



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I487581 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：100129122

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl. : B22F1/00 (2006.01)

B22F9/24 (2006.01)

H01B1/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/12 日本

2010-253778

(71)申請人：三井金屬鑛業股份有限公司 (日本) MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：清水良憲 SHIMIZU, YOSHINORI (JP)；古本啟太 FURUMOTO, KEITA (JP)；箕輪光 MINOWA, HIKARU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2005-314755A

JP 2009-74152A

審查人員：熊正一

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 29 頁

(54)名稱

低碳銅粒子及其製造方法

(57)摘要

本發明之銅粒子之特徵在於，其係碳含量未達 0.01 重量%之低碳者。該銅粒子含有磷 100~1000ppm。又，於該銅粒子中，藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得之累積體積 90 容量%下之體積累積粒徑 D_{90} 、與累積體積 50 容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 之比 D_{90}/D_{50} 為 1.3~2.5，且藉由圖像分析而測定之一次粒子之平均粒徑 D 為 0.1~4 μm 。

(無元件符號說明)

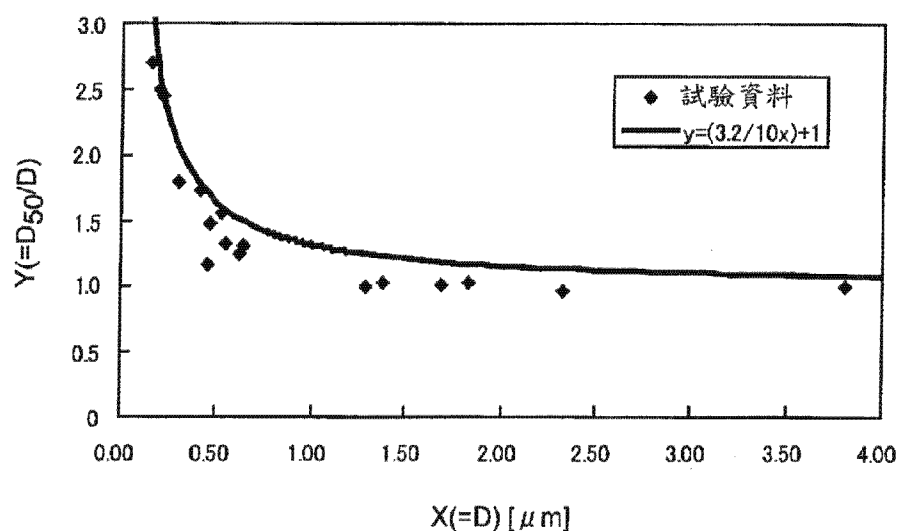


圖 1

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100129122

※ 申請日：100年8月15日

※IPC 分類 B22F 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B22F 1/24 (2006.01)

H01B 1/02 (2006.01)

低碳銅粒子及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之銅粒子之特徵在於，其係碳含量未達0.01重量%之低碳者。該銅粒子含有磷100~1000 ppm。又，於該銅粒子中，藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得之累積體積90容量%下之體積累積粒徑 D_{90} 、與累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 之比 D_{90}/D_{50} 為1.3~2.5，且藉由圖像分析而測定之一次粒子之平均粒徑 D 為0.1~4 μm 。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種碳含量降至極低之低碳銅粒子。本發明之低碳銅粒子特別適合用作例如用於印刷配線板之電路形成、或陶瓷電容器之外部電極之電氣導通確保的銅膏之原料。

【先前技術】

先前，作為形成電子零件等之電極或電路之方法，已知有將使作為導電性材料之銅粉分散於膏中而成之導電膏印刷於基板上後，焙燒該膏使其硬化而形成電路之方法。

例如，於陶瓷電容器之外部電極之導通中使用導電膏之情形時，於外部電極上塗佈導電膏，繼而藉由加熱進行脫黏合劑，其後燒結銅粒子。於該情形時，當銅粒子中所含之碳量過多時，存在由於焙燒而產生含有碳之氣體，並因該氣體而於導體中產生龜裂，或者使導體自基板剝離之情況。

成為導電膏之原料之銅粒子之製造方法大致分為霧化法所代表之乾式法與利用水中之銅離子之還原之濕式法，若採用乾式法，則具有銅粒子中難以混入碳之優點。然而，於乾式法中，在製造小粒徑之銅粒子方面存在極限。另一方面，根據濕式法，具有可容易地製造次微米級之微小銅粒子之優點，但另一方面，具有源自反應系統中所存在之分散劑或還原劑之碳大量混入之傾向。

作為上述製造方法之一，本申請人先前提出有如下銅粉

之製造方法，其係於具有二價銅離子之銅鹽水溶液中混合氫氧化鹼而生成氧化銅，藉由添加還原糖將氧化銅還原成氧化亞銅，進而藉由添加胍系還原劑而還原氧化亞銅，由此生成金屬銅者，且於銅鹽水溶液中預先投入錯合劑後，混合以反應當量計相當於1.10~1.60之氫氧化鹼，以生成黑色氧化銅之方式進行熟成反應(參照專利文獻1)。於該方法中，由於使用還原糖作為還原劑，故源自其之碳有可能混入銅粒子中。

因此，本申請人先前提出有使用磷酸化合物替代以濕式法製造銅粒子時使用之包含有機化合物之分散劑的銅粒子之製造方法(參照專利文獻2)。使用磷酸化合物之銅粒子之製造方法除此以外亦記載於例如專利文獻3中。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2003-342621號公報

[專利文獻2]日本專利特開2009-74152號公報

[專利文獻3]US5801318A

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

根據專利文獻2所記載之方法，可獲得碳含量較少之銅粒子。然而，於該方法中，為提高所得銅粒子之分散性且統一粒徑，而於步驟之中途進行洗淨，調整反應系統之pH值。pH值之調整係為提高分散性或獲得均勻粒徑之銅粒子所必需之操作，但相應地作業步驟增加，就生產性之方面

而言，不可謂有利。又，即便進行上述pH值調整，分散性仍未達到應滿足之程度。

於專利文獻3所記載之方法中，為控制反應而使用大量磷酸，故存在所得銅粒子中含有之磷之量變多之傾向。含有大量磷之銅粒子就導電性方面而言有時產生不利作用，又，廢液中之磷之量亦變多，就環境負荷方面而言，可謂欠佳。

因此，本發明之課題在於提供一種相比上述先前技術之銅粒子，各種特性得到進一步提高之低碳銅粒子。

[解決問題之技術手段]

本發明藉由提供如下低碳銅粒子而解決上述課題，其特徵在於，碳含量未達0.01重量%，

含有磷100~1000 ppm，

藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得之累積體積90容量%下之體積累積粒徑 D_{90} 、與累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 之比 D_{90}/D_{50} 為1.3~2.5，且藉由圖像分析而測定之一次粒子之平均粒徑 D 為0.1~4 μm 。

又，本發明提供如下之低碳銅粒子之製造方法作為上述低碳銅粒子之較佳之製造方法，其特徵在於，

其係包括於含碳化學物種之不存在下(其中含碳銅化合物除外)，向含有水溶性銅化合物之水溶液中添加還原劑而進行銅之還原之還原步驟的製造低碳銅粒子之方法，且

於無助於還原反應之鹽存在11~15 mol/L之條件下，藉由還原而生成銅粒子。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種碳含量經減少，並且為微粒且粒度分佈統一之銅粒子。

【實施方式】

以下，將本發明基於其較佳之實施形態進行說明。本發明之銅粒子之特徵之一在於碳含量經減少。本發明之銅粒子中之碳含量為未達0.01重量%之極少量，較佳為0.005重量%以下、進而較佳為0.003重量%以下。碳含量係使用堀場製作所製之碳分析裝置即EMIA-320V，藉由利用氧氣流中之燃燒-紅外線吸收方式之測定而求出。具體而言，於坩堝中加入0.5 g之試樣，進而加入助燃劑(鎢金屬1.5 g+錫金屬0.3 g)，並將該坩堝設置於裝置內而進行測定。

於後步驟中對銅粒子之表面施加包含有機化合物之表面處理劑之情形時，去除該表面處理劑後測定碳含量。已知包含有機化合物之表面處理劑通常因200℃~300℃之加熱自銅粒子之表面消失，故於本發明中，利用上述方法對在大氣環境中以400℃加熱30分鐘後之銅粒子測定碳含量。

藉由將本發明之銅粒子中所含之碳量設為未達0.01重量%，以該銅粒子為原料而製造之導電膏於焙燒使用其所形成之導體時，難以發生於該導體上產生龜裂，或者自基板剝離之不良情形。其原因在於，銅粒子中所含之碳量經減少，故因碳而產生之氣體量減少。關於用以減少銅粒子中所含之碳量之具體手段，以下將作闡述。

本發明之銅粒子中所含之碳以何種狀態存在尚不明確，

推測例如以有機化合物或碳酸根之狀態存在。然而，碳以何種狀態存在，於本發明中並非臨界。

本發明之銅粒子亦具有粒徑統一之特徵。即，亦具有粒度分佈陡峭之特徵。本發明之銅粒子之粒度分佈之程度可以藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得之累積體積90容量%下之體積累積粒徑 D_{90} 、與累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 之比 D_{90}/D_{50} 而表示。於本發明之銅粒子中， D_{90}/D_{50} 之值為1.3~2.5，較佳為1.35~2.4，進而較佳為1.4~2.0。藉由使 D_{90}/D_{50} 之值為該範圍內，可起到當製成膏膜時，能夠形成高填充性且緻密之膜，進而亦容易控制膜厚之有利效果。

上述 D_{90} 及 D_{50} 並非銅粒子之一次粒子之粒徑本身，而是一次粒子凝聚而成之二次粒子之凝聚徑，本發明之銅粒子亦具有一次粒子之凝聚程度較低之特徵。即，亦具有分散性良好之特徵。為抑制一次粒子之凝聚，例如於銅之濕式還原法中，迄今為止通常進行之手法是使溶液中存在分散劑。然而，分散劑通常為含有碳之有機化合物，故由於使用分散劑而於所得銅粒子中混入碳。相對於此，本發明之銅粒子儘管如上所述碳含量經減少，但分散性仍較高。即，本發明之銅粒子同時滿足低碳量與高分散性之迄今為止不相容之二種特性。

一次粒子之凝聚程度可以藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得之累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 、與藉由圖像分析而測定之一次粒子之平均粒徑 D 之比 D_{50}/D 而

表示。該值越接近1，一次粒子之凝聚程度越小。然而，通常粒子之凝聚係粒徑越小，其程度越嚴重，反之隨著粒徑變大，凝聚變得難以產生。例如於一次粒子之平均粒徑D為數百 μm 之情形時， D_{50}/D 之值即便不實施特別處理等亦可接近1，但於一次粒子之平均粒徑D為次微米級之情形時，不易使 D_{50}/D 之值接近1。即，表示凝聚程度之 D_{50}/D 之值成為一次粒子之平均粒徑D之函數，即便僅表示 D_{50}/D 之值，技術含義亦較淺。因此，本發明者等人就與一次粒子之平均粒徑D之關係，對 D_{50}/D 之值進行了各種研究，結果發現，使用將 D_{50}/D 設為y、一次粒子之平均粒徑D設為x時，y與x滿足下式(1)之銅粒子就導電膏之性能提高方面而言有利。

[數1]

$$y \leq \frac{3.2}{10x} + 1 \quad (1)$$

滿足上述式(1)之關係之銅粒子尤其是形成膏膜時可形成平滑之膜。進而，帶來可形成高填充性且緻密之膜之有利效果，故而較佳。

上述藉由圖像分析測得之平均粒徑D可藉由如下方式求出：基於使用掃描式電子顯微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)，將銅粒子放大至5000倍~20000倍進行直接觀察所得之SEM像，實測各個銅粒子(測定樣品數為10個以上)之最大橫截長，以測定樣品數進行平均。

本發明之銅粒子除了一次粒子之凝聚程度較低以外，亦具有其為微粒之特徵。如上所述，粒子之凝聚係粒徑越小，其程度越嚴重。相對於此，本發明之銅粒子儘管為微粒，但仍如上所述一次粒子之凝聚較低。即，本發明之銅粒子同時滿足小粒徑與高分散性之迄今為止不相容之二種特性。

具體而言，本發明之銅粒子之一次粒子之平均粒徑D為0.1~4 μm 。藉由使一次粒子之平均粒徑D為該範圍內，可帶來能夠形成膜厚較薄且間距寬較窄之導電膜之有利效果。就使該有利效果更加明顯之觀點而言，本發明之銅粒子之一次粒子之平均粒徑D較佳為0.13~3 μm ，進而較佳為0.15~2 μm 。

本發明之銅粒子之形狀並無特別限制，例如可為球狀、多面體狀、紡錘狀、扁平狀、不定形等各種形狀。根據下述銅粒子之較佳之製造方法所得之銅粒子通常形成於表面之一部分具有非曲面部之略球狀(參照下述圖2)。例如形成於表面之一部分具有平面部且於該平面部之端部具有脊線或角部之略球狀。上述形狀與例如以霧化法所製造之表面成為光滑曲面之球狀銅粒子之形狀明顯不同。形成於表面之一部分具有非曲面部之略球狀的銅粒子相比圓球之粒子，填充性較低，且相比薄片狀之粒子，填充性較高，故於由含有該銅粒子之膏形成導電膜之情形時，該導電膜具有表現充分之導電性，且脫氣性優異之優點。脫氣性優異就難以於導電膜上產生龜裂等方面而言有利。

本發明之低碳銅粒子含有磷。藉由含有磷，可提高低碳銅粒子之耐氧化性。然而，含有大量磷成為銅粒子之導電性下降之原因之一，故本發明之低碳銅粒子中之磷含量必需設為100~1000 ppm，較佳為130~800 ppm，進而較佳為150~500 ppm。再者，ppm係指重量基準之百萬分率。又，本發明之低碳銅粒子較佳為實質上不含有銅及磷以外之元素。所謂實質上不含有，旨在排除有意添加該元素，例如旨在容許於製品之製造過程中不可避免地混入之微量元素、或無法藉由純化去除乾淨而不可避免地殘留之微量元素之存在。

為使本發明之低碳銅粒子中含有磷，例如只要於下述製造方法中添加含磷之化合物即可。又，本發明之低碳銅粒子中之磷含量例如可藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)測定而求出。於本發明之低碳銅粒子中，磷較佳為以氧化物之狀態、例如以 H_3PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之狀態存在。磷是否以氧化物之狀態存在可藉由X射線電子分光法(XPS，X-ray Photoelectron Spectroscopy)或X射線繞射裝置(XRD，X-Ray Diffraction)而確認。又，較佳為磷以未與銅化學鍵結之狀態存在。於磷以與銅化學鍵結之狀態含於銅粒子中之情形時，有時對導電性產生不利作用。磷是否與銅化學鍵結可藉由XPS或XRD確認。

繼而，對本發明之扁平銅粒子之較佳之製造方法進行說明。於本製造方法中，於含有銅化合物之水性液中添加還原劑而進行銅之還原。於該方法中，自其開始至結束為

止，於含碳化學物種之不存在下(其中乙酸銅或甲酸銅等含碳銅化合物除外)進行所有步驟。作為含碳化學物種，可列舉各種有機化合物(例如煙、醇、醛、羧酸、酯、醚、酮、有機矽烷、胺基酸等)、含有碳之離子物種(例如羧酸根離子或碳酸根離子等)、碳材料(例如黑鉛或石墨等)。

於本製造方法中，首先製備含有二價銅化合物之水性液(以下亦稱作「銅含有液」)。作為銅化合物，例如可使用硫酸銅、硝酸銅或該等之水合物等水溶性銅化合物。又，亦可使用乙酸銅作為銅化合物。乙酸銅為含碳化合物，但源自乙酸銅之碳為微量，故源自乙酸銅之碳不會大量含於作為目標之銅粒子中。該等銅化合物中，硫酸銅五水合物及硝酸銅之水溶性較高，可提高於水溶液中之銅濃度，又，容易獲得粒度之均一性較高之銅粒子，故而可較佳地使用。

銅含有液相對於水100重量份，較佳為含有銅化合物2.0重量份~4.0重量份、進而較佳為3.0重量份~3.8重量份。藉由以該範圍之比例含有銅化合物，可實現生產性優異之合成，故而較佳。

銅含有液可藉由在水中溶解或分散二價銅化合物而製備。作為銅化合物之溶解方法，例如可列舉使水處於攪拌之狀態，向其中添加銅化合物進行攪拌之方法。關於銅含有液之製備時之液溫，就獲得均勻粒徑之銅粒子之觀點而言，較佳為40℃~90℃、進而較佳為50℃~80℃。

於以上述方式獲得之銅含有液中添加鹼性化合物而生成氧化銅(CuO)。作為用於此之鹼性化合物，例如可列舉氫氧化鈉或氫氧化鉀等鹼金屬之氫氧化物及氨。該等鹼性化合物可單獨使用或組合2種以上使用。生成之氧化銅以微小固體狀粒子之狀態懸浮於溶液中。

作為向銅含有液中添加鹼性化合物之方法，例如可列舉使銅含有液處於攪拌狀態，向其中添加鹼性化合物之水溶液進行攪拌之方法。此時之液溫可較佳為設為40℃~90℃、進而較佳為設為50℃~80℃。若液溫為該範圍內，則容易獲得一次粒子之凝聚較少之粒徑之均一性較高之銅粒子，故而較佳。於使用2種以上之組合作為鹼性化合物之情形時，可同時添加該等，或者亦可依序添加該等。

鹼性化合物於銅含有液中之添加量設為相對於銅1莫耳較佳為成為0.7~2.0莫耳、進而較佳為成為0.75~1.8莫耳之量。藉由使鹼性化合物之添加量處於該範圍內，可容易獲得粒徑之均一性較高之銅粒子，故而較佳。

較佳為藉由向銅含有液中添加鹼性化合物而生成氧化銅後仍繼續攪拌溶液進行熟成。熟成較佳為進行10分鐘~60分鐘、尤佳為進行20分鐘~40分鐘。藉由熟成可充分地生成氧化銅，藉此容易獲得粒度之均一性較高之銅粒子，故而較佳。

以該方式生成氧化銅後，繼而進行第1還原步驟。於本還原步驟中，一面攪拌溶液一面添加還原劑，藉此將溶液

中所含之氧化銅還原成氧化亞銅(Cu_2O)。因此，本還原步驟中所使用之還原劑係具有將氧化銅還原成氧化亞銅之作用者。作為該還原劑，例如可使用肼。

於本還原步驟中，相對於溶液中所含之銅1莫耳，較佳為添加還原劑0.1莫耳~3莫耳，進而較佳為添加0.3莫耳~1.5莫耳。藉由使還原劑之添加量為該範圍內，可充分進行氧化銅向氧化亞銅之還原反應，其結果，作為目標之銅粒子難以發生其一次粒子之凝聚，故而較佳。

較佳為藉由本還原步驟將氧化銅還原成氧化亞銅後仍繼續攪拌溶液進行熟成。熟成較佳為進行10分鐘~60分鐘、尤佳為進行20分鐘~40分鐘。藉由熟成可充分生成氧化亞銅，使作為目標之銅粒子難以發生其一次粒子之凝聚，故而較佳。

第1還原步驟結束後，繼而進行第2還原步驟。於本還原步驟中，藉由一面攪拌溶液一面添加還原劑，而將溶液中所含之氧化亞銅還原成銅而生成銅粒子。因此，本還原步驟中所使用之還原劑係具有將氧化亞銅還原成銅之作用者。作為該還原劑，例如可使用肼。

於第2還原步驟中，相對於溶液中所含之銅1莫耳，較佳為添加還原劑0.3莫耳~3莫耳，進而較佳為添加0.31莫耳~2莫耳。藉由將還原劑之使用量設定為該範圍內，可順利地獲得作為目標之銅粒子。

本發明者等人研究之結果表明，於第2還原步驟中之銅粒子之生成時使反應系統中含有大量無助於還原反應之水

溶性鹽就順利獲得粒徑統一之銅粒子之方面而言有利。為統一銅粒子之粒徑，重要的是儘量抑制生成銅粒子時之溶液之pH值變動，藉由使溶液中含有大量鹽，可使該鹽作為緩衝劑而發揮作用，從而抑制pH值之變動。就該觀點而言，較佳為將生成銅粒子時溶液中所存在之鹽之濃度設定為11~15 mol/L、尤佳為設定為11.5~14 mol/L。

作為無助於還原反應之鹽，於水中進行電離而產生之陽離子及陰離子均可列舉為無助於自氧化亞銅向銅粒子之生成者。作為上述陽離子，可列舉鈉離子、鉀離子、質子等。作為陰離子，可列舉硫酸根離子、硝酸根離子、氯化物離子、銨離子、氫氧化物離子等。作為包含該等陽離子與陰離子之組合之鹽之具體例，可舉出 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 等。

上述水溶性鹽較佳為於第2還原步驟之開始前存在於溶液中。為達成該目的，(A)可於第1還原步驟之後，不將氧化亞銅自溶液分離而供給至第2還原步驟，且於第1還原步驟之後、第2還原步驟之前，將該水溶性鹽以其濃度成為11~15 mol/L之方式添加至溶液中。作為另一方法，(B)於第1還原步驟之後，將氧化亞銅自溶液分離進行洗淨等操作後，製備含有經分離之氧化亞銅且含有上述水溶性鹽11~15 mol/L之漿料，將所製備之漿料供給至第2還原步驟。

根據為進行本製造方法所添加之各種化合物之添加量，存在於第1還原步驟之結束時，溶液中之上述水溶性鹽之

濃度已滿足上述範圍之情形。於上述情形時，無需使用追加之水溶性鹽，可繼續進行第2還原步驟。

較佳為藉由第2還原步驟將氧化亞銅還原成銅後仍繼續攪拌溶液進行熟成。熟成較佳為進行20分鐘~120分鐘、尤佳為進行40分鐘~90分鐘。藉由熟成可充分進行還原，使作為目標之銅粒子難以發生其一次粒子之凝聚，故而較佳。

於以上製造方法中，在任一步驟中添加磷化合物，使作為目標之低碳銅粒子含有磷。藉由使低碳銅粒子含有磷，可提高該粒子之耐氧化性。又，藉由在步驟中添加磷化合物，可抑制一次粒子之凝聚，獲得分散性良好之銅粒子。

作為磷化合物之添加時間，例如可列舉以下任意1個時間或2個以上時間：(i)於銅含有液中添加鹼性化合物之前、(ii)於銅含有液中添加鹼性化合物之同時或其後且為第1還原步驟之前、(iii)於第1還原步驟中添加還原劑之同時或其後且為第2還原步驟之前、(iv)於第2還原步驟中添加還原劑之同時或其後。尤其是若於(i)之時間、或(i)與(iii)之時間之兩者添加磷化合物，則對一次粒子之凝聚防止尤為有效，故而較佳。

作為磷化合物，較佳為使用可於水之存在下生成正磷酸根離子、焦磷酸根離子、偏磷酸根離子等磷酸根離子之化合物。作為上述磷化合物，例如可列舉：正磷酸；焦磷酸及三聚磷酸等聚磷酸；三偏磷酸等偏磷酸；正磷酸鈉及正磷酸鉀等正磷酸鹽；焦磷酸鈉及焦磷酸鉀等聚磷酸鹽；三

偏磷酸鈉及三偏磷酸鉀等偏磷酸鹽等。該等磷化合物中，若使用焦磷酸鹽、三聚磷酸鹽、正磷酸鹽，則對一次粒子之凝聚防止更加有效。

本製造方法中所添加之磷化合物之合計量以換算成P(磷)之量表示，相對於銅1莫耳，較佳為0.1毫莫耳~100毫莫耳、進而較佳為0.2毫莫耳~50毫莫耳。若磷化合物之添加量為該範圍內，則可無損作為目標之低碳銅粒子之導電性而有效地防止一次粒子之凝聚，故而較佳。

藉由以上方法而製造之銅粒子自步驟之開始至結束為止，於含碳化學物種(其中含碳銅化合物除外)之不存在下進行反應，故原理上完全不含有碳，或者即便含有碳，其量亦降低至極低。並且，粒徑統一，且一次粒子之凝聚得到抑制。即便銅粒子含有碳，該碳亦為不可避免地混入銅粒子中者。於本製造方法中，不進行有意使銅粒子中含有碳之操作。

藉由以上方法可獲得作為目標之低碳銅粒子。以該方式獲得之低碳銅粒子例如可較佳地用作導電膏之原料。該導電膏係含有包含本發明之低碳銅粒子之金屬粒子、有機媒劑、及玻璃料者。該有機媒劑包含樹脂成分與溶劑。作為樹脂成分，例如可列舉丙烯酸系樹脂、環氧樹脂、乙基纖維素、羧基乙基纖維素等。作為溶劑，可列舉松油醇及二氫松油醇等萜烯系溶劑、或乙基卡必醇及丁基卡必醇等醚系溶劑。作為玻璃料，可列舉硼矽玻璃、鋇硼矽玻璃、鋅硼矽玻璃等。導電膏中之金屬粉之比例較佳為設為

36~97.5重量%。玻璃料之比例較佳為設為1.5~14重量%。有機媒劑之比例較佳為設為1~50重量%。作為該導電膏中之金屬粒子，可僅使用本發明之低碳銅粒子，或者亦可組合該低碳銅粒子與扁平等其他形狀之銅粒子而使用。藉由組合本發明之低碳銅粒子與其他形狀之銅粒子而使用，容易精密地進行膏之黏度調整。

以該方式獲得之導電膏例如可較佳地用於印刷配線板之電路形成、陶瓷電容器之外部電極等之電氣導通確保、EMI(Electro Magnetic Interference，電磁干擾)對策。

[實施例]

以下，藉由實施例對本發明進行更加詳細之說明。然而，本發明之範圍並不受該實施例限制。只要無特別規定，則「%」係指「重量%」。

[實施例1]

(1) 含銅水溶液之製備

於65℃之純水6.5 L中，以銅之濃度成為表1所示之值之方式添加硫酸銅五水合物，進行攪拌。向其中進而添加焦磷酸鈉，於該狀態下持續攪拌30分鐘，獲得含銅水溶液。焦磷酸鈉之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。

(2) 氧化銅之生成

於攪拌該水溶液之狀態下，向該水溶液中同時添加表1所示之2種鹼性化合物而於溶液中生成氧化銅。然後繼續攪拌30分鐘。鹼性化合物之添加量設為相對於銅1莫耳成

為表1所示之值之量。

(3) 氧化銅向氧化亞銅之還原

繼而，添加肼及氨水進行第1還原反應，將氧化銅還原成氧化亞銅。然後繼續攪拌30分鐘。肼及氨水之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。此時溶液中之水溶性鹽(無助於還原反應之鹽)之濃度如表1所示。

(4) 氧化亞銅向銅粒子之還原

繼而，於溶液中添加焦磷酸鈉，進而添加肼，進行第2還原反應，將氧化亞銅還原成銅。繼續攪拌1小時，結束反應。焦磷酸鈉之添加量與之前添加之焦磷酸鈉之添加量之合計設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。肼之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。反應結束後，使用布氏漏斗對所得之漿料進行過濾，繼而以純水洗淨，進而加以乾燥，獲得作為目標之銅粒子。以SEM觀察該銅粒子，結果如圖2所示，確認該銅粒子為表面之一部分具有非曲面部之略球狀者。

[實施例2]

(2)之步驟之前進行與實施例1相同之操作。其中，使用硝酸銅替代硫酸銅作為銅化合物。繼而，添加肼及氨水進行第1還原反應，將氧化銅還原成氧化亞銅。然後繼續攪拌30分鐘。肼及氨水之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。繼而，使用布氏漏斗，過濾分離該生成之氧化亞銅，以純水洗淨。使用純水，將洗淨後之氧化亞銅再漿料化(氧化亞銅之比例為70%)，進而添加表1所示之水

溶性鹽以成為同表所示之濃度。

繼而，於溶液中添加焦磷酸鈉，進而添加胼，進行第2還原反應，將氧化亞銅還原成銅。繼續攪拌1小時，結束反應。焦磷酸鈉之添加量與之前添加之焦磷酸鈉之添加量之合計設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。胼之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。反應結束後，使用布氏漏斗，對所得之漿料進行過濾，繼而以純水洗淨，進而加以乾燥，獲得作為目標之銅粒子。以SEM觀察該銅粒子，結果確認該銅粒子為於表面之一部分具有非曲面部之略球狀者。

[實施例3]

(2)之步驟之前進行與實施例1相同之操作。其中，含銅水溶液係於60℃下製備。繼而，添加胼及氨水進行第1還原反應，將氧化銅還原成氧化亞銅。然後繼續攪拌30分鐘。胼及氨水之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。繼而，不將氧化亞銅與溶液分離而於溶液中添加表1所示之水溶性鹽。水溶性鹽之添加量設為與目前為止溶液中存在之水溶性鹽之合計濃度成為表1所示之值之量。

繼而，於溶液中添加胼進行第2還原反應，將氧化亞銅還原成銅。繼續攪拌1小時，結束反應。胼之添加量設為相對於銅1莫耳成為表1所示之值之量。反應結束後，使用布氏漏斗對所得之漿料進行過濾，繼而以純水洗淨，進而加以乾燥，獲得作為目標之銅粒子。以SEM觀察該銅粒

子，結果確認該銅粒子為於表面之一部分具有非曲面部之略球狀者。

[實施例4至實施例16]

除了採用表1所示之條件以外，以與實施例1至3相同之方式獲得銅粒子。以SEM觀察所得之銅粒子，結果確認該銅粒子為於表面之一部分具有非曲面部之略球狀者。

[實施例17]

於本實施例中，使用乙酸銅作為銅化合物。又，採用表1所示之條件。除了該等以外，以與實施例1至3相同之方式獲得銅粒子。以SEM觀察所得之銅粒子，結果確認該銅粒子為於表面之一部分具有非曲面部之略球狀者。

[比較例1]

依據專利文獻2所記載之實施例1製造銅粒子。首先，於純水6.5 L中投入硫酸銅6000 g進行攪拌，其後一面將液溫保持於50℃，一面以硫酸銅水溶液之液量成為9 L之方式進而添加水，調整濃度。於該硫酸銅水溶液中，歷時30分鐘添加氨水溶液(濃度25%)2537 ml進行中和，獲得銅鹽化合物漿料。然後，將銅鹽化合物漿料靜置30分鐘進行熟成。至此為止將銅鹽化合物漿料之液溫保持於50℃，熟成後將液溫調整至45℃。

繼而，以銅鹽化合物漿料之銅濃度成為2.0 mol/L之方式添加水，調整液量。將該銅鹽化合物漿料保持於pH值6.3、液溫50℃之條件，歷時30分鐘向其中連續添加胍一水合物450 g與氨水溶液(濃度25%)591 ml，製成氧化亞銅

漿料(第1還原處理)。然後，為完全進行還原反應，進而持續攪拌30分鐘。

其後，為進行再製漿洗淨，於氧化亞銅漿料中添加純水，將液量調整至18 L後，進行靜置使氧化亞銅粒子沈澱，重複將靜置後之上清液去除14 L之操作直至pH值達到4.7為止。然後，添加溫的純水8 L使總液量成為12 L，使液溫維持45℃，將銅濃度調整至2.0 mol/L，而將其製成洗淨氧化亞銅漿料。此時水溶性鹽之濃度為11.7 mol/L。

於銅濃度調整後之洗淨氧化亞銅漿料中添加次亞磷酸銨3.02 g，攪拌5分鐘。

以洗淨氧化亞銅漿料之銅濃度成為2.0 mol/L之方式再次添加水，調整液量。於該洗淨氧化亞銅漿料中，歷時30分鐘添加胼一水合物1200 g。繼而，進而攪拌15分鐘，完全進行還原反應而還原析出銅粒子(第2還原處理)。以SEM觀察所得之銅粒子，結果確認該銅粒子為於表面之一部分具有非曲面部之略球狀者。

[比較例2]

本比較例係與之前背景技術項中闡述之專利文獻3(US 5801318A)之實施例6對應之例。於以170 rpm攪拌30℃之純水之狀態下添加硫酸銅五水合物使其溶解，製備0.63 mol/L之硫酸銅水溶液。於該溶液中添加焦磷酸鈉十水合物。添加量設為相對於銅1莫耳，焦磷酸鈉成為95.1毫莫耳之量。於該溶液中添加25%氨水，製備銅氨錯離子溶液。氨水之添加量設為相對於銅1莫耳，氨成為5.66莫耳

之量。此時水溶性鹽之濃度為1.8 mol/L。於該銅氨錯離子溶液中添加無水胼。胼之添加量設為相對於銅1莫耳，胼成為3.9莫耳之量。然後，使溶液升溫至80℃，將該溫度保持2小時，獲得銅粒子。

[比較例3]

本比較例係與之前背景技術項中闡述之專利文獻1(日本專利特開2003-342621號公報)之實施例對應之例。於以170 rpm攪拌60℃之純水之狀態下溶解硫酸銅五水合物及甘胺酸，製備2 mol/L之硫酸銅水溶液。甘胺酸之添加量設為相對於銅1莫耳，甘胺酸成為0.1莫耳之量。一面攪拌該水溶液，一面歷時約5分鐘定量地添加25%氫氧化鈉水溶液，於液溫60℃下攪拌60分鐘，進行熟成直至液色完全變成黑色為止而生成氧化銅。氫氧化鈉之添加量設為相對於銅1莫耳，氫氧化鈉成為1.77莫耳之量。其後放置30分鐘，添加葡萄糖，熟成1小時，藉此將氧化銅還原成氧化亞銅。葡萄糖之添加量設為相對於銅1莫耳，葡萄糖成為0.52莫耳之量。進而，歷時5分鐘定量地添加無水胼而還原氧化亞銅，藉此形成金屬銅而獲得銅粒子。胼之添加量設為相對於銅1莫耳，胼成為1.95莫耳之量。

[表 1]

	含銅水溶液			CuO之生成		第一還原反應 (CuO→Cu ₂ O)		水溶性鹽之添加			磷化合物之添加		第二還原反應		磷化合物之添加		
	銅化合物	濃度 (mol/L)	溫度 (°C)	氨水 (mol/ Cul mol)	NaOH (mol/ Cul mol)	肼 (mol/ Cul mol)	氨水 (mol/ Cul mol)	過濾	種類	總體濃度 (mol/L)	磷化合物 濃度 (mmol/ Cul mol)	磷 (mol/ Cul mol)	磷 (mol/ Cul mol)	磷化合物 添加時間	種類	磷化合物 濃度 (mmol/ Cul mol)	磷化合物 濃度 (mmol/ Cul mol)
實施例1	硫酸銅	3.7	65	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.7	37.11	1.56	A+B	PPA	40.85		
實施例2	硝酸銅	3.7	65	0.88	0.87	1.17	0.40	有	NaNO ₃	11.9	37.11	0.91	A+B	PPA	40.85		
實施例3	硫酸銅	3.7	60	0.88	0.87	1.17	0.40	無	NaCl	13.9	4.18	0.39	A+B	PPA	4.74		
實施例4	硫酸銅	3.7	65	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.7	37.11	0.78	A+B	TPA	40.85		
實施例5	硫酸銅	3.7	45	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.8	2.78	0.39	A+B	TPA	3.02		
實施例6	硝酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.8	4.18	0.39	A+B	PPA	5.67		
實施例7	硫酸銅	3.7	55	0.88	0.87	1.17	0.40	有	NaCl	13.1	4.18	0.39	A+B	TPA	5.67		
實施例8	硫酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	有	Na ₂ SO ₄	12.2	4.18	0.39	A+B	PPA	5.67		
實施例9	硫酸銅	3.7	45	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.8	0	0.39	A	PPA	0.41		
實施例10	硫酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.8	0	0.39	A	TPA	0.61		
實施例11	硫酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	無	NaNO ₃	12.8	4.18	0.39	A+B	OPA	4.79		
實施例12	硫酸銅	3.7	45	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.7	0	0.39	A	PPA	6.07		
實施例13	硝酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.7	0	0.39	A	PPA	6.54		
實施例14	硫酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.7	0	0.39	A	PPA	7.47		
實施例15	硫酸銅	3.7	55	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.7	0	0.39	A	PPA	9.34		
實施例16	硫酸銅	3.7	50	0.88	0.87	1.17	0.40	無	-	11.6	0	0.39	A	OPA	3.74		
實施例17	乙二酸銅	3.7	45	0.89	0.87	1.17	0.40	無	-	11.8	0	0.39	A	OPA	1.03		
比較例1	硫酸銅	2.7	50	1.72	-	0.58	0.40	有	-	11.7	0.02	1.56	B	HPA	1.50		
比較例2	硫酸銅	0.6	30-80	5.66	-	-	-	無	-	0.4	0	3.90	A	PPA	95.1		
比較例3	硫酸銅	2	60	-	1.77	0	0	無	-	1.8	0	1.95	-	-	0		

A：含銅水溶液製備時，B：第二還原步驟之前
PPA：焦磷酸鈉，TPA：三聚磷酸鈉，OPA：正磷酸三鈉，HPA：次亞磷酸鈉

[評價]

利用之前闡述之碳分析來測定實施例及比較例中獲得之銅粒子所含之碳量，以ICP發光分析來測定磷量。又，使用日機裝股份有限公司製之Microtrac HRA測定實施例及比較例中獲得之銅粒子之 D_{90} 及 D_{50} 。又，利用上述方法測定一次粒子之平均粒徑 D 。將根據 D_{50} 及 D 之測定結果繪製 D_{50}/D 與 D 之關係而成者示於圖1中。於同圖中亦一併表示依據上述式(1)之曲線。進而，對於實施例及比較例中獲得之銅粒子，利用以下方法製備漿料，測定由該漿料製成之膜之表面粗糙度。將該等結果示於以下表2中。

[由漿料製成之膜之表面粗糙度之測定]

將實施例及比較例中獲得之銅粒子與溶劑(松油醇95 g與乙基纖維素5 g之混合物)以1:1之重量比進行混合，形成漿料。使用混合機(Thinky股份有限公司，ARE-250)，將該漿料以2000 rpm旋轉45秒，進行預備混練。繼而，以三輥式研磨機(AIMEX股份有限公司，Model RMZ-1)進一步混練漿料。輥之間隙設定為5 μm 。使用30 μm 之敷料器(YOSHIMITSU SEIKI股份有限公司，Model YR-1)，將以該方式獲得之漿料塗佈於玻璃基板上，形成塗膜。將該塗膜於80°C下乾燥5分鐘。使用表面粗糙度形狀測定器(東京精密股份有限公司，Surfcom 130A)測定以該方式獲得之膜之表面粗糙度 R_a 及 R_{max} 。

[表 2]

	C量 (wt%)	P量 (ppm)	D ₉₀ /D ₅₀	D ₅₀ /D	D (μm)	Ra (μm)	Rmax (μm)
實施例1	0.008	270	2.40	2.70	0.15	0.096	1.309
實施例2	0.007	290	2.44	2.50	0.20	0.092	1.186
實施例3	0.008	370	2.34	1.70	0.42	0.111	0.931
實施例4	0.008	190	2.39	2.40	0.22	0.103	1.073
實施例5	0.006	250	2.47	1.80	0.30	0.120	1.103
實施例6	0.006	350	1.79	1.20	0.45	0.166	1.453
實施例7	0.006	360	1.79	1.50	0.47	0.171	2.263
實施例8	0.005	290	1.54	1.60	0.53	0.132	1.084
實施例9	0.006	270	1.88	1.30	0.55	0.124	1.194
實施例10	0.005	370	1.72	1.20	0.62	0.135	1.374
實施例11	0.004	340	1.53	1.30	0.64	0.130	1.068
實施例12	0.003	350	1.40	1.08	1.28	0.250	2.334
實施例13	0.002	380	1.44	1.06	1.38	0.327	2.720
實施例14	0.003	410	1.59	1.03	1.68	0.472	3.725
實施例15	0.003	410	1.43	1.06	1.83	0.359	3.038
實施例16	0.001	330		1.01	3.80	0.560	5.827
實施例17	0.009	210	1.36	1.20	2.33	0.398	4.118
比較例1	0.005	78	2.00	2.30	0.90	0.452	8.368
比較例2	0.007	0.2 wt%	1.43	1.27	0.62	0.210	2.021
比較例3	0.100	-	1.46	1.20	0.76	0.140	1.357

由表2所示之結果可明確，各實施例中獲得之銅粒子碳含量較低，粒度分佈陡峭，且為微粒。又，可知使用各實施例中獲得之銅粒子所形成之膜表面性良好。相對於此，可知比較例1中獲得之銅粒子雖碳含量較低，但相比實施例之銅粒子，欠缺分散性，發生凝聚。其結果，可知膜之表面性並不良好。

又，雖未示於表中，但關於實施例及比較例中獲得之銅粒子，於含有50 ppm之氧氣之氮氣環境中進行TG-MS之測定(升溫速度100°C/min)，結果各實施例之銅粒子於0~1000°C之溫度範圍未觀察到任何波峰，相對於此，比較

例3之銅粒子於800°C附近觀察到源自內含之碳之波峰。

進而，雖未示於表中，但藉由XPS調查實施例中獲得之銅粒子中所含之磷之狀態，結果確認磷係以氧化物之狀態存在，且磷係以未與銅化學鍵結之狀態存在。

與以上測定、評價不同，利用以下方法，對粒徑相同程度之實施例10及比較例2中獲得之銅粒子測定體積電阻值。其結果，實施例10之銅粒子之體積電阻值為 $5.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 之較低值，相對於此，比較例2之銅粒子之體積電阻值為 $3.8 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 之較高值。可認為比較例2之銅粒子之體積電阻值較高之原因在於含有大量(0.2%)磷。

[體積電阻值]

使用壓粉電阻測定系統(三菱化學，PD-41)與電阻率測定器(三菱化學，MCP-T600)測定壓粉電阻值。將試樣15 g投入探針氣缸中，並將探針單元設置於PD-41中。使用MCP-T600測定藉由油壓千斤頂施加1000 f/kg壓力時之電阻值。由所測定之電阻值與試樣厚度算出體積電阻值。

【圖式簡單說明】

圖1係對實施例中所得之銅粒子之(D_{50}/D)與D之關係進行繪製而成之圖。

圖2係實施例1中所得之銅粒子之掃描式電子顯微鏡像。

七、申請專利範圍：

1. 一種低碳銅粒子，其特徵在於，

碳含量未達0.01重量%，

含有磷100~1000 ppm，

藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得之累積體積90容量%下之體積累積粒徑 D_{90} 、與累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 之比 D_{90}/D_{50} 為1.3~2.5，且藉由圖像分析而測定之一次粒子之平均粒徑 D 為0.1~4 μm ，其中當將累積體積50容量%下之體積累積粒徑 D_{50} 與藉由圖像分析而測定之一次粒子之平均粒徑 D 之比(D_{50}/D)設為 y 、一次粒子之平均粒徑 D 設為 x 時， y 與 x 滿足下式(1)，

[數1]

$$y \leq \frac{3.2}{10x} + 1 \quad (1)。$$

2. 如請求項1之低碳銅粒子，其中磷以氧化物之狀態存在。
3. 如請求項1之低碳銅粒子，其為於表面之一部分具有非曲面部之略球狀。
4. 一種低碳銅粒子之製造方法，其特徵在於，其係包括於含碳化學物種之不存在下(其中含碳銅化合物除外)，向含有銅化合物之水性液中添加還原劑而進行銅之還原之還原步驟的製造低碳銅粒子之方法，且

於無助於還原反應之鹽存在11~15 mol/L之條件下，藉由還原而生成銅粒子。

104年9月23日修(費)正頁

5. 如請求項4之製造方法，其包括於含有銅化合物之水性液中添加鹼性化合物而生成氧化銅，

於第1還原步驟中，使生成之氧化銅還原成氧化亞銅，繼而

於第2還原步驟中，還原氧化亞銅而生成銅粒子之步驟，且

於第2還原步驟中，在無助於還原反應之鹽存在11~15 mol/L之條件下，藉由還原而生成銅粒子。

6. 如請求項5之製造方法，其中於第1還原步驟之後，不將氧化亞銅自溶液分離而供給至第2還原步驟，且

於第1還原步驟之後、第2還原步驟之前添加無助於還原反應之鹽，在無助於還原反應之鹽之總濃度成為11~15 mol/L之條件下，藉由還原而生成銅粒子。

7. 如請求項5之製造方法，其中於第1還原步驟之後，將氧化亞銅自溶液分離，

製備包含經分離之氧化亞銅且含有無助於還原反應之鹽11~15 mol/L之漿料，

將所製備之漿料供給至第2還原步驟，藉由還原而生成銅粒子。

8. 一種導電膏，其特徵在於含有如請求項1之低碳銅粒子。

八、圖式：

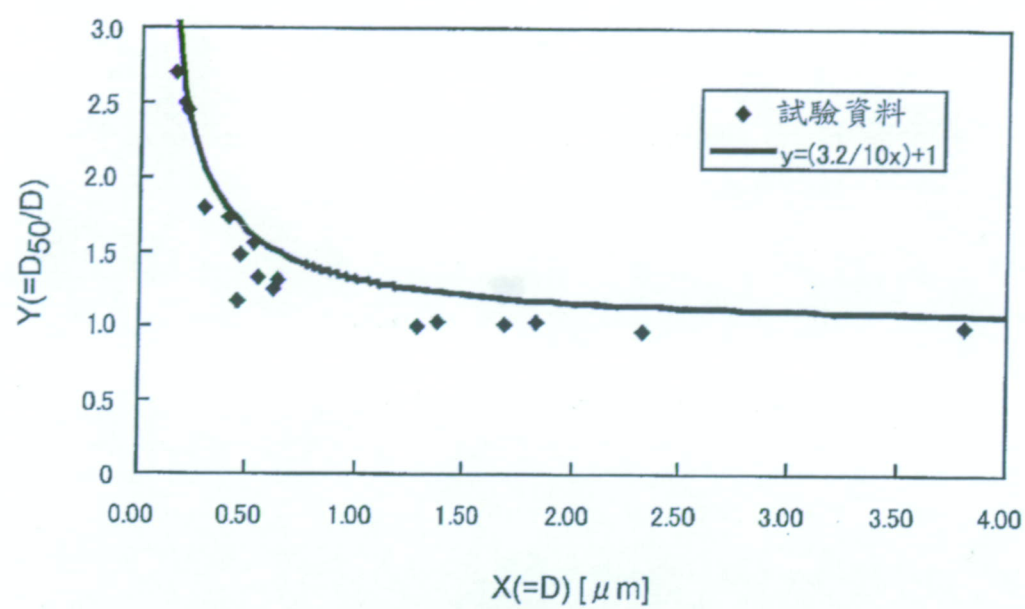


圖 1

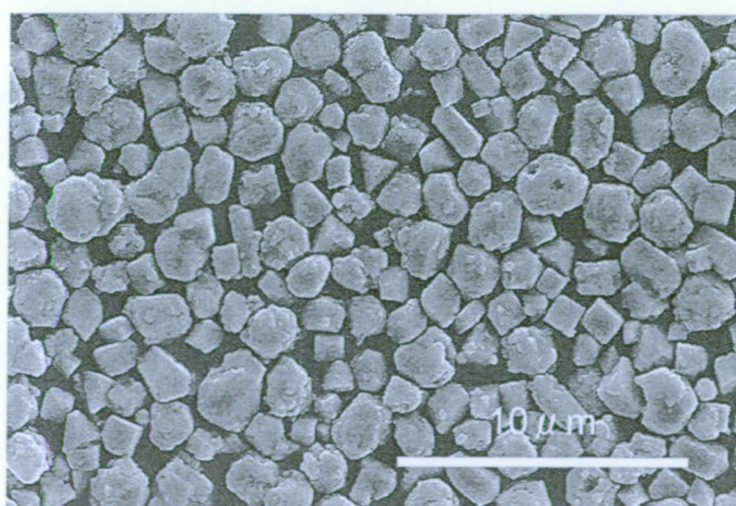


圖 2