

(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 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/173245 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065411
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 15 日(15.06.2012)
- (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 2011-134337 2011 年 6 月 16 日(16.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 雅仁 (INOUE, Masahito) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 川上 裕二 (KAWAKAMI, Yuji) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 二瓶 知倫 (NIHEI, Tomomichi) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦

町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 寺尾 俊昭 (TERAO, Toshiaki) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 8 番 1 号 聖路加タワー 3 2 階 Tokyo (JP).

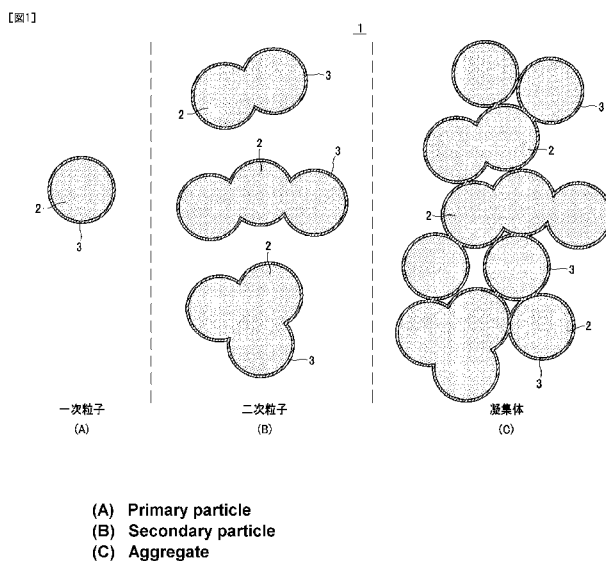
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: SILVER POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 銀粉及びその製造方法



えない程度で十分な解砕処理を行う。

(57) Abstract: In order to provide a silver powder which has excellent compatibility with a solvent, a resin, etc. in a silver paste, and excellent dispersibility, and a method for producing the same, a silver powder according to the invention has an organic coating layer formed on the surface thereof and has an internal friction angle of 20° or less and a contact angle with an aqueous solution of 50 vol% methanol of 100° or more, and a method for producing a silver powder according to the invention comprises performing a surface treatment of silver particles, thereby forming an organic coating layer on the surfaces thereof, and thereafter, performing a sufficient crushing treatment to such an extent that the organic coating layer is not damaged.

(57) 要約: 銀ペーストの溶剤や樹脂等との相溶性及び分散性が優れた銀粉及びその製造方法を提供するために、本発明に係る銀粉は、銀粉の表面に有機被膜層を形成し、内部摩擦角が 20°以下であり、且つメタノール 50 容量%水溶液での接触角が 100°以上であり、本発明に係る銀粉の製造方法は、銀粒子に表面処理を行うことによって表面に有機被膜層を形成した後、有機被膜層に損傷を与



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))

— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：銀粉及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銀粉及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、電子機器の配線層や電極等の形成に利用される銀ペーストの主たる成分となる銀粉及びその製造方法に関するものである。

本出願は、日本国において2011年6月16日に出願された日本特許出願番号特願2011-134337を基礎として優先権を主張するものであり、これらの出願を参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 電子機器における配線層や電極等の形成には、樹脂型銀ペーストや焼成型銀ペーストのような銀ペーストが多用されている。これらの銀ペーストを各種基材上に塗布又は印刷した後、加熱硬化又は加熱焼成することによって、配線層や電極等となる導電膜を形成することができる。

[0003] 例えば、樹脂型銀ペーストは、銀粉、樹脂、硬化剤、溶剤等からなり、導電体回路パターン又は端子の上に印刷し、100℃～200℃で加熱硬化させて導電膜とし、配線層や電極を形成する。

[0004] また、焼成型銀ペーストは、銀粉、ガラス、溶剤等からなり、導電体回路パターン又は端子の上に印刷し、600℃～800℃に加熱焼成して導電膜とし、配線層や電極を形成する。

[0005] これらの銀ペーストで形成された配線層や電極では、銀粉が連なることで電氣的に接続された電流パスが形成される。

[0006] これらの銀ペーストに使用される銀粉は、粒径が0.1 μm から数 μm であり、形成する配線層の太さや電極の厚さ等によって使用される銀粉の粒径が異なる。また、銀ペースト中に均一に銀粉を分散させることにより、均一な太さの配線層、均一な厚さの電極を形成することができる。

[0007] 一般に、銀ペーストを製造方法は、各構成要素を計量して所定の容器に入

れ、万能攪拌器やニーダー等を用いて予備混練した後、3本ロール等で本混練を行う。予備混練では、各構成要素同士を十分に濡らし分散させることが重要であり、この予備混練を十分に行うことによって、本混練における銀箔の発生を防止し、銀ペースト中の銀粉の粒度を目的の粒度まで速やかに下げ、銀ペースト中に銀粉を均一に分散させることが可能となる。

[0008] したがって、銀ペースト中で重量の大部分を占める銀粉には、粒径が均一で凝集が少ないことだけでなく、溶剤や樹脂等からなるビヒクルに対するなじみが良く、銀ペースト中での分散性が高いといった特性が求められる。このような特性は、嵩密度や粒度分布といった粉体の構造的な性質だけでなく、粉体表面の滑り易さや親水性、疎水性といった銀粉表面の化学的性質によっても変化する。

[0009] 銀ペーストに使用される銀粉について、例えば特許文献1では、球状銀粉が特定の嵩密度且つ成形体密度を有していることで、ビヒクル又は樹脂との相溶性を良好にすることが記載されている。しかしながら、特許文献1では、表面の化学的性質に関する記載はなく、このような構造的なパラメータだけではビヒクルや樹脂との相溶性を制御することは困難である。また、特許文献1には、銀粉の製造方法について、上記表面の化学的性質に大きく影響する銀粉の解砕方法等の製造方法については記載されていない。

[0010] 一方、特許文献2には、粒度分布測定によるD50値と画像解析によって得られる粒径D1Aとの比 $D50/D1A$ を粉体の凝集度の目安とし、これが特定の値以下であれば低凝集性であると記載されている。確かに、この値が小さければ粉体中における凝集体の数は少ないと考えられる。しかしながら、特許文献2には、特許文献1と同様に、ペースト化するときのビヒクルや樹脂との相溶性に影響を及ぼす銀粉表面の化学的性質に関する記載や化学的性質に影響する製造方法に関する記載はない。

[0011] 銀ペーストに用いる銀粉については、特許文献1や特許文献2のように、嵩密度や成形体密度、粉体の凝集度等、構造的な性質だけでは十分に銀ペーストの溶剤や樹脂等との相溶性、分散性を良くすることはできない。このた

め、銀粉については、相溶性及び分散性の更なる向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開 2 0 0 6 － 0 9 7 0 8 6 公報

特許文献2：特開 2 0 0 4 － 1 0 0 0 1 3 公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] そこで、本発明は、上記した従来事情に鑑み、銀ペーストの溶剤や樹脂等との相溶性及び分散性が優れた銀粉及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

[0014] 上述した目的を達成する本発明に係る銀粉は、内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール 50 容量%水溶液での接触角が 100° 以上であることを特徴とする。

[0015] 上述した目的を達成する本発明に係る銀粉の製造方法は、銀粒子に表面処理を行うことによって表面に有機皮膜層を形成した後、有機被膜層に損傷を与えない程度で十分な解砕処理を行うことを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明では、銀粉の内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール 50 容量%水溶液での接触角が 100° 以上であることによって、溶媒や樹脂等との相溶性が高く、分散性に優れ、容易にペースト化が可能なものである。これにより、本発明では、銀ペーストの品質及び生産性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]銀粒子形態と粒子の表面状態について模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明を適用した銀粉及び銀粉の製造方法について詳細に説明す

る。なお、本発明は、特に限定がない限り、以下の詳細な説明に限定されるものではない。

[0019] 図1に示す銀粉1は、硬化剤、樹脂、溶剤等から構成される樹脂型銀ペーストやガラス、溶剤等から構成される焼成型銀ペーストに含有される。銀粉1が含有された樹脂型銀ペーストや焼成型銀ペーストは、配線層や電極の形成に用いられる。このため、銀粉1は、電氣的接続が図られるように、銀ペーストの溶剤や樹脂との相溶性が良く、ペースト中に偏りなく分散させる必要がある。銀粉1は、特に疎水的な溶剤を用いた銀ペーストに好適である。

[0020] 銀粉1は、内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール50容量%水溶液での接触角が 100° 以上である。更に、銀粉1は、アセトン滴定法による表面SP値が18以下であることが好ましい。この銀粉1は、粉体表面の化学的性質を低親水性にして滑りを良くすることで、銀ペーストの溶剤や樹脂といったビヒクルとの相溶性が良いものである。なお、銀粉1とは、一次粒子の他に、二次粒子及び凝集体も含むものとする。ここで、図1(A)に示すように、一次粒子とは球状の銀粒子2の個々のことをいい、図1(B)に示すように、融着、固着などによって一次粒子が複数連結した銀粒子2を二次粒子という。図1(C)に示すように、これらの一次粒子や二次粒子の銀粒子2が凝集したものを凝集体という。

[0021] 銀粉1は、一次粒子が平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。一次粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上であることにより、銀ペースト（導電性ペースト）にした場合に抵抗を生じさせず導電性を良好なものとすることができる。また、一次粒子の平均粒径を $1.5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、分散性を悪化させることなく、混練の際に銀フレークが発生せず、印刷性も良好となる。一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察により測定することができる。また、銀粉1の粒度は、レーザー回折散乱法を用いて測定したD50（体積積算50%径）で、 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ であることがより好ましい。D50をこの範囲とすることで、銀ペースト用として好ましいものと

なり、内部摩擦角が最適化され、ペースト中での分散性が改善される。

[0022] 銀粉 1 の内部摩擦角とは、粉体の滑りやすさを表すパラメータであり、市販されている粉体層せん断力測定装置によって測定することが可能である。銀ペースト用の銀粉 1 の場合では、内部摩擦角が 20° を超えると粒子（銀粉 1 中において独立して存在する一次粒子、二次粒子もしくは凝集体）間の滑りが悪くなる。その結果、ペースト化するとき、溶剤や樹脂が銀粉 1 の粒子間に割って入ることができず、銀粉 1 の表面の一部しか濡らすことができなくなる。このような状態では、攪拌を行っても粒子同士がほぐれにくく銀粉 1 の分散性が悪いものとなる。分散性が悪い銀粉 1 は、各構成要素同士を濡らして分散させる予備混練に時間がかかるだけでなく、3 本ロールミル等による本混練時に凝集した銀粉 1 が押し潰されて銀フレークが発生し易くなる。したがって、銀粉 1 は、内部摩擦角が 20° 以下であることによって、滑りが良くなり、溶剤や樹脂が粒子間に入り込み、相溶性が良くなるため、銀ペースト中における分散性が良くなる。

[0023] また、銀粉 1 は、製造直後に内部摩擦角が 20° 以下であることはもちろんのこと、製造後においても内部摩擦角が 20° 以下であることが維持され、溶剤や樹脂に混合してペースト化する際においても 20° 以下となることが好ましい。例えば、銀粉 1 を製造した後、例えば室温にて 1 月経過後であっても、銀粉 1 の内部摩擦角が 20° 以下である。内部摩擦角は、粒子の凝集によって変化するパラメータであり、製造直後は凝集の程度の低い粉体であっても、経時的に粒子間の凝集が進行することによって、内部摩擦角が大きくなることがある。経時的に変化して内部摩擦角が 20° を超えた場合には、ペースト化するとき分散性が低下し、銀粉 1 が凝集するなどの様々な問題を引き起こしてしまう。そこで、 20° 以下の内部摩擦角が維持できていれば、凝集の進行が抑えられるため、ペースト化の際に問題が発生することを防止できる。

[0024] 次に、銀粉 1 の接触角について説明する。銀粉 1 は、メタノール 50 容量 % 水溶液での接触角が 100° 以上である。接触角は、銀粉 1 の表面の溶剤

に対する濡れやすさを表すパラメータであり、例えば、水に対する接触角が大きいほど、疎水的なペースト溶剤に濡れやすくなる。逆に水に対する接触角が小さいほど親水性であり、疎水的なペースト溶剤に対する濡れは悪くなる。銀粉 1 の接触角は、成形した表面上で測定するのが一般的であるが、水で測定を行う場合、疎水性が大きい粉体では、成形粉体の表面上で水滴が真球状となり、水滴が滑って動いてしまうため精度良く計測することが困難である。このため、メタノール等の極性の低い溶媒を水に加え、溶媒の極性を下げて測定を行う方法が行われる。銀ペーストを作製する際には、一般的に疎水的な溶剤を用いることが多い。したがって、銀粉 1 が、接触角が 100° 未満の親水的な表面を有する場合、ペーストの溶剤や樹脂に対する相溶性が悪く、銀粉 1 と溶剤や樹脂との濡れが起こらず、ペースト化することが困難となる。また、無理に混練してペースト化した場合には、分散安定性が悪く再凝集によってペーストの分離が起こり易くなる。

[0025] 次に、銀粉 1 の表面 S P 値について説明する。銀粉 1 は、表面 S P 値が 18 以下である。表面 S P 値は、銀粉 1 の表面の極性を表すパラメータであり、小さいほど疎水性であり、大きいほど親水性である。

[0026] この表面 S P 値は、市販されている粉体濡れ性試験機等で測定可能であるが、簡易的には「色材、62(9)524-528」に記載されているようなアセトン滴定法でも測定が可能である。このアセトン滴定法では、疎水性の粉体を水 (A [m l]) に加え浮遊させる。スターラーで緩やかに攪拌をしながら、ビュレットでアセトンを滴下していき、粉体が濡れて沈降をするまでに要したアセトンの滴下量 (B [m l]) を計測する。水の S P 値 23.43、アセトンの S P 値 9.75、使用した水の体積及び使用したアセトンの体積から沈降したアセトン溶液の S P 値を下記の式 1 より計算し、この値を銀粉 1 の表面 S P 値とする。

[0027]

[数1]

$$\text{表面SP値} = \frac{A[\text{ml}] \times 23.43 + B[\text{ml}] \times 9.75}{(A + B)} \quad \dots(\text{式1})$$

[0028] 銀粉1の表面SP値が18より大きい場合には、親水性が大きすぎて、ペーストの溶剤や樹脂に対する相溶性が悪くなり、銀粉1と溶剤や樹脂との濡れが起こらず、ペースト化することが困難となる。また、無理に混練してペースト化しても、分散安定性が悪く再凝集によってペーストの分離が起こり易くなる。一方、銀粉1の表面SP値が18以下であることによって、銀粉1の親水性が大きくなり過ぎず、溶剤や樹脂との相溶性が良好となり、分散性が優れたものとなるため、ペースト化が容易になる。

[0029] 銀粉1は、湿式還元法により得られた銀粒子2を表面処理して、図1のように一次粒子あるいは二次粒子の表面に有機被膜層3が形成されることによって、上述した内部摩擦角を20°以下にでき、且つメタノール50容量%水溶液での接触角を100°以上にすることができ、更にはアセトン滴定法による表面SP値も18以下とすることができる。この有機被膜層3は、界面活性剤、又は界面活性剤及び分散剤によって形成することができる。

[0030] 有機被膜層3は、界面活性剤及び分散剤によって形成することが好ましい。銀粉1では、電離状態で界面活性剤を銀粒子2に吸着させることで凝集を抑制することが可能であるが、界面活性剤のみで凝集を抑制するためには添加量が多くなり過ぎてしまう。そのため、銀ペースト中で良好な分散状態が得られても配線層や電極の導電性が十分でないことがある。そこで、銀粉1の凝集を抑制し且つ配線層や電極の導電性を十分なものとするために、界面活性剤と分散剤を併用することが有効である。

[0031] 有機被膜層3は、界面活性剤の銀粒子2への吸着時又は吸着後に分散剤を添加することによって、銀粒子2に吸着した界面活性剤に分散剤を更に吸着させて形成することが特に好ましい。銀粒子2の表面に界面活性剤を介して分散剤を吸着させて有機被膜層3を形成することによって、有機被膜層3は

、銀粒子2の表面に強く付いている一方で、溶剤や樹脂との相溶性が良好なものとなる。これにより、銀粒子2の表面にほぼ一様に有機被膜層3が形成された銀粉1を溶剤や樹脂に混ぜても有機被膜層3が剥がれたりすることを抑制できる。

[0032] 例えば、塩化銀を出発原料とした銀粉1の場合、界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤を用いることが好ましい。カチオン系界面活性剤は、pHの影響を受けることなく正イオンに電離するため、銀粉1への吸着性の改善効果が得られる。

[0033] カチオン系界面活性剤は、特に限定されるものではないが、モノアルキルアミン塩に代表されるアルキルモノアミン塩型、N-アルキル(C14~C18)プロピレンジアミンジオレイン酸塩に代表されるアルキルジアミン塩型、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドに代表されるアルキルトリメチルアンモニウム塩型、ヤシアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドに代表されるアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩型、アルキルジポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライドに代表される4級アンモニウム塩型、アルキルピリジニウム塩型、ジメチルステアリルアミンに代表される3級アミン型、ポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンアルキルアミンに代表されるポリオキシエチレンアルキルアミン型、N、N'、N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-N-アルキル(C14~18)1,3-ジアミノプロパンに代表されるジアミンのオキシエチレン付加型から選択される少なくとも1種が好ましく、4級アンモニウム塩型、3級アミン塩型のいずれか又はその混合物がより好ましい。

[0034] カチオン系界面活性剤は、メチル基、ブチル基、セチル基、ステアリル基、牛脂、硬化牛脂、植物系ステアリルに代表されるC4~C36の炭素数を持つアルキル基を少なくとも1個有することが好ましい。また、アルキル基としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン、ポリアクリル酸、ポリカルボン酸から選択される少なくとも1種を付加されたものであることが好ましい。これらのアルキル

基は、分散剤として用いる脂肪酸との吸着が強いため、界面活性剤を介して銀粒子2に分散剤を吸着させる場合に脂肪酸を強く吸着させることができる。

[0035] カチオン系界面活性剤は、特に限定されるものではないが、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらは一般的に界面活性剤の主成分として含まれ、入手が容易であることから好ましい。

[0036] 分散剤としては、例えば、脂肪酸、有機金属、ゼラチン等の保護コロイドを用いることができるが、不純物混入の恐れがなく且つ界面活性剤との吸着性を考慮すると、脂肪酸若しくはその塩を用いることが好ましい。なお、脂肪酸若しくはその塩は、エマルジョンとして添加してもよい。

[0037] 分散剤として用いる脂肪酸としては、特に限定されるものではないが、ステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、リノール酸、ラウリン酸、リノレン酸から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの脂肪酸は、沸点が比較的低いため、銀ペーストを用いて形成された配線層や電極への悪影響が少ないからである。脂肪酸は、元来、疎水性であり、銀粒子2の表面に界面活性剤を介して分散剤を吸着させることで、有機被膜層3の外側面に多く存在するようになり、銀粉1が疎水性を有するようになると考えられる。特に、銀粒子2に吸着しやすい、例えば、電荷的に銀粒子2表面と逆の電荷に電離する界面活性剤を選択することで、十分に界面活性剤を介して分散剤を吸着させることができ、銀粉1が十分な疎水性を示すようになる。

[0038] 界面活性剤の添加量は、銀粒子2に対して0.002質量%～1.000質量%の範囲が好ましい。界面活性剤は、ほぼ全量が銀粒子2に吸着されるため、界面活性剤の添加量と吸着量はほぼ等しいものとなる。界面活性剤の添加量が0.002質量%未満の場合には、銀粒子2の凝集抑制や分散剤の吸着性改善の効果が得られないことがある。一方、添加量が1.000質量%を超える場合には、銀ペーストを用いて形成された配線層や電極の導電性が低下

するため好ましくない。

[0039] 分散剤の添加量は、銀粒子2に対して0.01質量%～3.00質量%の範囲が好ましく、0.01質量%～1.00質量%がより好ましい。分散剤の種類により銀粒子2への吸着量は異なるが、添加量が0.01質量%未満の場合には、銀粒子2の凝集抑制の効果が十分に得られる量の分散剤が銀粒子2に吸着されないことがある。一方、分散剤の添加量が3.00質量%を超える場合には、銀粒子2に吸着される分散剤が多くなり、銀ペーストを用いて形成された配線層や電極の導電性が十分に得られないことがある。

[0040] 銀粉1では、カチオン系界面活性剤を用いることで、銀粒子2に対する界面活性剤の吸着性が大幅に改善されるため、界面活性剤を銀粉1に強固に吸着させることができる。更に好ましくは、銀粒子2に吸着する界面活性剤を安定的に吸着させることによって、より一層凝集が抑制され且つペースト中での分散性に優れた銀粉1を得ることができる。

[0041] 次に、本発明の銀粉1の製造方法について、工程毎に説明する。

[0042] 銀粉1の製造方法は、例えば、塩化銀を出発原料とするものの場合以下の通りである。まず、塩化銀を錯化剤により溶解して得た銀錯体を含む銀錯体溶液と還元剤溶液とを混合し、銀錯体を還元して銀粒子2を析出させる湿式還元法により銀粒子スラリーを生成する工程を行う。この銀粒子スラリーを生成する工程では、硝酸銀を出発原料とする従来の方法で必要とされた亜硝酸ガスの回収装置や廃水中の硝酸系窒素の処理装置を設置する必要がなく、環境への影響も少ないプロセスであることから、製造コストの低減を図ることができる。

[0043] 具体的に、銀粒子スラリーを生成する工程では、まず、錯化剤を用いて塩化銀を溶解し、銀錯体を含む銀錯体溶液を調製する。錯化剤としては、特に限定されるものではないが、塩化銀と錯体を形成しやすく且つ不純物として残留する成分が含まれないアンモニア水を用いることが好ましい。また、塩化銀は高純度のものを用いることが好ましい。このような塩化銀として、純度99.9999質量%の高純度塩化銀が工業用に安定的に製造されている。

[0044] 塩化銀の溶解方法としては、例えば錯化剤としてアンモニア水を用いる場合、塩化銀のスラリーを作製してアンモニア水を添加してもよいが、錯体濃度を高めて生産性を上げるためにはアンモニア水中に塩化銀を添加して溶解することが好ましい。塩化銀を溶解するアンモニア水は、工業的に用いられる通常のものでよいが、不純物混入を防止するため可能な限り高純度のものが好ましい。

[0045] 次に、銀錯体溶液と混合する還元剤溶液を調製する。還元剤としては、一般的なヒドラジンやホルマリン等を用いることができる。アスコルビン酸は、還元作用が緩やかであるため、銀粒子2中の結晶粒が成長しやすく特に好ましい。ヒドラジンやホルマリンは、還元力が強いため、銀粒子2中の結晶が小さくなりやすい。また、反応の均一性又は反応速度を制御するために、還元剤を純水等で溶解又は希釈して濃度調整した水溶液として用いてもよい。

[0046] 還元反応を行う際には、水溶性高分子を添加することが好ましい。添加する水溶性高分子としては、特に限定はされないが、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール又はポリビニルピロリドンの少なくとも1種であることが好ましい。水溶性高分子は、銀錯体を還元して銀粒子2を析出させる際に、銀の一次粒子もしくは二次粒子が過度に凝集しないように、銀粒子2の表面に吸着し、銀粒子2を分散させる分散剤の役割をする。水溶性高分子を添加しない場合には、銀錯体の還元により発生した核や核が成長した銀粒子2が過度に凝集を起こし、分散性が悪いものになってしまうことがある。水溶性高分子を添加しない場合であっても、還元条件によって銀ペースト用として好ましい程度に銀粉1の粒度調整が可能であるが、水溶性高分子の添加によって、銀ペースト用としてより好ましい粒度に調整することが可能となる。水溶性高分子の添加量は、水溶性高分子の種類及び得ようとする銀粉1の粒径により適宜決めればよいが、銀錯体溶液中に含有される銀に対して1質量%～10質量%の範囲とすることが好ましい。水溶性高分子の含有量を1質量%～10質量%とすることによって、銀の

一次粒子もしくは二次粒子の過度の凝集が生じず、銀粉 1 の粒度調整とともに後の工程において銀粒子 2 の表面に有機被膜層 3 を適切に形成することができる。

[0047] 水溶性高分子は、銀錯体溶液及び還元剤溶液の両方、又はいずれか一方に添加することも可能である。銀錯体溶液及び還元剤溶液の両方、又はいずれか一方への水溶性高分子の添加については、還元処理に先立ち予め添加対象の溶液に添加してもよく、還元処理のための銀錯体含有溶液及び還元剤溶液の混合時に添加するようにしてもよい。より好ましくは予め還元剤溶液に水溶性高分子を混合しておく方がよい。このことは実験的に確認された結果であるが、還元剤溶液と水溶性高分子を混合しておくことで核発生又は核成長の場に水溶性高分子が存在し、生成した核又は銀粒子 2 の表面に迅速に水溶性高分子が吸着するため過度の凝集が抑えられると考えられる。また、銀錯体溶液に水溶性高分子を混合する際の濃度は、3 質量%を超えて、10 質量%以下とすることがより好ましい。水溶性高分子を、予め銀錯体含有溶液に添加した場合には、核発生あるいは核成長の場に水溶性高分子が供給され難く、銀粒子 2 の表面に適度に水溶性高分子を吸着させることができないおそれがあるため、3 質量%よりも多く添加する。

[0048] 水溶性高分子を添加した場合には、還元反応時に発泡することがあるため、銀錯体溶液又は還元剤混合液に消泡剤を添加するようにしてもよい。消泡剤は、特に限定されるものではなく、通常還元時に用いられるものでよい。ただし、還元反応を阻害させないため、消泡剤の添加量は、消泡効果が得られる最小限程度にしておくことが好ましい。

[0049] なお、銀錯体溶液及び還元剤溶液を調製する際に用いる水については、不純物の混入を防止するため、不純物が除去された水を用いることが好ましく、純水を用いることが特に好ましい。

[0050] 銀粒子スラリーを生成する工程では、上記のごとく調製した銀錯体溶液と還元剤溶液とを混合し、銀錯体を還元して銀粒子 2 を湿式還元法により析出させる。この還元反応は、バッチ法でもよく、チューブリアクター法やオー

バーフロー法のような連続還元法を用いて行ってもよい。また、銀粒子2の粒径は、銀錯体溶液と還元剤溶液の混合速度や銀錯体の還元速度で制御することが可能であり、目的とする粒径に容易に制御することができる。そして、得られた銀粒子スラリーをフィルター等でろ過し、銀粒子2を固液分離する。

[0051] この工程で得られた銀粒子2は、表面に多量の塩素イオン及び余剰の水溶性高分子が吸着している。従って、銀ペーストを用いて形成される配線層や電極の導電性を十分なものとするためには、得られた銀粒子2のスラリーを次の洗浄工程において洗浄し、これらの表面吸着物を洗浄により除去する必要がある。

[0052] 洗浄方法としては、特に限定されるものではないが、スラリーから固液分離した銀粒子2を洗浄液に投入し、攪拌機又は超音波洗浄器を使用して攪拌した後、再び固液分離して銀粒子2を回収する方法が一般的に用いられる。また、表面吸着物を十分に除去するためには、洗浄液への投入、攪拌洗浄、及び固液分離からなる操作を、適宜数回繰り返して行うことが好ましい。

[0053] 洗浄液は、水を用いてもよいが、塩素を効率よく除去するためにアルカリ水溶液を用いてもよい。アルカリ溶液としては、特に限定されるものではないが、残留する不純物が少なく且つ安価な水酸化ナトリウム水溶液を用いることが好ましい。洗浄液として水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合には、水酸化ナトリウム水溶液での洗浄後、ナトリウムを除去するために銀粒子2又はそのスラリーを更に水で洗浄することが望ましい。

[0054] 洗浄に用いる水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、 $0.01\text{ mol/l} \sim 1\text{ mol/l}$ が好ましい。 0.01 mol/l 未満では、洗浄効果が不十分であり、 1 mol/l を超えると、銀粒子2にナトリウムが許容以上に残留することがある。なお、洗浄液に用いる水は、銀粒子2に対して有害な不純物元素を含有していない水が好ましく、特に純水が好ましい。

[0055] 更に、銀粒子2の表面に有機被膜層3を形成する表面処理工程を行う。銀粒子2への表面処理工程では、銀粒子2を界面活性剤で処理するか、より好

ましくは界面活性剤と分散剤で処理する。この表面処理は、銀粒子2が乾燥する前であればいずれの段階で行ってもよいが、塩素及び水溶性高分子を完全に除去すると銀粒子2が凝集し、除去後の表面処理では銀粒子2の表面への一様な表面処理が困難となることがあるため、還元同時若しくは還元直後に表面処理、銀粒子スラリーから銀粒子2を固液分離した後であって洗浄工程前に表面処理、又は洗浄工程と同時に表面処理を行うことが好ましい。

[0056] 表面処理工程では、例えば銀粒子スラリーから銀粒子2を固液分離した後に表面処理を行うことによって、還元剤起因の残留有機物等によって、界面活性剤や分散剤の吸着が阻害されることを防ぎ、効率的に表面処理を行うことができる。このため、十分な有機被膜層3が形成され、溶剤や樹脂等との相溶性及び分散性が確保される。

[0057] また、洗浄を複数回繰り返して行う場合には、いずれの洗浄時に表面処理を行ってもよいが、銀粒子2に残留している塩素及び余剰の水溶性高分子が表面処理に影響を及ぼさない程度に除去され、銀粒子2の凝集が進行しない状態で行うこと、例えば洗浄を1回以上行った後に表面処理することが好ましい。

[0058] 例えば、界面活性剤と分散剤を用いる好ましい表面処理の具体的方法としては、洗浄前の表面処理を行う場合、銀粒子スラリーから固液分離して得られた銀粒子2を、界面活性剤及び分散剤を添加した水中に投入して攪拌するか、界面活性剤を添加した水中に投入して攪拌した後、更に分散剤を添加して攪拌すればよい。また、洗浄液に界面活性剤及び分散剤を同時に添加するか、又は界面活性剤の添加後に分散剤を添加することで、洗浄と表面処理を同時に行ってもよい。銀粒子2への界面活性剤及び分散剤の吸着性を改善するためには、界面活性剤を添加した水又は洗浄液に銀粒子2を投入して攪拌した後、分散剤を更に添加し攪拌することが好ましい。

[0059] なお、洗浄及び表面処理に用いられる装置は、通常、洗浄や表面処理に用いられる装置でよく、例えば攪拌機付の反応槽等を用いることができる。

[0060] 次に、表面に有機被膜層3を形成した銀粒子2を回収する回収工程を行う

。この回収工程は、表面処理及び洗浄を行った後、固液分離して銀粒子2を回収する。固液分離に用いられる装置は、通常用いられるものでよく、例えば遠心機、吸引濾過機、フィルタープレス等を用いることができる。

[0061] 次に、洗浄及び表面処理が終了し、固液分離して得られた銀粒子2の水分を蒸発させて乾燥させる乾燥工程を行う。乾燥方法としては、例えば、洗浄及び表面処理の終了後に回収した銀粒子2をステンレスパッド上に置き、大気オープン又は真空乾燥機等の市販の乾燥装置を用いて、40℃～80℃の温度で加熱すればよい。

[0062] 次に、乾燥後の銀粒子2を表面に形成した有機皮膜層3に損傷を与えない程度の十分弱いエネルギーで銀ペースト用として好ましい粒度まで十分に解砕し、分級処理する解砕・分級工程を行い、銀粉1が得られる。解砕方法は、有機皮膜層3に損傷を与えない程度であれば、特に限定されるものではなく、ジェットミル、高速攪拌機等の解砕力が弱い装置を用いることが好ましい。解砕力が強い装置では、有機皮膜層3に損傷を与えるばかりでなく銀粉1が変形することがあり好ましくない。分級装置は、特に限定されるものではなく、気流式分級機、篩い等を用いることができる。

[0063] 解砕処理とは、乾燥後の凝集粉を、表面処理前の一次粒子もしくは二次粒子の状態に解きほぐす操作をいう。解砕の手段としては、ボールミルや衝突式気流型粉碎器、衝撃式粉碎器、筒型高速攪拌機等種々のものを用いることが可能であるが、解砕のエネルギーが過度に弱すぎる場合には、湿式処理中や乾燥過程で生じた凝集体を十分に解きほぐすことができず、内部摩擦角を20°以下にすることはできない。一方で、解砕のエネルギーを過度に強くしすぎた場合には、銀粉1の表面の有機皮膜層3に損傷を与え、あるいは二次粒子における一次粒子同士の結合部が破壊されることにより、銀粉1の表面に金属銀の新生面が新たに露出することで表面の親水性が大きくなり、メタノール50容量%水溶液での接触角が100°未満になったり、アセトン滴定法による表面SP値が18より大きくなってしまう。更に、露出した新生面が活性点となり、保管中に再凝集し、経時的に内部摩擦角が大きくなる

場合もある。

[0064] したがって、いずれの解砕処理機を使用する場合においても、内部摩擦角、接触角、表面SP値といったパラメータを確認しながら解砕条件を調整し、一次粒子同士が結合した結合部の破壊を抑制するとともに銀粉1の表面の有機被膜層3に損傷を与えない程度、即ち有機被膜層3が剥がれて銀粒子2が露出しないような解砕処理を加える必要がある。解砕条件は、解砕する装置の大きさや作製した銀粉1の状態等によって、適宜、解砕装置の回転数、解砕時間、温度等を決めるようになる。

[0065] 例えば、高速攪拌機を用いる場合には、攪拌機の容量により条件は異なるが、銀粒子2の投入量に応じて、有機被膜層3が損傷しないように攪拌機の周速と攪拌時間等を調整する。高速攪拌機を用いた場合の解砕条件としては、例えば、周速を10m/秒～40m/秒にし、解砕時間を10分～60分程度にすることが好ましい。

[0066] なお、解砕処理後は、銀粒子スラリー生成工程や解砕・分級工程中に生成又は混入してしまった塊状の銀粉凝集体を除去する目的で、気流式又は篩い式等の分級処理を行うことが好ましい。

[0067] 上述した銀粉1の製造方法では、銀粒子スラリー生成工程によって得られた銀粒子2の表面に有機被膜層3を形成した後、銀粒子2に金属銀の新生面が新たに生成することを抑制するように解砕することによって、内部摩擦角が20°以下であり、且つメタノール50容量%水溶液での接触角が100°以上である低親水性の銀粉1を得ることができる。更に、この銀粉1は、アセトン滴定法による表面SP値が18以下である。これにより、この製造方法では、銀粉1の内部摩擦角が20°以下であり、且つメタノール50容量%水溶液での接触角が100°以上であることによって、銀ペーストの溶剤や樹脂等に対する濡れ性が優れているため、分散性が良く、容易にペースト化して銀ペーストを作製することができる。

[0068] また、この製造方法により製造した銀粉1は、十分な表面処理が行われているため、製造直後だけではなく、銀ペーストの樹脂や溶剤と混合する際に

も、内部摩擦角が 20° 以下となっているため、製造後しばらくしてから溶剤と混合する場合であっても、溶剤や樹脂等との相溶性が良好であり、分散性に優れているため、容易にペースト化することができる。

[0069] したがって、上述した銀粉1は、銀ペースト中で偏りなく分散されるため、銀ペーストで配線層や電極を形成した際には電氣的接続を良好にすることができる。

実施例

[0070] 以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0071] <実施例1>

実施例1では、先ず、 38°C の温浴中で液温 36°C に保持した25質量%アンモニア水36Lに、塩化銀2490g（住友金属鉱山（株）製）を攪拌しながら投入して銀錯体溶液を作製し、温浴中で 36°C に保持した。

[0072] 一方、還元剤のアスコルビン酸1318g（関東化学（株）製、試薬）を、 36°C の純水10Lに溶解して還元剤溶液を作製した。

[0073] 次に、水溶性高分子のポリビニルアルコール187.5g（（株）クラレ製、PVA205、銀粒子に対して10.0質量%）を分取し、 36°C の純水4.6Lに溶解した溶液を上記還元剤溶液に混合した。

[0074] 次に、上記銀錯体溶液と還元剤溶液を、モノポンプ（兵神装備（株）製）を使用し、それぞれ 2.44 L/min 及び 0.90 L/min で樋内に送液して、銀錯体を還元した。この時の還元速度は、銀量で 127 g/min である。なお、上記樋には、内径25mm及び長さ725mmの塩ビ製パイプを使用した。銀錯体の還元により得られた銀粒子を含むスラリーは、攪拌しながら受槽に受け入れた。受け入れ終了後、受槽内での攪拌を60分継続した。攪拌終了後の上記銀粒子スラリーをフィルタープレスで濾過し、銀粒子を固液分離した。

[0075] 次に、固液分離した銀粒子に対して表面処理を行った。表面処理剤として市販のカチオン系界面活性剤であるポリオキシエチレン付加4級アンモニウ

ム塩 0.90 g (クローダジャパン (株) 製、商品名 シラソル、銀粒子に対して 0.048 質量%) 及び分散剤であるステアリン酸エマルジョン 16.87 g (中京油脂 (株) 製、セロゾール 920、銀粒子に対して 0.90 質量%) とを 20 L の純水に投入し、攪拌して銀粒子の表面に表面処理した。この後、0.05 mol/L の濃度になるように NaOH を加え、15 分間攪拌して洗浄した後、フィルタープレスで濾過して銀粒子を回収した。

[0076] 引き続き、回収した銀粒子を乾燥する前に、銀粒子を 0.05 mol/L の NaOH 水溶液に投入し、15 分間攪拌して洗浄した後、フィルタープレスで濾過して回収した。その後、この洗浄操作と濾過による固液分離操作を 3 回繰り返した。

[0077] 固液分離した銀粒子を、20 L の純水中に投入し、攪拌及び濾過した後、銀粒子をステンレスパッドに移し、真空乾燥機にて 60°C で 10 時間乾燥した。

[0078] 乾燥後、解砕及び分級を行った。解砕は、乾燥後の銀粒子を 1.5 kg 取り、5 L の高速攪拌機 (日本コークス (株) 製 FM5C/I) に投入し、回転羽根を 15 m/秒の周速で 30 分間回転させて解砕処理を行った。更に、解砕後の銀粒子を、気流式分級機 (日本鉱業 (株) EJ-3 型) を用いて、分級点 7 μm で分級処理して銀粉を得た。得られた銀粉の SEM 観察による一次粒子の平均粒径は、0.98 μm であり、レーザー回折散乱法を用いて測定した粒度 (D50) は 2.35 μm であった。

[0079] 以上のようにして、実施例 1 の銀粉を得た。得られた銀粉について、内部摩擦角、接触角、表面 SP 値を測定した。

[0080] 内部摩擦角の測定には、粉体層せん断力測定装置 ((株) ナノシーズ社製 NS-S300 型) を用いた。常温で銀粉 18 g を内径 15 mm の SUS 製セルに充填した後、押し込み荷重の設定値を 20 N とし、押し込み速度 0.2 mm/秒で荷重を加えた。設定荷重に達した後、100 秒後に 10 μm /秒の速度で横摺りを開始した。なお、サンプリングの周波数は 10 Hz とした。横摺り開始時の押し込み加重をセルの断面積で除した値を垂直応力 σ (

N/cm^2)とし、横摺り後に測定されたせん断力の最大値をセルの断面積で除して得られた値をせん断応力 τ (N/cm^2)とした。

[0081] 次に、押し込み加重の設定値を40Nとし、垂直応力 σ 及びせん断応力 τ を同様に測定した。更に、押し込み加重の設定値を60Nとして垂直応力 σ 及びせん断応力 τ を同様に測定した。以上の3つの条件において得られた垂直応力 σ を横軸に、せん断応力 τ を縦軸にプロットし、最小二乗法を用いて得られた近似直線の傾き(度)を内部摩擦角とした。

[0082] 以上の方法で測定した実施例1の銀粉の内部摩擦角は、 7.1° であった。この銀粉を室温で1ヶ月放置後、上記と同様の方法で内部摩擦角の測定を行ったところ 7.8° であった。

[0083] メタノール50容量%水溶液での接触角の測定には、接触角測定装置(協和界面科学(株)製CA-X150)を用いて行った。常温で銀粉を荷重約1MPaでプレス成形して、銀粉が圧密充填された平板状の試験体を得た。この試験体に対して、メタノール50容量%水溶液が形成する接触角を測定した。この方法で測定した実施例1の銀粉の接触角は、 110° であった。

[0084] アセトン滴定法による表面SP値の測定は、次のようにして行った。銀粉0.5gに水50mlを加え、緩やかに攪拌をしながら、銀粉を入れた水にアセトンを連続的に滴下し、水面に浮遊している銀粒子が分散し、溶液が白濁したところを終点とした。この時のアセトンの添加体積から計算されるアセトン水溶液の表面SP値を銀粉の表面SPとした。この方法で測定した実施例1の銀粒子の表面SP値は、16.7であった。

[0085] 次に、得られた銀粉を用いてペースト化の評価を行った。ペースト化の評価は、まず、ステンレス製の小皿に銀粉9.2gと、エポキシ樹脂(三菱化学(株)製、JER 819)とターピネオール(重量比が1:7のビヒクル0.8gを秤量した。このとき、銀粉の表面がビヒクルによって速やかに濡れていることが観察された。次に、これを金属性のヘラを用いて混合したところ、容易に混合、分散が進み、ペースト状にすることができた。更に、このペーストを自公転型混練機((株)シンキー製ARE-250型)を用

いて2000rpmで5分間混練し、均一な銀ペーストを得た。得られた銀ペーストの分散性をグラインドゲージを用いて評価したところ、最大粒径 D_{max} は、 $7\mu m$ と小さく優れた分散性を示した。

[0086] <実施例2>

実施例2では、ポリビニルアルコールの量を75g（銀粒子に対して4.00質量%）にしたこと、高速攪拌機の回転羽根を28m/秒の周速で回転させた以外は、実施例1と同様の方法で銀粉を得るとともに評価した。得られた銀粉の一次粒子の平均粒径は、 $1.01\mu m$ であり、粒度（ D_{50} ）は $2.73\mu m$ であった。

[0087] 実施例2の銀粉の内部摩擦角は、 10.4° であり、室温で1ヶ月放置後の内部摩擦角は、 10.6° であった。また、実施例2の銀粉の接触角は、 109° であり、表面SP値は、17.4であった。

[0088] 次に、得られた銀粉を用いて実施例1と同様のペースト化の評価を行った。銀粉の表面は、ビヒクルによって速やかに濡れていることが観察された。これを金属性のヘラを用いて混合したところ、容易に混合、分散が進み、ペースト状にすることができた。更に、このペーストを実施例1と同様に自公転型混練機で混練し、均一な銀ペーストを得た。得られた銀ペーストの分散性をグラインドゲージを用いて評価したところ、最大粒径 D_{max} は $6\mu m$ と小さく優れた分散性を示した。

[0089] <比較例1>

比較例1では、高速攪拌機の回転羽根を42m/秒の周速で回転させた以外は、実施例1と同様の方法で銀粉を得るとともに評価した。得られた銀粉の一次粒子の平均粒径は、 $0.99\mu m$ であり、粒度（ D_{50} ）は $1.82\mu m$ であった。また、比較例1の銀粉の内部摩擦角は、 20.8° と実施例と比較してかなり高かった。また、比較例1の銀粉の接触角は、 85° であり、表面SP値は、18.7であった。

[0090] 次に、得られた銀粉を用いて実施例1と同様のペースト化の評価を行った。銀粉の表面のビヒクルによる濡れはほとんど観察されなかった。また、こ

れを金属性のヘラを用いて攪拌したところ、大きな粘土状になったままで、ペースト状にすることができなかった。更に、この銀ペーストを実施例1と同様に自公転型混練機で混練し、ペースト状にした。得られた銀ペーストの分散性を、グラインドゲージを用いて評価したところ、最大粒径 D_{max} は $20\mu m$ と大きく分散性が悪かった。

[0091] <比較例2>

比較例2では、高速攪拌機の回転羽根を $7m/s$ の周速で回転させた以外は、実施例2と同様の方法で銀粉を得るとともに評価した。得られた銀粉の一次粒子の平均粒径は、 $1.00\mu m$ であり、粒度(D_{50})は $3.52\mu m$ であった。また、比較例2の銀粉の内部摩擦角は、 25.8° と実施例と比較してかなり高かった。また、比較例2の銀粉の接触角は、 110° であり、表面SP値は、 17.4° であった。

[0092] 次に、得られた銀粉を用いて実施例1と同様のペースト化の評価を行った。銀粉の表面のビヒクルによる濡れはほとんど観察されなかった。また、これを金属性のヘラを用いて攪拌したところ、大きな粘土状になったままで、ペースト状にすることができなかった。更に、このペーストを実施例1と同様に自公転型混練機で混練し、ペースト状にした。得られた銀ペーストの分散性を、グラインドゲージを用いて評価したところ、最大粒径 D_{max} は $18\mu m$ と大きく分散性が悪かった。

[0093] 以上の実施例及び比較例から、同じ方法によって作製した銀粉であっても、比較例に比べて、銀粉の表面に形成された被膜を損傷しない程度で十分に解砕した実施例1及び実施例2では、内部摩擦角は 20° 以下であり、且つ、メタノール50容量%水溶液での接触角が 100° 以上となり、ビヒクルとの相溶性が良く、分散性に優れた銀粉が得られた。また、実施例1及び実施例2では、更に、アセトン滴定法による表面SP値が18以下であった。更には、実施例1及び実施例2では、銀粉を室温で1ヶ月放置後であっても、内部摩擦角が 20° 以下であり、凝集することが抑制されていた。

[0094] 一方、比較例1では、解砕条件が強すぎ、銀粉の表面に形成した有機被膜

層が損傷してしまい、内部摩擦角が 20° よりも大きくなり、接触角も 100° よりも小さくなった。さらに、表面SP値も18よりも大きくなった。また、比較例2では解砕条件が弱く、凝集体を十分にほぐすことができなかったため、内部摩擦角が 25.8° とかなり大きくなった。これにより、比較例1及び比較例2では、ビヒクルとの相溶性が悪く、銀粉の分散性が悪くなった。

請求の範囲

- [請求項1] 内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール50容量%水溶液中での接触角が 100° 以上であることを特徴とする銀粉。
- [請求項2] 更に、アセトン滴定法による表面SP値が18以下であることを特徴とする請求項1記載の銀粉。
- [請求項3] 銀ペーストの溶剤と混合する際の上記内部摩擦角が 20° 以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の銀粉。
- [請求項4] 湿式還元法を用いて合成した銀粒子に表面処理を行うことによって表面に有機皮膜層を形成した後、上記有機被膜層に損傷を与えない程度で十分な解砕処理を行い、
内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール50容量%水溶液中での接触角が 100° 以上である銀粉を製造することを特徴とする銀粉の製造方法。
- [請求項5] 上記解砕処理の方法は、高速攪拌機を用い、攪拌羽根の周速が10m/秒以上、40m/秒以下の条件であることを特徴とする請求項4記載の銀粉の製造方法。

補正された請求の範囲
[2012年10月15日(15.10.2012)国際事務局受理]

[請求項1] 内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール50容量%水溶液での接触角が 100° 以上であることを特徴とする銀粉。

[請求項2] 更に、アセトン滴定法による表面SP値が18以下であることを特徴とする請求項1記載の銀粉。

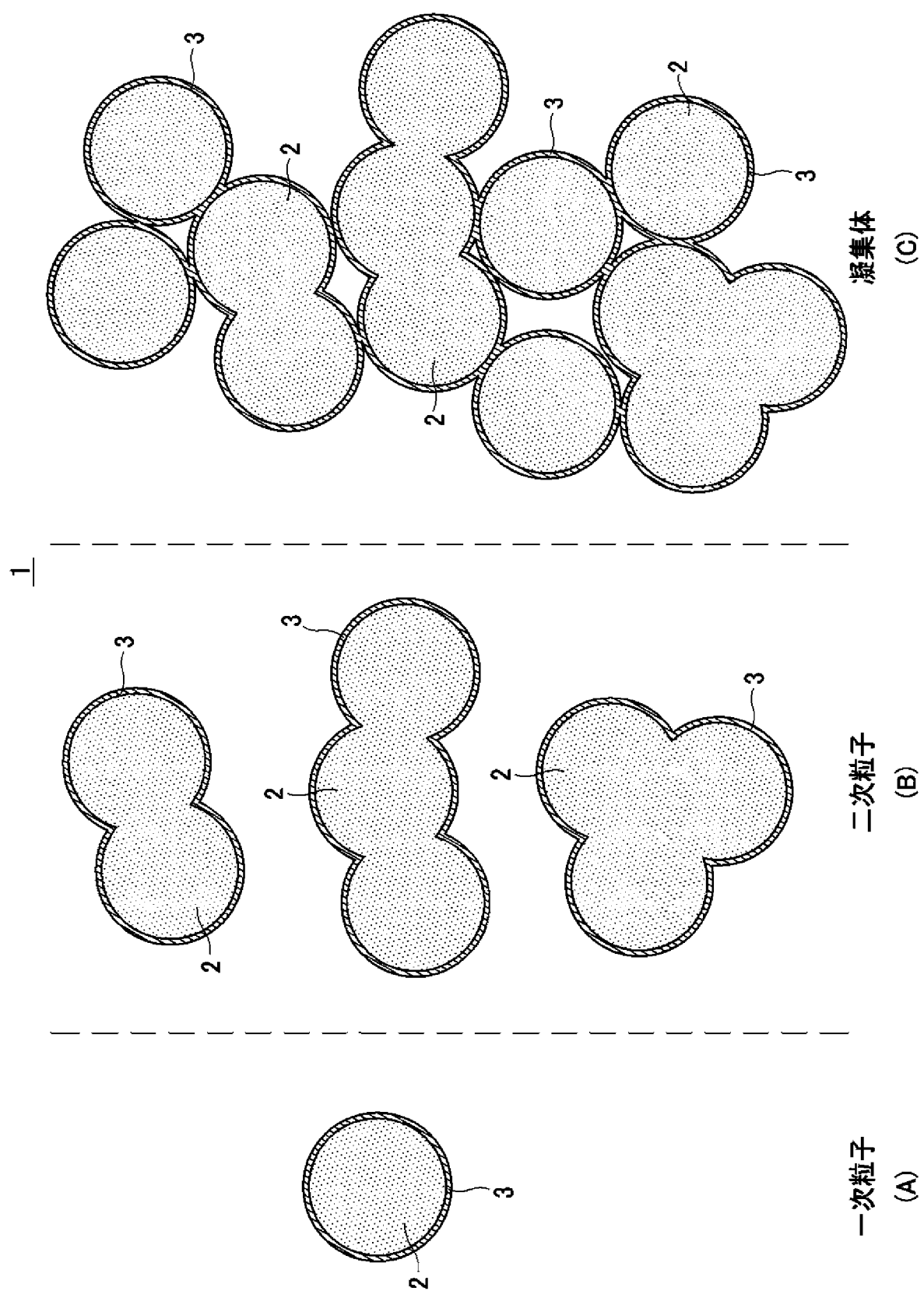
[請求項3] 銀ペーストの溶剤と混合する際の上記内部摩擦角が 20° 以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の銀粉。

[請求項4] (補正後) 湿式還元法を用いて合成した銀粒子を界面活性剤で表面処理するとともに、界面活性剤による表面処理と同時もしくは処理後に分散剤で表面処理して銀粒子表面に有機皮膜層を形成した後、高速攪拌機を用い、攪拌羽根の周速が 10 m/秒 以上、 40 m/秒 以下の条件で解砕処理を行い、

内部摩擦角が 20° 以下であり、且つメタノール50容量%水溶液での接触角が 100° 以上である銀粉を製造することを特徴とする銀粉の製造方法。

[請求項5] (削除)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, H01B5/00
(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, B22F1/02, B22F9/24, H01B5/00, 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.
X	JP 2010-180471 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraphs [0013], [0026], [0034] (Family: none)	1-5
A	JP 2011-52326 A (Akio KOMATSU), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text & WO 2000/076699 A1 & US 6730400 B1 & AU 5248600 A	1-5



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
06 July, 2012 (06.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, B22F9/24(2006.01)i, H01B5/00(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, B22F1/02, B22F9/24, H01B5/00, 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
X	JP 2010-180471 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2010.08.19, 【0013】, 【0026】, 【0034】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-52326 A (小松 晃雄) 2011.03.17, 全文 & WO 2000/076699 A1 & US 6730400 B1 & AU 5248600 A	1-5

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

0 6 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 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)

田中 永一

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

4 K

9 5 3 9