

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-206777

(P2013-206777A)

(43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 O 1 Z	4 K O 1 8
H O 1 B 5/00 (2006.01)	H O 1 B 5/00 E	5 G 3 O 1
H O 1 B 1/00 (2006.01)	H O 1 B 5/00 H	5 G 3 O 7
H O 1 B 1/22 (2006.01)	H O 1 B 1/00 E	
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	H O 1 B 1/00 H	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-75778 (P2012-75778)
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012.3.29)

(71) 出願人 506334182
 DOWAエレクトロニクス株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100107548
 弁理士 大川 浩一
 (72) 発明者 内川 裕也
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 DOWAエレクトロニクス株式会社内
 (72) 発明者 中野谷 太郎
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 DOWAエレクトロニクス株式会社内
 (72) 発明者 平田 晃嗣
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 DOWAエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀被覆フレーク状硝子粉およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用する銀の量を少なくしても優れた導電性を有する導電性ペーストを形成することができる銀被覆フレーク状硝子粉およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 レーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が3以上のフレーク状硝子粉を錫イオン含有溶液中に浸漬して、フレーク状硝子粉の表面に錫イオンを被着させた後、銀イオン含有溶液中に浸漬し、その溶液に錯化剤またはアルカリと還元剤を添加して、析出した銀でフレーク状硝子粉の表面を被覆するとともに、溶液中に表面処理剤を添加して、銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤および高分子分散剤からなる群から選ばれる1種以上からなる表面処理剤を付着させることにより、銀被覆フレーク状硝子粉を製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレーク状硝子粉の表面を銀で被覆する工程と、この銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤を付着させる工程とを備えたことを特徴とする、銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

【請求項 2】

前記銀で被覆する工程が、前記フレーク状硝子粉を銀イオン含有溶液中に浸漬し、その溶液に錯化剤またはアルカリと還元剤を添加して、析出した銀で前記フレーク状硝子粉の表面を被覆する工程からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

10

【請求項 3】

前記銀で被覆する工程の前に、前記フレーク状硝子粉を錫イオン含有溶液中に浸漬して、前記フレーク状硝子粉の表面に錫イオンを被着させる工程を備えたことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

【請求項 4】

前記表面処理剤を付着させる工程が、前記溶液中に表面処理剤を添加する工程からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

【請求項 5】

前記表面処理剤が、脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤および高分子分散剤からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

20

【請求項 6】

前記フレーク状硝子粉のアスペクト比が 3 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

【請求項 7】

前記フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu m$ であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

【請求項 8】

前記銀被覆フレーク状硝子粉中の銀含有量が 10 質量%以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法。

30

【請求項 9】

銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤が付着していることを特徴とする、銀被覆フレーク状硝子粉。

【請求項 10】

前記表面処理剤が、脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤および高分子分散剤からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする、請求項 9 に記載の銀被覆フレーク状硝子粉。

【請求項 11】

前記フレーク状硝子粉のアスペクト比が 3 以上であることを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の銀被覆フレーク状硝子粉。

40

【請求項 12】

前記銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu m$ であることを特徴とする、請求項 9 乃至 11 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉。

【請求項 13】

前記銀被覆フレーク状硝子粉中の銀含有量が 10 質量%以上であることを特徴とする、請求項 9 乃至 12 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉。

【請求項 14】

前記銀被覆フレーク状硝子粉の強熱減量値が 0.01～1%であることを特徴とする、請求項 9 乃至 13 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉。

50

【請求項 15】

請求項 9 乃至 14 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉を導体として用いたことを特徴とする、導電性ペースト。

【請求項 16】

請求項 9 乃至 14 のいずれかに記載の銀被覆フレーク状硝子粉を導体として用いたことを特徴とする、樹脂硬化型導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、銀被覆フレーク状硝子粉およびその製造方法に関し、特に、積層コンデンサの内部電極、回路基板の導体パターン、太陽電池などの基板の電極や回路などの電子部品に使用する導電性ペースト用の銀被覆フレーク状硝子粉およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、積層コンデンサの内部電極、回路基板の導体パターン、太陽電池などの基板の電極や回路などを形成するために、（導電性および耐酸化性に優れている）銀粉を樹脂などの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。一般に、導電性ペーストは、焼成型の導電性ペーストと樹脂硬化型の導電性ペーストに分類される。焼成型の導電性ペーストでは、焼成により導体を形成するが、樹脂硬化型の導電性ペーストでは、樹脂の体積収縮により銀粉同士が接触して電氣的に導通する。そのため、樹脂硬化型の導電性ペーストでは、接触面積が大きいフレーク状銀粉が使用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

20

【0003】

近年、銀などの金属の価格が高騰しており、使用する金属の量を少なくしても、導電性を有する導電性ペーストが望まれている。このような導電性ペーストとして、ガラスフレークなどの鱗片状非金属無機粉粒体の表面を無電解メッキにより銀などの導電性物質で被覆した導電性無機粉粒体と、液状樹脂組成物とからなる導電性組成物が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3874634 号公報（段落番号 0006）

【特許文献 2】特開昭 59-152935 号公報（第 1-2 頁）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献 2 の導電性組成物は、導電性が十分ではなく、積層コンデンサの内部電極、回路基板の導体パターン、太陽電池などの基板の電極や回路などを形成するための導電性ペーストとして使用することはできない。

40

【0006】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、使用する銀の量を少なくしても優れた導電性を有する導電性ペーストを形成することができる銀被覆フレーク状硝子粉およびそ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】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、フレーク状硝子粉の表面を銀で被覆し、この銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤を付着させることにより、使用する銀の量を少なくしても優れた導電性を有する導電性ペーストを形成す

50

ることができる銀被覆フレーク状硝子粉を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明による銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法は、フレーク状硝子粉の表面を銀で被覆する工程と、この銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤を付着させる工程とを備えている。この銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法において、銀で被覆する工程が、フレーク状硝子粉を銀イオン含有溶液中に浸漬し、その溶液に錯化剤またはアルカリと還元剤を添加して、析出した銀でフレーク状硝子粉の表面を被覆する工程からなるのが好ましい。また、銀で被覆する工程の前に、フレーク状硝子粉を錫イオン含有溶液中に浸漬して、フレーク状硝子粉の表面に錫イオンを被着させる工程を備えているのが好ましい。また、表面処理剤を付着させる工程が、溶液中に表面処理剤を添加する工程からなるのが好ましい。また、表面処理剤が、脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤および高分子分散剤からなる群から選ばれる1種以上であるのが好ましい。また、フレーク状硝子粉のアスペクト比が3以上であるのが好ましく、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu m$ であるのが好ましい。さらに、銀被覆フレーク状硝子粉中の銀含有量が10質量%以上であるのが好ましい。

10

【0009】

また、本発明による銀被覆フレーク状硝子粉は、銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤が付着していることを特徴とする。この銀被覆フレーク状硝子粉において、表面処理剤が、脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤および高分子分散剤からなる群から選ばれる1種以上であるのが好ましい。また、フレーク状硝子粉のアスペクト比が3以上であるのが好ましく、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu m$ であるのが好ましい。さらに、銀被覆フレーク状硝子粉中の銀含有量が10質量%以上であるのが好ましく、銀被覆フレーク状硝子粉の強熱減量値が0.01～1%であるのが好ましい。

20

【0010】

さらに、本発明による導電性ペーストおよび樹脂硬化型導電性ペーストは、上記の銀被覆フレーク状硝子粉を導体として用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、使用する銀の量を少なくしても優れた導電性を有する導電性ペーストを形成することができる銀被覆フレーク状硝子粉を製造することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明による銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法の実施の形態は、フレーク状硝子粉の表面を銀で被覆する工程と、この銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤を付着させる工程とを備えている。

【0013】

銀で被覆する工程は、フレーク状硝子粉を銀イオン含有溶液中に浸漬し、その溶液に錯化剤またはアルカリと還元剤を添加して、銀粒子を還元析出させる湿式還元法によって、析出した銀でフレーク状硝子粉の表面を被覆する工程からなるのが好ましい。この工程では、銀イオン含有溶液中に攪拌しながらフレーク状硝子粉を浸漬して得られたスラリーに、錯化剤またはアルカリと還元剤を添加することにより、フレーク状硝子粉の表面に銀粒子を析出させる。この工程では、フレーク状硝子粉の表面全体を完全に銀で覆わなくてもよく、フレーク状硝子粉の表面の一部が露出してもよい。このようにフレーク状硝子粉の表面の一部が露出している場合、銀被覆フレーク状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用した場合に、フレーク状硝子粉の表面の銀と表面処理剤との相互作用により、フレーク状硝子粉の表面を被覆する銀の微細な不均質性はそれ程影響しないと考えられる。なお、銀で被覆する工程の前に、フレーク状硝子粉を錫イオン含有溶液中に浸漬して、フレーク状硝子粉の表面に錫イオンを被着させる工程（センシタイジング（感受性付与）工程）

40

50

を設けてもよい。

【0014】

銀イオン含有溶液としては、硝酸銀水溶液などを使用することができる。この銀イオン含有溶液に錯化剤またはアルカリを添加することによって、銀塩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生成することができる。銀塩錯体を含有する水溶液またはスラリーを生成するための錯化剤としては、アンモニア水、アンモニウム塩、キレート化合物などを使用することができる。銀中間体を含有する水溶液またはスラリーを生成するためのアルカリとしては、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどを使用することができる。これらの中で、硝酸銀水溶液にアンモニア水を添加して銀アンミン錯体水溶液を生成するのが好ましい。アンミン錯体中のアンモニアの配位数は2であるため、アンモニアの添加量は、銀1モル当たり2モル以上であるが、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、銀1モル当たり8モル以下であるのが好ましい。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モルを超えても銀被覆フレーク状硝子粉を得ることができる。

10

【0015】

還元剤としては、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、次亜リン酸ナトリウム、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、ロンガリットなどの1種以上を使用することができる。これらの中で、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なる群から選ばれる1種以上を使用するのが好ましく、ホルマリンまたはヒドラジンを使用するのがさらに好ましく、ヒドラジンを使用するのが最も好ましい。還元剤の添加量は、銀の収率を高めるために、銀に対して1当量以上であるのが好ましく、還元力が弱い還元剤を使用する場合には、銀に対して2当量以上、例えば、10～20当量でもよい。

20

【0016】

表面処理剤を付着させる工程では、フレーク状硝子粉を浸漬した銀イオン含有溶液に表面処理剤を添加して、（銀で被覆された）フレーク状硝子粉の表面に表面処理剤を付着させるのが好ましい。このように表面処理剤が付着した銀被覆フレーク状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用すると、ペースト中の銀被覆フレーク状硝子粉の分散性が向上して配向性が向上し、銀被覆フレーク状硝子粉同士の接触面積が増加するため、このペーストを塗布して乾燥することによって得られる導電膜の抵抗を低くすることができる。この工程では、溶液の攪拌および温度調整を適宜行うのが好ましい。

30

【0017】

表面処理剤は、還元剤の添加前、添加中、添加後のいずれに添加してもよい。表面処理剤の添加量は、溶液中の銀に対して0.01～1質量%であるのが好ましく、この範囲内において、銀被覆硝子が所望の特性および強熱減量値を有するように調整するのが好ましい。

【0018】

銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に付着した表面処理剤は、フーリエ変換赤外分析法（FT-IR）により銀被覆フレーク状硝子粉の処理剤種の定性分析を行う方法、銀被覆フレーク状硝子粉の銀成分を硝酸で溶解してクロロホルムなどで溶媒抽出した後に炭素自動分析機やガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）により測定する方法、銀被覆フレーク状硝子粉を塩酸と混合して加熱することにより得られた液の吸光度より算出する方法などによって分析することができる。

40

【0019】

表面処理剤としては、脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属化合物、キレート剤および高分子分散剤からなる群から選ばれる1種以上を使用することができる。

【0020】

脂肪酸の例として、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチ

50

ン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などを挙げることができる。

【0021】

脂肪酸塩の例として、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、コバルト、マンガン、鉛、亜鉛、スズ、ストロンチウム、ジルコニウム、銀、銅などの金属と脂肪酸が塩を形成したものを挙げることができる。

【0022】

界面活性剤の例として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などの陰イオン界面活性剤、脂肪族4級アンモニウム塩などの陽イオン界面活性剤、イミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン界面活性剤などを挙げることができる。

10

【0023】

有機金属化合物の例として、アセチルアセトントリブトキシジルコニウム、クエン酸マグネシウム、ジエチル亜鉛、ジブチルスズオキサイド、ジメチル亜鉛、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、トリエチルインジウム、トリエチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルガリウム、モノブチルスズオキサイド、テトライソシアネートシラン、テトラメチルシラン、テトラメトキシシラン、ポリメトキシシロキサン、モノメチルトリイソシアネートシラン、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などを挙げることができる。

20

【0024】

キレート剤の例として、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、2H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、4H-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1H-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3, 4-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 4-チアトリアゾール、2H-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3, 5-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 5-チアトリアゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グリコール酸、乳酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、ヒドロアクリル酸、マンデル酸、クエン酸、アスコルビン酸またはこれらの塩などを挙げることができる。

30

【0025】

高分子分散剤の例として、ペプチド、ゼラチン、コラーゲンペプチド、アルブミン、アラビアゴム、プロタルビン酸、リサルビン酸などを挙げることができる。

【0026】

これらの表面処理剤の中で、アゾール類、脂肪酸およびこれらの塩からなる群から選ばれる1種以上を使用するのが好ましく、オレイン酸、ステアリン酸およびこれらの塩からなる群から選ばれる1種以上を使用するのがさらに好ましい。

40

【0027】

この銀被覆フレーク状硝子粉の製造方法で使用するフレーク状硝子粉は、銀被覆フレーク状硝子粉の平均粒径 D_{50} が所望の粒径になるように、レーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、フレーク状硝子粉のアスペクト比（平均粒径 D_{50} ／平均厚さ）が3以上であるのが好ましい。アスペクト比が3未満になると、フレーク状硝子粉の粒子の形状が球形に近くなるため、銀被覆フレーク状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用した場合に十分な導電性を得ることができない場合がある。

【0028】

50

また、フレーク状硝子粉は、環境への影響を考えると、無鉛硝子であるのが好ましく、硝子質であって金属が混在しているものでもよい。例えば、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ からなるフレーク状硝子粉、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ からなるフレーク状硝子粉、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ からなるフレーク状硝子粉（ R_2O はアルカリ金属酸化物）などを使用することができる。

【0029】

表面処理剤を付着させる工程後に得られた銀被覆硝子含有スラリーを濾過し、水洗することによって、流動性がほとんどない塊状のケーキが得られる。このケーキの乾燥を早めたり、乾燥時の凝集を防ぐために、ケーキ中の水を低級アルコールやポリオールなどで置換してもよい。このケーキを強制循環式大気乾燥機、真空乾燥機、気流乾燥装置などの乾燥機によって乾燥した後、解砕することにより、銀被覆フレーク状硝子粉が得られる。また、解砕後に分級処理を行ってもよい。なお、乾燥、粉碎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マイクロドライヤなど）を用いて乾燥、粉碎および分級を行ってもよい。

10

【0030】

このようにして、銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤が付着した銀被覆フレーク状硝子粉を得ることができる。

【0031】

この銀被覆フレーク状硝子粉は、レーザー回折法による平均粒径 D_{50} が $1 \sim 8 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。平均粒径が小さければ、樹脂硬化型の導電性ペーストに使用して導電膜を形成した場合に、導電膜中の膜密度が高くなるので、導電性を高めることができる。

20

【0032】

また、銀被覆フレーク状硝子粉のアスペクト比（平均粒径 D_{50} ／平均厚さ）が3以上であるのが好ましい。アスペクト比が3未満になると、銀被覆フレーク状硝子粉の粒子の形状が球形に近くなるため、樹脂硬化型の導電性ペーストに使用した場合に十分な導電性を得ることができない場合がある。

【0033】

また、銀被覆フレーク状硝子粉のタップ密度は、 1 g/cm^3 以上であるのが好ましい。タップ密度が低過ぎると、樹脂硬化型の導電性ペーストに使用した際に、充填性が悪くなって、銀被覆フレーク状硝子粉同士の接触面積が減少し、十分な導電性を得ることができない場合がある。

30

【0034】

また、銀被覆フレーク状硝子粉中の銀含有量は、10質量%未満では十分な導電性を得ることができない場合があるので、銀被覆フレーク状硝子粉全体に対して10質量%以上であるのが好ましく、30質量%以上であるのがさらに好ましく、50質量%以上であるのが最も好ましい。この銀含有量は、反応液中の残留する銀イオンがない場合に、反応に供する銀の量とフレーク状硝子粉の量から算出することができるが、銀被覆フレーク状硝子粉の銀成分を硝酸で溶解し、ガラス成分をろ過により除去して、誘導結合プラズマ（ICP）などの化学分析により直接測定することもできる。

40

【0035】

さらに、銀被覆フレーク状硝子粉の強熱減量値は、 $0.01 \sim 1\%$ であるのが好ましい。強熱減量値が低過ぎると、樹脂硬化型の導電性ペーストに使用した場合に、ペースト中の銀被覆フレーク状硝子粉の分散性が悪くなって配向性が悪化し、銀被覆フレーク状硝子粉同士の接触面積が減少するため、ペースト中で良好な導電性を得ることができず、一方、強熱減量値が高過ぎると、ペースト中の有機成分が導通を阻害するため、十分な導電性を得ることができない場合がある。

【0036】

得られた銀被覆フレーク状硝子粉を（必要に応じて硬化剤および粘度調整剤を加えて）樹脂と混合して、混練処理を行うことにより、導電性ペーストを得ることができる。混合

50

する樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、エチルセルロースなどの１種以上を使用することができる。

【００３７】

導電性ペーストの粘度は、 25°C で $10\sim 1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるのが好ましい。 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると、ペーストの印刷時ににじみが発生する場合があります、 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、印刷むらが発生する場合がある。

【実施例】

【００３８】

以下、本発明による銀被覆フレーク状硝子粉およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

【００３９】

〔実施例１〕

$\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ からなる平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.7\mu\text{m}$ でアスペクト比 13.6 のフレーク状硝子粉（日本板硝子株式会社製のファインフレークMTD010FYX） 17g をSUSボール（直径 1.6mm ） 553g とともに振動ボールミル（HEIKO社製のTI-100）に投入し、振幅 6.4mm 、振動数 1493vpm で 10 分間破碎処理を行って、フレーク状硝子粉を破碎した。得られたフレーク状硝子粉 0.3g をイソプロピルアルコール 30mL に添加し、出力 50W の超音波洗浄器により 5 分間分散させた後、マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装株式会社製のHoneywell 9320X-100）を用いて、レーザー回折法による平均粒径 D_{50} を測定したところ、 $4.7\mu\text{m}$ であった。なお、フレーク状硝子粉は、長手軸方向が優先的に破碎されると考えられるため、平均厚さが変わらないと仮定すると、得られたフレーク状硝子粉のアスペクト比は 6.7 であった。

【００４０】

このようにして破碎したフレーク状硝子粉 8.6g を塩化第一錫の塩酸酸性水溶液に浸漬した後、ろ過し、水洗して、 Sn^{2+} が被着したフレーク状硝子粉を得た。

【００４１】

このようにして Sn^{2+} が被着したフレーク状硝子粉を反応槽中で攪拌されている純水に投入して、 Sn^{2+} が被着したフレーク状硝子粉を純水中に分散させ、その中に銀 8.6g を含む硝酸銀水溶液 28.4g を投入し、フレーク状硝子粉の表面に銀を析出させた。

【００４２】

次いで、反応槽中に 28 質量％のアンモニア水 19.5g と 20 質量％の水酸化ナトリウム水溶液 4.0g を添加して、銀アンミン錯塩水溶液を得た。この銀アンミン錯塩水溶液の液温を 30°C にして、 8 質量％のヒドラジン－水和物水溶液 24.2g を加えて、フレーク状硝子粉の表面にさらに銀を析出させた。

【００４３】

銀が十分に析出した後、表面処理剤として 20 質量％のオレイン酸のエタノール溶液 0.6g を添加して、銀被覆フレーク状硝子粉を含むスラリーを得た。この銀被覆フレーク状硝子粉含有スラリーを濾過し、水洗して、ケーキを得た。

【００４４】

次いで、得られたケーキを 75°C の真空乾燥機で 10 時間乾燥させ、コーヒーマイルで破碎して、 50 質量％の銀を含む銀被覆フレーク状硝子粉を得た。

【００４５】

このようにして得られた銀被覆フレーク状硝子粉について、レーザー回折法による平均粒径 D_{50} およびBET比表面積を測定するとともに、タップ密度および強熱減量値を算出した。

【００４６】

銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は、銀被覆フレーク状

10

20

30

40

50

硝子粉 0.3 g をイソプロピルアルコール 30 mL に添加し、出力 50 W の超音波洗浄器により 5 分間分散させた後、マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装株式会社製の Honeywell 9320X-100）を用いて測定した。その結果、レーザー回折法による平均粒径 D_{50} は 5.7 μm であった。

【0047】

銀被覆フレーク状硝子粉の BET 比表面積は、銀被覆フレーク状硝子粉を 60 °C で 10 分間脱気した後、比表面積測定装置（カウンタクロム（Quanta Chrome）社製のモノソープ）を用いて、窒素吸着による BET 1 点法で測定した。その結果、BET 比表面積は 1.09 m^2/g であった。

【0048】

銀被覆フレーク状硝子粉のタップ密度は、銀被覆フレーク状硝子粉 15 g を計量して 20 mL の試験管に入れ、落差 20 mm で 1,000 回タッピングし、タップ密度 = 試料質量 (15 g) / タッピング後の試料体積 (cm^3) から算出した。その結果、タップ密度は 1.85 g/cm^3 であった。

【0049】

銀被覆フレーク状硝子粉の強熱減量値は、銀被覆フレーク状硝子粉 3 g を秤量 (w_1) して磁性るつばに入れ、電気炉（アドバンテック社製の KM-1302）により 800 °C で 30 分強熱した後、冷却し、再度秤量 (w_2) することにより、強熱減量値 (%) = ($w_1 - w_2$) $\times$ 100 / w_1 から求めた。その結果、強熱減量値は 0.06 % であった。

【0050】

これらの結果を表 1 および表 2 に示す。

【0051】

【表 1】

	硝子粉		
	粒子形状	平均粒径 $D_{50} (\mu\text{m})$	アスペクト比
実施例 1	フレーク状	4.7	6.7
実施例 2	フレーク状	6.8	9.7
実施例 3	フレーク状	2.7	3.9
実施例 4	フレーク状	4.4	6.3
比較例 1	フレーク状	9.5	13.6
比較例 2	球状	4.5	—
比較例 3	フレーク状	4.0	5.7
比較例 4	フレーク状	5.0	6.9

【0052】

【表 2】

	銀被覆硝子粉					
	銀含有量 (質量%)	表面 処理剤	平均 粒径 D ₅₀ (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	タップ 密度 (g/cm^3)	強熱 減量値 (%)
実施例 1	50	オレイン酸	5.7	1.09	1.85	0.06
実施例 2	50	オレイン酸	7.4	1.25	1.68	0.09
実施例 3	50	オレイン酸	3.8	1.34	1.83	—
実施例 4	50	ステアリン酸	5.0	1.65	1.67	—
比較例 1	50	オレイン酸	9.7	0.99	1.91	—
比較例 2	50	オレイン酸	4.5	1.62	2.05	—
比較例 3	50	—	5.3	1.96	0.85	—
比較例 4	5	オレイン酸	5.0	4.08	0.61	—

【0053】

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉 90.0 質量部と、エポキシ樹脂（アデカ社製の EP-4901E）8.3 質量部と、硬化剤（味の素ファインテクノ社製の AMICYU MY-24）1.7 質量部とを混合し、（混練処理後のペースト粘度が 10～1000 Pa・s になるように）粘度調整剤として酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテルを添加した後、プロペラレス自公転式攪拌脱泡装置（株式会社シンキー製の AR250）を用いて 30 秒間混合し、3 本ロール（EXAKT 社製の 80S）を用いてロールギャップ 100 μm から 20 μm までロール間を通過させて混練処理を行うことにより、導電性ペーストを得た。

【0054】

このようにして得られた導電性ペーストを、スクリーン印刷装置（マイクロテック社製の MT-320T）によりスキージ圧 0.3 MPa でアルミナ基板上に 8 mm×10 mm の長方形に印刷した後、大気循環式乾燥機を用いて 200℃ で 40 分間加熱して導電膜を作製し、得られた導電膜の膜厚および体積抵抗率を測定した。

【0055】

導電膜の膜厚は、表面粗さ計（株式会社小坂研究所製の SE-30D）を用いて、アルミナ基板上の導電膜を印刷していない部分と導電膜の部分の段差を測定することによって求めた。また、導電膜の体積抵抗率は、抵抗率測定器（三菱ケミカル社製の MCP-T410）を用いて導電膜の表面抵抗率を測定し、導電膜の（膜厚と面積から求めた）体積と表面抵抗率から求めた。その結果、導電膜の膜厚は 28.5 μm であり、体積抵抗率は $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0056】

これらの結果を表 3 に示す。

【0057】

【表 3】

	膜厚 (μm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例 1	28.5	5.5×10^{-4}
実施例 2	37.8	9.9×10^{-4}
実施例 3	25.8	1.2×10^{-3}
実施例 4	27.8	7.3×10^{-4}
比較例 1	24.3	5.2×10^{-3}
比較例 2	40.0	1.9×10^{-3}
比較例 3	44.0	4.4×10^{-3}
比較例 4	25.8	レンジオーバー

10

【0058】

[実施例 2]

振動ボールミルへのフレーク状硝子粉の投入量を 10 g とし、破碎処理時間を 2 分間とした以外は、実施例 1 と同様の方法により得られたフレーク状硝子粉および銀被覆フレーク状硝子粉について、実施例 1 と同様の方法により、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} を測定してアスペクト比を算出し、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} および B E T 比表面積を測定するとともに、タップ密度および強熱減量値を算出した。

20

【0059】

その結果、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は 6.8 μm であり、アスペクト比は 9.7 であった。また、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は 7.4 μm 、B E T 比表面積は 1.25 m^2/g 、タップ密度は 1.68 g/cm^3 、強熱減量値は 0.09 % であった。これらの結果を表 1 および表 2 に示す。

30

【0060】

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は 37.8 μm であり、体積抵抗率は $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0061】

[実施例 3]

振動ボールミルへのフレーク状硝子粉の投入量を 12 g とし、破碎処理時間を 70 分間とした以外は、実施例 1 と同様の方法により得られたフレーク状硝子粉および銀被覆フレーク状硝子粉について、実施例 1 と同様の方法により、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} を測定してアスペクト比を算出し、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} および B E T 比表面積を測定するとともに、タップ密度を算出した。

40

【0062】

その結果、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は 2.7 μm であり、アスペクト比は 3.9 であった。また、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は 3.8 μm 、B E T 比表面積は 1.34 m^2/g 、タップ密度は 1.83 g/cm^3 であった。これらの結果を表 1 および表 2 に示す。

【0063】

50

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は $25.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、体積抵抗率は $1.2 \times 10^{-3}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの結果を表3に示す。

【0064】

[実施例4]

振動ボールミルへのフレーク状硝子粉の投入量を 10 g とし、破碎処理時間を7分間とした以外は、実施例1と同様の方法によりフレーク状硝子粉を得るとともに、表面処理剤として $15.5\text{ }\%$ のステアリン酸のエマルジョン水溶液 0.74 g を使用した以外は、実施例1と同様の方法により銀被覆フレーク状硝子粉を得た。このようにして得られたフレーク状硝子粉および銀被覆フレーク状硝子粉について、実施例1と同様の方法により、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} を測定してアスペクト比を算出し、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} およびBET比表面積を測定するとともに、タップ密度を算出した。

【0065】

その結果、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $4.4\text{ }\mu\text{m}$ であり、アスペクト比は 6.3 であった。また、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $1.65\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $1.67\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。これらの結果を表1および表2に示す。

【0066】

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は $27.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、体積抵抗率は $7.3 \times 10^{-4}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの結果を表3に示す。

【0067】

[比較例1]

破碎処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の方法により得られた銀被覆フレーク状硝子粉について、実施例1と同様の方法により、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} およびBET比表面積を測定するとともに、タップ密度を算出した。

【0068】

その結果、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $9.7\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $0.99\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $1.91\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。これらの結果を表1および表2に示す。

【0069】

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は $24.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、体積抵抗率は $5.2 \times 10^{-3}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの結果を表3に示す。

【0070】

[比較例2]

フレーク状硝子粉の代わりに、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる平均粒径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ の球状の粒子形状の硝子粉（ポッターズ・パロティーニ社製のEMB-10）を使用し、破碎処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の方法により得られた銀被覆球状硝子粉について、実施例1と同様の方法により、銀被覆球状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} およびBET比表面積を測定するとともに、タップ密度を算出した。

【0071】

その結果、銀被覆球状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $1.62\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $2.05\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。これらの

結果を表 1 および表 2 に示す。

【0072】

また、得られた銀被覆球状硝子粉を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は $40.0 \mu\text{m}$ であり、体積抵抗率は $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0073】

[比較例 3]

振動ボールミルへのフレーク状硝子粉の投入量を 11 g とし、破碎処理時間を 10 分間とした以外は、実施例 1 と同様の方法によりフレーク状硝子粉を得るとともに、表面処理剤を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により銀被覆フレーク状硝子粉を得た。このようにして得られたフレーク状硝子粉および銀被覆フレーク状硝子粉について、実施例 1 と同様の方法により、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} を測定してアスペクト比を算出し、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} および B E T 比表面積を測定するとともに、タップ密度を算出した。

【0074】

その結果、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $4.0 \mu\text{m}$ であり、アスペクト比は 5.7 であった。また、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $5.3 \mu\text{m}$ 、B E T 比表面積は $1.96 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。これらの結果を表 1 および表 2 に示す。

【0075】

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は $44.0 \mu\text{m}$ であり、体積抵抗率は $4.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0076】

[比較例 4]

振動ボールミルへのフレーク状硝子粉の投入量を 10 g とし、破碎処理時間を 6 分間とした以外は、実施例 1 と同様の方法によりフレーク状硝子粉を得るとともに、得られたフレーク状硝子粉 16 g を使用して銀の析出および被覆のための原材料の重量を $1/10$ 倍とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、 5 質量%の銀を含む銀被覆フレーク状硝子粉を得た。このようにして得られたフレーク状硝子粉および銀被覆フレーク状硝子粉について、実施例 1 と同様の方法により、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} を測定してアスペクト比を算出し、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} および B E T 比表面積を測定するとともに、タップ密度を算出した。

【0077】

その結果、フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $5.0 \mu\text{m}$ であり、アスペクト比は 6.9 であった。また、銀被覆フレーク状硝子粉のレーザー回折法による平均粒径 D_{50} は $5.0 \mu\text{m}$ 、B E T 比表面積は $4.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $0.61 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。これらの結果を表 1 および表 2 に示す。

【0078】

また、得られた銀被覆フレーク状硝子粉を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、膜厚および体積抵抗率を求めたところ、導電膜の膜厚は $25.8 \mu\text{m}$ であり、体積抵抗率は測定レンジオーバーとなって測定不能であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0079】

表 1 ～表 3 からわかるように、銀で被覆されたフレーク状硝子粉の表面に表面処理剤が付着した実施例 1 ～4 の銀被覆フレーク状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用して作製した導電膜は、体積抵抗率が $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低く、優れた導電性を有していた。一方、表面処理剤が付着していない比較例 3 の銀被覆フレーク状硝子粉を

10

20

30

40

50

樹脂硬化型の導電性ペーストに使用して作製した導電膜は、体積抵抗率が $4.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、導電性が悪かった。また、平均粒径 D_{50} が $8 \mu\text{m}$ 以上である比較例 1 の銀被覆フレーク状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用して作製した導電膜も、体積抵抗率が $5.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、導電性が悪かった。また、粒子の形状がフレーク状ではなく球状である比較例 2 の銀被覆球状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用して作製した導電膜も、体積抵抗率が $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、導電性が悪かった。さらに、銀含有量が 10 質量%未満である比較例 4 の銀被覆フレーク状硝子粉を樹脂硬化型の導電性ペーストに使用して作製した導電膜では、導通させることができなかった。

【産業上の利用可能性】

10

【0080】

本発明による銀被覆フレーク状硝子粉は、使用する銀の量を少なくしても優れた導電性を有する導電性ペーストを形成することができるため、積層コンデンサの内部電極、回路基板の導体パターン、太陽電池などの基板の電極や回路などの電子部品に使用する安価な導電性ペーストの作製に利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	H 0 1 B 1/22	A
	B 2 2 F 1/02	A

F ターム(参考) 4K018 BA01 BA20 BC22 BC26 BD04 KA33
5G301 DA03 DA29 DA51 DA53 DA55 DA57 DA59 DD01
5G307 AA02