(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 2 月 4 日(04.02.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/017600 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *C09C 3/10* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071293

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 27 日(27.07.2015)

(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 2014-156460 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014) JP
特願 2015-146622 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015) JP

(71) 出願人: ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社 **(DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中野谷　太郎 **(NAKANOYA, Taro)**; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 神賀　洋 **(KAMIGA, Hiroshi)**; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 廣田　浩一，外 **(HIROTA, Koichi** et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木１－２４－１０　ＴＳビル４階　山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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)）

WO 2016/017600 A1

(54) **Title**: SILVER POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称 : 銀粉及びその製造方法、並びに導電性ペースト

(57) **Abstract**: Provided is a silver powder that has a composition comprising 86 mass% of silver powder, 1 mass% of glass frit, 0.6 mass% of ethyl cellulose, 10.5 mass% of texanol, and 1.9 mass% of zinc oxide, wherein the ratio (Casson yield value/BET specific surface area) between the Casson yield value of a conductive paste obtained by mixing in a self-revolving vacuum defoaming device and dispersing in a three-roll mill and the BET specific surface area of the silver powder is 500 or less, and the silver powder has, on the surface, an organic substance that includes at least one carboxyl group and at least one hydroxyl group in each molecule.

(57) 要約:　銀粉が８６質量%、ガラスフリットが１質量%、エチルセルロースが０．６質量%、テキサノールが１０．５質量%、及び酸化亜鉛が１．９質量%からなる組成を有し、自公転式真空脱泡装置で混練し、三本ロールミルで分散することにより得られた導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であり、かつ前記銀粉が、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有する銀粉である。

明　細　書

発明の名称 ： 銀粉及びその製造方法、並びに導電性ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、積層コンデンサの内部電極、太陽電池、プラズマディスプレイパネル、タッチパネルの回路形成などに使用する導電性ペーストに用いられる銀粉及びその製造方法、並びに導電性ペーストに関する。

背景技術

[0002] 従来より、積層コンデンサの内部電極、回路基板の導体パターン、太陽電池やプラズマディスプレイパネル用基板の電極や回路などを形成する方法としては、例えば、銀粉をガラスフリットとともに有機ビヒクル中に加えて混練することによって製造される焼成型の導電性ペーストを基板上に所定のパターンに形成した後、５００℃以上の温度で加熱することによって、有機成分を除去し、銀粉同士を焼結させて導電膜を形成する方法が広く用いられている。

[0003] このような用途に使用される導電性ペーストに対しては、電子部品の小型化へ対応するために、導体パターンの高密度化、ファインライン化などへの対応が要求される。そのため、使用される銀粉に対しては、粒径が適度に小さく、粒度が揃っていること、有機ビヒクル中で分散していることなどが要求される。

[0004] このような導電性ペースト用の銀粉を製造する方法として、銀イオンを含有する水性反応系に還元剤を加えることによって球状銀粉を還元析出させる湿式還元法が知られている（例えば、特許文献１参照）。

[0005] また、湿式還元法において有機ビヒクルへの馴染みを改善するために、還元により粒子を析出した後に粒子表面に分散剤を吸着させる方法が知られている（例えば、特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平８－１７６６２０号公報

特許文献2：特開２０１３－１５１７５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、電子部品の小型化に伴い、微細な配線を描画できる導電性ペーストが求められている。スクリーン印刷では、メッシュの目開きなど微細な配線を描画するにあたり、技術的な課題が大きく、今日では感光性ペーストを用いた配線形成技術が注目されてきている。

[0008] 前記感光性ペーストを用いる際に、前記感光性ペーストのレベリング性は非常に重要な特性となる。レベリング性の悪い感光性ペーストを用いてしまうと、導電膜の厚みに斑が生じてしまい、導電膜の硬化不足などの問題が生じてしまう。

[0009] したがって、本発明は、このような問題点に鑑み、レベリング性が良好な導電性ペーストを製造できる銀粉及びその製造方法、並びに導電性ペースト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

[0010] 前記課題を解決するために本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であり、かつ１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有する銀粉を用いることにより、前記課題を効果的に解決できることを知見した。なお、前記導電性ペーストの組成は、銀粉が８６質量％、ガラスフリットが１質量％、エチルセルロースが０．６質量％、テキサノールが１０．５質量％、及び酸化亜鉛が１．９質量％であり、前記導電性ペーストは、前記組成を自公転式真空脱泡装置で混練し、三本ロールミルで分散して作製する。

[0011] 本発明は、本発明者による前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

＜１＞　銀粉が８６質量％、ガラスフリットが１質量％、エチルセルロースが０．６質量％、テキサノールが１０．５質量％、及び酸化亜鉛が１．９質量％からなる組成を有し、自公転式真空脱泡装置で混練し、三本ロールミルで分散することにより得られた導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であり、かつ前記銀粉が、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有することを特徴とする銀粉である。

＜２＞　前記有機物が、１分子中に少なくとも１つのヒドロキシル基を有する脂肪酸である前記＜１＞に記載の銀粉である。

＜３＞　前記脂肪酸における１分子中の炭素数が６以上２０以下である前記＜２＞に記載の銀粉である。

＜４＞　前記脂肪酸が、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸及びアロイリット酸から選択される少なくとも１種である前記＜２＞又は＜３＞に記載の銀粉である。

＜５＞　ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上２．０m^2／ｇ以下であり、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積５０％粒子径（D_{50}）が０．１μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ累積９０％粒子径（D_{90}）及び累積１０％粒子径（D_{10}）に対する前記D_{50}の比［（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}］が３．０以下である前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載の銀粉である。

＜６＞　湿式還元法により還元剤で銀粉を還元析出させた後、分散剤として１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を添加することを特徴とする銀粉の製造方法である。

＜７＞　前記還元剤が、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、ヒドラジン及びホルマリンから選択される少なくとも１種である前記＜６＞に記載の銀粉の製造方法である。

＜８＞　前記＜１＞から＜５＞のいずれかに記載の銀粉を含有することを

特徴とする導電性ペーストである。

＜９＞　感光性ペーストである前記＜８＞に記載の導電性ペーストである。

＜１０＞　１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有する銀粉、ガラスフリット、樹脂、及び溶剤を含み、導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であることを特徴とする導電性ペーストである。

＜１１＞　前記有機物が１分子中に少なくとも１つのヒドロキシル基を有する脂肪酸であり、前記脂肪酸における１分子中の炭素数が６以上２０以下である前記＜１０＞に記載の導電性ペーストである。

＜１２＞　前記脂肪酸が、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸及びアロイリット酸から選択される少なくとも１種である前記＜１１＞に記載の導電性ペーストである。

＜１３＞　前記銀粉のＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上２．０m^2／ｇ以下であり、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積５０％粒子径（D_{50}）が０．１μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ累積９０％粒子径（D_{90}）及び累積１０％粒子径（D_{10}）に対する前記D_{50}の比［（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}］が３．０以下である前記＜８＞から＜１２＞のいずれかに記載の導電性ペーストである。

発明の効果

[0012]　本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、レベリング性が良好な導電性ペーストを製造できる銀粉及びその製造方法、並びに導電性ペーストを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013]（銀粉）

本発明の銀粉は、銀粉が８６質量％、ガラスフリットが１質量％、エチルセルロースが０．６質量％、テキサノールが１０．５質量％、及び酸化亜鉛

が１．９質量％からなる組成を有し、自公転式真空脱泡装置で混練し、三本ロールミルで分散することにより得られた導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であり、かつ前記銀粉が、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有することを特徴とする。

[0014] ＜Ｃａｓｓｏｎの降伏値＞

前記Ｃａｓｓｏｎ降伏値（τ０）とは、τ：ずり応力、Ｄ：ずり速度として、$\sqrt{\tau}$と$\sqrt{D}$の散布図より得られる以下の式（Ａ）から求めることができる。

[数1]

$$\sqrt{\tau} = a \times \sqrt{D} + \sqrt{\tau 0} \quad \cdots (A)$$

[0015] 前記ずり応力τは、粘度（η）とずり速度（Ｄ）より以下の式（Ｂ）で算出することができる。

[数2]

$$\tau = \eta \times D \quad \cdots (B)$$

[0016] 前記粘度は、ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製の粘度計５ＸＨＢＤＶ－ＩＩＩＵＣにおいて、コーン：ＣＰ５２を用いて２５℃で測定をした値とする。なお、コーン：ＣＰ５２においてコーンの角度は３°である。

[0017] 前記ずり速度Ｄは、コーンの角速度（ω）及びコーンの角度（θ）から得られる値であり、以下の式（Ｃ）より求めることができる。

[数3]

$$D = \omega / \sin\theta \quad \cdots (C)$$

[0018] 前記Ｃａｓｓｏｎの降伏値は、大きくなりすぎると導電性ペーストのレベリング性が悪化するため、６００以下が好ましく、５００以下がより好ましい。

[0019] ＜銀粉のＢＥＴ比表面積＞

前記銀粉のＢＥＴ比表面積は、Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ－ｍｏｄｅｌ　１２１０（ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を用いて窒素吸着によるＢＥＴ１点法で測定することができる。なお、前記ＢＥＴ比表面積の測定において、測定前の脱気条件は６０℃、１０分間である。

本発明において、前記銀粉のＢＥＴ比表面積は０．１ｍ^2／ｇ以上２．０ｍ^2／ｇ以下が好ましく、０．３ｍ^2／ｇ以上１．５ｍ^2／ｇ以下がより好ましい。前記ＢＥＴ比表面積が、０．１ｍ^2／ｇ未満であると、銀粉のサイズが大きくなり、微細配線の描画に向かなくなることがあり、２．０ｍ^2／ｇを超えると、導電性ペーストにした際に粘度が高くなりすぎるために導電性ペーストを希釈して使用する必要があり、導電性ペースト中の銀濃度が低くなってしまうため配線が断線してしまうことがある。

[0020] 前記銀粉のＢＥＴ比表面積と前記Ｃａｓｓｏｎの降伏値との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）は、５００以下である。

前記比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であると、レベリング性が良好な導電性ペーストが得られる。

[0021] ＜銀粉＞

前記銀粉としては、後述する銀粉の製造方法で詳細に説明するように、湿式還元法により製造され、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有しているものが好ましい。

ここで、前記「１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有する」とは、銀粉の表面に吸着、被覆などの何らかの方法によって有機物が付着している状態を含む意味であり、銀粉の表面の少なくとも一部に有機物を有していればよく、銀粉の表面全体が有機物を有していてもよいし、銀粉の表面の一部が有機物を有していてもよい。なお、銀粉の内部に有機物を有していても構わない。

[0022] （銀粉の製造方法）

本発明の銀粉の製造方法は、湿式還元法により還元剤で銀粉を還元析出さ

せた後、分散剤として１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を添加するものであり、銀イオン分散液の調液工程と、銀の還元工程と、分散剤の吸着工程と、銀粉の洗浄工程と、銀粉の乾燥工程とを含むことが好ましく、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

[0023] －銀イオン分散液の調液工程－

前記銀イオン分散液の調液工程は、銀イオン分散液を調液する工程である。

銀イオンを含有する水性反応系としては、硝酸銀、銀錯体又は銀中間体を含有する水溶液又はスラリーを使用することができる。

前記銀錯体を含有する水溶液は、硝酸銀水溶液又は酸化銀懸濁液にアンモニア水又はアンモニウム塩を添加することにより生成することができる。これらの中でも、銀粉が適当な粒径と球状の形状を有するようにするためには、硝酸銀水溶液にアンモニア水を添加して得られる銀アンミン錯体水溶液を使用するのが好ましい。

前記銀アンミン錯体中におけるアンモニアの配位数は２であるため、銀１モル当たりアンモニア２モル以上を添加する。また、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、アンモニアの添加量は銀１モル当たりアンモニア８モル以下が好ましい。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モルを超えても適当な粒径の球状銀粉を得ることは可能である。また、銀イオンを含有する水性反応系にｐＨ調整剤を添加してもよい。前記ｐＨ調整剤としては、一般的な酸や塩基が使用することができ、例えば、硝酸、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。

[0024] －銀の還元工程－

前記銀の還元工程は、還元剤により銀を還元析出する工程である。

前記還元剤としては、例えば、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、次亜燐酸ナトリウム、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、ロンガリットなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

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、ヒドラジン及びホルマリンから選択される少なくとも１種が好ましく、ヒドラジン、ホルマリンが特に好ましい。

[0025] 前記還元剤を使用することにより、適当な粒径の銀粉を得ることができる。前記還元剤の含有量は、銀の反応収率を上げるためには、銀に対して１当量以上が好ましく、還元力の弱い還元剤を使用する場合には、銀に対して２当量以上が好ましく、１０当量以上２０当量以下がより好ましい。

前記還元剤の添加方法については、銀粉の凝集を防ぐために、１当量／分間以上の速さで添加するのが好ましい。この理由は明確ではないが、還元剤を短時間で投入することで、銀粉の還元析出が一挙に生じて、短時間で還元反応が終了し、発生した核同士の凝集が生じ難いため、分散性が向上すると考えられる。したがって、還元剤の添加時間が短いほど好ましく、例えば、還元剤を１００当量／分間以上の速さで添加してもよく、また、還元の際には、より短時間で反応が終了するように反応液を攪拌するのが好ましい。また、還元反応時の液温は５℃以上８０℃以下が好ましく、１５℃以上４０℃以下がより好ましい。

[0026] 得られる銀粉としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、球状又は不定形状の銀粉が好ましい。ここで、前記球状とは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で銀粉を観察した場合、粒子形状が球形又は略球形であり、粒子１００個の球状度［球状度：ＳＥＭ写真で粒子を観察した時の、（最も長径部の径）／（最も短径部の径）］が１．５以下である銀粉をいう。前記不定形状とは、ＳＥＭで観察した場合、粒子形状が、前記球状以外であり、円柱状、角柱状等の特定の粒子形状の特徴を有しない銀粉のことをいう。

[0027] －分散剤の吸着工程－

前記分散剤の吸着工程は、銀粉表面に分散剤を吸着させる工程である。

前記分散剤としては、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物が用いられる。

銀粉を還元析出させた後に前記分散剤を液中に添加することで銀粉表面へ分散剤を吸着させることができる。

[0028] 前記有機物は、１分子中に、鎖状炭化水素基に結合した少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む脂肪酸であることが好ましく、少なくとも１つのヒドロキシル基を有する脂肪酸（ヒドロキシ脂肪酸ともいう）であることがより好ましい。前記ヒドロキシル基を含有させて銀粉表面をやや親水化させることで、より銀粉を溶剤に馴染み易くすることが可能となる。ただし、あまりに親水化させすぎると、逆に馴染みが悪くなってしてしまうのでヒドロキシル基数は１分子中に１以上５以下が好ましく、１以上３以下がより好ましい。

前記脂肪酸の炭素数は、６以上２０以下が好ましく、１２以上２０以下がより好ましい。前記炭素数が、６未満であると、立体障害が起こらず凝集してしまうことがあり、２０を超えると、焼成時に分散剤が分解せず導電性が悪化してしまうことがある。

[0029] 前記脂肪酸としては、銀粉への吸着性、銀粉からの脱離性のバランスを鑑みて、１分子中に１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基を有する１価の脂肪酸を用いることが好ましい。

前記１分子中に１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含むヒドロキシ脂肪酸としては、例えば、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、アロイリット酸などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。前記リシノール酸及び前記１２－ヒドロキシステアリン酸は、脂肪酸の炭素鎖の１つの水素をヒドロキシル基に置換しており、脂肪酸の炭素数は、リシノール酸及びヒドロキシステアリン酸はともに１８である。また、カルボキシ基を有する脂肪酸の

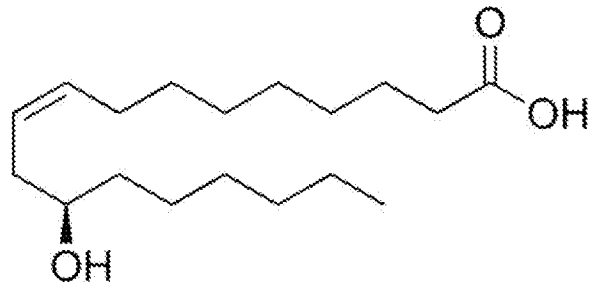
炭素鎖の３つの水素をヒドロキシル基に置換している前記アロイリット酸のように、置換されるヒドロキシル基の数が複数である分散剤も、チクソ比の低減に好適である。

なお、前記分散剤の同定方法としては、ＦＴ－ＩＲにより測定する方法や表面処理剤を溶媒抽出し炭素自動分析機やＧＣ－ＭＳにより測定する方法、もしくは、パイロライザーなどにより加熱することで銀粉表面より脱離した分散剤を炭素自動分析機やＧＣ－ＭＳにより測定する方法などを用いることが可能である。

[0030] ［リシノール酸］

前記リシノール酸は、下記構造式で表される不飽和脂肪酸であり、天然ではトウゴマの種子に存在する。なお、ひまし油の構成脂肪酸の約９０％はリシノール酸のトリグリセリドである。

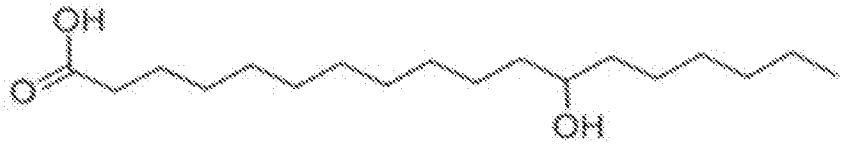
[化1]



[0031] ［１２－ヒドロキシステアリン酸］

前記１２－ヒドロキシステアリン酸は、下記構造式で表される飽和脂肪酸である。

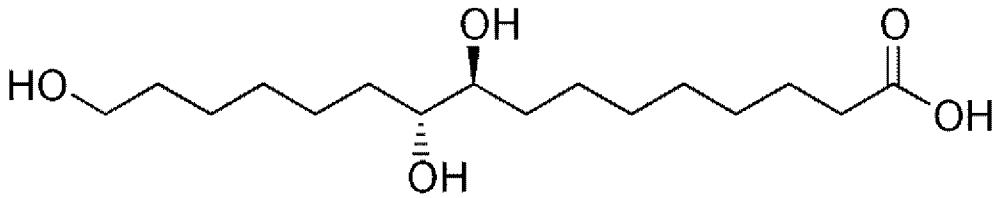
[化2]



[0032] ［アロイリット酸］

前記アロイリット酸は、下記構造式で表される飽和脂肪酸である。

[化3]



[0033] 前記有機物の付着量は、前記銀粉質量に対して、３．０質量％以下が好ましく、１．０質量％以下がより好ましい。

前記分散剤の吸着工程における前記有機物の添加量は、前記銀粉質量に対して３．０質量％以下が好ましく、１．０質量％以下がより好ましい。

[0034] －銀粉の回収及び洗浄工程－

前記銀粉の回収及び洗浄工程は、得られた銀粉を回収し、洗浄する工程である。

前記還元工程を経て得られた銀粉には、不純物が含有しているため洗浄する必要がある。

前記洗浄に用いられる洗浄溶媒としては、純水が好適である。前記回収及び洗浄の方式としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、デカンテーションやフィルタープレスなどが挙げられる。洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度を用いて判断ができ、電気伝導度が０．５ｍＳ／ｍ以下まで洗浄を実施するのが好適である。

[0035] －銀粉の乾燥工程－

前記銀粉の乾燥工程は、前記洗浄後の銀粉を乾燥する工程である。

洗浄後の銀粉は多くの水分を含有しているため、使用前に水分を除去する必要がある。前記水分除去の方法としては、真空乾燥とするのが好適である。乾燥温度は１００℃以下とすることが好適である。あまり熱をかけてしまうと乾燥の時点で銀粉同士が焼結してしまうため好ましくない。

[0036] 得られた銀粉は乾式解砕処理や分級処理を施してもよい。前記解砕処理の代わりに、銀粉を機械的に流動化させることができる装置に銀粉を投入して、銀粉の粉同士を機械的に衝突させることによって、銀粉の表面の凹凸や角張った部分を滑らかにする表面平滑化処理を行ってもよい。また、解砕や平

滑化処理の後に分級処理を行ってもよい。なお、乾燥、粉砕及び分級を行うことができる一体型の装置（例えば、ホソカワミクロン株式会社製のドライマイスタやミクロンドライヤなど）を用いて乾燥、粉砕及び分級を行ってもよい。

[0037] 前記銀粉の製造方法により製造された、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有する銀粉は、以下の特性を有している。

[0038] ［銀粉の粒度分布］

前記銀粉のレーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積５０％粒子径（D_{50}）は、０．１μｍ以上６．０μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上４．０μｍ以下がより好ましい。

累積９０％粒子径（D_{90}）及び累積１０％粒子径（D_{10}）に対する前記D_{50}の比［（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}］は、３．０以下が好ましく、２．０以下がより好ましい。

前記ＢＥＴ比表面積と同様に、銀粉の粒度分布が大きすぎると、微細配線の描画に向かなくなり、小さすぎると、導電性ペースト中の銀濃度を上げることが困難となる。また、粒度分布のピーク幅が狭く、粒径のばらつきが少なく、揃った銀粉であることが好ましい。

[0039] 前記銀粉の粒度分布は、湿式レーザー回折式の粒度分布測定により行うことができる。即ち、湿式レーザー回折式の粒度分布測定は、銀粉０．１ｇをイソプロピルアルコール４０ｍＬに添加し、超音波ホモジナイザー（株式会社日本精機製作所製のＭＯＤＥＬ　ＵＳ－１５０Ｔ）にて２分間分散させる。次いで、分散液中の銀粉の粒度分布を、マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて測定する。測定結果をグラフ化し、銀粉の粒度分布の頻度と累積を求める。そして、累積１０％粒径をD_{10}、累積５０％粒径をD_{50}、累積９０％粒径をD_{90}と表記する。

[0040] （導電性ペースト）

本発明の導電性ペーストは、第１の形態では、本発明の前記銀粉を含有し、銀粉、ガラスフリット、樹脂、及び溶剤を含有することが好ましく、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

本発明の導電性ペーストは、第２の形態では、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有する銀粉、ガラスフリット、樹脂、及び溶剤を含み、導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であることを特徴とする。

[0041] ＜銀粉＞

前記銀粉としては、本発明の前記銀粉が用いられる。

前記銀粉の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、導電性ペースト全量に対して、４０質量％以上９０質量％以下が好ましい。

[0042] ＜ガラスフリット＞

前記ガラスフリットは、焼成した際に前記銀粉を基板に接着させるための成分である。

前記ガラスフリットとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ホウケイ酸ビスマス系、ホウケイ酸アルカリ金属系、ホウケイ酸アルカリ土類金属系、ホウケイ酸亜鉛系、ホウケイ酸鉛系、ホウ酸鉛系、ケイ酸鉛系、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。なお、環境に与える影響から、鉛を含まないものが好ましい。

[0043] 前記ガラスフリットの軟化点は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、４００℃以上６００℃以下が好ましい。前記軟化点が、４００℃未満であると、導電ペースト中の樹脂成分が蒸発する前にガラスの焼結が始まるため脱バインダー処理が良好に進行せず、その結果、焼成後に残留炭素となって導電膜剥がれの原因になる場合があり、６００℃を超えると、６００℃程度以下の温度で焼成したときに、十分な接着強度を有する

緻密な導電膜が得られないことがある。

前記軟化点は、例えば、熱重量測定装置を用いて測定したＤＴＡ曲線の第２吸熱部の裾の温度から求めることができる。

前記ガラスフリットの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記銀粉に対して、０．１質量％以上１０質量％以下が好ましい。

[0044] ＜樹脂＞

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、シリコーン樹脂、エチルセルロースなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記樹脂の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0045] 前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テキサノールなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0046] 前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化亜鉛等の金属酸化物、粘度調整剤、などが挙げられる。

[0047] ＜導電性ペーストの製造方法＞

本発明で用いられる導電性ペーストの製造方法は、本発明の前記導電性ペーストの製造方法であって、

本発明の前記銀粉、前記ガラスフリット、前記樹脂、前記溶剤、及び必要に応じてその他の成分を自公転式真空脱泡装置で混練し、三本ロールミルで分散することが好ましい。

[0048] 以下に、本発明における、具体的なペースト組成、及び導電性ペーストの

作製フローを示す。

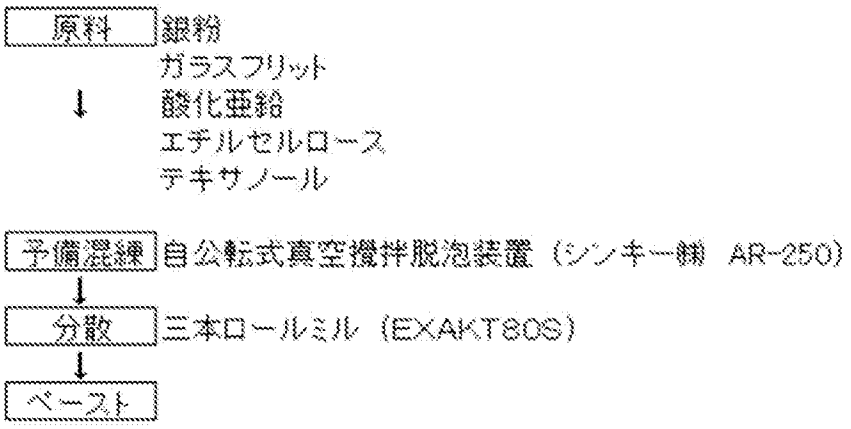
＜ペースト組成＞

[表1]

銀粉	86．0質量%
ガラスフリット	1．0質量%
酸化亜鉛	1．9質量%
エチルセルロース	0．6質量%
テキサノール	10．5質量%

[0049] ＜導電性ペースト作製フロー＞

[表2]



[0050] 本発明の導電性ペーストは、スクリーン印刷、オフセット印刷、フォトリソグラフィ法などにより、基板上に印刷することができる。前記スクリーン印刷の場合、導電性ペーストの粘度は、２５℃、１回転において１０Ｐａ・ｓ以上１，０００Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい。前記導電性ペーストの粘度が、１０Ｐａ・ｓ未満であると、印刷時に「にじみ」が発生することがあり、１，０００Ｐａ・ｓを超えると、「かすれ」などの印刷むらが発生することがある。

前記導電性ペーストの粘度は、銀粉の含有量、粘度調整剤の添加や溶剤の種類により調整することができる。

[0051] 前記導電性ペーストは、感光性ペーストとして好適に用いられ、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、フォトリソグラフィ法などにより、基板

上に印刷することができる。

[0052] 本発明の導電性ペーストは、例えば、太陽電池、チップ部品、ハイブリッドＩＣ、デフォッガー、サーミスタ、バリスタ、サーマルヘッド、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、プラズマディスプレイ（ＰＤＰ）、電界放出表示装置（ＦＥＤ）等の種々の電子部品の電極や回路、電磁波シールド材、などに好適に用いられる。

実施例

[0053] 以下、実施例及び比較例について説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で作製した各銀粉の有機物の同定、ＢＥＴ比表面積、及び粒度分布は、以下のようにして、測定した。

[0054] ＜有機物の同定＞

作製した各銀粉の表面にある有機物は、パイロライザー（ＥＧＡ／Ｐｙ－３０３０Ｄ、Ｆｒｏｎｔｉｅｒ　Ｌａｂ社製）を用い銀粉を３００℃で加熱することによって銀粉表面より脱離した有機物をＧＣ－ＭＳ（７８９０Ａ／５９７５Ｃ、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）を用いて同定した。

また、ヒドロキシル基を有する脂肪酸は極性が高く上記の手法では非常に感度が低いために官能基をメチル化する必要がある。その手法について以下に記載した。

銀粉０．５ｇに対し塩酸とメタノールの混合液（東京化成工業株式会社製のＨｙｄｒｏｇｅｎ　Ｃｈｌｏｒｉｄｅ－Ｍｅｔｈａｎｏｌ　Ｒｅａｇｅｎｔ）１ｍＬを添加し、５０℃にて３０分間加熱処理をすることにより、有機物を銀粉表面より脱離させ、官能基をメチル化させた。放冷した後、純水１ｍＬとｎ－ヘキサン２ｍＬを加えて振とうし、メチル化した有機物をヘキサン層へ抽出した。前記ヘキサン層を前記ＧＣ－ＭＳを用いて成分分析を行うことにより、銀粉表面の有機物を同定した。以下、官能基をメチル化させた有機物を、その有機物の誘導体と記す。

[0055] ＜ＢＥＴ比表面積＞

作製した各銀粉のＢＥＴ比表面積は、ＢＥＴ比表面積測定装置（Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ－ｍｏｄｅｌ　１２１０、ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を用いて、窒素吸着によるＢＥＴ１点法により測定した。なお、前記ＢＥＴ比表面積の測定において、測定前の脱気条件は６０℃、１０分間とした。

[0056] ＜粒度分布＞

作製した各銀粉の粒度分布は、銀粉０．１ｇをイソプロピルアルコール４０ｍＬに添加し、超音波ホモジナイザー（株式会社日本精機製作所製のＭＯＤＥＬ　ＵＳ－１５０Ｔ）にて２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マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて測定し、当該測定結果をグラフ化し、銀粉の粒度分布の頻度と累積を求め、累積１０％粒子径（D_{10}）、累積５０％粒子径（D_{50}）、及び累積９０％粒子径（D_{90}）を測定した。

[0057] （実施例１）

－銀粉の作製－

銀を５２ｇ含有する硝酸銀溶液を３，６００ｇ準備し、前記硝酸銀溶液に濃度２８質量％のアンモニア水溶液を１６０ｇ加えて銀イオンを含有する水性反応系を調製し、液温を２５℃とした。

前記銀イオンを含有する水性反応系へ、還元剤として８０質量％ヒドラジン水溶液１３ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。

次に、得られた銀粉を含むスラリーに対して、分散剤として３．５質量％のリシノール酸（オレイン酸に対しヒドロキシル基が１つ付いたもの、炭素数１８）エタノール溶液を５．９ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。リシノール酸の添加量は、銀粉の質量に対して０．４質量％である。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、解砕して実施例１の銀粉を得た。

[0058] 得られた銀粉を評価した結果、ＢＥＴ比表面積が１．４２m^2／ｇであり、累積１０％粒子径（D_{10}）が０．９μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}）が１．７μｍ、及び累積９０％粒子径（D_{90}）が３．４μｍであり、比［（D_{90}－

D_{10}）／D_{50}］は（３．４－０．９）／１．７＝１．５であった。また、上記の方法により銀粉に付着する有機物の分析を行った結果、リシノール酸誘導体に由来するピークが見られ、銀粉表面にリシノール酸が存在することが確認できた。

[0059] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉２７ｇに対して、ガラスフリット（奥野製薬工業株式会社製、Ｇ３－５７５４）を０．３ｇと、酸化亜鉛（純正化学株式会社製、試薬特級）を０．６ｇと、エチルセルロース１００ｃｐ（和光純薬工業株式会社製）を０．２ｇと、テキサノール（ＪＮＣ株式会社製、ＣＳ－１２）を３．３ｇとを加え、プロペラレス自公転式攪拌脱泡装置（シンキー株式会社製、ＡＲ－２５０）を用い、混合した。その後、３本ロールミル（ＥＸＡＫＴ社製、ＥＸＡＫＴ８０Ｓ）を用いて、ロールギャップを徐々に狭めながら通過させて導電性ペーストを得た。

[0060] 得られた導電性ペーストを用いて、コーンの回転数を０．１ｒｐｍ、１．０ｒｐｍ、５．０ｒｐｍ、及び１０．０ｒｐｍとして粘度を測定した。粘度は、ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製の粘度計５ＸＨＢＤＶ－ＩＩＩＵＣにおいて、コーン：ＣＰ５２を用いて２５℃で測定した。

０．１ｒｐｍ、１．０ｒｐｍ、５．０ｒｐｍ、及び１０．０ｒｐｍでのずり速度は、それぞれ０．２ｒａｄ／ｓ、２．０ｒａｄ／ｓ、１０．０ｒａｄ／ｓ、及び２０．０ｒａｄ／ｓであり、粘度はそれぞれ２，０１０Ｐａ・ｓ、３９６Ｐａ・ｓ、１１３Ｐａ・ｓ、及び６２Ｐａ・ｓであった。

これらから、ずり応力τを求めると、それぞれ４０２Ｐａ、７９２Ｐａ、１，１３０Ｐａ、及び１，２４０Ｐａであった。

$\sqrt{D}$及び$\sqrt{\tau}$を散布図にプロットすることにより、$\sqrt{\tau}=3.6\times\sqrt{D}+20.7$の式が得られ、Ｃａｓｓｏｎの降伏値は４２９であり、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”＝４２９／１．４２＝３０２であった。

[0061] 得られた導電ペーストを、スクリーン印刷機を用いて印刷し、目視にて観察したところ導電膜の凹凸もなくレベリング性は良好であった。

[0062]（実施例２）

－銀粉の作製－

実施例１において、分散剤を３．５質量％の１２－ヒドロキシステアリン酸（ステアリン酸にヒドロキシル基が１つ付いたもの、炭素数１８）エタノール溶液５．９ｇに変更した以外は、実施例１同様の手順にて銀粉を熟成させた。１２－ヒドロキシステアリン酸の添加量は、銀粉の質量に対して０．４質量％である。前記熟成された銀粉スラリーを濾過、水洗し、解砕して実施例２の銀粉を得た。

得られた銀粉を評価した結果、ＢＥＴ比表面積が１．３１m^2／ｇであり、累積１０％粒子径（D_{10}）が０．７μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}）が１．５μｍ、及び累積９０％粒子径（D_{90}）が３．１μｍであり、比［（D_{90}－D_{10}）／D_{50}］は（３．１－０．７）／１．５＝１．６であった。また、上記の方法により銀粉に付着する有機物の分析を行った結果、１２－ヒドロキシステアリン酸誘導体に由来するピークが見られ、銀粉表面に１２－ヒドロキシステアリン酸が存在することが確認できた。

[0063]－導電性ペーストの作製－

得られた銀粉を用いて、実施例１と同様の手法にて実施例２の導電性ペーストを得た。

得られた導電性ペーストについて、実施例１と同様の手法にてＣａｓｓｏｎの降伏値を求めたところ４５０であり、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”＝４５０／１．３１＝３４４であった。

得られた導電ペーストを、スクリーン印刷機で印刷し、目視にて観察したところ、導電膜の凹凸もなくレベリング性は良好であった。

[0064]（実施例３）

－銀粉の作製－

銀を５２ｇ含有する硝酸銀溶液を３，７００ｇ準備し、前記硝酸銀溶液に濃度２８質量％のアンモニア水溶液を１５０ｇ加えて銀イオンを含有する水性反応系を調製し、液温を２８℃とした。前記銀イオンを含有する水性反応系

へ、還元剤として３７質量％ホルマリン水溶液２４０ｇを加え十分に撹拌し、銀粉を含むスラリーを得た。

得られた銀粉を含むスラリーに対して、分散剤として２．０質量％のアロイリット酸（ステアリン酸に対しヒドロキシル基が３つ付いたもの、炭素数１８）エタノール溶液を４．７ｇ加え、十分に撹拌した後、熟成させた。アロイリット酸の添加量は、銀粉の質量に対して０．１８質量％である。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、解砕して実施例３の銀粉を得た。

[0065] 得られた銀粉を評価した結果、ＢＥＴ比表面積が０．４６m^2／ｇであり、累積１０％粒子径（D_{10}）が１．６μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}）が３．０μｍ、及び累積９０％粒子径（D_{90}）が５．５μｍであり、比［（D_{90}－D_{10}）／D_{50}］は（５．５－１．６）／３．０＝１．３であった。また、上記の方法により銀粉に付着する有機物の分析を行った結果、アロイリット酸誘導体に由来するピークが見られ、銀粉表面にアロイリット酸が存在することが確認できた。

[0066] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉を用いて、実施例１と同様の手法にて実施例３の導電性ペーストを得た。

得られた導電性ペーストについて、実施例１と同様の手法にてＣａｓｓｏｎの降伏値を求めたところ１７であり、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”＝１７／０．４６＝３７であった。

得られた導電ペーストを、スクリーン印刷機で印刷し、目視にて観察したところ、導電膜の凹凸もなくレベリング性は良好であった。

[0067] （実施例４）

－銀粉の作製－

実施例３において、分散剤を２．０質量％の１２－ヒドロキシステアリン酸（ステアリン酸にヒドロキシル基が１つ付いたもの、炭素数１８）エタノール溶液４．７ｇに変更した以外は、実施例３と同様の手順にて銀粉を熟成させた。１２－ヒドロキシステアリン酸の添加量は、銀粉の質量に対して０

．１８質量％である。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、解砕して実施例４の銀粉を得た。

得られた銀粉を評価した結果、ＢＥＴ比表面積が０．４２ｍ^2／ｇであり、累積１０％粒子径（D_{10}）が１．４μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}）が２．７μｍ、及び累積９０％粒子径（D_{90}）が５．２μｍであり、比［（D_{90}－D_{10}）／D_{50}］は（５．２－１．４）／２．７＝１．４であった。また、上記の方法により銀粉に付着する有機物の分析を行った結果、１２－ヒドロキシステアリン酸誘導体に由来するピークが見られ、銀粉表面に１２－ヒドロキシステアリン酸が存在することが確認できた。

[0068] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉を用いて、実施例１と同様の手法にて実施例４の導電性ペーストを得た。

得られた導電性ペーストについて、実施例１と同様の手法にてＣａｓｓｏｎの降伏値を求めたところ２０４であり、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”＝２０４／０．４２＝４８６であった。

得られた導電ペーストを、スクリーン印刷機で印刷し、目視にて観察したところ導電膜の凹凸もなくレベリング性は良好であった。

[0069] （比較例１）

－銀粉の作製－

実施例１において、分散剤を３．５質量％のステアリン酸エタノール溶液５．９ｇに変更した以外は、実施例１と同様の手順にて銀粉を熟成させた。ステアリン酸の添加量は、銀粉の質量に対して０．４質量％である。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、解砕して比較例１の銀粉を得た。

得られた銀粉を評価した結果、ＢＥＴ比表面積１．２７ｍ^2／ｇであり、累積１０％粒子径（D_{10}）が０．５μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}）が１．５μｍ、及び累積９０％粒子径（D_{90}）が３．１μｍであり、比［（D_{90}－D_{10}）／D_{50}］は（３．１－０．５）／１．５＝１．７であった。また、上記の方法により銀粉に付着する有機物の分析を行った結果、ステアリン酸に由来

するピークが見られ、銀粉表面にステアリン酸が存在することが確認できた。

[0070] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉を用いて、実施例１と同様の手法にて比較例１の導電性ペーストを得た。得られた導電性ペーストについて、実施例１と同様の手法にてＣａｓｓｏｎの降伏値を求めたところ７０１であり、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”＝７０１／１．２７＝５５２であった。

得られた導電性ペーストを、スクリーン印刷機で印刷し、目視にて観察したところ導電膜に凹凸が見られ、レベリング性は不良であった。

[0071] （比較例２）

－銀粉の作製－

実施例３において、分散剤を２．０質量％のオレイン酸エタノール溶液４．７ｇに変更した以外は、実施例３と同様の手順にて銀粉を熟成させた。オレイン酸の添加量は、銀粉の質量に対して０．１８質量％である。前記熟成されたスラリーを濾過、水洗し、解砕して比較例２の銀粉を得た。

得られた銀粉を評価した結果、ＢＥＴ比表面積が０．３９m^2／ｇであり、累積１０％粒子径（D_{10}）が１．６μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}）が３．１μｍ、及び累積９０％粒子径（D_{90}）が６．２μｍであり、比［（D_{90}－D_{10}）／D_{50}］は（６．２－１．６）／３．１＝１．５であった。また、上記の方法により銀粉に付着する有機物の分析を行った結果、オレイン酸に由来するピークが見られ、銀粉表面にオレイン酸が存在することが確認できた。

[0072] －導電性ペーストの作製－

得られた銀粉を用いて、実施例１と同様の手法にて比較例２の導電性ペーストを得た。

得られた導電性ペーストについて、実施例１と同様の手法にてＣａｓｓｏｎの降伏値を求めたところ３０４であり、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”＝３０４／０．３９＝７８０であった。

得られた導電性ペーストを、スクリーン印刷機で印刷し、目視にて観察したところ導電膜に凹凸が見られ、レベリング性は不良であった。また、所々断線も確認された。

[0073] 以上の実施例及び比較例について、ＢＥＴ比表面積とＣａｓｓｏｎの降伏値とＣａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積の値を表３に示す

[0074] [表3]

	分散剤	添加量	BET比表面積（B）	Casson降伏値（A）	（A）／（B）
		（質量%）	m^2／g		
実施例1	リシノール酸	0.4	1.42	429	302
実施例2	12－ヒドロキシステアリン酸	0.4	1.31	450	344
実施例3	アロイリット酸	0.18	0.46	17	37
実施例4	12－ヒドロキシステアリン酸	0.18	0.42	204	486
比較例1	ステアリン酸	0.4	1.27	701	552
比較例2	オレイン酸	0.18	0.39	304	780

[0075] 以上の実施例及び比較例の対比により、“Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積”を５００以下とした銀粉を用いることにより、レベリング性に優れた導電性ペーストを提供できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の銀粉を含有する導電性ペーストは、レベリング性が良好であるため、種々の電子部品の電極や回路を形成するのに好適に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 銀粉が８６質量％、ガラスフリットが１質量％、エチルセルロースが０．６質量％、テキサノールが１０．５質量％、及び酸化亜鉛が１．９質量％からなる組成を有し、自公転式真空脱泡装置で混練し、三本ロールミルで分散することにより得られた導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であり、かつ前記銀粉が、１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と、少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を表面に有することを特徴とする銀粉。

[請求項2] 前記有機物が、１分子中に少なくとも１つのヒドロキシル基を有する脂肪酸である請求項１に記載の銀粉。

[請求項3] 前記脂肪酸における１分子中の炭素数が６以上２０以下である請求項２に記載の銀粉。

[請求項4] 前記脂肪酸が、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸及びアロイリット酸から選択される少なくとも１種である請求項２又は３に記載の銀粉。

[請求項5] ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上２．０m^2／ｇ以下であり、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積５０％粒子径（D_{50}）が０．１μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ累積９０％粒子径（D_{90}）及び累積１０％粒子径（D_{10}）に対する前記D_{50}の比［（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}］が３．０以下である請求項１から４のいずれかに記載の銀粉。

[請求項6] 湿式還元法により還元剤で銀粉を還元析出させた後、分散剤として１分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と少なくとも１つのヒドロキシル基とを含む有機物を添加することを特徴とする銀粉の製造方法。

[請求項7] 前記還元剤が、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、ヒドラジン及びホルマリンから選択され

る少なくとも１種である請求項６に記載の銀粉の製造方法。

[請求項8] 請求項１から５のいずれかに記載の銀粉を含有することを特徴とする導電性ペースト。

[請求項9] 感光性ペーストである請求項８に記載の導電性ペースト。

[請求項10] １分子中に少なくとも１つのカルボキシル基と少なくとも１つのヒドロキシル基とを有する有機物を表面に有する銀粉、ガラスフリット、樹脂、及び溶剤を含み、導電性ペーストのＣａｓｓｏｎの降伏値と、前記銀粉のＢＥＴ比表面積との比（Ｃａｓｓｏｎの降伏値／ＢＥＴ比表面積）が５００以下であることを特徴とする導電性ペースト。

[請求項11] 前記有機物が１分子中に少なくとも１つのヒドロキシル基を有する脂肪酸であり、前記脂肪酸における１分子中の炭素数が６以上２０以下である請求項１０に記載の導電性ペースト。

[請求項12] 前記脂肪酸が、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸及びアロイリット酸から選択される少なくとも１種である請求項１１に記載の導電性ペースト。

[請求項13] 前記銀粉のＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上２．０m^2／ｇ以下であり、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積５０％粒子径（D_{50}）が０．１μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ累積９０％粒子径（D_{90}）及び累積１０％粒子径（D_{10}）に対する前記D_{50}の比［（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}］が３．０以下である請求項８から１２のいずれかに記載の導電性ペースト。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/00(2006.01)i, *B22F1/02*(2006.01)i, *B22F9/00*(2006.01)i, *B22F9/24*(2006.01)i, *C09C1/62*(2006.01)i, *C09C3/06*(2006.01)i, *C09C3/10*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/22*(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, B22F9/00, B22F9/24, C09C1/62, C09C3/06, C09C3/10, H01B1/00, H01B1/22, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-42174 A (Sakata INX Corp.), 17 February 2005 (17.02.2005), claim 1; paragraphs [0008], [0010] to [0016], [0020], [0022] (Family: none)	6,8 7,9,13
Y	JP 2011-52300 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claim 1; paragraphs [0013], [0020], [0022], [0026] (Family: none)	7,13

☒ 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 October 2015 (14.10.15)	27 October 2015 (27.10.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071293

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-214873 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims 1, 3; paragraphs [0025], [0033], [0043], [0049] (Family: none)	7,13
Y	JP 11-317112 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 16 November 1999 (16.11.1999), paragraphs [0001], [0004] (Family: none)	9
Y	JP 2003-262949 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 September 2003 (19.09.2003), paragraph [0001] (Family: none)	9
P,X	JP 2015-10256 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 19 January 2015 (19.01.2015), claims 1, 4; paragraphs [0011] to [0013], [0019], [0031]; table 1 (Family: none)	6-8
A	JP 2006-85095 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), paragraph [0118]; fig. 2 & US 2006/0063089 A1 fig. 2	1-13
A	JP 2008-223096 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claim 4 (Family: none)	1-13
A	JP 2012-46779 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims 1 to 5 & US 2012/0048426 A1 claims 1 to 6	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071293

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01B5/00(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７１２９３

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, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00, B22F1/02, B22F9/00, B22F9/24, C09C1/62, C09C3/06, C09C3/10, H01B1/00, H01B1/22, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2005-42174 A（サカタインクス株式会社）2005.02.17, 請求項1、段落0008,0010-0016,0020,0022（ファミリーなし）	6,8 7,9,13
Y	JP 2011-52300 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）2011.03.17, 請求項1、段落0013,0020,0022,0026（ファミリーなし）	7,13
Y	JP 2012-214873 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）2012.11.08, 請求項1,3、段落0025,0033,0043,0049（ファミリーなし）	7,13

☑　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
１４．１０．２０１５	２７．１０．２０１５

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　９２７５
高木　康晴
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
Y	JP 11-317112 A（太陽インキ製造株式会社）1999.11.16, 段落 0001,0004（ファミリーなし）	9
Y	JP 2003-262949 A（大日本印刷株式会社）2003.09.19, 段落 0001（ファミリーなし）	9
P，X	JP 2015-10256 A（ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社）2015.01.19, 請求項 1,4、段落 0011-0013,0019,0031、表 1（ファミリーなし）	6-8
A	JP 2006-85095 A（株式会社リコー）2006.03.30, 段落 0118、図 2 & US 2006/0063089 A1,　図 2	1-13
A	JP 2008-223096 A（三井金属鉱業株式会社）2008.09.25, 請求項 4（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2012-46779 A（株式会社豊田中央研究所）2012.03.08, 請求項 1-5 & US 2012/0048426 A1,　請求項 1-6	1-13