

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133627 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/02 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058327
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)
- (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 2011-078259 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社 (TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩崎敬介 (IWASAKI, Keisuke) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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, 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, 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, MD, 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-COATED COPPER POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, SILVER-COATED COPPER POWDER-CONTAINING CONDUCTIVE PASTE, CONDUCTIVE ADHESIVE AGENT, CONDUCTIVE FILM, AND ELECTRIC CIRCUIT

(54) 発明の名称: 銀コート銅粉及びその製造法、該銀コート銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路

(57) Abstract: The present invention provides a silver-coated copper powder exhibiting excellent conductivity and migration resistance and a method for producing the same, and a conductive paste, conductive adhesive agent, conductive film and electric circuit containing the silver-coated copper powder. A method for producing a silver-coated copper powder in which a copper powder and a silver fine-particle powder are mixed and stirred and the silver fine-particle powder is adhered to the particle surfaces of the copper powder; wherein a silver-coated copper powder exhibiting excellent conductivity and migration resistance can be obtained by carrying out all the treatment processes as dry processes, and by using, as the silver fine-particle powder, silver fine-particle powder in which the particle surfaces have been surface coated with a dispersing agent.

(57) 要約: 本発明は、導電性及び耐マイグレーション性に優れた銀コート銅粉とその製造法、該銀コート銅粉を含有する導電ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路を提供する。銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させる銀コート銅粉の製造法において、全処理工程を乾式で行うと共に、銀微粒子粉末として粒子表面を分散剤により表面被覆された銀微粒子粉末を用いることで、導電性及び耐マイグレーション性に優れた銀コート銅粉を得ることができる。

WO 2012/133627 A1

明 細 書

発明の名称：

銀コート銅粉及びその製造法、該銀コート銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路

技術分野

[0001] 本発明は、導電性及び耐マイグレーション性に優れた銀コート銅粉とその製造法、該銀コート銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路に関する。

背景技術

[0002] 金属微粒子粉末は、プリント配線板の回路形成用部材、各種電氣的接点用部材、コンデンサ等の電極用部材などへの導電性粒子粉末として用いられ、これら部材は各種電子デバイスに幅広く使用されている。

[0003] 前述の用途に用いられる導電性粒子粉末としては、金、銀、パラジウム、銅、アルミニウム等の導電性金属微粒子が知られているが、金やパラジウムは高価であるため、一般には、高い導電性が要求される分野では銀が、それ以外の分野では銅が導電性粒子粉末として用いられることが多い。

[0004] しかしながら、銀は金やパラジウムに次いで高価であり、また、長期にわたって高温環境において電圧が印加された場合、マイグレーション現象が起き易く、電極間又は配線間がショートするという問題を有している。

[0005] 一方、銅は安価であり、マイグレーション現象の発生が比較的少ないが、導電性銅ペーストは導電性銀ペーストに比べると導電性が低く、また、耐酸化性に劣るため、導電性ペーストを加熱する際酸化し易く、銅粒子表面に酸化膜を形成して導電性が低下するという問題を有している。

[0006] これまでに、銅粉の導電性及び耐酸化性を向上させることを目的として、銅粒子表面に銀を被覆させる方法が提案されており、銀粉末と銅粉末を機械的に強制接合させた銀－銅複合粉末（特許文献１）、銀イオンと金属銅との置換反応により、銅粒子の表面に銀が被覆された銀被覆銅粉（特許文献２乃

至４）、銀めっき銅粉（特許文献５）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開昭５６－１５５２５９号公報

特許文献２：特開２００２－２４５８４９号公報

特許文献３：特開２００４－６８１１１号公報

特許文献４：特開２００６－１６１０８１号公報

特許文献５：特開平９－２８２９３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 即ち、前出特許文献１には、銀粉末と銅粉末を機械的に強制接合させた銀－銅複合粉末が記載されているが、銅粉末表面に付着させる銀粉末の表面性（表面処理）については何も考慮されていないことから、後出比較例に示す通り、有機化合物によって表面処理されていない銀粒子を銅粉末に機械的に付着させた場合には、銀粒子同士が凝集する傾向にあるため、マイグレーション現象が生じやすいという問題を有している。

[0009] また、前出特許文献２～４には、銀イオンと金属銅との置換反応により、銅粒子の表面に銀が被覆された銀被覆銅粉とその製造方法が記載されているが、いずれも水溶液中での湿式反応であるため、銅粉の酸化が生じると共に、粒子表面が銀によって均一に被覆されることにより、マイグレーション現象が生じやすいという問題を有している。

[0010] また、前出特許文献５には、銀めっき銅粉が記載されているが、銀めっき銅粉は、ペースト混練時に銀めっきの剥離が発生し易く、マイグレーション現象が生じやすいという問題を有している。

[0011] そこで、本発明は、導電性及び耐マイグレーション性に優れた銀コート銅粉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

[0012] 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。

[0013] 即ち、本発明は、銅粉の表面に、分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子粉末が付着しており、銅粉の平均粒子径 (D_{50}) と銀微粒子の平均粒子径 (D_{SEM}) との比 (D_{50}/D_{SEM}) が 3 ~ 200 の範囲であることを特徴とする銀コート銅粉である (本発明 1)。

[0014] また、本発明は、レーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径 (D_{50}) が 0.1 ~ 30 μm であることを特徴とする本発明 1 の銀コート銅粉である (本発明 2)。

[0015] また、本発明は、銅粉 100 重量部に対して分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子の付着量が 1 ~ 100 重量部であることを特徴とする本発明 1 又は本発明 2 の銀コート銅粉である (本発明 3)。

[0016] また、本発明は、銀微粒子粉末の表面被覆に用いる分散剤が、数平均分子量 1,000 以上の高分子系分散剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上からなることを特徴とする本発明 1 から本発明 3 の銀コート銅粉である (本発明 4)。

[0017] また、本発明は、銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させる銀コート銅粉の製造法において、全処理工程を乾式で行うと共に、銀微粒子粉末として粒子表面を分散剤により表面被覆された銀微粒子粉末を用いることを特徴とする本発明 1 ~ 4 の何れかに記載の銀コート銅粉の製造法である (本発明 5)。

[0018] また、本発明は、本発明 1 ~ 4 の何れかに記載の銀コート銅粉を含む導電性接着剤である (本発明 6)。

[0019] また、本発明は、本発明 1 ~ 4 の何れかに記載の銀コート銅粉を含む導電性ペーストである (本発明 7)。

[0020] また、本発明は、本発明 7 に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 8)。

[0021] また、本発明は、本発明 7 に記載の導電性ペーストを用いて形成された電気回路である (本発明 9)。

発明の効果

[0022] 本発明に係る銀コート銅粉は、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れているので、導電性ペースト及び導電性接着剤等の原料として好適である。

[0023] 本発明に係る銀コート銅粉を用いた導電性ペースト並びに導電性接着剤は、耐マイグレーション性及び導電性に優れたプリント配線基板等を提供することができるので、各種電子デバイスに用いられる導電性ペースト及び導電性接着剤として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

[0025] まず、本発明に係る銀コート銅粉について述べる。

[0026] 本発明に係る銀コート銅粉は、銅粉の表面に、分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子粉末が付着していることを特徴とする銀コート銅粉である。

[0027] 本発明における銅粉としては、その種類、製法等に制限はなく、通常の電解法、還元法、アトマイズ法、機械的粉碎などから得られる銅粉を用いることができる。

[0028] 本発明における銅粉の粒子形状は特に限定されず、球状、樹枝状、鱗片状、フレーク状、針状、板状、粒状等を用いることができる。また、形状の異なる銅粉を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 銅粉のレーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径 (D_{50}) は $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。平均粒子径 (D_{50}) の異なる銅粉を組み合わせ用いてもよい。平均粒子径 (D_{50}) が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子の微細化によって表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。また、平均粒子径 (D_{50}) が $30 \mu\text{m}$ を超える場合には、これを用いて得られる銀コート銅粉と該銀コート銅粉より得られた導電性ペーストの印刷性及び充填性が低下するため、高い導電性を有する導電性ペーストを得ることが困難と

なる。

[0030] 本発明における銅粉のBET比表面積値は、 $0.1 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子粉末の表面積が大きすぎるため表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。

[0031] 本発明における銀微粒子粉末としては、その種類、製法等に制限はなく、通常の機械的粉碎法、アトマイズ法、湿式還元法、電解法、気相法などの公知の方法で得られた銀微粒子粉末を用いることができる。

[0032] 本発明における銀微粒子の粒子形状は特に限定されず、球状、粒状、不定形、樹枝状、フレーク状、鱗片状、板状、針状等を用いることができるが、球状、粒状もしくは不定形であることが好ましい。

[0033] 銀微粒子粉末の平均粒子径 (D_{SEM}) は、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、更により好ましくは $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ である。平均粒子径 (D_{SEM}) が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合には、銀微粒子粉末の微細化により活性が高すぎて不安定あるため、常温におけるハンドリングが困難である。

[0034] 本発明に係る銀コート銅粉は、銅粉の平均粒子径 (D_{50}) と銀微粒子粉末の平均粒子径 (D_{SEM}) との比 (D_{50}/D_{SEM}) が $3 \sim 200$ の範囲であり、好ましくは $4 \sim 150$ 、より好ましくは $5 \sim 100$ である。銅粉の平均粒子径 (D_{50}) と銀微粒子粉末の平均粒子径 (D_{SEM}) との比 (D_{50}/D_{SEM}) が3未満の場合には、銅粉の平均粒子径 (D_{50}) に対して銀微粒子粉末の平均粒子径 (D_{SEM}) が大きすぎるため、銅粉の粒子表面へ銀微粒子粉末をコートすることが困難となる。銅粉の平均粒子径 (D_{50}) と銀微粒子粉末の平均粒子径 (D_{SEM}) との比 (D_{50}/D_{SEM}) が200を超える場合には、工業的に容易に製造することが困難である。

[0035] 銀微粒子粉末の粒子表面を被覆する分散剤としては、数平均分子量が1,000以上の高分子系分散剤を用いることができる。

[0036] 前記高分子系分散剤の具体例としては、ANTI-TERRA-U、AN

TI-TERRA-205、DISPERBYK-101、DISPERBYK-102、DISPERBYK-106、DISPERBYK-108、DISPERBYK-109、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-112、DISPERBYK-116、DISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-142、DISPERBYK-145、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-180、DISPERBYK-182、DISPERBYK-183、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2008、DISPERBYK-2009、DISPERBYK-2020、DISPERBYK-2025、DISPERBYK-2050、DISPERBYK-2070、DISPERBYK-2150、DISPERBYK-2155、DISPERBYK-2163、DISPERBYK-2164、BYK-P104、BYK-P104S、BYK-P105、BYK-9076、BYK-9077、BYK-220S、(ビッケミー・ジャパン株式会社製) ; EFKA 4008、EFKA 4009、EFKA 4046、EFKA 4047、EFKA 4010、EFKA 4015、EFKA 4020、EFKA 4050、EFKA 4055、EFKA 4060、EFKA 4080、EFKA 4300、EFKA 4330、EFKA 4400、EFKA 4401、EFKA 4402、EFKA 4403、EFKA 4406、EFKA 4800、EFKA 5010、EFKA 5044、EFKA 5244、EFKA 5054、EFKA 5055、EFKA 5063、EFKA 5064、EFKA 5065、EFKA 5066、EFKA 5070 (BA

SFジャパン株式会社製) ; SOLSPERSE 3000、SOLSPERSE 13240、SOLSPERSE 13940、SOLSPERSE 16000、SOLSPERSE 17000、SOLSPERSE 18000、SOLSPERSE 20000、SOLSPERSE 21000、SOLSPERSE 24000SC、SOLSPERSE 24000GR、SOLSPERSE 26000、SOLSPERSE 27000、SOLSPERSE 28000、SOLSPERSE 31845、SOLSPERSE 32000、SOLSPERSE 32500、SOLSPERSE 32550、SOLSPERSE 34750、SOLSPERSE 35100、SOLSPERSE 35200、SOLSPERSE 36000、SOLSPERSE 36600、SOLSPERSE 37500、SOLSPERSE 38500、SOLSPERSE 39000、SOLSPERSE 41000 (日本ルーブリゾール株式会社製) ; アジスパーパーPB821、アジスパーパーPB822、アジスパーパーB881、アジスパーパーPN-411、アジスパーパーPA-111、(味の素ファインテクノ株式会社製) ; DISPARLON KS-860、DISPARLON KS-873N、DISPARLON 7004、DISPARLON 1831、DISPARLON 1850、DISPARLON 1860、DISPARLON DA-7301、DISPARLON DA-325、DISPARLON DA-375、DISPARLON DA-234 (楠本化成株式会社製) ; フローレン DOPA-15B、フローレン DOPA-17HF、フローレン DOPA-22、フローレン DOPA-33、フローレン G-700、フローレン G-820、フローレン G-900 (共栄社化学株式会社製) 等が挙げられる。これらの顔料分散剤は、1種類又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0037] 分散剤の数平均分子量は1,000以上であることが好ましく、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。数平均分子量が1,000未満の分散剤で表面処理した

銀微粒子粉末は、分散剤で処理した効果が不十分であり、銀微粒子が凝集する傾向があるため、銅粉への付着処理が困難である。一方、数平均分子量が150,000を超える場合には分散剤の粘度が上がり、銀微粒子粉末への表面被覆処理が困難となるため好ましくない。

[0038] また、上記分散剤として、酸価とアミン価の両方を有する分散剤もしくは、酸価を有する分散剤とアミン価を有する分散剤とを併用することが好ましく、該特性を有する分散剤で銀微粒子粉末を表面処理することにより、銀微粒子を銅粉の粒子表面へより効果的に処理することが可能となる。

[0039] 酸価を有する分散剤としては、代表的なものとして、DISPERBYK-102、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、BYK-P104、BYK-P104S、BYK-P105、BYK-220S、EFKA 5010、EFKA 5065、EFKA 5066、EFKA 5070、SOLSPERSE 3000、SOLSPERSE 16000、SOLSPERSE 17000、SOLSPERSE 18000、SOLSPERSE 21000、SOLSPERSE 27000、SOLSPERSE 28000、SOLSPERSE 36000、SOLSPERSE 36600、SOLSPERSE 38500、SOLSPERSE 39000、SOLSPERSE 41000、アジスパーPN-411、アジスパーPA-111等である。

[0040] アミン価を有する分散剤としては、代表的なものとして、DISPERBYK-108、DISPERBYK-109、DISPERBYK-112、DISPERBYK-116、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-182、DISPERBYK-183、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2008、DISPE

RBYK-2009、DISPERBYK-2050、DISPERBYK-2150、DISPERBYK-2155、DISPERBYK-2163、DISPERBYK-2164、BYK-9077、EFKA 4046、EFKA 4047、EFKA 4015、EFKA 4020、EFKA 4050、EFKA 4055、EFKA 4060、EFKA 4080、EFKA 4300、EFKA 4330、EFKA 4400、EFKA 4401、EFKA 4402、EFKA 4403、EFKA 4800、SOLSPERSE 20000等である。

[0041] 酸価とアミン価の両方を有する分散剤としては、代表的なものとして、ANTI-TERRA-U、ANTI-TERRA-205、DISPERBYK-101、DISPERBYK-106、DISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-142、DISPERBYK-145、DISPERBYK-180、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2020、DISPERBYK-2025、DISPERBYK-2070、BYK-9076、EFKA 4008、EFKA 4009、EFKA 4010、EFKA 4406、EFKA 5044、EFKA 5244、EFKA 5054、EFKA 5055、EFKA 5063、EFKA 5064、SOLSPERSE 13240、SOLSPERSE 13940、SOLSPERSE 24000SC、SOLSPERSE 24000GR、SOLSPERSE 26000、SOLSPERSE 31845、SOLSPERSE 32000、SOLSPERSE 32500、SOLSPERSE 32550、SOLSPERSE 34750、SOLSPERSE 35100、SOLSPERSE 35200、SOLSPERSE 37500、アジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB881等である。

[0042] 分散剤の被覆量は、銀微粒子のBET表面積値にもよるが、銀微粒子粉末に対して0.1～5.0重量%が好ましく、より好ましくは0.2～4.0重量%である。0.1重量%未満の場合には、分散剤の処理量が不十分であ

り、銀微粒子粉末が凝集しやすいため、銅粉への付着処理が困難である。5.0重量%を超える場合には、銀微粒子粉末の凝集を抑制することはできるが、導電性に関与しない有機物成分が増えるため好ましくない。

[0043] 本発明に係る銀コート銅粉のレーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径(D_{50})は0.1~30 μm であり、好ましくは0.1~20 μm 、より好ましくは0.1~10 μm である。平均粒子径(D_{50})の異なる銀コート銅粉を組み合わせ用いてもよい。平均粒子径(D_{50})が0.1 μm 未満の場合には、粒子の微細化によって表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。また、平均粒子径(D_{50})が30 μm を超える場合には、これを用いて得られた導電性ペーストの印刷性及び充填性が低下するため、高い導電性を有する導電性ペーストを得ることが困難となる。

[0044] 本発明に係る銀コート銅粉の粒子形状は特に限定されず、球状、樹枝状、フレーク状、鱗片状、針状、板状、粒状等を用いることができる。また、形状の異なる銀コート銅粉を組み合わせ用いてもよい。

[0045] 本発明に係る銀コート銅粉のBET比表面積値は、0.1~7.0 m^2/g であることが好ましく、より好ましくは0.2~6.0 m^2/g である。BET比表面積値が7.0 m^2/g を超える場合には、粒子粉末の表面積が大きすぎるため表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。

[0046] 本発明に係る銀コート銅粉に付着している銀微粒子の割合は、銅粉のBET比表面積値にもよるが、銅粉100重量部に対して分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子が1~100重量部であることが好ましく、より好ましくは2~80重量部、更により好ましくは3~60重量部である。分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子による被覆量が1重量部未満の場合には、銀微粒子の付着量が少なすぎるため、銀微粒子を被覆したことによる十分な導電性向上効果が得られない。また、芯材である銅粉の露出面が多くなり、銅粉が酸化されて十分な導電性を確保することが困難となる。一方、銀微粒子は高価であるため、耐酸化性及び導電性の改善効果と、得られる銀コ

ート銅粉のコストとのバランスを考慮すると、その上限は100重量部である。また、粒子表面の銀微粒子の存在量が増えるため、銀のマイグレーション現象が起こりやすくなるため好ましくない。

[0047] 本発明に係る銀コート銅粉のT-C量（全炭素量）は、0.1～4%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.1～3%、更により好ましくは0.1～2%である。T-C量が4%を超える場合には、導電性に関与しない有機物成分が増えるため好ましくない。

[0048] 本発明に係る銀コート銅粉は、銅粉の粒子表面が銀微粒子によって均一に被覆されている必要はなく、銅粉の一部が露出していても差し支えない。銅粉の粒子表面が均一に被覆されている場合、耐マイグレーション性が低下するため好ましくない。

[0049] 次に、本発明に係る銀コート銅粉の製造方法について述べる。

[0050] 本発明に係る銀コート銅粉は、銅粉末と粒子表面を分散剤により表面被覆された銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させることによって得ることができる。

[0051] 分散剤による銀微粒子の被覆処理は、分散剤と銀微粒子とを適当な溶媒中で混合攪拌した後、濾別・乾燥することによって行う。溶媒としては、分散剤が溶解するものであれば何を用いてもよい。乾燥は、銀微粒子の焼結が生じないように、低温で行うことが好ましい。

[0052] 銅粉と分散剤により表面被覆された銀微粒子粉末との混合攪拌は、粉体層に機械的エネルギーを加えることのできる装置が好ましく、例えば、ボール型混練機、ホイール型混練機を用いることができ、ボール型混練機がより効果的に使用できる。

[0053] 前記ボール型混練機としては、振動ミル、回転ミル、サンドグライнда等があり、好ましくは振動ミルである。前記ホイール型混練機としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等がある。

[0054] 本発明においては、銅粉と分散剤により表面被覆された銀微粒子粉末との混合攪拌は、全工程を乾式で行うと共に、銅粉の酸化による導電性の低下を防止するために N_2 雰囲気下で行うことが好ましい。

[0055] 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。

[0056] 本発明に係る導電性ペーストは、本発明に係る銀コート銅粉及び溶剤からなり、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。また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、本発明に係る銀コート銅粉の他に白金、金、銀、銅、パラジウム等の金属粉末やカーボンなど任意の導電性フィラーを組み合わせることができる。

[0057] 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、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース誘導体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、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アミノ樹脂、スチレン系樹脂、レゾール樹脂及びガラスフリット等の無機バインダー等が挙げられる。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。

[0058] 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ート、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；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、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；メタノール、エタノール、プロパノール、*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、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリド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。

[0059] 導電性ペースト中の銀コート銅粉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。

[0060] 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。

[0061] 本発明に係る導電性ペーストは、スクリーン印刷、凹版印刷、平板印刷、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、スピンコート、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。

[0062] 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電子部品と絶縁基材を接続する導電性接着剤、鉛代替はんだ材として用いることもできる。

[0063] ＜作用＞

本発明において重要な点は、銅粉の表面に、分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子粉末が付着していることを特徴とする銀コート銅粉は、導電性及び耐マイグレーション性に優れているという事実である。

[0064] 本発明に係る銀コート銅粉が導電性及び耐マイグレーション性に優れている理由について、本発明者は次のように考えている。即ち、本発明の製造法は、これまでに知られている銀イオンと金属銅との置換反応により銅粒子の表面に銀を被覆する方法や、銀めっき法のように水溶液中で処理を行わないため、銅粉が水溶液中で酸化することによる導電性の低下を防ぐことができる。また、めっき処理のように粒子表面が銀で一面に覆われた場合、マイグレーション現象が生じやすいが、本発明の銀コート銅粉は銅粒子の粒子表面が均一に被覆されていないため、マイグレーション現象の発生を抑制できたものと考えている。更に、銀微粒子の粒子表面が分散剤で処理されていることにより、付着させた銅粒子表面からの銀微粒子のはがれが起きにくいことも、耐マイグレーション性に優れている一因と考えている。

実施例

[0065] 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。以下の実施例および比較例で使用した評価方法は以下の通りである。

[0066] 分散剤によって表面処理された銀微粒子の平均粒子径 (D_{SEM}) 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。

[0067] なお、銀コート銅粉の銀微粒子による銅粉の被覆状態は、上記走査型電子顕微鏡写真「S-4800」(HITACHI製)によって粒子を観察することにより行った。

[0068] 銅粉及び銀コート銅粉の平均粒子径 (D_{50}) は、レーザー回折散乱式粒度分布測定器「LMS-2000e」(株式会社セイシン企業製)を用いて測定し、粒度分布測定において累積値が50%となる粒子径として示した。

[0069] 銅粉、分散剤によって表面処理された銀微粒子及び銀コート銅粉の比表面積は、「モノソープ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。

[0070] 銅粉、銀微粒子の粒子表面に処理されている分散剤及び銀コート銅粉の炭素量 (T-C) は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMLA-2200型」(株式会社堀場製作所製)を用い、炭素量を測定することにより求めた。

[0071] 銀コート銅粉を構成する銅及び銀の含有量は、試料0.2g、硝酸5ml及びイオン交換水10mlを50mlのフッ素樹脂製ビーカーへ入れ、240℃で15分保持して溶解させ、この溶液を「誘導結合プラズマ発光分光分析装置 iCAP6500 Duo」(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)を用いて測定した。

[0072] 導電性塗膜の比抵抗は、後述する導電性ペーストを厚み50 μ mのポリイミドフィルム上に塗布し、120℃で10分間予備乾燥した後、210℃で10分間加熱させることにより得られた導電性膜について、4端子電気抵抗測定装置「ロレスタGP/MCPT610」(株式会社ダイアインストルメンツ製)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。

[0073] 導電性塗膜の耐マイグレーション性は、厚み50 μ mのポリイミドフィルム上に、後述する導電性ペーストを用いて、中央に0.75mmのギャップのある線幅0.75mm、長さ25.0mmのパターンを乾燥膜厚が10~30 μ mになるようにスクリーン印刷し、150℃で30分加熱乾燥したも

のを試料とした。次いで、上記ギャップ間に注射器ニチペットLe（株式会社ニチリョー製）で蒸留水0.02mlをゆるやかに滴下し、直流電源 R6142（株式会社ADVANTEST製）で3V印加し、デジタルマルチメータ R6871E（株式会社ADVANTEST製）で電流値を測定して、電流値が0.1mAになるまでの時間を測定し、5回の測定値の平均値で評価した。時間が長いほど耐マイグレーション性は良好であることを示す。

[0074] 次に、実施例及び比較例を示す。

[0075] 銀微粒子1：

銀微粒子100gにメタノール155gを加えて攪拌した後、20gのメタノールにDISPERBYK-106 1.4g（銀微粒子に対して分散剤が1.4wt%に相当）を添加・攪拌して調整したDISPERBYK-106のメタノール溶液を上記銀微粒子のメタノール溶液に加え、温度40℃において100分間攪拌・混合を行った。

[0076] 得られた混合溶液を40℃において減圧乾燥を行い、分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子1を得た。

[0077] 得られた銀微粒子1は、平均粒子径 D_{SEM} が78nm、BET比表面積値が $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、T-Cが0.91%の不定形粒子であった。

[0078] 銀微粒子2～7：

銀微粒子の種類、分散剤の種類及び添加量を変化させた以外は、前記銀微粒子1と同様にして分散剤によって粒子表面が被覆された銀微粒子粉末を得た。得られた銀微粒子粉末の特性を表1に示す。

[0079]

[表1]

銀微粒子の種類	銀微粒子の特性					
	形状	有機化合物		平均粒子径 D_{SEM} (nm)	BET比 表面積値 (m^2/g)	T-C (%)
		種類 (-)	処理量 (%)			
銀微粒子 1	不定形	DISPERBYK-106	1.4	78	3.4	0.91
＃ 2	＃	アジスパー PB-821	0.8	210	1.7	0.57
＃ 3	＃	EFKA 4406	1.2	110	2.4	0.90
＃ 4	＃	DISPERBYK-111 DISPERBYK-2022	1.0 1.0	38	8.0	1.90
＃ 5	＃	---	---	78	3.5	---
＃ 6	＃	ポリビニルピロリドン	1.4	78	3.3	0.89
＃ 7	＃	ヘキサン酸	1.4	78	3.5	0.88

[0080] 銅粉 1 ～ 4 :

銅粉として表 2 に示す特性を有する銅粉を用意した。

[0081] [表2]

銅粉 の種類	銅粉の特性			
	形状	平均粒子径	BET比	T-C
		D_{50} (μm)	表面積値 (m^2/g)	(%)
銅粉1	樹枝状	4.0	0.35	0.02
＃ 2	鱗片状	6.4	1.41	1.37
＃ 3	球状	5.3	0.18	0.08
＃ 4	＃	0.4	3.50	0.22

[0082] <実施例 1 - 1 : 銀コート銅粉の製造>

銅粉 1 (形状 : 樹枝状、平均粒子径 D_{50} : $4.0 \mu m$ 、BET比表面積値 : $0.35 m^2/g$ 、T-C : 0.02%) 2 kg を振動ミル「MB1」(×

ディア： $\phi 11\text{ m/m}$ の樹脂コート球 3.9 kg）（製品名、中央化工機株式会社製）に投入し、次いで、銀微粒子1（形状：不定形、平均粒子径 D_{SEM} ：78 nm、BET比表面積値：3.4 m²/g）200 gを添加し、回転数1200 rpm、振幅6 mmで180分間混合攪拌を行い、実施例1-1の銀コート銅粉を得た。

[0083] 得られた銀コート銅粉の粒子形状は樹脂状、平均粒子径（ D_{50} ）は3.7 nm、BET比表面積値は0.40 m²/gであり、T-Cは0.15%、Ag含有量は8.92%、Cu含有量は90.93%であった。銅粉の平均粒子径（ D_{50} ）と銀微粒子粉末の平均粒子径（ D_{SEM} ）との比（ D_{50}/D_{SEM} ）は51であった。SEM観察の結果、銅粉の表面に銀が存在していることを確認した。

[0084] <実施例2-1：導電性ペーストの製造>

実施例1-1の銀コート銅粉100重量部に対してポリエステル樹脂のジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート溶液（固形分35%）及び硬化剤1.4重量部と、導電性ペーストにおける銀コート銅粉の含有量が70 wt%となるようにジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートとジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの混合溶液を加え、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。

[0085] 得られた導電性ペーストを、厚み50 μm のポリイミドフィルム上に塗布し、比抵抗値測定用は210℃で10分間加熱乾燥し、耐マイグレーション測定用は150℃で10分間加熱乾燥して導電性塗膜を得た。

[0086] 得られた導電性塗膜の比抵抗値は $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、耐マイグレーション性は592 secであった。

[0087] 前記実施例1-1及び実施例2-1に従って銀コート銅粉及び導電性ペーストを作製した。各製造条件及び得られた銀コート銅粉及び導電性ペーストの諸特性を示す。

[0088] 実施例1-2～1-5及び比較例1-1～1-4：

銅粉の種類、銀微粒子の種類及び添加量を変化させた以外は、前記実施例 1-1 と同様にして銀コート銅粉を得た。

[0089] このときの製造条件を表 3 に、得られた銀コート銅粉の諸特性を表 4 に示す。

[0090] [表3]

実施例 及び 比較例	銀コート銅粉の製造			
	銅粉	有機化合物被覆 銀微粒子		銅粉と銀微粒子と の粒径比
	種類	種類	添加量 (重量部)	D_{50}/D_{SEM} (-)
実施例1-1	銅粉1	銀微粒子1	10.0	51
// 1-2	// 2	// 2	20.0	30
// 1-3	// 3	// 3	5.0	48
// 1-4	// 4	// 4	30.0	11
// 1-5	// 1	// 2	50.0	19
比較例1-1	// 1	// 5	10.0	51
// 1-2	// 1	// 6	10.0	51
// 1-3	// 1	// 7	10.0	51
// 1-4	// 4	// 2	10.0	1.9

[0091]

[表4]

実施例 及び 比較例	銀コート銅粉の特性					
	粒子 形状	平均	BET比	T-C	Ag	Cu
		粒子径 D_{50} (μm)	表面積値 (m^2/g)	(%)	含有量 (%)	含有量 (%)
実施例1-1	樹枝状	3.7	0.40	0.15	8.92	90.93
〃 1-2	鱗片状	5.1	1.39	1.27	16.46	83.37
〃 1-3	球状	5.5	0.23	0.13	4.69	95.24
〃 1-4	〃	0.5	4.31	0.62	22.40	76.96
〃 1-5	樹枝状	3.9	0.62	0.28	32.89	66.70
比較例1-1	〃	3.6	0.61	0.02	9.08	90.92
〃 1-2	〃	3.7	0.52	0.14	8.92	90.94
〃 1-3	〃	3.6	0.55	0.13	8.94	90.93
〃 1-4	球状	0.4	3.30	0.26	8.98	90.93

[0092] 実施例 2-2～2-5 及び比較例 2-1～2-7：

銀コート銅粉の種類を種々変化させた以外は、前記実施例 2-1 の導電性ペーストの作製方法に従って導電性ペースト及び導電性塗膜を製造した。なお、比較例 2-7 の導電性粒子は市販の銀メッキ銅粉（粒子形状：樹脂状、平均粒子径（ D_{50} ）：12.27 nm、BET比表面積値：0.55 m^2/g 、T-C：0.09%、Ag含有量：10.08%、Cu含有量：89.92%）である。

[0093] 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5に示す。

[0094]

[表5]

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	
	導電性粒子 の種類	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	耐マイグレーション性 (sec)
実施例2-1	実施例1-1	1.6×10^{-2}	592
〃 2-2	〃 1-2	6.3×10^{-2}	518
〃 2-3	〃 1-3	9.1×10^{-2}	819
〃 2-4	〃 1-4	8.5×10^{-2}	446
〃 2-5	〃 1-5	7.2×10^{-5}	322
比較例2-1	銅粉1	2.9×10^2	1125
〃 2-2	銀微粒子1	3.3×10^{-5}	104
〃 2-3	比較例1-1	8.8×10	513
〃 2-4	〃 1-2	4.2×10	604
〃 2-5	〃 1-3	6.4×10	620
〃 2-6	〃 1-4	3.6×10^3	615
〃 2-7	銀めっき銅粉	1.1×10^{-3}	169

産業上の利用可能性

[0095] 本発明に係る銀コート銅粉は、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れているので、導電性ペースト及び導電性接着剤等の原料として好適である。

[0096] 本発明に係る銀コート銅粉を用いた導電性ペースト並びに導電性接着剤は

、耐マイグレーション性及び導電性に優れたプリント配線基板等を提供することができるので、各種電子デバイスに用いられる導電性ペースト及び導電性接着剤として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 銅粉の表面に、分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子粉末が付着しており、銅粉の平均粒子径 (D_{50}) と銀微粒子の平均粒子径 (D_{SEM}) との比 (D_{50}/D_{SEM}) が3～200の範囲であることを特徴とする銀コート銅粉。
- [請求項2] レーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径 (D_{50}) が0.1～30 μm であることを特徴とする請求項1記載の銀コート銅粉。
- [請求項3] 銅粉100重量部に対して分散剤により粒子表面が被覆された銀微粒子の付着量が1～100重量部である請求項1又は請求項2記載の銀コート銅粉。
- [請求項4] 銀微粒子粉末の表面被覆に用いる分散剤が、数平均分子量1,000以上の高分子系分散剤から選ばれる1種又は2種以上からなることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の銀コート銅粉。
- [請求項5] 銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させる銀コート銅粉の製造法において、全処理工程を乾式で行うと共に、銀微粒子粉末として粒子表面を分散剤により表面被覆された銀微粒子粉末を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の銀コート銅粉の製造法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の銀コート銅粉を含む導電性接着剤。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の銀コート銅粉を含む導電性ペースト。
- [請求項8] 請求項7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9] 請求項7記載の導電性ペーストを用いて形成された電気回路。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F1/00-9/30, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 61-67702 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 07 April 1986 (07.04.1986), claims; page 2, lower right column, line 6 to page 3, lower right column, line 2; page 3, lower right column, line 11 to page 4, upper right column, line 3; table 1 & US 4888135 A	1-9
Y	JP 2005-44798 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), claims 1 to 4; paragraphs [0021], [0034] & US 2005/0034560 A1 & US 2006/0219985 A1 & DE 102004032903 A & KR 10-2005-0006056 A & CN 1577638 A & TWB 00I317953	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2012 (19.06.12)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058327

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/040195 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1 to 19 & JP 2007-100155 A & KR 10-2008-0052646 A & TWB 00I304003	1-9
A	WO 2005/031760 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims 1 to 41 & US 2007/0164260 A1 & US 2010/0323198 A1 & JP 2010-21145 A & DE 112004001768 T & KR 10-0719993 B1	1-9
A	JP 59-146103 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 21 August 1984 (21.08.1984), claims; page 2, lower right column, lines 1 to 17 & US 4552691 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F1/00-9/30, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y	JP 61-67702 A (三井金属鉱業株式会社) 1986.04.07, 特許請求の範囲, 第2ページ右下欄第6行-第3ページ右下欄第2行, 第3ページ右下欄第11行-第4ページ右上欄第3行, 表1 & US 4888135 A	1-9
Y	JP 2005-44798 A (日立化成工業株式会社) 2005.02.17, 請求項 1-4, 【0021】, 【0034】 & US 2005/0034560 A1 & US 2006/0219985 A1 & DE 102004032903 A & KR 10-2005-0006056 A & CN 1577638 A & TWB 00I317953	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

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)

河口 展明

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

4 K

3 7 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/040195 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2007. 04. 12, 請求項 1-19 & JP 2007-100155 A & KR 10-2008-0052646 A & TWB 00I304003	1-9
A	WO 2005/031760 A1 (日立化成工業株式会社) 2005. 04. 07, 請求項 1-41 & US 2007/0164260 A1 & US 2010/0323198 A1 & JP 2010-21145 A & DE 112004001768 T & KR 10-0719993 B1	1-9
A	JP 59-146103 A (昭和電工株式会社) 1984. 08. 21, 特許請求の範囲, 第 2 ページ右下欄第 1-17 行 & US 4552691 A	1-9