(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/121749 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
B22F 7/04 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) *C22C 9/00* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052159

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 26 日(26.01.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-017854 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 住友電工プリントサーキット株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, INC.) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 Shiga (JP).

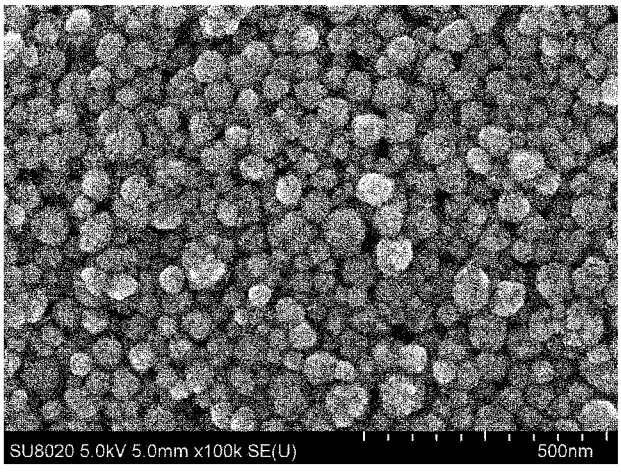
(72) 発明者: 岡田 一誠(OKADA Issei); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 岡 良雄(OKA Yoshio); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 春日 隆(KASUGA Takashi); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 奥田 泰弘(OKUDA Yasuhiro); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 朴 辰珠(PARK Jinjoo); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 三浦 宏介(MIURA Kousuke); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 上田 宏(UEDA Hiroshi); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町１丁目１番１８号

[続葉有]

(54) **Title**: METAL POWDER, INK, SINTERED COMPACT, AND SUBSTRATE FOR PRINTED WIRING BOARD, AND METHOD FOR MANUFACTURING METAL POWDER

(54) 発明の名称 : 金属粉末、インク、焼結体及びプリント配線板用基材並びに金属粉末の製造方法



(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing a metal powder and an ink whereby a sintered compact having excellent flexibility can be formed, and a sintered compact having excellent flexibility. The metal powder pertaining to an embodiment of the present invention has an average particle diameter D_{50BET} calculated by a BET method of 1 nm to 200 nm, an average crystallite diameter D_{Cryst} measured by X-ray analysis of 20 nm or less, and a ratio (D_{Cryst}/D_{50BET}) of the average crystallite diameter D_{Cryst} to the average particle diameter D_{50BET} of less than 0.4. The main component of the metal powder is preferably copper or a copper alloy. The metal powder is preferably formed by a liquid-phase reduction method whereby metal ions are reduced by a reducing agent in an aqueous solution. Trivalent titanium ions are preferably used as the reducing agent in the liquid-phase reduction method. The ink pertaining to an embodiment of the present invention is provided with the metal powder and a dispersion medium for the same. The sintered compact pertaining to an embodiment of the present invention is formed by applying the abovementioned ink and sintering the product, and has an average crystallite diameter D_{Cryst} of 25 nm or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/121749 A1

富士興業西元町ビル６階　天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、可撓性に優れる焼結体を形成できる金属粉末及びインク、並びに可撓性に優れる焼結体を提供することを課題とする。本発明の一実施形態に係る金属粉末は、ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）が０．４未満である。主成分が銅又は銅合金であるとよい。水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する液相還元法により形成されるとよい。上記液相還元法が３価のチタンイオンを還元剤とするとよい。本発明の一実施形態に係るインクは、上記金属粉末と、その分散媒とを備える。本発明の一実施形態に係る焼結体は、上記インクの塗工及び焼成により形成され、平均結晶子径D_{Cryst}が２５ｎｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

金属粉末、インク、焼結体及びプリント配線板用基材並びに金属粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属粉末、インク、焼結体及びプリント配線板用基材並びに金属粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板等を製造するために用いられる技術として、金属粉末を含むインクの塗工及び焼成によって例えば樹脂フィルム等の基材表面に金属焼結体からなる導電皮膜を形成する技術が知られている。

[0003] このような金属焼結体の樹脂フィルムとの密着性を向上するために、インクに分散する金属粉末の結晶子径を一定の値以上とし、焼結体層の空隙率を１％以下とすることが提案されている（特開２０１０－１９２８４１号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－１９２８４１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記公報に記載されるように空隙率を小さくした金属焼結体は、数少ない空隙に隣接する部分に応力が集中して破断し易いため、その可撓性が十分ではない。例として、ポリイミドフィルム上に金属粉末を分散したインクの塗工及び焼成によって導電パターンを形成することによりフレキシブルプリント配線板を製造する場合、金属焼結体の可撓性が不足して、フレキシブルプリント配線板の屈曲によって導電パターンが断線してしまう

危険性がある。

[0006] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、可撓性に優れる焼結体を形成できる金属粉末及びインク、可撓性に優れる焼結体及びプリント配線板用基材、並びに可撓性に優れる焼結体を形成できる金属粉末の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた本発明の一態様に係る金属粉末は、ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）が０．４未満である。

[0008] また、上記課題を解決するためになされた本発明の別の態様に係る金属粉末の製造方法は、ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）が０．４未満である金属粉末の製造方法であって、水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する工程を備え、この還元工程を１００℃以下で行う。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様に係る金属粉末及び本発明の別の態様に係る金属粉末の製造方法により製造される金属粉末は、可撓性に優れる焼結体を形成できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明の一実施形態の金属粉末の電子顕微鏡写真である。

[図2]図２は、本発明の一実施形態のプリント配線板用基材の断面の電子顕微鏡写真である。

[図3]図３は、本発明の一実施形態のプリント配線板用基材の製造手順を示す流れ図である。

発明を実施するための形態

[0011] ［本発明の実施形態の説明］

本発明の一態様に係る金属粉末は、ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（$D_{Cryst}／D_{50BET}$）が０．４未満である。

[0012] 当該金属粉末は、平均粒径D_{50BET}が上記範囲内であることによって、焼結により緻密な焼結体を形成可能である。また、当該金属粉末は、平均結晶子径D_{Cryst}が上記上限以下であり、かつ平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（$D_{Cryst}／D_{50BET}$）が上記上限未満であることによって、焼結体を形成した場合にも結晶子が小さい。これによって、当該金属粉末の焼結体に応力が加わった場合、結晶子間で微細なクラックが形成されることで応力を緩和するので、焼結体が可撓性に優れる。

[0013] 主成分が銅又は銅合金であるとよい。このように、主成分が銅又は銅合金であることによって、導電性に優れる焼結体を形成できる。

[0014] 当該金属粉末が主成分と異なる金属を含有するとよい。このように、当該金属粉末が主成分と異なる金属を含有することによって、当該金属粉末の形成時及び焼成時の主成分となる主体金属の結晶子の成長が抑制される。

[0015] 水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する液相還元法により形成されるとよい。このように、水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する液相還元法により形成されることによって、微細で球に近い形状を有することができ、平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比を容易に小さくできる。

[0016] 上記液相還元法が３価のチタンイオンを還元剤とするとよい。このように、上記液相還元法が３価のチタンイオンを還元剤とすることによって、粒径及び粒子形状が揃ったものとできる。

[0017] 本発明の一態様に係るインクは、上記金属粉末と、その分散媒とを備える。

[0018] 当該インクは、可撓性に優れる焼結体を形成可能な金属粉末を分散質として備えるので、塗工及び焼成により可撓性に優れる焼結体を形成することができる。

[0019] 本発明の一態様に係る焼結体は、上記インクの塗工及び焼成により形成され、平均結晶子径D_{Cryst}が２５ｎｍ以下である。

[0020] 当該焼結体は、上記インクを用い、平均結晶子径D_{Cryst}が上記上限以下であることによって、微細なクラックを形成して応力を緩和することができるので、可撓性に優れる。

[0021] 本発明の一態様に係るプリント配線板用基材は、絶縁性を有するベースフィルムと、このベースフィルムの少なくとも一方の面側に積層されるフィルム状の上記焼結体とを備える。

[0022] 当該プリント配線板用基材は、ベースフィルムの少なくとも一方の面側に積層されるフィルム状の上記焼結体を備えるので、曲げによって焼結体が破断し難く可撓性に優れるプリント配線板を製造することができる。

[0023] 本発明の一態様に係る金属粉末の製造方法は、ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）が０．４未満である金属粉末の製造方法であって、水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する工程を備え、この還元工程を１００℃以下で行う。

[0024] 当該金属粉末の製造方法は、水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する工程を備え、この還元工程を１００℃以下で行うので、結晶子の成長を抑制して結晶子径を小さくすることが容易である。これにより、可撓性に優れる焼結体を形成できる金属粉末を容易に製造することができる。

[0025] ここで、「平均粒径D_{50BET}」とは、窒素ガスを用いて測定されるＢＥＴ比表面積をＡ［m^2／ｇ］、バルク金属の密度をρ［ｇ／cm^3］として、次の式（１）により算出される値［ｎｍ］である。

$$D_{50BET}\,[nm] = 6 \times 10^3 / (A\,[m^2/g] \times \rho\,[g/cm^3])$$

・・・（１）

[0026] また、「平均結晶子径D_{Cryst}」とは、ＪＩＳ－Ｈ７８０５（２００５）に準拠して測定される値である。また、「主成分」とは、質量含有量が最も大きい成分を意味し、好ましくは９０質量％以上含有する成分を意味する。

[0027] ［本発明の実施形態の詳細］

以下、本発明に係る金属粉末の一実施形態について詳説する。

[0028] 図１に例示する本発明の一実施形態に係る金属粉末は、分散媒中に分散して形成するインクの塗工及び焼成により導電性を有する焼結体を形成するために使用される。

[0029] 当該金属粉末のＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}の下限としては、１ｎｍであり、２０ｎｍが好ましい。一方、当該金属粉末の上記平均粒径D_{50BET}の上限としては、２００ｎｍであり、１５０ｎｍが好ましく、１００ｎｍがより好ましい。当該金属粉末の上記平均粒径D_{50BET}が上記下限に満たない場合、インク中での金属粉末の分散性及び安定性が低下するおそれがある。また、上当該金属粉末の上記平均粒径D_{50BET}が上記上限を超える場合、金属粉末が沈殿し易くなるおそれや、インクを塗工した際に金属粉末の密度が均一になり難くなるおそれがある。

[0030] 当該金属粉末のＸ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}の下限としては、０．１ｎｍが好ましく、１ｎｍがより好ましい。逆に、当該金属粉末の上記平均結晶子径D_{Cryst}の上限としては、２０ｎｍであり、１８ｎｍが好ましく、１０ｎｍがより好ましい。当該金属粉末の上記平均結晶子径D_{Cryst}が上記下限に満たない場合、当該金属粉末の製造が容易ではなくなるおそれがある。逆に、当該金属粉末の上記平均結晶子径D_{Cryst}が上記上限を超える場合、当該金属粉末を焼成して形成される焼結体の可撓性が不十分となるおそれがある。

[0031] 詳細なメカニズムは不明であるが、上記平均結晶子径D_{Cryst}が小さいと、当該金属粉末を焼成して形成される焼結体に曲げ応力が作用したときに結晶子間で微細なクラックが生じて曲げ応力を緩和するため、焼結体の可撓性が

向上すると考えられる。

[0032] 当該金属粉末の平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}/D_{50BET}）の下限としては、０．０５が好ましく、０．１がより好ましい。当該金属粉末の平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比の上限としては、０．４未満であり、０．３未満がより好ましい。当該金属粉末の平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比が上記下限に満たない場合、当該金属粉末の製造が容易ではなくなるおそれがある。一方、当該金属粉末の平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比が上記上限以上である場合、当該金属粉末を焼成して形成される焼結体の可撓性や疲労強度が不十分となるおそれがある。

[0033] 平均粒径D_{50BET}は、体積相当径等の他の多くの方法で測定される粒径と異なり、一次粒子の粒径が小さいほど測定値が小さくなる傾向を有する。一方、一次粒子が大きければD_{Cryst}も大きくなり易いが、焼結前後の収縮が少ないために空隙の少ない緻密な焼結体を形成し、屈曲時に破断しやすくなると考えられる。焼結体に適度な空隙（１％以上）があると全体の破壊を生じさせない微細なクラックを形成できるため、焼結体の可撓性及び疲労強度が向上すると考えられる。このため、当該金属粉末は、平均粒径Ｄ５０ＢＥＴに対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}/D_{50BET}）が小さいことにより、一次粒子中の結晶粒子が多く、平均結晶子径D_{Cryst}も小さいので曲げに強い焼結体を形成できると推察される。

[0034] 当該金属粉末の主成分としては、各種金属が使用できるが、比較的安価で導電性に優れる銅又は銅合金が好ましい。

[0035] また、当該金属粉末は、主成分となる主体金属以外に微量の副金属（異種金属）を含有することが好ましい。微量の副金属を含有することによって、当該金属粉末の形成時及び焼成時の主体金属の結晶子の成長が抑制される。

[0036] 上記副金属としては、例えば後述する液相還元法により当該金属粉末を形成する場合、主体金属と同時に析出させられる金属が好ましい。主体金属が銅である場合の副金属としては、例えばチタン、銀、ニッケル、亜鉛等が挙

げられる。特に、副金属がチタンである場合は、副金属が還元剤に含まれる金属種であるため、主金属が核を生成してから粒子が成長するまでの間に粒子内部に副金属を取り込み易い。これによって、当該金属粉末に副金属を含有させることが比較的容易であるので、当該金属粉末の焼結時に主金属の結晶子の成長をより確実に抑制することができる。

[0037] 当該金属粉末における主体金属に対する副金属の含有量の下限としては、０．０２質量％が好ましく、０．０５質量％がより好ましい。一方、当該金属粉末における主体金属に対する副金属の含有量の上限としては、５質量％が好ましく、１質量％がより好ましい。当該金属粉末における主体金属に対する副金属の含有量が上記下限に満たない場合、焼結時に主体金属の結晶子の成長を十分に抑制できないおそれがある。一方、当該金属粉末における主体金属に対する副金属の含有量が上記上限を超える場合、均質な金属粉末を生成することが困難になるおそれがある。

[0038] 〔金属粉末の製造方法〕

続いて、当該金属粉末の製造方法について詳説する。当該金属粉末は、高温処理法、液相還元法、気相法等で製造することができる。

[0039] 中でも、当該金属粉末の製造は、水溶液中で還元剤により金属イオンを還元することで金属粉末を析出させる液相還元法によって行うことが好ましい。液相還元法を用いることで、金属粉末を微細で球に近い形状を有するものにすることができ、平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比を比較的容易に小さくできる。

[0040] 上記液相還元法によって上記金属粉末を製造するための具体的な方法としては、例えば水に金属粉末を形成する金属のイオンのもとになる水溶性の金属化合物と分散剤とを溶解した溶液中で還元剤により一定時間金属イオンを還元反応させる還元工程を備える方法とすることができる。

[0041] 上記金属イオンのもとになる水溶性の金属化合物として、例えば銅の場合は、硝酸銅三水和物（ＩＩ）（$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$）、硫酸銅（ＩＩ）五水和物（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）等を挙げることができる。また銀の場合は

硝酸銀（Ｉ）（$AgNO_3$）、メタンスルホン酸銀（CH_3SO_3Ag）等、金の場合はテトラクロロ金（ＩＩＩ）酸四水和物（$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$）、ニッケルの場合は塩化ニッケル（ＩＩ）六水和物（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）、硝酸ニッケル（ＩＩ）六水和物（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）等を挙げることができる。他の金属粉末についても、塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物等の水溶性の化合物を用いることができる。

[0042] 液相還元法によって金属粉末を製造する場合の還元剤としては、液相（水溶液）の反応系において、金属イオンを還元及び析出させることができる種々の還元剤を用いることができる。この還元剤として、例えば水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、３価のチタンイオンや２価のコバルトイオン等の遷移金属のイオン、アスコルビン酸、グルコースやフルクトース等の還元性糖類、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコールなどを挙げることができる。

[0043] このうち、３価のチタンイオンが４価に酸化する際の酸化還元作用によって金属イオンを還元し、金属粉末を析出させる方法、つまり３価のチタンイオンを還元剤とする液相還元法（チタンレドックス法ともいう）である。チタンレドックス法で得られる金属粉末は、粒径が小さくかつ揃っており、さらに球形に近い形状を有する。つまり、チタンレドックス法は、得られる金属粉末の平均粒径D_{50BET}が体積相当径等の方法で測定される径に近くなることで、平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比を小さくすることが比較的容易となる。

[0044] 金属粉末の粒径を調整するには、金属化合物、分散剤及び還元剤の種類及び配合割合を調整すると共に、金属化合物を還元反応させる還元工程における攪拌速度、温度、時間、ｐＨ等を調整すればよい。

[0045] 特に、還元工程における温度の下限としては、０℃が好ましく、１５℃がより好ましい。一方、還元工程における温度の上限としては、１００℃であり、６０℃が好ましく、５０℃がより好ましい。還元工程における温度が上記下限に満たない場合、還元反応効率が不十分となるおそれがある。逆に、

還元工程における温度が上記上限を超える場合、結晶子が成長して当該金属粉末の焼成体の可撓性が不十分となるおそれがある。

[0046] 還元工程における反応系のｐＨは、本実施形態のように微小な粒径の金属粉末を得るには、７以上１３以下とするのが好ましい。このときｐＨ調整剤を用いることで、反応系のｐＨを上記範囲に調整することができる。このｐＨ調整剤としては、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の一般的な酸又はアルカリが使用されるが、ｐＨ微調整が可能な緩衝剤として機能する炭酸ナトリウムが好ましい。

[0047] 上記液相還元法によって形成される当該金属粉末は、上記水溶液から分離後、洗浄してから使用することが好ましい。

[0048] 上記水溶液から形成された当該金属粉末を分離する固液分離方法としては、例えばろ過法、遠心分離法等が挙げられるが、中でも遠心分離法が好ましい。遠心分離法は、限外ろ過膜を用いたろ過法と比べても固形分の脱水効率が高いため、少ない水量で効率よく洗浄することができる。

[0049] また、遠心分離後の当該金属粉末の洗浄は、分離した金属粉末に純水を加えて撹拌したものをさらに遠心分離することによって行うとよく、この洗浄を複数回繰りし行うとよい。この１回の洗浄で使用する純水量の下限としては、上記液相還元用水溶液中の純水量に対して１質量％が好ましく、３質量％がより好ましい。一方、１回の洗浄で使用する純水量の上限としては、上記液相還元用水溶液中の純水量に対して２０質量％が好ましく、１５質量％がより好ましい。１回の洗浄で使用する純水量が上記下限に満たない場合、不純物の除去が不十分となることで洗浄回数を増加する必要が生じるおそれがある。逆に、１回の洗浄で使用する純水量が上記上限を超える場合、純水を加えたときにソルベントショックにより金属粒子が凝集して当該金属粉末の分散性が損なわれるおそれがある。

[0050] 上記洗浄の回数としては、１回以上３回以下が好ましい。洗浄回数が上記下限に満たない場合、不純物の残留により当該金属粉末の分散性が不十分となるおそれがある。逆に、洗浄回数が上記上限を超える場合、上記液相還元

用水溶液に由来して金属粒子の周囲に付着している分散剤が除去され過ぎることで金属粒子が凝集し易くなり、当該金属粉末の分散性が損なわれるおそれがある。

[0051] 〔利点〕

当該金属粉末は、平均粒径D_{50BET}が上記範囲内であることによって、焼結により緻密な焼結体を形成可能である。また、当該金属粉末は、平均結晶子径D_{Cryst}が上記上限以下であり、かつ平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（$D_{Cryst}／D_{50BET}$）が上記上限未満であることによって、焼結体を形成した場合にも結晶子が小さい。これにより、当該金属粉末の焼結体に応力が加わった場合には、結晶子間で微細なクラックが形成されることで応力を緩和するので、焼結体が可撓性に優れる。

[0052] 〔インク〕

さらに、本発明の一実施形態に係るインクについて詳説する。当該インクは、当該金属粉末と、その分散媒とを備える。つまり、当該インクは、分散質として、上述の金属粉末を備える。また、当該インクは分散剤等の添加物を含んでもよい。

[0053] ＜分散媒＞

当該インクの分散媒としては、水、高極性溶媒の１種又は２種以上を混合したものが使用され、中でも水及び水と相溶する高極性溶媒を混合したものが好適に利用される。このようなインクの分散媒としては、金属粉末析出後の還元剤水溶液を調整したものを使用することができる。つまり、予め金属粉末を含む還元剤水溶液を限外ろ過、遠心分離、電気透析等の処理に供して不純物を除去したものに高極性溶媒を加えることで、予め一定量の金属粉末を含む分散媒が得られる。

[0054] 分散媒中の高極性溶媒としては、焼成時に短時間で蒸発し得る揮発性有機溶媒が好ましい。高極性溶媒として揮発性有機溶媒を用いることによって、焼成時に高極性溶媒が短時間で揮発し、基材の表面に塗工されたインクの粘度を金属粉末の移動を生じさせることなく急速に上昇させる。

[0055] このような揮発性有機溶媒としては、室温（５℃以上３５℃以下）で揮発性を有する種々の有機溶媒がいずれも使用可能である。中でも、常圧での沸点が例えば６０℃以上１４０℃以下である揮発性の有機溶媒が好ましく、特に、高い揮発性を有すると共に水との相溶性に優れた炭素数１以上５以下の脂肪族飽和アルコールが好ましい。炭素数１以上５以下の脂肪族飽和アルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ｎ－アミルアルコール、イソアミルアルコール等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を混合したものが使用される。

[0056] 全分散媒中での揮発性有機溶媒の含有率の下限としては、３０質量％が好ましく、４０質量％がより好ましい。一方、全分散媒中での揮発性有機溶媒の含有率の上限としては、８０質量％が好ましく、７０質量％がより好ましい。全分散媒中での揮発性有機溶媒の含有率が上記下限に満たない場合、焼成時にインクの粘度を短時間で上昇できないおそれがある。また、全分散媒中での揮発性有機溶媒の含有率が上記上限を超える場合、相対的に水の含有率が少なくなるため、例えばガラス、セラミック、プラスチック等の各種基材の表面に対するインクの濡れ性が不十分となるおそれがある。

[0057] また、揮発性有機溶媒以外の高極性溶媒としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を混合したものが使用される。これらの高極性溶媒は、焼成中に金属粉末が移動することを防止するバインダーとして機能する。

[0058] 当該インクにおける上記全分散媒の含有量の下限としては、金属粉末１００質量部あたり１００質量部が好ましく、４００質量部がより好ましい。一方、当該インクにおける上記全分散媒の含有量の上限としては、金属粉末１００質量部あたり３０００質量部が好ましく、１０００質量部がより好ましい。当該インクにおける上記全分散媒の含有量が上記下限に満たない場合、当該インクの粘度が高くなり、塗工が困難となるおそれがある。また、当該

インクにおける上記全分散媒の含有量が上記上限を超える場合、当該インクの粘度が小さくなり、塗工時に十分な厚さの塗膜を形成できないおそれがある。

[0059] 〔利点〕

当該インクは、分散質として上述の当該金属粉末を備えるので、塗工及び焼成により可撓性に優れる焼結体を形成することができる。

[0060] 〔焼結体〕

さらに、本発明の一実施形態に係る焼結体について詳説する。当該焼結体は、当該インクの塗工及び焼成により形成される。

[0061] 当該焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}の下限としては、０．１ｎｍが好ましく、１ｎｍがより好ましい。一方、当該焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}の上限としては、２５ｎｍであり、２０ｎｍが好ましい。当該焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}が上記下限に満たない場合、インクに使用する金属粉末の製造が容易ではなくなるおそれがある。逆に、当該焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}が上記上限を超える場合、当該焼結体の可撓性が不十分となるおそれがある。

[0062] 〔焼結体の製造方法〕

当該焼結体は、上述のインクを基材の表面に塗工し、乾燥した後に焼成する。焼成工程において、塗工されたインクに含まれる分散剤やその他の有機物を揮発及び分解させて除去することにより、残る金属粉末が焼結状態又は焼結に至る前段階にあって相互に密着して固体接合したような状態となる。

[0063] 焼成温度の下限としては、１５０℃が好ましく、２００℃がより好ましい。また、焼成温度の上限としては、５００℃が好ましく、４００℃がより好ましい。焼成温度が上記下限に満たない場合、金属粉末同士の接合が不十分となるおそれがある。一方、焼成温度が上記上限を超える場合、結晶子が成長して当該焼結体の可撓性が不十分となるおそれや、基材がポリイミド等の有機樹脂の場合に基材が変形するおそれがある。

[0064] 上記焼成工程は、一定量の酸素が含まれる雰囲気下で行うことが好ましい。焼成時の雰囲気の酸素濃度の下限としては、１体積ｐｐｍが好ましく、１

０体積ｐｐｍがより好ましい。また、上記酸素濃度の上限としては、１０，０００体積ｐｐｍが好ましく、１，０００体積ｐｐｍがより好ましい。上記酸素濃度が上記下限に満たない場合、基材と焼結体との界面近傍における金属酸化物の生成量が少なくなり、金属酸化物による基材と焼結体との密着力が不十分となるおそれがある。一方、上記酸素濃度が上記上限を超える場合、金属粉末が過剰に酸化してしまい当該焼結体の導電性及び疲労強度が不十分となるおそれがある。

[0065] 〔利点〕

当該焼結体は、平均結晶子径D_{Cryst}が上記上限以下であることによって、微細なクラックを形成して応力を緩和することができるので、可撓性に優れる。

[0066] 〔プリント配線板用基材〕

さらに、図２に例示する本発明の一実施形態に係るプリント配線板用基材について詳説する。当該プリント配線板用基材は、絶縁性を有するベースフィルムと、このベースフィルムの少なくとも一方の面に直接積層される上記フィルム状の焼結体とを備える。

[0067] 当該プリント配線板用基材は、その焼結体を利用するサブトラクティブ法又はセミアディティブ法によって導電パターンを形成することでプリント配線板を製造するために使用される。

[0068] ＜ベースフィルム＞

上記ベースフィルムの材料としては、例えばポリイミド、液晶ポリマー、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の可撓性を有する樹脂、紙フェノール、紙エポキシ、ガラスコンポジット、ガラスエポキシ、テフロン（登録商標）、ガラス基材等のリジッド材、硬質材料と軟質材料とを複合したリジッドフレキシブル材を用いることが可能である。これらの中でも、金属酸化物等との結合力が大きいことから、ポリイミドが特に好ましい。

[0069] 上記ベースフィルムの厚さは、当該プリント配線板用基材を利用するプリ

ント配線板の仕様に合わせて設定されるものであり特に限定されないが、例えば上記ベースフィルムの平均厚さの下限としては、５μｍが好ましく、１２μｍがより好ましい。一方、上記ベースフィルムの平均厚さの上限としては、２ｍｍが好ましく、１．６ｍｍがより好ましい。上記ベースフィルムの平均厚さが上記下限に満たない場合、ベースフィルムの強度が不十分となるおそれがある。逆に、ベースフィルムの平均厚さが上記上限を超える場合、プリント配線板の薄板化が困難となるおそれがある。

[0070] 上記ベースフィルムには、インクを塗工する側の表面に親水化処理を施すことが好ましい。上記親水化処理として、例えばプラズマを照射して表面を親水化するプラズマ処理や、アルカリ溶液で表面を親水化するアルカリ処理等を採用することができる。ベースフィルムに親水化処理を施すことにより、インクのベースフィルムに対する表面張力が小さくなるので、インクをベースフィルムに均一に塗り易くなる。

[0071] ＜焼結体＞

上記焼結体は、上述のように、本発明の一実施形態の金属粉末を含むインクの塗工及び焼成により、ベースフィルムの一方の面に積層される。当該プリント配線板用基材では、インクの塗工及び焼結により焼結体を形成するので、ベースフィルムの一方の面を容易に可撓性かつ導電性の皮膜で覆うことができる。

[0072] 上記焼結体の平均厚さの下限としては、０．０５μｍが好ましく、０．１μｍがより好ましい。一方、上記焼結体の平均厚さの上限としては、２μｍが好ましく、１．５μｍがより好ましい。上記焼結体の平均厚さが上記下限に満たない場合、厚さ方向に金属粉末が存在しない部分が多くなり導電性が低下するおそれがある。逆に、上記焼結体の平均厚さが上記上限を超える場合、導電層の薄膜化が困難となるおそれがある。

[0073] 当該プリント配線板用基材は、上記焼結体に電気メッキ又は無電解メッキが施されていてもよい。このようなメッキにより、上記焼結体の隙間に金属を充填して焼結体を緻密化できると共に、焼結体の表面にさらに金属を積層

して導体層を厚くすることができる。

[0074] 〔プリント配線板用基材の製造方法〕

当該プリント配線板用基材は、図３に示すように、上記金属粉末を製造する工程（ステップＳ１：金属粉末製造工程）と、この金属粉末製造工程で得られる金属粉末を用いて上記インクを製造する工程（ステップＳ２：インク製造工程）と、このインク製造工程で得られるインクを塗工する工程（ステップＳ３：塗工工程）と、この塗工工程で塗工したインクの塗膜を焼成する工程（ステップＳ４：焼成工程）とを備える方法によって製造することができる。

[0075] ＜金属粉末製造工程＞

ステップＳ１の金属粉末製造工程では、上述のように、好ましくは液相還元法、より好ましくは３価のチタンイオンを還元剤とするチタンレドックス法により、上記平均粒径D_{50BET}、上記平均結晶子径D_{Cryst}及び上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比を有する金属粉末を製造する。

[0076] ＜インク製造工程＞

ステップＳ２のインク製造工程では、上述のように、金属粉末を分散媒中に分散してインクを製造する。

[0077] ＜塗工工程＞

ステップＳ３の塗工工程では、上述のように、ベースフィルムの少なくとも一方の面に上記インクを塗工する。

[0078] インクの塗工方法としては、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法等の従来公知の塗工法を用いることができる。またスクリーン印刷、ディスペンサ等によりベースフィルムの一方の面の一部のみにインクを塗工するようにしてもよい。

[0079] ＜焼成工程＞

ステップＳ４の焼成工程では、上述のように、ベースフィルム上に形成したインクの塗膜を焼成することにより、分散媒、分散剤及びその他の有機物

を揮発及び分解させ、残る金属粉末同士を接合させて焼結体を形成する。

[0080] 〔利点〕

当該プリント配線板用基材は、ベースフィルムの少なくとも一方の面側に積層されるフィルム状の上記焼結体を備えるので、曲げによって焼結体が破断し難く可撓性に優れるプリント配線板を製造することができる。

[0081] ［その他の実施形態］

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0082] 例として、ベースフィルムと焼結体との間にプライマー層等の層が介在してもよい。

実施例

[0083] 以下、実施例に基づき本発明を詳述するが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるものではない。

[0084] 上記実施形態の液相還元法により、銅イオンを還元して３種類の金属粉末を生成し、これらの金属粉末を水溶液から分離したものを用いて、インクを調整し、ポリイミド基材に塗工したものを焼成することにより３種類のプリント配線板用基材を得た。

[0085] ＜金属粉末Ｎｏ．１＞

ビーカーに還元剤としての三塩化チタン溶液８０ｇ、ｐＨ調整剤としての炭酸ナトリウム５０ｇ、錯化剤としてのクエン酸ナトリウム９０ｇ、及び分散剤としてのポリビニルピロリドン（分子量３００００）１ｇを純水１Ｌに溶解し、この水溶液を３５℃に保温した。この水溶液に同温度で保温した硫酸銅１０ｇの水溶液を撹拌しながら投入して、銅粒子を析出させた。１００００ｒｐｍの遠心分離により分離した銅粒子に１００ｍＬ（上記液相還元用水溶液量に対して１０質量％）の純水を加え、４００ｒｐｍのスターラーで撹拌しながら超音波振動を加える分散処理を１０分間行った。この工程を２

回繰り返して銅を主成分とする金属粉末Ｎｏ．１を得た。

[0086] ＜金属粉末Ｎｏ．２＞

上記金属粉末Ｎｏ．１とは、水溶液の保温温度を６０℃とした以外は同じ条件で銅粒子を析出させ、同様の洗浄を行って金属粉末Ｎｏ．２の水分散体を得た。

[0087] ＜金属粉末Ｎｏ．３＞

上記金属粉末Ｎｏ．１とは、還元剤をエチレングリコールとし、水溶液の保温温度を２００℃とした以外は同じ条件で銅粒子を析出させ、同様の洗浄を行って金属粉末Ｎｏ．３の水分散体を得た。

[0088] ＜ＳＥＭ観察による平均粒径＞

これらの金属粉末Ｎｏ．１～３について、走査型電子顕観察による撮影画像上で平均粒径D_{SEM}（体積換算値）を測定した。

[0089] 具体的な測定結果としては、金属粉末Ｎｏ．１の平均粒径D_{SEM}が１２０ｎｍであり、金属粉末Ｎｏ．２の平均粒径D_{SEM}が５０ｎｍであり、金属粉末Ｎｏ．３の平均粒径D_{SEM}が５０ｎｍであった。

[0090] ＜平均結晶子径＞

これらの金属粉末Ｎｏ．１～３について、（１，１，１）面からのＸ線回折により平均結晶子径D_{Cryst}を測定した。なお、平均結晶子径D_{Cryst}の測定には、フィリップス社の「Ｘ’ＰＥＲＴ　ＰＲＯ」を使用した。

[0091] 具体的な測定結果としては、金属粉末Ｎｏ．１の平均結晶子径D_{Cryst}が１８ｎｍであり、金属粉末Ｎｏ．２の平均結晶子径D_{Cryst}が８ｎｍであり、金属粉末Ｎｏ．３の平均結晶子径D_{Cryst}が１５ｎｍであった。

[0092] ＜ＢＥＴ法による平均粒径＞

これらの金属粉末Ｎｏ．１～３について、ＢＥＴ法により比表面積を測定し、測定した比表面積から平均粒径D_{50BET}を算出した。なお、比表面積の測定には、メイクロメリティックス社の「アサップ２０１０」を使用し、測定ガスとして窒素ガスを用いた。

[0093] 具体的な測定結果としては、金属粉末Ｎｏ．１の平均粒径D_{50BET}が８５ｎ

ｍであり、金属粉末Ｎｏ．２の平均粒径D_{50BET}が３０ｎｍであり、金属粉末Ｎｏ．３の平均粒径D_{50BET}が３０ｎｍであった。

[0094] ＜金属組成＞

これらの金属粉末Ｎｏ．１～３について、ＩＣＰ分析（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析）により金属組成を測定した。なお、ＩＣＰ分析には、サーモフィッシャーサイエンティフィック社の「ｉＣＡＰ６３００　ＤＵＯ」を使用した。

[0095] 具体的な測定結果としては、金属粉末Ｎｏ．１及び金属粉末Ｎｏ．２は、主体金属として銅を含み、副金属として０．１質量％のチタンを含有していた。一方、金属粉末Ｎｏ．２は、主体金属として銅を含むものの、銅以外の副金属を含有していなかった（含有量が検出限界未満）。

[0096] ＜焼結体Ｎｏ．１～３＞

上記金属粉末Ｎｏ．１～３を使用して、水を溶媒とする銅濃度２５質量％の３種類のインクを調製した。これらのインクをベースフィルムとなるポリイミド基材にバーコーターで塗工及び乾燥し、平均厚さ１５０ｎｍの銅粒子塗膜を形成した。この銅粒子塗膜を形成したポリイミド基材を温度３００℃の窒素雰囲気中で２時間焼成することにより、ポリイミド基材上に積層された焼結体Ｎｏ．１～３を得た。

[0097] ＜平均結晶子径＞

これらの焼結体Ｎｏ．１～３について、Ｘ線回折により平均結晶子径D_{Cryst}を測定した。なお、この測定には、金属粉末Ｎｏ．１～３の平均結晶子径の測定と同じ装置を使用した。

[0098] 具体的な測定結果としては、焼結体Ｎｏ．１の平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍであり、焼結体Ｎｏ．２の平均結晶子径D_{Cryst}が１５ｎｍであり、焼結体Ｎｏ．３の平均結晶子径D_{Cryst}が３０ｎｍであった。

[0099] ＜プリント配線板Ｎｏ．１～３＞

上記焼結体Ｎｏ．１～３の焼結体の表面に無電解銅メッキを施すことにより焼結体と無電解メッキ層との合計平均厚さを１μｍとし、さらに電気銅メ

ッキを施すことによりベースフィルム上に焼結体、無電解メッキ層及び電気メッキ層からなる平均厚さ１０μｍの金属層を積層した３種類のプリント配線板用基材を得た。さらにこれらの配線板用基材を用いてサブトラクティブ法によりプリント配線板Ｎｏ．１～３を形成した。詳しくは、各配線板用基材にレジスト膜を形成しエッチングを行った後にレジスト膜を除去することで金属層をパターニングして導電パターンを形成したプリント配線板Ｎｏ．１～３を得た。

[0100] ＜屈曲試験＞

プリント配線板Ｎｏ．１～３を接着剤層が設けられたポリイミド基材と貼り合せて屈曲性評価用サンプルとし、曲率半径２ｍｍ、速度１５００ｒｐｍ及び摺動距離２０ｍｍの条件で屈曲試験機により繰り返し屈曲させて、導電パターンが破断するまでの屈曲回数を調べた。なお、屈曲試験機としては、信越エンジニアリング社の「ＳＥＫ－３１Ｂ４Ｓ」を使用した

[0101] 具体的な試験結果としては、プリント配線板Ｎｏ．１及びプリント配線板Ｎｏ．２については、２億５千万回屈曲した時点で破断していなかったのでその時点で試験を終了した。一方、プリント配線板Ｎｏ．３の破断までの屈曲回数は、約５千万回であった。

[0102] 上記金属粉末Ｎｏ．１～３のＳＥＭ観察による平均粒径D_{SEM}、平均結晶子径D_{Cryst}、ＢＥＴ法による平均粒径D_{50BET}、金属組成、及びＢＥＴ法による平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）、上記焼結体Ｎｏ．１～３の結晶子径D_{Cryst}、並びにプリント配線板Ｎｏ．１～３の屈曲試験での破断までの屈曲回数を次の表１に示す。

[0103]

[表1]

		No．1	No．2	No．3
金属粉末	還元剤	3価チタンイオン	3価チタンイオン	エチレングリコール
	還元温度	35℃	60℃	200℃
	SEM観察平均粒径（D_{SEM}）	120nm	50nm	50nm
	平均結晶子径（D_{Cryst}）	18nm	8nm	15nm
	BET法平均粒径（D_{50BET}）	85nm	30nm	30nm
	D_{Cryst}/D_{50BET}	0.21	0.27	0.50
	金属組成	銅＋チタン0.1wt%	銅＋チタン0.1wt%	銅
焼結体	平均結晶子径（D_{Cryst}）	20nm	15nm	30nm
プリント配線板	膜厚（無電解メッキ後）	1um	1um	1um
	膜厚（電解メッキ後）	10um	10um	10um
	破断までの屈曲回数	2億5千万回以上	2億5千万回以上	5千万回

[0104] 屈曲試験の結果からは、プリント配線板Ｎｏ．１及びＮｏ．２は良好な可撓性及び疲労強度を有するものの、プリント配線板Ｎｏ．３は、疲労強度が劣っていることが確認された。

[0105] 表１を見ると、この屈曲試験の結果と相関関係を有すると思われるものとしては、焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}が挙げられる。つまり、焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}が小さければ、焼結体をベースに形成した導電パターンの可撓性及び疲労強度が良好となると考えられる。

[0106] また、焼結体の平均結晶子径D_{Cryst}を抑制する要因としては、金属粉末の還元時の温度、ＢＥＴ法による平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比及び金属組成、並びに金属粉末の還元時の温度が考えられる。特に、金属粉末のＢＥＴ法による平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（$D_{Cryst}／D_{50BET}$）を一定の上限値未満にすることにより、焼結時の平均結晶子径D_{Cryst}を抑制でき、焼結体の可撓性及び疲労強度を向上できると思われる。また、還元時の温度が低い方が結晶子の成長が抑制されると思われる。また、金属粉末が微量の副金属を含むことによっても結晶子の成長が抑制されると思われる。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明は、繰り返し曲げ伸ばしされるフレキシブルの導電パターンを形成するために好適に利用される。

符号の説明

[0108] Ｓ１　金属粉末製造工程

Ｓ２　インク製造工程

Ｓ３　塗工工程

Ｓ４　焼成工程

請求の範囲

[請求項1] ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、

上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）が０．４未満である金属粉末。

[請求項2] 主成分が銅又は銅合金である請求項１に記載の金属粉末。

[請求項3] 主成分と異なる金属を含有する請求項１又は請求項２に記載の金属粉末。

[請求項4] 水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する液相還元法により形成される請求項１、請求項２又は請求項３に記載の金属粉末。

[請求項5] 上記液相還元法が３価のチタンイオンを還元剤とする請求項４に記載の金属粉末。

[請求項6] 請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の金属粉末と、その分散媒とを備えるインク。

[請求項7] 請求項６に記載のインクの塗工及び焼成により形成され、

平均結晶子径D_{Cryst}が２５ｎｍ以下である焼結体。

[請求項8] 絶縁性を有するベースフィルムと、

このベースフィルムの少なくとも一方の面側に積層される請求項７に記載のフィルム状の焼結体と

を備えるプリント配線板用基材。

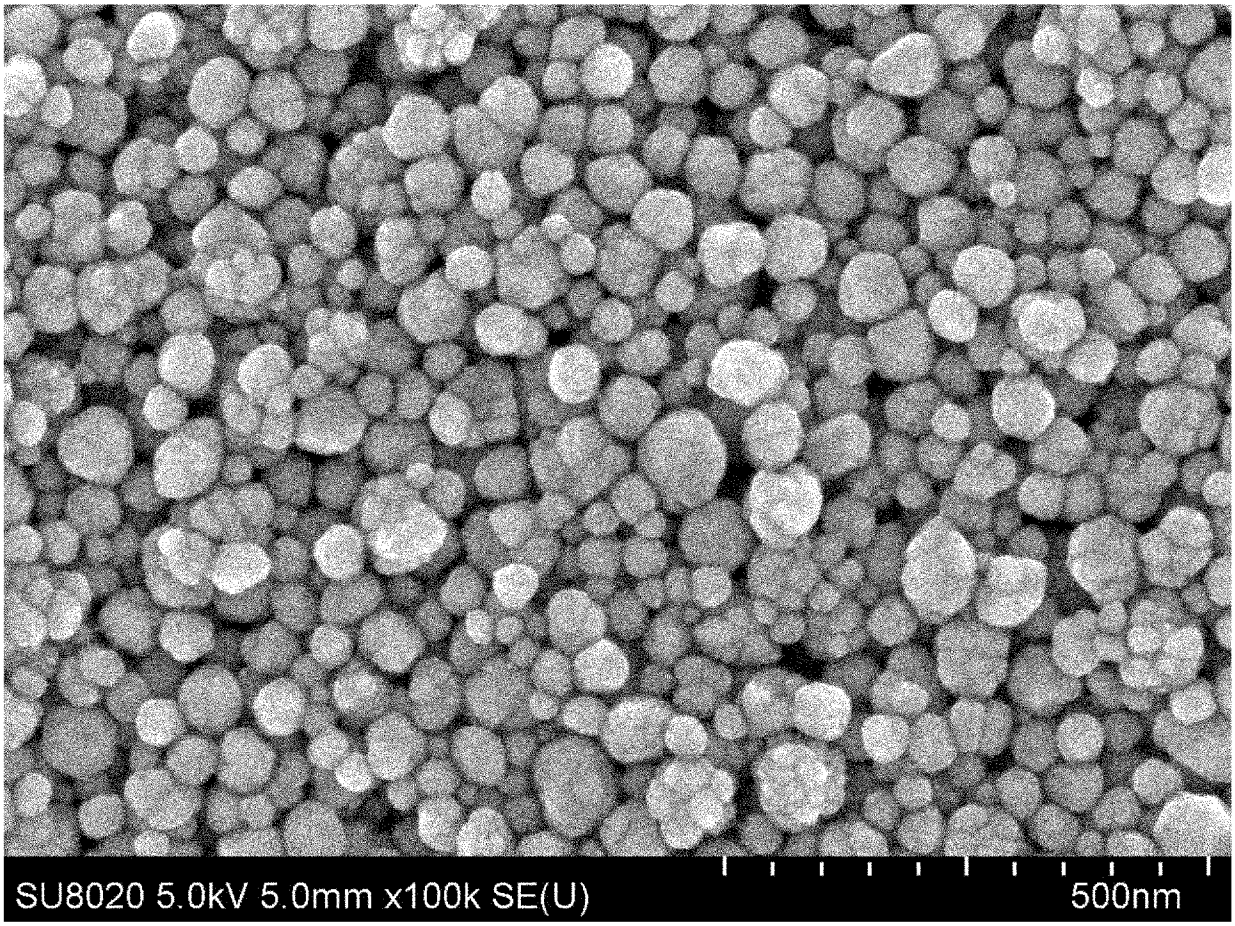
[請求項9] ＢＥＴ法により算出される平均粒径D_{50BET}が１ｎｍ以上２００ｎｍ以下、Ｘ線解析による平均結晶子径D_{Cryst}が２０ｎｍ以下であり、

上記平均粒径D_{50BET}に対する平均結晶子径D_{Cryst}の比（D_{Cryst}／D_{50BET}）が０．４未満である金属粉末の製造方法であって、

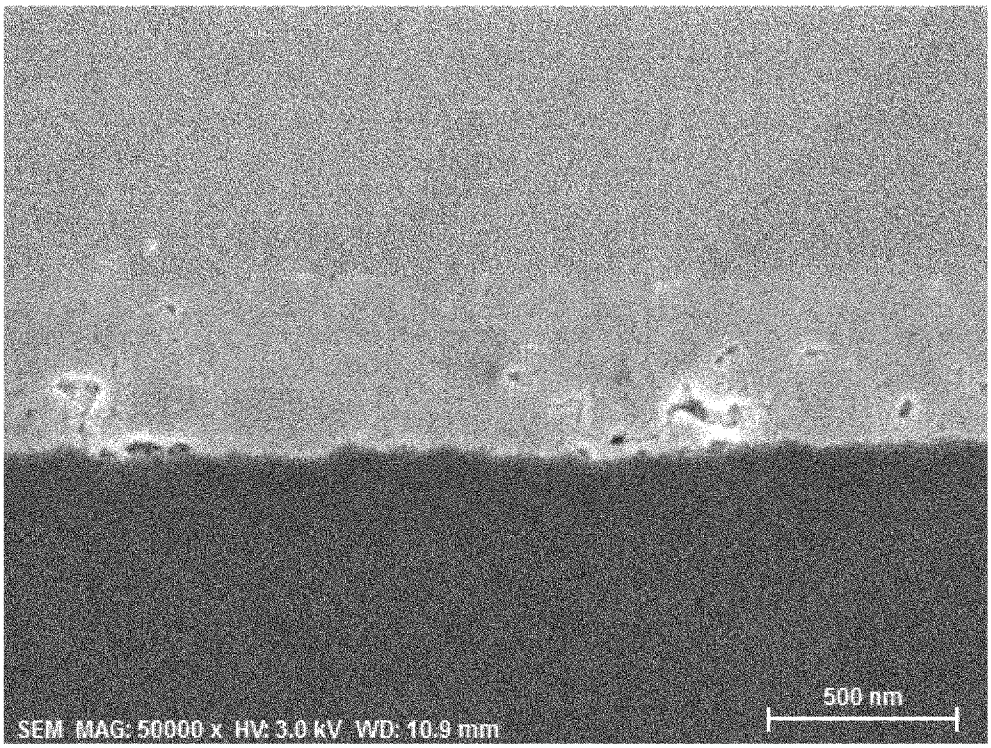
水溶液中で還元剤により金属イオンを還元する工程を備え、

この還元工程を１００℃以下で行う金属粉末の製造方法。

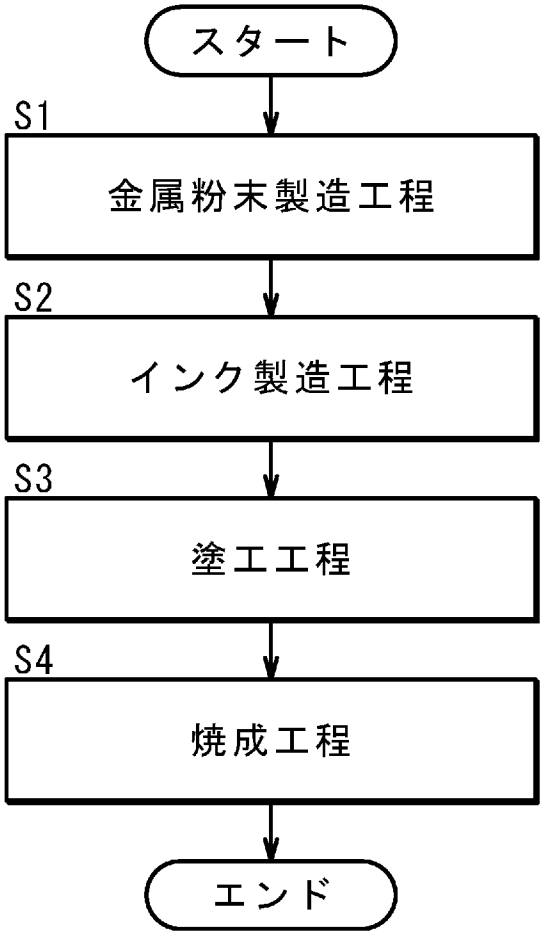
[図1]


SU8020 5.0kV 5.0mm x100k SE(U)
500nm

[図2]


500 nm
SEM MAG: 50000 x HV: 3.0 kV WD: 10.9 mm

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/00(2006.01)i, *B22F7/04*(2006.01)i, *B22F9/24*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B5/00*(2006.01)i, *H01B5/14*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i, *C22C9/00*(2006.01)n
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, B22F7/04, B22F9/24, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00, C22C9/00

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-28859 A (Toda Kogyo Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims 1 to 4, 6 to 8; paragraphs [0025] to [0043], [0049], [0058] to [0065], [0070] to [0073], [0076] to [0098]; table 4; examples 1-1 to 1-7, 1-9, 1-11, 1-13 & WO 2013/018645 A1 & TW 201315685 A1 & CN 103702786 A & KR 10-2014-0047663 A	1,4,6-9 2-3,5
X A	US 6045925 A (Kansas State University Research Foundation), 04 April 2000 (04.04.2000), column 9, line 59 to column 10, line 34; table 5 & WO 1999/007502 A1 & EP 1007252 A1 & CA 2301536 A1	1,3 2,4-9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 2016 (14.04.16)	26 April 2016 (26.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-275578 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0023], [0027] to [0035]; table 1; examples 1 to 4; comparative example 1 (Family: none)	1,4,6,9 2-3,5,7-8
A	WO 2014/080662 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 30 May 2014 (30.05.2014), & JP 5872063 B2 & US 2015/0266090 A1 & EP 2923781 A1 & CN 104684666 A & KR 10-2015-0088994 A & TW 201420235 A	1-9
A	WO 2014/162821 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.), 09 October 2014 (09.10.2014), & JP 5862835 B2 & US 2016/0020023 A1 & CN 105050757 A & KR 10-2015-0125715 A	1-9
A	JP 2012-172170 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), (Family: none)	1-9
P,X P,A	JP 2015-168878 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 28 September 2015 (28.09.2015), paragraphs [0024] to [0039], [0044] to [0051], [0059] to [0068]; table 2; examples 1 to 3; comparative examples 1 to 2 (Family: none)	1-4,6,9 5,7-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５２１５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00(2006.01)i, B22F7/04(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00, B22F7/04, B22F9/24, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00, C22C9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2013-28859 A (戸田工業株式会社) 2013.02.07, 請求項 1-4,6-8, 段落 0025-0043, 0049, 0058-0065, 0070-0073, 0076-0098, 表４, 実施例 1-1 — 1-7, 1-9, 1-11, 1-13 & WO 2013/018645 A1 & TW 201315685 A1 & CN 103702786 A & KR 10-2014-0047663 A	1, 4, 6-9 2-3, 5
X A	US 6045925 A (Kansas State University Research Foundation) 2000.04.04, 第９欄第 59 行－第 10 欄第 34 行, TABLE 5 & WO 1999/007502 A1 & EP 1007252 A1 & CA 2301536 A1	1, 3 2, 4-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．０４．２０１６	２６．０４．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　５７９８
鈴木　葉子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2010-275578 A (三井金属鉱業株式会社) 2010.12.09, 請求項 1-5, 段落 0023, 0027-0035, 表 1, 実施例 1-4, 比較例 1 (ファミリーなし)	1, 4, 6, 9 2-3, 5, 7-8
A	WO 2014/080662 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.05.30 & JP 5872063 B2 & US 2015/0266090 A1 & EP 2923781 A1 & CN 104684666 A & KR 10-2015-0088994 A & TW 201420235 A	1-9
A	WO 2014/162821 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 2014.10.09 & JP 5862835 B2 & US 2016/0020023 A1 & CN 105050757 A & KR 10-2015-0125715 A	1-9
A	JP 2012-172170 A (住友電気工業株式会社) 2012.09.10 (ファミリーなし)	1-9
P, X P, A	JP 2015-168878 A (三井金属鉱業株式会社) 2015.09.28, 段落 0024-0039, 0044-0051, 0059-0068, 表 2, 実施例 1-3, 比較例 1-2 (ファミリーなし)	1-4, 6, 9 5, 7-8