストの場合、本発明に係る銀微粒子及びガラスフリットからなり、必要に応じてバインダー樹脂、溶剤等の他の成分を配合してもよい。また、ポリマー型ペーストの場合、本発明に係る銀微粒子及び溶剤からなり、必要に応じて、バインダー樹脂、硬化剤、分散剤、レオロジー調整剤等の他の成分を配合してもよい。

[0058] バインダー樹脂としては、当該分野において公知のものを使用することができ、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル等の各種変性ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。これらバインダー樹脂は、単独でも、又は2種類以上を併用することもできる。

[0059] 溶剤としては、当該分野において公知のものを使用することができ、例えば、テトラデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、p-シメン、テトラリン及び石油系芳香族炭化水素混合物等の炭化水素系溶剤；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル又はグリコールエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテ-

ト、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶剤；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；テルピネオール、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール等のテルペンアルコール；*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶剤； γ -ブチロラクトン及び水等が挙げられる。溶剤は、単独でも、又は２種類以上を併用することもできる。

[0060] 導電性ペースト中の銀微粒子の含有量は用途に応じて様々であるが、例えば配線形成用途の場合などは可能な限り１００重量％に近いことが好ましい。

[0061] 本発明に係る導電性ペーストは、各成分を、ライカイ機、ポットミル、三本ロールミル、回転式混合機、二軸ミキサー等の各種混練機、分散機を用いて、混合・分散させることにより得ることができる。

[0062] 本発明に係る導電性ペーストは、スクリーン印刷、インクジェット法、グラビア印刷、転写印刷、ロールコート、フローコート、スプレー塗装、スピコート、ディッピング、ブレードコート、めっき等各種塗布方法に適用可能である。

[0063] また、本発明に係る導電性ペーストは、ＦＰＤ（フラットパネルディスプレイ）、太陽電池、有機ＥＬ等の電極形成やＬＳＩ基板の配線形成、更には微細なトレンチ、ビアホール、コンタクトホールの埋め込み等の配線形成材料として用いることができる。また、積層セラミックコンデンサや積層インダクタの内部電極形成用等の高温での焼成用途はもちろん、低温焼成が可能であることからフレキシブル基板やＩＣカード、その他の基板上への配線形成材料及び電極形成材料として好適である。また、導電性被膜として電磁波シールド膜や赤外線反射シールド等にも用いることができる。エレクトロニクス実装においては部品実装用接合材として用いることもできる。

[0064] ＜作用＞

本発明において重要な点は、本発明に係る銀微粒子は、熱収縮性に優れると共に、基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れるという事実である。

- [0065] 本発明に係る銀微粒子が基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れている理由について、本発明者らは、平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ と微粒子であるにもかかわらず、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有していることによるものと考えている。即ち、タップ密度の低い銀微粒子を含む導電ペーストにより形成した微細な配線は、銀微粒子の充填率を上げることが困難であり、電気抵抗値の低減には不利であるが、銀微粒子は一般に粒子サイズが小さくなるほどタップ密度が小さくなる傾向にあるため、粒子サイズとタップ密度の両方の特性を満たすことは困難である。しかしながら、本発明に係る銀微粒子は、平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ と微粒子でありながら、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有しているため、基板上に形成された電極や回路パターン中において優れた充填性が得られたものと考えている。

実施例

- [0066] 以下に、本発明における実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
- [0067] 銀微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真「S-4800」(HITACHI製)を用いて粒子の写真を撮影し、該写真を用いて粒子100個以上について粒子径を測定し、その平均値を算出し、平均粒子径 (D_{SEM}) とした。
- [0068] 銀微粒子の比表面積は、「モノゾーブMS-11」(カンタクロム株式会社製)を用いて、BET法により測定した値で示した。
- [0069] 銀微粒子のタップ密度 (ρ_t) は、振盪比重測定器 ((株) 蔵持科学機械製作所) を用い、 25 ml のタッピングセルに粉末を落下させ、セルが満杯に充填された後、ストローク長 25 mm でタッピングを600回行って測定した。

- [0070] 銀微粒子の有機物残存量は、熱分析装置（Seiko Instruments Inc. 製 EXSTAR 6000 TG/DTA6300）を用い、乾燥空気を300ml/minフローした条件下、室温（30℃）から550℃まで10℃/minで昇温加熱し、加熱始め（30℃）のサンプル量から減量が終了した時点（銀微粒子の酸化開始時点（サンプルによって異なるが、250～300℃））までのサンプル量を差し引いた量で示した。
- [0071] 銀微粒子の結晶子径（ D_x ）は、X線回折装置「RINT2500」（株式会社リガク製）を用いて、Cuの $K\alpha$ 線を線源とした面指数（1，1，1）面のピークの半値幅を求め、Scherrerの式より結晶子径を計算した。
- [0072] 銀微粒子の結晶化度は、平均粒子径（ D_{SEM} ）と結晶子径（ D_x ）の比（ D_{SEM}/D_x ）で示した。
- [0073] 銀微粒子の熱収縮率は、直径4mmの金型に高さ5mmのペレットになるように入れた銀微粒子に1，225．8Nの荷重をかけて作製したペレット状の銀微粒子試料を、熱機械分析装置「Thermo Plus 2 TMA 8310」（株式会社リガク製）を用いて、30～300℃まで昇温速度10℃/分で加熱した試料の長さを測定し、下記数1に従って算出した値である。
- [0074] <数1>
- $$240^{\circ}\text{C} \text{ における熱収縮率 } (\%) = \{ (30^{\circ}\text{C} \text{ における試料の長さ} - 240^{\circ}\text{C} \text{ における試料の長さ}) / 30^{\circ}\text{C} \text{ における試料の長さ} \} \times 100$$
- [0075] 導電性塗膜の比抵抗は、後述する導電性ペーストをポリイミドフィルム上に塗布し、120℃で予備乾燥後、150℃において10分間加熱硬化させた後、1molのHCl水溶液に20秒間浸漬し、水洗した後、再度150℃で1分間加熱乾燥して得られた導電性膜それぞれについて、4端子電気抵抗測定装置「ロレスタGP/MCPT600」（株式会社三菱化学アナリティック製）を用いて測定し、シート抵抗と膜厚より比抵抗を算出した。

[0076] <実施例 1 A-1 : 銀微粒子の製造>

60 L の容器に硝酸銀 2.8 kg と水 25.2 L と高分子保護剤「DISPERBYK-190」（商品名：ビックケミー・ジャパン株式会社製）（酸価 10 mg KOH/kg、アミン価 0 mg KOH/kg）89 g を加えて混合・攪拌して A 液を調製した。別に、50 L の容器に N,N-ジメチルエタノールアミン 4.41 kg と低分子保護剤としてヘプタン酸 214.5 g を加えて混合・攪拌を行った後、水 18.8 L を加えて混合・攪拌を行い、B 液を調製した。

[0077] 次いで、混合溶液の温度が 32℃ 以下になるようコントロールしつつ A 液に B 液を滴下し、70℃ まで昇温した後 3 時間攪拌し、30 分間静置して固形物を沈降させた。上澄み液を取り除いた後、純水を用いて洗浄し、上澄み液の電導度が 50 μ S/cm 以下になるまでデカンテーション・水洗を繰り返した。

[0078] 得られた銀微粒子を含む含水物を真空凍結乾燥機に入れ、真空度を 10 Pa 程度まであげて品温を -30℃ にして自己凍結させた。その後、真空度を 10 Pa に維持したまま 40℃ まで昇温し（品温は 30℃ 程度）、その状態を 2 時間保持した後、粉碎して実施例 1-1 の銀微粒子を得た。

[0079] 得られた銀微粒子の粒子形状は粒状、平均粒子径 (D_{SEM}) は 75 nm、結晶子径 (D_X) は 45.2 nm、結晶化度 (D_{SEM}/D_X) は 1.7、タップ密度 (ρ_t) は 4.55 g/cm³、BET 比表面積値は 3.1 m²/g であり、有機物残存量は 1.36 重量%、熱収縮率は 2.58% であった。

[0080] <実施例 2 A-1 : 導電性ペーストの製造>

実施例 1 A-1 の銀微粒子 100 重量部に対してポリエステル樹脂 11.0 重量部及び硬化剤 1.4 重量部と、導電性ペーストにおける銀微粒子の含有量が 70 wt% となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルを加え、自転・公転ミキサー「あわとり練太郎 ARE-310」（株式会社シンキー社製、登録商標）を用いてプレミックスを行った後、3 本ロールを用いて均一に混練・分散処理を行い、導電性ペーストを得た。

[0081] 上記で得られた導電性ペーストを膜厚 $50\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム上に塗布し、 120°C で予備乾燥後、 150°C において10分間加熱硬化させた後、 1mol の HCl 水溶液に20秒間浸漬し、水洗した後、再度 150°C で1分間加熱乾燥することにより導電性塗膜を得た。

[0082] 得られた導電性塗膜の比抵抗は、 $7.3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

[0083] 実施例1A-2～1A-3及び比較例1A-1：

銀微粒子の生成条件を種々変更することにより、銀微粒子を得た。

[0084] このときの製造条件を表1に、得られた銀微粒子の諸特性を表2に示す。

[0085] 比較例1A-2：特開2010-229544（実施例1の追試）

硝酸銀 66.8g 、カルボキシル基を有する凝集助剤として酢酸 10g 、高分子分散剤としてカルボキシル基を有する高分子分散剤「DISPERBYK-190」（商品名：ビックケミー・ジャパン株式会社製） 2.0g を、イオン交換水 100g に投入し、激しく攪拌した。これに N ， N -ジメチルエタノールアミン 100g を徐々に加えたところ、反応溶液が 60°C まで上昇した。液温が 50°C に下がったところで 70°C に設定されたウォーターバス中で2時間加熱攪拌した。1時間後、銀コロイド粒子凝集体が灰色の沈殿物として得られた。

[0086] 次いで、銀コロイド粒子凝集体が沈殿した反応溶液の上澄み液を除去し、イオン交換水で希釈した。静置した後、上澄み液を除去し、メタノールでさらに希釈した。再度、静置後、上澄み液を除去し、メタノールで希釈した。その後、メンブレンフィルタ（アドバンテック社製、ポアサイズ $0.5\mu\text{m}$ ）を付けた加圧ろ過機で銀コロイド粒子凝集体を回収した。得られた銀コロイド粒子凝集体の諸特性を表2に示す。

[0087] 比較例1A-3：特開2009-120949（実施例1の追試）

1Lビーカーの反応槽に水 273g を入れ、残存酸素を除くため反応槽下部から窒素を $500\text{mL}/\text{分}$ の流量で 600 秒間流した後、反応槽上部から $500\text{mL}/\text{分}$ の流量で供給し、反応槽中を窒素雰囲気とした。攪拌棒の回転速度が 280 から 320rpm になるように調整し、反応槽内の溶液温度

が60℃になるように温度調整を行なった。

[0088] アンモニア水（アンモニアとして30質量%含有する）7.5gを反応槽に投入した後、液を均一にするために1分間攪拌し、次いで、保護剤としてヘキサン酸7.5g（銀に対して2.01molに相当する）を添加し、保護剤を溶解するため10分間攪拌した。その後、還元剤として50重量%のヒドラジン水和物水溶液を20.9g添加した。

[0089] 別の容器に硝酸銀結晶36gを水175gに溶解した硝酸銀水溶液を用意し、これを原料液とした。なお、硝酸銀水溶液は反応槽内の溶液と同じ60℃に温度調整を行なった。

[0090] その後、原料液を還元液に一挙添加により加え、還元反応を行った。攪拌は連続して行い、その状態のまま10分間熟成させた。その後、攪拌を止め、濾過・洗浄工程、乾燥工程を経て、微小銀粒子塊を得た。得られた微小銀粒子塊の諸特性を表2に示す。

[0091]

[表1]

銀微粒子の製造										
実施例 及び 比較例	A液			B液				A液とB液 の混合	還元反応	乾燥条件
	硝酸銀 添加量 (mol)	高分子保護剤		還元剤		低分子保護剤				
		種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (mol)	種類	添加量 (mol)			
実施例 1A-1	1	DISPERBYK-190 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	5.0	N,N-ジメチル エタノールアミン	3.0	ヘプタン酸	0.10	32	70	真空凍結 乾燥
" 1A-2	"	DISPERBYK-190 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	3.5	"	2.6	ヘキサン酸	0.20	32	65	"
" 1A-3	"	AKM-0531 (酸価130mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	1.5	"	3.5	プロピオン酸	0.35	30	72	"
比較例 1A-1	"	DISPERBYK-190 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	5.0	"	3.0	酢酸	0.40	50	70	"

[0092] [表2]

実施例 及び 比較例	銀微粒子の特性							
	粒子 形状	平均 粒子径 D_{SEM} (nm)	結晶子 径 D_x (nm)	結晶 化度 D_{SEM}/D_x	BET比 表面積値 (m^2/g)	タップ密度 ρ_t (g/cm^3)	有機物 残存量 (重量%)	熱 収縮率 (%)
実施例1A-1	粒状	75	45.2	1.7	3.1	4.55	1.36	2.58
" 1A-2	"	68	41.7	1.6	3.8	4.35	0.82	2.33
" 1A-3	"	97	59.7	1.6	2.5	3.97	0.92	2.14
比較例1A-1	"	96	28.2	3.4	2.9	2.81	1.28	1.93
" 1A-2	"	34	12.1	2.8	5.8	1.26	2.52	1.58
" 1A-3	"	15	8.2	1.8	10.2	1.52	3.86	1.72

[0093] <導電性塗料の製造>

実施例2A-2～2A-3及び比較例2A-1～2A-3：

銀微粒子の種類を種々変化させた以外は、前記実施例2A-1の導電性塗料の作製方法に従って導電性塗料及び導電性膜を製造した。

[0094] このときの製造条件及び得られた導電性塗膜の諸特性を表3に示す。

[0095]

[表3]

実施例 及び 比較例	導電性ペーストの製造	導電性塗膜の特性
	銀微粒子の種類	比抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
実施例2A-1	実施例1A-1	7.3
〃 2A-2	〃 1A-2	8.4
〃 2A-3	〃 1A-3	19.1
比較例2A-1	比較例1A-1	61.7
〃 2A-2	〃 1A-2	74.9
〃 2A-3	〃 1A-3	83.1

[0096] <実施例1 B-1：銀微粒子の製造>

60Lの容器に硝酸銀2.8kgと水25.2Lと高分子保護剤「DISPERBYK-190」（商品名：ビッケミー・ジャパン株式会社製）（酸価10mg KOH/kg、アミン価0mg KOH/kg）92gを加えて混合・攪拌してA液を調製した。別に、50Lの容器にN，N-ジメチルエタノールアミン4.41kgと低分子保護剤としてヘプタン酸214.5gを加えて混合・攪拌を行った後、水18.8Lを加えて混合・攪拌を行い、B液を調製した。

[0097] 次いで、混合溶液の温度が35℃以下になるようコントロールしつつA液にB液を滴下し、70℃まで昇温した後3時間攪拌し、30分間静置して固形物を沈降させた。上澄み液を取り除いた後、純水を用いて洗浄し、上澄み液の電導度が50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまでデカンテーション・水洗を繰り返した。

[0098] 得られた銀微粒子を含む含水率55%の含水物を真空凍結乾燥機に入れ、真空度を10Pa程度まであげて品温を-30℃にして自己凍結させた。その後、真空度を10Paに維持したまま40℃まで昇温し（品温は30℃程

度)、その状態を2時間保持した後、粉碎して実施例1B-1の銀微粒子を得た。

[0099] 得られた銀微粒子の粒子形状は粒状、平均粒子径(D_{SEM})は72nm、結晶子径(D_X)は41.8nm、結晶化度(D_{SEM}/D_X)は1.7、タップ密度(ρ_t)は4.59g/cm³、BET比表面積値は3.5m²/gであり、有機物残存量は1.37重量%、熱収縮率は2.63%であった。

[0100] <実施例2B-1：導電性ペーストの製造>

実施例1B-1の銀微粒子100重量部に対してポリエステル樹脂11.0重量部及び硬化剤1.4重量部と、導電性ペーストにおける銀微粒子の含有量が70wt%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルを加え、自転・公転ミキサー「あわとり練太郎 ARE-310」(株式会社シンキー社製、登録商標)を用いてプレミックスを行った後、3本ロールを用いて均一に混練・分散処理を行い、導電性ペーストを得た。

[0101] 上記で得られた導電性ペーストを膜厚50μmのポリイミドフィルム上に塗布し、120℃で予備乾燥後、150℃において10分間加熱硬化させた後、1molのHCl水溶液に20秒間浸漬し、水洗した後、再度150℃で1分間加熱乾燥することにより導電性塗膜を得た。

[0102] 得られた導電性塗膜の比抵抗は、7.5μΩ・cmであった。

[0103] 実施例1B-2～1B-3及び比較例1B-1～1B-2：

銀微粒子の生成条件を種々変更することにより、銀微粒子を得た。

[0104] このときの製造条件を表4に、得られた銀微粒子の諸特性を表5に示す。

[0105] 比較例1B-3：

上記比較例1A-2と同じである。得られた銀コロイド粒子凝集体の諸特性を表5に示す。

[0106] 比較例1B-4：

上記比較例1A-3と同じである。得られた微小銀粒子塊の諸特性を表5に示す。

[0107]

[表4]

銀微粒子の製造											
実施例 及び 比較例	A液			B液				A液とB液 の混合	還元反応	乾燥条件	
	硝酸銀 添加量 (mol)	高分子保護剤		還元剤		低分子保護剤					
		種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (mol)	種類	添加量 (mol)				
		実施例 1B-1	1	DISPERBYK-190 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	5.2	N,N-ジエチル エタノールアミン	3.0	ヘプタン酸	0.10	35	70
" 1B-2	"	DISPERBYK-194 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	3.5	"	2.6	ヘキサン酸	0.20	32	65	52	"
" 1B-3	"	AKM-0531 (酸価130mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	1.5	"	3.5	プロピオン酸	0.40	28	72	45	"
比較例 1B-1	"	DISPERBYK-190 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	5.2	"	3.0	ヘプタン酸	0.10	60	65	55	"
" 1B-2	"	DISPERBYK-190 (酸価10mgKOH/kg, アミン価0mgKH/kg)	5.2	"	3.0	ヘプタン酸	0.10	35	70	55	乾燥機

[表5]

実施例 及び 比較例	銀微粒子の特性							
	粒子 形状	平均 粒子径 D_{SEM} (nm)	結晶子 径 D_x (nm)	結晶 化度 D_{SEM}/D_x	BET比 表面積値 (m^2/g)	タップ密度 ρ_t (g/cm^3)	有機物 残存量 (重量%)	熱 収縮率 (%)
実施例1B-1	粒状	72	41.8	1.7	3.5	4.59	1.37	2.63
" 1B-2	"	81	49.2	1.6	2.9	4.37	0.86	2.31
" 1B-3	"	96	59.3	1.6	2.6	3.99	0.80	2.13
比較例1B-1	"	93	28.4	3.3	2.7	2.84	1.31	1.92
" 1B-2	" (塊状)	77	40.9	1.9	3.2	1.97	1.34	1.36
" 1B-3	" (塊状)	34	12.1	2.8	5.8	1.26	2.52	1.58
" 1B-4	粒状	15	8.2	1.8	10.2	1.52	3.86	1.72

[0109] <導電性塗料の製造>

実施例 2 B - 2 ~ 2 B - 3 及び比較例 2 B - 1 ~ 2 B - 4 :

銀微粒子の種類を種々変化させた以外は、前記実施例 2 B - 1 の導電性塗料の作製方法に従って導電性塗料及び導電性膜を製造した。

[0110] このときの製造条件及び得られた導電性塗膜の諸特性を表 6 に示す。

[0111]

[表6]

実施例 及び 比較例	導電性ペーストの製造	導電性塗膜の特性
	銀微粒子の種類	比抵抗 ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)
実施例2B-1	実施例1B-1	7.5
// 2B-2	// 1B-2	9.1
// 2B-3	// 1B-3	19.8
比較例2B-1	比較例1B-1	54.3
// 2B-2	// 1B-2	67.2
// 2B-3	// 1B-3	74.9
// 2B-4	// 1B-4	83.4

産業上の利用可能性

[0112] 一般に、銀微粒子の粒子サイズが小さくなるほどタップ密度は小さくなる傾向にあるが、本発明に係る銀微粒子の製造法は、前記平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ と微粒子であるにもかかわらず、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有する銀微粒子を得ることができるため、低温焼結性並びに電極や回路パターン中における充填性に優れた銀微粒子の製造法として好適である。

[0113] また、本発明に係る銀微粒子は、上記製造法により、平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ と微粒子であるにもかかわらず、 3.0 g/cm^3 以上の高いタップ密度を有していることから、基板上に形成された電極や回路パターン中における充填性に優れた導電性ペースト等の原料として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径 (D_{SEM}) が $30 \sim 100 \text{ nm}$ であり、タップ密度が 3.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする銀微粒子。
- [請求項2] BET比表面積値が $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1記載の銀微粒子。
- [請求項3] 結晶子径 (D_x) が 30 nm 以上である請求項1又は請求項2記載の銀微粒子。
- [請求項4] 銀微粒子表面の有機物残存量が $0.5 \sim 2.0$ 重量%である請求項1から請求項3のいずれかに記載の銀微粒子。
- [請求項5] 240°C における熱収縮率が 2.0% 以上である請求項1から請求項4のいずれかに記載の銀微粒子。
- [請求項6] 請求項1から請求項5のいずれかに記載の銀微粒子を含む導電性ペースト。
- [請求項7] 請求項6記載の導電性ペーストを用いて形成された導電性膜。
- [請求項8] 請求項7記載の導電性膜を有する電子デバイス。
- [請求項9] 硝酸銀と高分子保護剤とを用いて水溶液を調製し (A液)、前記A液とは別に還元剤と低分子保護剤を溶解させた水溶液を調製し (B液)、前記B液を前記A液に滴下して還元析出させて得られた銀微粒子を分離・洗浄・乾燥させる銀微粒子の製造法において、前記B液を前記A液に滴下した際の混合溶液の温度を 40°C 以下に制御すると共に、乾燥工程を真空凍結乾燥により行うことを特徴とする銀微粒子の製造法。
- [請求項10] 真空凍結乾燥前の含水物の含水率が 30% 以上である請求項9記載の銀微粒子の製造法。
- [請求項11] 得られる銀微粒子が請求項1～5の何れかに記載の銀微粒子である請求項9又は10記載の銀微粒子の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(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, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y	JP 2007-131950 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims 1, 4; paragraphs [0009] to [0020] (Family: none)	1, 2, 5-8 1-8
Y	JP 2011-080094 A (Toda Kogyo Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), paragraph [0028] & WO 2011/040521 A1	1-8
Y	JP 2007-016258 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claim 9 & US 2009/0116998 A1 & EP 1930104 A1 & WO 2007/004649 A1	3



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
11 April, 2013 (11.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-289745 A (Nihon Handa Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraph [0040] (Family: none)	4
A	JP 2011-236453 A (Toda Kogyo Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims 1, 4; paragraphs [0023] to [0043] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(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 (I P C))

Int.Cl. B22F1/00, B22F1/02, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 Y	JP 2007-131950 A (DOWAホールディングス株式会社) 2007.05.31, 請求項 1、4、段落【0009】-【0020】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8 1-8
Y	JP 2011-080094 A (戸田工業株式会社) 2011.04.21, 段落【0028】 & WO 2011/040521 A1	1-8
Y	JP 2007-016258 A (三井金属鉱業株式会社) 2007.01.25, 請求項 9 & US 2009/0116998 A1 & EP 1930104 A1 & WO 2007/004649 A1	3

☒ 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

1 1 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川村 裕二

4 K

3 3 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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
Y	JP 2009-289745 A (ニホンハンダ株式会社) 2009. 12. 10, 段落【0040】 (ファミリーなし)	4
A	JP 2011-236453 A (戸田工業株式会社) 2011. 11. 24, 請求項1、4、段落【0023】－【0043】 (ファミリーなし)	1-11