



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0080394  
(43) 공개일자 2023년06월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B22F 1/06 (2022.01) B22F 1/10 (2022.01)  
B22F 9/24 (2006.01) C25C 1/20 (2006.01)  
H01B 13/00 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B22F 1/06 (2022.01)  
B22F 1/10 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7007245
- (22) 출원일자(국제) 2021년09월15일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년02월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/033848
- (87) 국제공개번호 WO 2022/075021  
국제공개일자 2022년04월14일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-168775 2020년10월05일 일본(JP)

- (71) 출원인  
미쓰이금속광업주식회사  
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1
- (72) 발명자  
오치 겐타로  
일본 7250025 히로시마켄 다케하라시 시오마치 1  
초메 5반 1코 미쓰이금속광업주식회사 내
- (74) 대리인  
양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 8 항

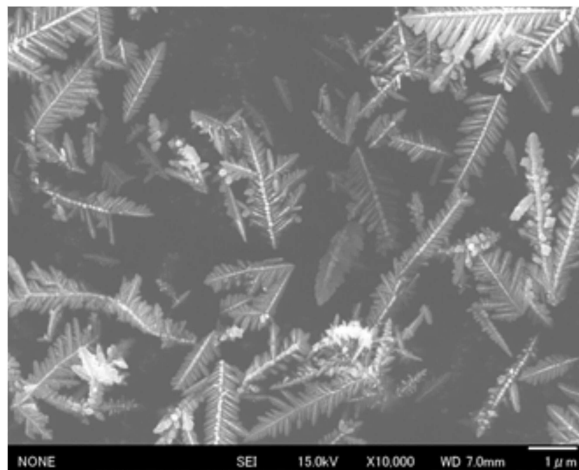
(54) 발명의 명칭 은 분말 및 그 제조 방법 그리고 도전성 수지 조성물

(57) 요약

은 분말은 덴드라이트 은 입자를 포함한다. 덴드라이트 은 입자는, 1개의 주축과 해당 주축으로부터 분기된 복수의 지부를 갖는 덴드라이트상을 나타낸다. 덴드라이트 은 입자에 있어서의 주축의 굵기는 10nm 이상 280nm 이하이다. 주축의 축 길이에 대한 지부의 수가 6개/μm 이상 30개/μm 이하이다. 전체 은 입자에 차지하는 상기 덴드라이트 은 입자의 비율이 50개수% 이상이다. 이 은 분말은, 은 이온과, 히단토인 또는 그의 유도체를 포함하는 전해액을 전기 분해하여 은 이온을 환원함으로써 제조된다.

대표도 - 도1

실시에 1



(52) CPC특허분류

*B22F 9/24* (2013.01)

*C25C 1/20* (2013.01)

*H01B 13/00* (2013.01)

*H01B 5/00* (2013.01)

*B22F 2301/255* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

1개의 주축과 해당 주축으로부터 분기된 복수의 지부를 갖는 덴드라이트상을 나타내고,  
 상기 주축의 굵기가 10nm 이상 280nm 이하이고,  
 상기 주축의 축 길이에 대한 상기 지부의 수가 6개/ $\mu\text{m}$  이상 30개/ $\mu\text{m}$  이하인 덴드라이트 은 입자를 포함하는 은 분말로서,  
 전체 은 입자에 차지하는 상기 덴드라이트 은 입자의 비율이 50개수% 이상인, 은 분말.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 탭 밀도가 1.0g/cm<sup>3</sup> 이하인, 은 분말.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 결정자 크기가 10nm 이상 50nm 이하인, 은 분말.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 열 기계 분석에 의해 측정된 150℃에 있어서의 수축률이 0.3% 이상인, 은 분말.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주축과 상기 각 지부가 이루는 평균 각도가 45도 이상 80도 이하인, 은 분말.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지부로부터 분기된 복수의 부지부를 더 갖는, 은 분말.

**청구항 7**

수지와, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 은 분말을 포함하는, 도전성 수지 조성물.

**청구항 8**

은 이온과, 히단토인 또는 그의 유도체를 포함하는 전해액을 전기 분해하여 은 이온을 환원하는 공정을 갖는, 은 분말의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 은 분말 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 은 분말을 포함하는 도전성 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 근년, 은 분말과 수지를 혼합하여, 도전성을 구비한 수지 조성물을 제조하는 것이 시도되고 있다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 덴드라이트 은 입자를 포함하는 은 분말에 있어서, 초음파를 인가하여 측정된 체적 누적 입경을 D50D라고 하고, 초음파를 인가하지 않고 측정된 체적 누적 입경을 D50N이라고 했을 때, D50N/D50D의 값이 1.0 내지 10.0이고, D50D가 1.0 내지 15.0 $\mu\text{m}$ 인 은 분말이 기재되어 있다. 이 은 분말은, 이것을 수지와 혼합함

으로써 해당 수지에 충분한 도전성을 부여할 수 있다고, 동 문헌에는 기재되어 있다.

[0003] 또한, 예를 들어 특허문헌 2에는, 지부(枝部) 사이에 있어서 은 입자가 성장하여 평판상의 형상이고, 평균 입자 경(D50)이 0.5 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m이고, BET 비표면적값이 0.2m<sup>2</sup>/g 내지 4.5m<sup>2</sup>/g인 텐드라이트 은 입자가 기재되어 있다. 이 은 분말은, 이것을 수지와 혼합함으로써 해당 수지에 충분한 도전성을 부여할 수 있다고 동 문헌에는 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국 특허 출원 공개 제2018/326478호 명세서  
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2017-71819호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1에 기재된 은 분말은, 해당 은 분말을 구성하는 텐드라이트 은 입자가 수지 중에 균일하게 분산되므로, 해당 은 분말을 포함하는 수지는, 이것을 필름상으로 성형한 것을 신장시켜도 도전성이 변화되기 어렵다는 이점을 갖는다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에 기재된 은 분말은, 해당 은 분말을 구성하는 텐드라이트 은 입자에 있어서의 지부끼리가 결합되어 있는 분말클 별크 밀도가 높아진다는 성질이 있다.

[0007] 그런데, 수지에 첨가되어 수지에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 은 분말에는, 적은 첨가량으로 높은 도전성을 부여한다는 과제가 있다. 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 있어서는, 이 관점에서의 검토는 행해져 있지 않다.

[0008] 따라서 본 발명의 과제는, 적은 첨가량으로 수지에 높은 도전성을 부여할 수 있는 은 분말을 제공하는 데 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 1개의 주축과 해당 주축으로부터 분기된 복수의 지부를 갖는 텐드라이트상을 나타내고,

[0010] 상기 주축의 굵기가 10nm 이상 280nm 이하이고,

[0011] 상기 주축의 축 길이에 대한 상기 지부의 수가 6개/ $\mu$ m 이상 30개/ $\mu$ m 이하인 텐드라이트 은 입자를 포함하는 은 분말로서,

[0012] 전체 은 입자에 차지하는 상기 텐드라이트 은 입자의 비율이 50개수% 이상인, 은 분말을 제공하는 것이다.

[0013] 또한 본 발명은, 수지와, 상기한 은 분말을 포함하는 도전성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명은, 은 이온과, 히단토인 또는 그의 유도체를 포함하는 전해액을 전기 분해하여 은 이온을 환원하는 공정을 갖는 은 분말의 제조 방법을 제공하는 것이다.

#### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 은 분말의 주사형 전자 현미경상이다.

도 2는 실시예 2에서 얻어진 은 분말의 주사형 전자 현미경상이다.

도 3은 실시예 3에서 얻어진 은 분말의 주사형 전자 현미경상이다.

도 4는 비교예 1에서 얻어진 은 분말의 주사형 전자 현미경상이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 열 기계 분석의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 본 발명을, 그 바람직한 실시 형태에 기초하여 도면을 참조하면서 설명한다. 본 발명의 은 분말은 은 입

자의 집합체로 이루어진다. 본 발명의 은 분말은, 은 원소 및 불가피 불순물로 이루어지는 것이다. 본 발명의 은 분말은, 이것을 구성하는 은 입자의 형태에 특징의 하나를 갖는다. 상세하게는, 은 입자는 텐드라이트상의 형태를 나타내는 것이다. 텐드라이트란, 1개의 주축과 해당 주축으로부터 분기된 복수의 지부를 갖는 형상이다.

[0017] 은 분말의 제조 방법 및 제조 조건에 의하지만, 본 발명의 텐드라이트 은 입자에 있어서의 각 지부는, 예를 들어 주축을 포함하는 하나의 평면 내에 위치하도록, 주축에 대하여 대략 일정한 각도를 이루어 연장되어 있다. 구체적으로는, 주축을 대칭축으로 하고, 해당 대칭축을 포함하는 면 내에 있어서, 대략 선 대칭이 되도록 각 지부가 연장되어 있다. 혹은 텐드라이트 은 입자는, 2개 또는 그 이상의 평면의 교선 상에 주축이 위치하고 또한 해당 2개 또는 그 이상의 평면 내에 각 지부가 위치하는 형태여도 된다. 혹은 텐드라이트 은 입자는, 각 지부가, 주축의 축 주위의 임의의 위치로부터, 주축에 대하여 일정한 각도를 이루어 방사상으로 연장되어 있는 형태여도 된다. 어느 형태라도, 인접하는 지부는 이격되어 있고, 지부끼리가 결합되어 있는 개소는 실질적으로 존재하지 않는 것이 바람직하다.

[0018] 텐드라이트상의 은 입자로 이루어지는 은 분말은, 예를 들어 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 당해 기술 분야에 있어서 지금까지 알려진 것이다. 이에 비해 본 발명의 은 분말은, 텐드라이트상의 은 입자의 형태가 지금까지 알려져 있는 것과 크게 다른 점에서 매우 신규의 것이다.

[0019] 상세하게는, 본 발명의 은 분말을 구성하는 은 입자는, 텐드라이트의 주축이, 지금까지 알려져 있는 텐드라이트 은 입자보다도 가는 것이다. 구체적으로는, 주축의 굵기는 바람직하게는 280nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 250nm 이하이고, 한층 바람직하게는 200nm 이하이다. 텐드라이트 은 입자의 주축이 가늘면 상대적으로 지부가 발달하여, 은 입자끼리의 접촉이 일어나기 쉬워진다. 그 결과, 예를 들어 본 발명의 은 분말을 종래보다도 적은 배합량으로 수지에 첨가한 경우라도, 종래와 동일 정도의 도전성을 발현시키는 것이 가능해진다. 이 관점에서, 텐드라이트 은 입자의 주축은 가늘수록 바람직하지만, 주축이 과도하게 가늘어지면 입자가 텐드라이트상의 형태를 유지하기 어려워진다. 이 관점에서 주축의 굵기는 10nm 이상인 것이 바람직하고, 30nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50nm 이상인 것이 한층 바람직하다.

[0020] 이상의 관점을 종합하면, 텐드라이트 은 입자의 주축의 굵기는, 10nm 이상 280nm 이하인 것이 바람직하고, 30nm 이상 250nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50nm 이상 200nm 이하인 것이 한층 바람직하다.

[0021] 텐드라이트 은 입자의 주축의 굵기는 상술한 바와 같고, 주축의 길이는 0.5 $\mu\text{m}$  이상 10.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.7 $\mu\text{m}$  이상 8.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 $\mu\text{m}$  이상 5.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 한층 바람직하다. 텐드라이트 은 입자의 주축이 이 범위의 길이를 가짐으로써, 주축의 굵기를 상기한 범위로 설정하는 것과 더불어, 은 입자끼리의 접촉이 한층 일어나기 쉬워진다. 주축의 굵기 및 길이의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.

[0022] 본 발명의 은 분말을 구성하는 은 입자는, 텐드라이트의 주축으로부터 분기된 지부의 수가 많은 것에 의해서도 특징지어진다. 구체적으로는, 주축의 축 길이에 대한 지부의 수가 바람직하게는 6개/ $\mu\text{m}$  이상이고, 더욱 바람직하게는 8개/ $\mu\text{m}$  이상이고, 한층 바람직하게는 10개/ $\mu\text{m}$  이상이다. 즉, 본 발명의 은 분말을 구성하는 텐드라이트 은 입자는, 주축의 단위 길이당의 지부의 수가 매우 많은 구조로 되어 있다. 주축의 단위 길이당의 지부의 수를 많게 함으로써, 텐드라이트 은 입자끼리의 접촉이 일어나기 쉬워진다. 그 결과, 본 발명의 은 분말은 이것을 종래보다도 적은 첨가량으로 예를 들어 수지에 첨가한 경우라도, 종래와 동일 정도의 도전성을 발현시키는 것이 가능해진다. 이 관점에서 지부의 수는 많을수록 바람직하지만, 지부의 수가 과도하게 많아지면 지부끼리가 지나치게 근접하여, 텐드라이트상인 것의 이점이 감쇄되어 버린다. 이 관점에서 지부의 수는, 30개/ $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 27개/ $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 24개/ $\mu\text{m}$  이하인 것이 한층 바람직하다.

[0023] 이상의 관점을 종합하면, 주축의 축 길이에 대한 지부의 수는, 6개/ $\mu\text{m}$  이상 30개/ $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 8개/ $\mu\text{m}$  이상 27개/ $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 10개/ $\mu\text{m}$  이상 24개/ $\mu\text{m}$  이하인 것이 한층 바람직하다. 지부의 수의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.

[0024] 주축으로부터 연신된 지부 중, 가장 긴 지부는 그 길이의 평균이 0.2 $\mu\text{m}$  이상 5.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.3 $\mu\text{m}$  이상 4.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.4 $\mu\text{m}$  이상 3.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 한층 바람직하다. 텐드라이트 은 입자의 지부가 이 범위의 길이를 가짐으로써, 지부의 수를 상기한 범위로 설정하는 것과 더불어, 은 입자끼리의 접촉이 한층 일어나기 쉬워진다.

[0025] 주축으로부터 연신된 지부 중, 가장 긴 지부의 길이의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.

- [0026] 본 발명의 은 분말에 있어서는, 전체 은 입자에 차지하는 50개수% 이상의 은 입자가, 주축의 굵기가 10nm 이상 280nm 이하이고 또한 주축의 축 길이에 대한 지부의 수가 6개/ $\mu\text{m}$  이상 30개/ $\mu\text{m}$  이하의 범위인 텐드라이트 은 입자라면, 본 발명의 소기의 효과가 충분히 발휘된다. 이 치수 범위에 있는 텐드라이트 은 입자의 비율은 60개수% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70개수% 이상인 것이 한층 바람직하다.
- [0027] 상술한 텐드라이트 은 입자의 비율을 측정하기 위해서는, 전체 은 입자로서 50개 이상의 은 입자를 대상으로 하여 측정하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 은 분말은, 소정의 굵기의 주축을 갖고 또한 충분한 수의 지부를 갖는 텐드라이트 은 입자를 포함하여 구성되어 있는 점에서 매우 부피가 큰 것으로 된다. 은 분말의 부피가 큰 것을 탭 밀도로 나타낸 경우, 본 발명의 은 분말의 탭 밀도는 1.0g/ $\text{cm}^3$  이하인 것이 바람직하고, 0.8g/ $\text{cm}^3$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.7g/ $\text{cm}^3$  이하인 것이 한층 바람직하다. 본 발명의 은 분말의 탭 밀도가 낮은 것은, 해당 은 분말을 종래보다도 적은 첨가량으로 예를 들어 수지에 첨가한 경우라도, 종래와 동일 정도의 도전성을 발현시키는 것이 가능해지는 점에서 유리하다. 탭 밀도의 하한값은 0.4g/ $\text{cm}^3$  정도이다. 탭 밀도의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0029] 상술한 탭 밀도와 관련하여, 본 발명의 은 분말은, 겉보기 밀도도 낮은 것이다. 구체적으로는, 본 발명의 은 분말의 겉보기 밀도는 0.2g/ $\text{cm}^3$  이상 0.7g/ $\text{cm}^3$  이하인 것이 바람직하고, 0.25g/ $\text{cm}^3$  이상 0.65g/ $\text{cm}^3$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3g/ $\text{cm}^3$  이상 0.6g/ $\text{cm}^3$  이하인 것이 한층 바람직하다. 본 발명의 은 분말의 겉보기 밀도가 이 범위 내인 것에 의해서도, 해당 은 분말을 종래보다도 적은 첨가량으로 예를 들어 수지에 첨가한 경우에, 종래와 동일 정도의 도전성을 발현시키는 것이 가능해진다. 겉보기 밀도의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0030] 본 발명의 은 분말은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경  $D_{50}$ 이 0.5 $\mu\text{m}$  이상 3.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.6 $\mu\text{m}$  이상 2.5 $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.7 $\mu\text{m}$  이상 2.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 한층 바람직하다. 은 분말의 입경  $D_{50}$ 이 이 범위인 것에 의해, 은 입자끼리의 접촉이 한층 일어나기 쉬워진다. 입경  $D_{50}$ 의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0031] 또한, 본 발명의 은 분말은, 그 BET 비표면적이 2.0 $\text{m}^2/\text{g}$  이상 5.0 $\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 바람직하고, 2.4 $\text{m}^2/\text{g}$  이상 4.5 $\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.8 $\text{m}^2/\text{g}$  이상 4.0 $\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 한층 바람직하다. 은 분말의 BET 비표면적이 이 범위인 것에 의해, 은 입자끼리의 접촉이 한층 일어나기 쉬워진다. BET 비표면적의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0032] 본 발명의 은 분말은, 종래의 동일 정도의 입경을 갖는 은 분말에 비해, 은 입자에 있어서의 은의 결정자 크기가 작다는 특징을 갖는다. 구체적으로는 은의 결정자 크기는, 바람직하게는 50nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 46nm 이하이고, 한층 바람직하게는 42nm 이하이다. 은의 결정자 크기가 작은 것은, 본 발명의 은 분말을 소결 시킨 경우에, 수축 개시 온도가 낮아지는 것을 의미한다. 바꾸어 말하면, 소결 온도를 일정하게 하여 비교한 경우, 본 발명의 은 분말은, 종래의 동일 정도의 입경을 갖는 은 분말에 비해, 수축률이 큰 것이라고 할 수 있다. 이 관점에서, 은의 결정자 크기는 작을수록 바람직하지만, 10nm 정도로 결정자 크기가 작으면, 수축 개시 온도는 충분히 저하된다.
- [0033] 이상의 관점을 종합하면, 본 발명의 은 분말에 있어서의 은의 결정자 크기는, 10nm 이상 50nm 이하인 것이 바람직하고, 20nm 이상 46nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30nm 이상 42nm 이하인 것이 한층 바람직하다. 은의 결정자 크기의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0034] 은의 결정자 크기와의 관련하여, 본 발명의 은 분말은 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 수축률이 0.3% 이상인 것이 바람직하고, 0.5% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.7% 이상인 것이 한층 바람직하다. 벌크의 은의 용점이 961.8 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 고려하면, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 본 발명의 은 분말이 이 수축률을 갖는 것은, 저온 소결의 관점에서 매우 유리하다. 이 관점에서, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 은 분말의 수축률은 높을수록 바람직하지만, 0.3% 정도로 수축률이 높으면, 저온 소결의 혜택을 충분히 받을 수 있다. 은 분말의 수축률은 열 기계 분석에 의해 측정된다. 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0035] 전술한 바와 같이, 본 발명의 은 분말을 구성하는 텐드라이트 은 입자에 있어서는, 주축에 대하여 각 지부가 일정한 각도를 이루고 있다. 주축과 지부가 이루는 각도는 예각측에 있어서, 평균 각도가 30도 이상 80도 이하인 것이 바람직하고, 40도 이상 75도 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50도 이상 70도 이하인 것이 한층 바람직하다. 주축과 지부가 각도 범위의 관계로 되어 있음으로써, 텐드라이트 은 입자끼리의 접촉이 일어나기 쉬워진다.

- [0036] 상기 평균의 측정 방법은, 실시예에 있어서 설명한다.
- [0037] 본 발명의 은 분말에 있어서는, 이것을 구성하는 텐드라이트 은 입자에 있어서의 주축으로부터 분기된 지부가, 해당 지부로부터 분기된 복수의 부지부를 갖고 있는 것이 바람직하다. 텐드라이트 은 입자가 지부에 더하여 부지부를 갖고 있음으로써, 텐드라이트 은 입자끼리의 접촉이 일어나기 쉬워진다. 그 결과, 본 발명의 은 분말은 이것을 종래보다도 적은 첨가량으로 예를 들어 수지에 첨가한 경우라도, 종래와 동일 정도의 도전성을 발현시키는 것이 가능해진다.
- [0038] 각 부지부는, 예를 들어 지부를 포함하는 하나의 평면 내에 위치하도록, 지부에 대하여 대략 일정한 각도를 이루어 연장되어 있다. 구체적으로는, 지부를 대칭축으로 하여, 해당 대칭축을 포함하는 면 내에 있어서, 대략 선 대칭이 되도록 각 부지부가 연장되어 있다. 혹은 텐드라이트 은 입자는, 2개 또는 그 이상의 평면의 교선 상에 지부가 위치하고 또한 해당 2개 또는 그 이상의 평면 내에 각 부지부가 위치하는 형태어도 된다. 혹은 텐드라이트 은 입자는, 각 부지부가, 지부의 축 주위의 임의의 위치로부터, 주축에 대하여 일정한 각도를 이루어 방사상으로 연장되어 있는 형태어도 된다.
- [0039] 부지부는 지부보다도 미세한 구조이므로, 경우에 따라서는 인접하는 부지부끼리가 결합되어 있는 경우가 있지만, 은 분말의 벌크 밀도를 낮게 하는 관점에서는, 인접하는 부지부가 이격되어 있는 것이 바람직하다.
- [0040] 이어서, 본 발명의 은 분말의 적합한 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 은 분말은, 은 이온을 포함하는 전해액을 전기 분해하여 은 이온을 은으로 환원함으로써 적합하게 제조된다. 전기 분해에 의해 은 분말을 제조하는 공정에서는, 은 이온을 포함하는 전해액 중에 애노드극 및 캐소드극을 침지시켜, 양극 사이에 직류 전압을 인가한다. 전기 분해에 의해 환원된 은은 캐소드에 석출된다.
- [0041] 전기 분해에 사용하는 애노드로서는, 예를 들어 공지의 불용성 양극판(DSE(페르멜렉 덴코쿠사제))을 들 수 있다. 불용성 양극판으로서, 예를 들어 산화이리듐을 코트한 티타늄 전극, 산화루테튬을 코트한 티타늄 전극 등이 적합하게 사용된다. 한편, 캐소드로서는, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 은 이온의 환원에 영향을 미치지 않는 재료가 적절히 선택된다. 예를 들어, 스테인리스를 사용할 수 있다.
- [0042] 전기 분해의 조건으로서, 전류 밀도는 10 내지 2000A/m<sup>2</sup>가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 내지 1500A/m<sup>2</sup>이고, 한층 바람직하게는 50 내지 1000A/m<sup>2</sup>이다. 전류 밀도를 10A/m<sup>2</sup> 이상으로 설정함으로써, 은의 석출 속도를 높일 수 있어, 텐드라이트 은 입자가 조대화되는 것을 억제할 수 있다. 또한 전류 밀도를 2000A/m<sup>2</sup> 이하로 설정함으로써, 전해액의 온도 상승을 억제할 수 있어, 텐드라이트 은 입자의 형상을 안정화시킬 수 있다.
- [0043] 전해액의 온도는, 80℃ 이하로 설정하는 것이 바람직하고, 60℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40℃ 이하인 것이 한층 바람직하다. 전해액의 온도를 80℃ 이하로 설정함으로써, 전해액이 과도하게 대류하는 것이 억제되어, 은 이온의 공급 속도가 과도하게 증가하는 것에 기인하는 텐드라이트의 형상 제어의 곤란을 회피할 수 있다.
- [0044] 목적으로 하는 텐드라이트 형상을 갖는 은 입자를 순조롭게 얻는 관점에서, 전기 분해를 행하고 있는 동안, 전해액을 순환시키는 것이 유리하다. 전해액을 순환시키기 위해서는, 예를 들어 전해 장치로서, 폐쇄된 유로와, 해당 유로 중에 배치된 전해조와, 해당 유로 중에 배치된 펌프를 구비한 것을 사용하여, 펌프를 구동시켜 전해액을 일방향을 향하게 하여 전해조 중을 유통시키면 된다. 전해에 사용하는 애노드 및 캐소드는, 전해조 내에, 양자를 대향시킨 상태로 침지시키면 된다.
- [0045] 전해액을 순환시키면서 전기 분해를 행할 때는, 전해액의 유속, 즉 순환 속도를 조정하는 것이, 목적으로 하는 텐드라이트 형상을 갖는 은 입자를 순조롭게 얻는 관점으로부터 유리하다. 상세하게는, 전해액의 순환 속도를 0.1mL/(min·cm<sup>2</sup>) 이상 30.0mL/(min·cm<sup>2</sup>) 이하로 설정하는 것이 바람직하고, 0.2mL/(min·cm<sup>2</sup>) 이상 20.0mL/(min·cm<sup>2</sup>) 이하로 설정하는 것이 더욱 바람직하고, 0.3mL/(min·cm<sup>2</sup>) 이상 10.0mL/(min·cm<sup>2</sup>) 이하로 설정하는 것이 한층 바람직하다. 순환 속도는, 전해액의 유량(mL/min)을, 캐소드극의 통전 면적(cm<sup>2</sup>)으로 제산함으로써 산출된다.
- [0046] 전기 분해에 제공되는 전해액에는, 은 이온원이 되는 은 화합물이 포함되어 있다. 은 화합물로서는, 예를 들어 질산은 등의 수용성 은염을 사용하는 것이 바람직하다. 전해액 중의 은 이온의 농도는 0.1g/L 이상 50g/L 이하로 설정하는 것이 바람직하고, 0.5g/L 이상 30g/L 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.0g/L 이상 20g/L 이하인 것이 한층 바람직하다. 은 이온의 농도를 0.1g/L 이상으로 설정함으로써, 은의 석출 속도를 공업적으로 만족시켜야 할 정도까지 높일 수 있다. 또한 은의 석출 속도를 50g/L 이하로 설정함으로써, 목적으로 하는 텐드라이트 형상을 갖는 은 입자를 순조롭게 얻을 수 있다.

- [0047] 전해액에는 그 이온 전도도를 높일 목적으로 지지염이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 지지염으로서, 전기 분해에 영향을 미치지 않는 수용성 염을 사용할 수 있다. 특히 지지염으로서 황산암모늄을 사용하면, 전해액의 pH를, 석출된 은 입자의 용해가 일어나기 어려운 범위로 설정하기 쉬워져, 목적으로 하는 덴드라이트 형상을 갖는 은 입자를 순조롭게 얻을 수 있으므로 바람직하다. 구체적으로는 전해액의 pH를 바람직하게는 6 이상 10 이하로 설정한다. 전해액 중의 지지염의 농도는, 전해액의 pH가 이 범위로 되도록 설정되는 것이 바람직하고, 구체적으로는 10g/L 이상 100g/L 이하로 설정하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20g/L 이상 80g/L 이하, 한층 바람직하게는 30g/L 이상 60g/L 이하이다.
- [0048] 전해액에는 히단토인 또는 그의 유도체(이하, 이것들을 총칭하여 「히단토인류」라고 한다.)가 포함되어 있는 것도 바람직하다. 히단토인류는 전해액 중에 있어서 은 이온과 회합체를 형성한다고 생각되고 있다. 이 회합체가 형성된 상태에서 전기 분해를 행함으로써, 목적으로 하는 덴드라이트 형상을 갖는 은 입자를 순조롭게 얻을 수 있다.
- [0049] 히단토인류로서는, 예를 들어 히단토인 및 히단토인의 알킬 유도체, 히드록시알킬 유도체, 페닐 유도체, 아미노 유도체, 카르복시알킬 유도체 및 할로젠 유도체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 1-메틸히단토인, 5-메틸히단토인, 5-에틸히단토인, 1,3-디메틸히단토인, 5,5-디메틸히단토인, 5,5-디페닐히단토인, 1-히드록시메틸-5,5-디메틸히단토인, 1,3-디히드록시메틸-5,5-디메틸히단토인, 1,5,5-트리메틸히단토인, 1-아미노히단토인, 5-카르복시메틸히단토인, 히드록시메틸히단토인, 디요오드히단토인, 1-브로모-3-클로로-5,5-디메틸히단토인, 3-(클로로메틸)-5,5-디페닐히단토인 등을 들 수 있다. 이들 히단토인류는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0050] 전해액 중에 포함되는 히단토인류의 농도는, 0.01g/L 이상 10.0g/L 이하로 설정하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.03g/L 이상 5.0g/L 이하, 한층 바람직하게는 0.1g/L 이상 3.0g/L 이하이다. 전해액 중의 히단토인류의 농도가 이 범위로 설정됨으로써, 목적으로 하는 덴드라이트 형상을 갖는 은 입자를 순조롭게 얻을 수 있다.
- [0051] 이상의 조건에서 전기 분해를 행함으로써, 덴드라이트 은 입자가 캐소드극에 석출된다. 석출된 덴드라이트 은 입자는 이것을 캐소드극으로부터 긁어 떨어뜨림으로써 회수되어, 목적으로 하는 은 분말이 얻어진다. 이와 같이 하여 얻어진 은 분말은, 그것을 구성하는 은 입자가 덴드라이트 형상인 것에 기인하여, 예를 들어 구 형상의 은 입자로 구성되는 은 분말에 비해, 적은 첨가량으로 수지에 도전성을 부여할 수 있다.
- [0052] 전기 분해에 의해 얻어진 은 분말에 유기 표면 처리제를 입혀도 된다. 은 분말에 유기 표면 처리제를 입힘으로써, 은 입자의 응집을 억제할 수 있다. 또한, 유기 표면 처리제를 적절히 선택함으로써, 타재료와의 친화성을 컨트롤하는 것도 가능해진다. 유기 표면 처리제로서는, 예를 들어 포화 지방산, 불포화 지방산, 질소 함유 유기 화합물, 황 함유 유기 화합물 및 실란 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0053] 이와 같이 하여 얻어진 은 분말은, 이것을 구성하는 은 입자끼리의 접촉이 일어나기 쉬우므로, 해당 은 분말을 수지에 첨가함으로써 해당 수지에 높은 도전성을 용이하게 부여할 수 있다. 예를 들어 본 발명의 은 분말은, 해당 은 분말 및 수지를 포함하는 도전성 수지 조성물의 상태로 적합하게 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 은 분말을 수지, 유기 용매 및 유리 프리트 등과 혼합하여 도전 페이스트로 할 수 있다. 혹은, 본 발명의 은 분말을 유기 용매 등과 혼합하여 도전 잉크로 할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 도전 페이스트나 도전 잉크를 적용 대상물의 표면에 입힘으로써, 원하는 패턴을 갖는 도전막을 얻을 수 있다.
- [0054] **실시예**
- [0055] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명의 범위는, 이러한 실시예에 제한되지 않는다. 특별히 언급하지 않는 한, 「%」는 「질량%」를 의미한다.
- [0056] [실시예 1]
- [0057] (1) 전해액의 조제
- [0058] 이하의 조성을 갖는 전해액을 조제했다.
- [0059] · 순수: 30L
- [0060] · 질산은: 10g/L(은 이온 농도로 환산)



- [0061] · 황산암모늄: 100g/L
- [0062] · 히단토인의 알킬 유도체: 0.6g/L
- [0063] (2) 전기 분해
- [0064] 이하의 조건에서 전해액의 전기 분해를 행하였다.
- [0065] · 애노드: DSE(페르멜렉 덴코쿠사제) 전극
- [0066] · 캐소드: SUS316판
- [0067] · 전극간 거리: 5cm
- [0068] · 전류 밀도: 500A/m<sup>2</sup>
- [0069] · 전해액의 순환 속도: 4.0mL/(min·cm<sup>2</sup>)
- [0070] · 전해액의 액온: 25℃
- [0071] 전기 분해의 종료 후, 누체를 사용하여 5L의 순수로 은 분말을 세정했다. 이어서 스테아르산의 농도가 0.3%인 아세톤 용액 1L를 은 분말에 뿌려 표면 처리를 행하였다. 그 후, 건조기 내에서 은 분말을 건조시켰다.
- [0072] [실시에 2]
- [0073] 히단토인의 알킬 유도체의 첨가량을 0.03g/L로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 은 분말을 얻었다.
- [0074] [실시에 3]
- [0075] 전해액의 순환 속도를 2.0mL/(min·cm<sup>2</sup>)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 은 분말을 얻었다.
- [0076] [비교예 1]
- [0077] 본 비교예는, 특허문헌 1의 실시예에 상당하는 것이다.
- [0078] (1) 전해액의 조제
- [0079] 이하의 조성을 갖는 전해액을 조제했다.
- [0080] · 순수: 30L
- [0081] · 질산은: 20g/L(은 이온 농도로 환산)
- [0082] · 시트르산: 0.1g/L
- [0083] · 질산: 10g/L
- [0084] (2) 전기 분해
- [0085] 이하의 조건에서 전해액의 전기 분해를 행하였다.
- [0086] · 애노드: DSE 전극
- [0087] · 캐소드: SUS316판
- [0088] · 전극간 거리: 5cm
- [0089] · 전류 밀도: 750A/m<sup>2</sup>
- [0090] · 전해액의 순환 속도: 4.0mL/(min·cm<sup>2</sup>)
- [0091] · 전해액의 액온: 25℃
- [0092] 그 후의 조작은 실시예 1과 마찬가지로 하여 은 분말을 얻었다.
- [0093] [평가 1]
- [0094] 실시예 1 내지 3에서 얻어진 은 분말에 대하여 주사형 전자 현미경(SEM) 관찰을 행하였다. 그 결과를 도 1(실시예 1), 도 2의 (실시예 2), 도 3의 (실시예 3) 및 도 4(비교예 1)에 도시한다. 응집분 등이 존재하면, 입자

끼리가 겹쳐, 텐드라이트 형상의 특징이 어려워진다. 그 때문에, 사전에 분급을 행하여, 응집체를 제거했다. 또한, 시료대에 은 분말을 뿌린 후, 에어 블로우에 의해 입자끼리의 겹침을 억제했다.

[0095] [평가 2]

[0096] 실시예에서 얻어진 은 분말에 대하여, 텐드라이트 은 입자의 주축의 굵기 및 길이, 지부의 개수, 그리고 주축으로부터 연신된 지부 중 가장 긴 지부의 길이를 이하의 방법으로 측정했다. 또한, 주축과 지부가 이루는 평균 각도를 측정했다. 또한, 주축의 굵기가 10nm 이상 280nm 이하이고, 주축의 축 길이에 대한 지부의 수가 6개/ $\mu\text{m}$  이상 30개/ $\mu\text{m}$  이하인 텐드라이트 은 입자의 개수%를 측정했다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0097] [주축의 굵기 및 길이, 지부의 개수, 가장 긴 지부의 길이]

[0098] 주사형 전자 현미경을 사용하여, 입자 전체의 형상을 판별할 수 있는 배율, 본 실시예에 있어서는 10,000배의 배율로, 15시야를 대상으로 하여 합계 50개의 입자를 관찰했다. 각 입자에 대하여 주축의 굵기 및 길이, 지부의 수, 주축으로부터 연신된 지부 중 가장 긴 지부의 길이를 측정하여, 그것들의 평균값을 각각 구했다.

[0099] [텐드라이트 은 입자의 개수%]

[0100] 상기한 방법으로 각 입자에 대하여 측정된 주축의 굵기가 10nm 이상 280nm 이하이고, 지부의 수가 6개/ $\mu\text{m}$  이상 30개/ $\mu\text{m}$  이하인 텐드라이트 은 입자의 개수를 계측하여, 그 개수를 50으로 제산하고, 또한 100을 승산하여 개수%를 산출했다.

[0101] [주축과 지부가 이루는 평균 각도]

[0102] 주사형 전자 현미경을 사용하여 배율 10,000배로 15시야를 대상으로 하여 합계 50개의 입자를 관찰했다. 각 입자에 대하여 주축과 지부가 이루는 각도 중 예각의 각도를 측정하여, 입자마다 평균값을 구했다.

[0103] [평가 3]

[0104] 실시예에서 얻어진 은 분말에 대하여, 탭 밀도, 걸보기 밀도, BET 비표면적 및 입경  $D_{50}$ 을 이하의 방법으로 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0105] [탭 밀도]

[0106] JIS Z 2512에 준거하여, Copley Scientific사제 JV2000을 사용하여 측정했다. 용량 25 $\text{cm}^3$ 의 메스실린더에 은 분말을 10g 투입하고, 탭 스트로크를 3mm, 탭핑 횟수를 2500회(250회/분)로 설정하여 측정했다.

[0107] [걸보기 밀도]

[0108] JIS Z 2504에 준거하여, 구라모치 가가쿠 기기 세이사쿠쇼제 부피 밀도 측정기(금속 분말용 형식: JIS-Z-2504 로트 구멍 직경 5.0mm)를 사용하여 측정했다.

[0109] [BET 비표면적]

[0110] 마운테크 가부시키가이샤제 모노소브를 사용하여, BET1점법으로 측정했다.

[0111] [입경  $D_{50}$ ]

[0112] 은 분말을 0.2g 비이커에 취하고, 트리톤X-100(간토 가가쿠제)을 0.07g 첨가하여, 해당 은 분말에 섞이게 했다. 이어서 은 분말을, 분산제 첨가제수(분산제: 0.3% SN-PW-43 용액(산노푸코제)) 40mL에 투입하고, 그 후, 초음파 분산기 US-300AT(니혼 세이키 세이사쿠쇼제)를 사용하여 300watts의 초음파를 3분간 인가하여 분산 처리하여 측정용 샘플을 조제했다. 이 측정용 샘플을 대상으로 하여, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치 MT3300II(닛키소제)를 사용하여 체적 누적 입경  $D_{50}$ 을 측정했다.

[0113] [평가 4]

[0114] 실시예에서 얻어진 은 분말에 대하여, 은의 결정자 크기, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 수축률 및 수축 개시 온도를 이하의 방법으로 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0115] [은의 결정자 크기]

[0116] 리가쿠 덴키 가부시키가이샤제 RINT2000 X선 회절 장치를 사용하여 X선 회절 측정을 행하였다. 얻어진 회절 피크를 사용하여, 웨러법에 의해 결정자 크기를 산출했다. X선 회절 조건은,  $2\theta/\theta=5$  내지 80deg, 스텝 폭=

0.01deg, 스캔 속도=0.2deg/min, 특성 X선=Cu-K $\alpha$ 1선, 1D 검출기로 했다. 결정자 크기는, 쉐러 상수로서 0.94를 채용하고, Ag(200)의 피크의 반값 폭으로부터 산출했다.

- [0117] [150℃에 있어서의 수축률 및 수축 개시 온도]
- [0118] 열 기계 분석 장치로서 히타치 하이테크 사이언스사제의 TMA/SS6300을 사용했다. 0.5g의 은 분말을 내경 3.8mm  $\phi$ 의 전용 금속 부재에 넣고, 1.0kN의 하중을 부여한 샘플을 얻었다. 이 샘플을 열 기계 분석 장치에 장착하고, 하중 49mN, 질소 99체적% 및 수소 1체적%의 혼합 분위기 하에서, 25℃부터 800℃까지 승온 속도 10℃/min으로 승온했다. 열팽창률(%)을 25℃부터 경시적으로 모니터링하여, 150℃에 있어서의 부의 팽창률의 절댓값을, 당해 온도에 있어서의 수축률이라고 정의한다.
- [0119] 또한, 부의 팽창률의 절댓값이 0.3%로 되었을 때의 온도를 수축 개시 온도라고 정의한다. 열 기계 분석의 측정 결과를 도 5에 도시한다.
- [0120] [평가 5]
- [0121] 실시예에서 얻어진 은 분말을 수지와 혼합하여 도전성 수지 조성물을 조제하여, 상기 도전성 수지 조성물로부터 얻어진 도전막에 대하여 저항률을 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0122] [도전막의 저항률]
- [0123] 실시예 및 비교예에서 얻어진 은 분말을 사용하여 도전성 수지 조성물을 조제했다.
- [0124] 은 분말과, 에폭시 수지와, 2-메틸이미다졸을 혼합하여 페이스트로 이루어지는 도전성 수지 조성물을 조제했다. 은 분말의 배합량이 30%, 50% 및 60%인 3종류의 도전성 수지 조성물을 각각 조제했다. 각 도전성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 수지와 2-메틸이미다졸의 질량비는 97:3으로 했다.
- [0125] 이어서, 유리판 상에 상기 페이스트를 도공했다. 도공에는 폭 200mm의 바 코터를 사용했다. 겹은 100 $\mu$ m로 설정했다. 형성된 도막을 대기 열풍 건조로에서 110℃ 60분으로 건조시켜, 두께 80 $\mu$ m의 도전막을 얻었다. 도전막의 저항값을, 저항률 측정기(미츠비시 가가쿠 MCP-T600)를 사용하여, 4탐침법에 의해 측정했다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1
주축의 굵기(nm)	(평균값)	101	160	65	287
주축의 길이(μm)	(평균값)	2.5	4.8	2.2	2.2
지부의 최장 길이(μm)	(평균값)	1.0	2.6	1.1	1.0
지부의 수 (개/μm)	(평균값)	15	9	22	4
주축에 대한 지부의 각도(도)	(평균값)	59	63	61	57
텐드라이트 은 입자의 개수% (※1)		81	72	83	17
탭 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )		0.6	0.9	0.5	1.9
겔보기 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )		0.5	0.7	0.4	1.1
BET비표면적(m <sup>2</sup> /g)		3.2	2.4	3.8	1.2
은의 결정자 크기(nm)		42	49	38	60
입경 D <sub>50</sub> (μm)		1.0	1.1	0.8	2.3
150℃에서의 수축률(%)		0.75	0.46	0.81	0.19
도전막의 저항률 (Ω·cm)	은 분말30%	1.6×10 <sup>6</sup>	8.4×10 <sup>6</sup>	4.2×10 <sup>5</sup>	측정불가
	은 분말50%	2.2×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>	2.4×10 <sup>-3</sup>	측정불가
	은 분말60%	6.6×10 <sup>-4</sup>	5.6×10 <sup>-4</sup>	8.3×10 <sup>-4</sup>	9.9×10 <sup>-1</sup>

※1 주축의 굵기가 10nm 이상 280nm 이하이고, 지부의 수가 6개/μm 이상 30개/μm 이하인 텐드라이트 은 입자의 개수를 카운트했다.

[0126]

[0127]

표 1에 나타내는 결과로부터 명확해진 바와 같이, 실시예의 은 분말은, 비교예의 은 분말에 비해, 텐드라이트 은 입자의 주축이 가늘고 또한 지부의 개수가 많은 것을 알 수 있다. 또한, 도 1 내지 도 3에 도시하는 상에는, 지부로부터 분기된 부지부가 관찰된다.

[0128]

또한 표 1에 나타내는 결과로부터 명확해진 바와 같이, 실시예의 은 분말을 포함하는 도전막은, 비교예의 은 분말을 포함하는 도전막에 비해, 저항률이 낮은 것을 알 수 있다. 특별해야 할 것은, 실시예의 은 분말을 포함하는 막은, 은 분말의 배합량이 30%라는 매우 낮은 값이라도 도전성이 발현되어 있는 것이다.

**산업상 이용가능성**

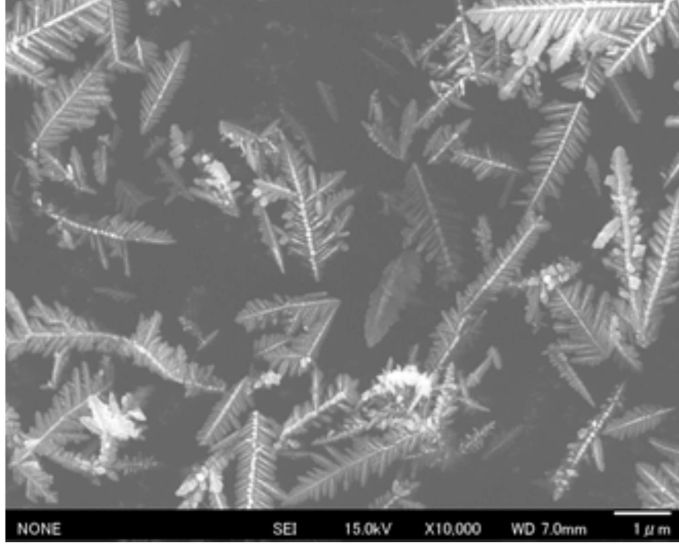
[0129]

본 발명의 은 분말에 의하면, 적은 첨가량으로 수지에 높은 도전성을 부여할 수 있다. 또한 본 발명의 제조 방법에 의하면, 그러한 은 분말을 용이하게 제조할 수 있다.

도면

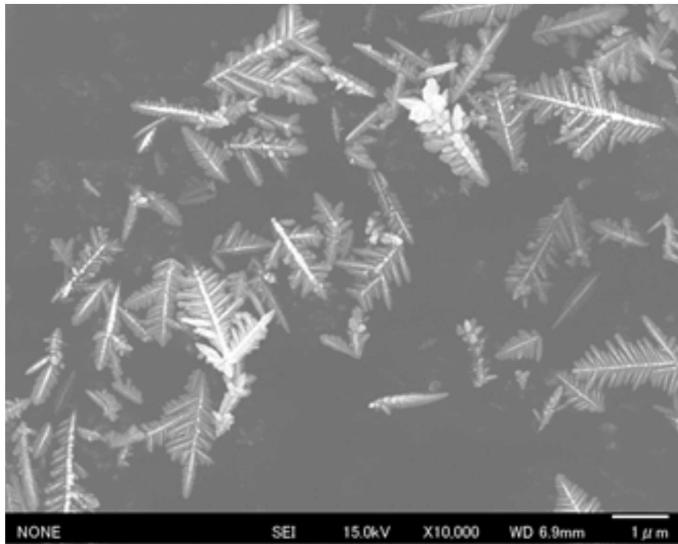
도면1

실시예 1



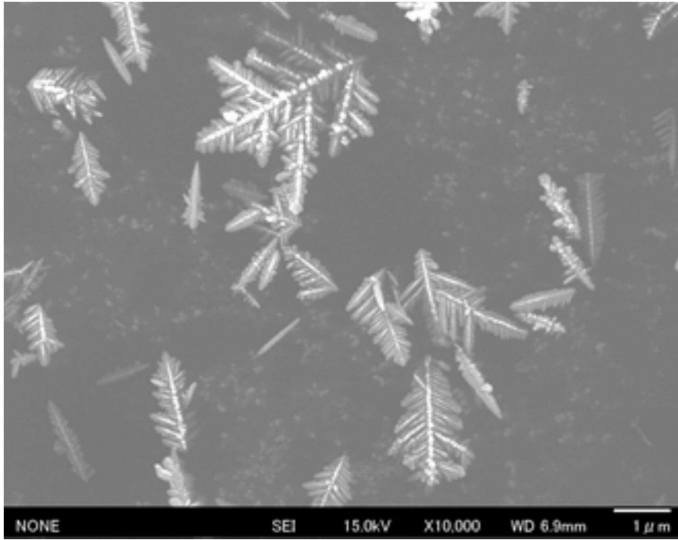
도면2

실시예 2



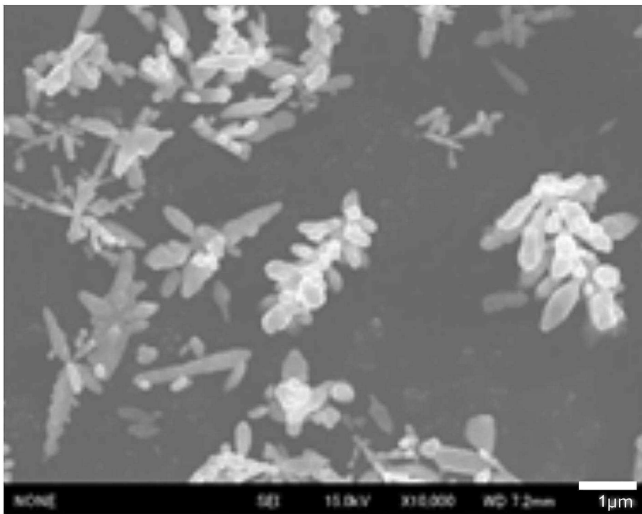
도면3

실시예 3



도면4

비교예 1



도면5

