(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
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/115139 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050261

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 7 日(07.01.2015)

(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 2014-014219 2014 年 1 月 29 日(29.01.2014) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森中 宏幸(MORINAKA, Hiroyuki); 〒3620017 埼玉県上尾市二つ宮６５６－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 織田 晃祐(OTA, Koyu); 〒3620017 埼玉県上尾市二つ宮６５６－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所(TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂２丁目１９番８号 赤坂２丁目アネックス６階 Tokyo (JP).

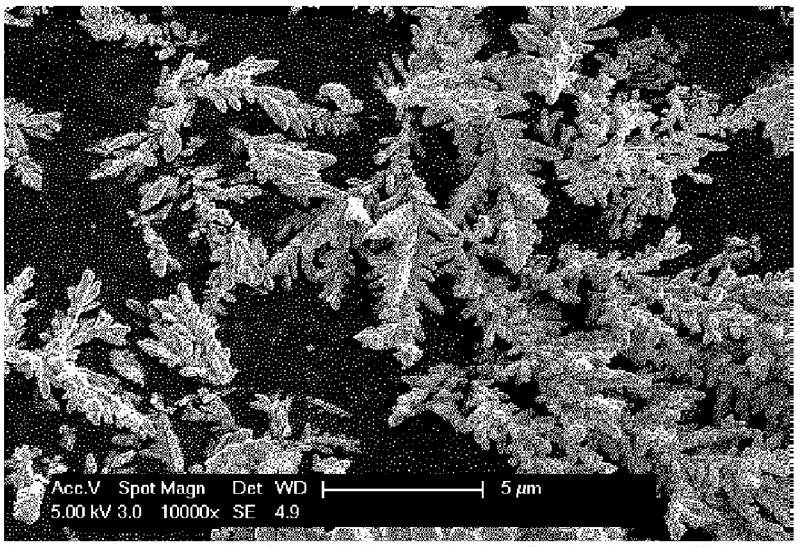
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: COPPER POWDER

(54) 発明の名称 : 銅粉



(57) **Abstract**: Provided is a new copper powder from which a conductive film having a sufficiently reduced thickness can be formed and which, although fine, can ensure conductivity even when used in a small amount. The copper powder is characterized by having a chlorine concentration of 5-150 wt ppm and a volume-cumulative particle diameter D50 of 0.5-5.0 μm, and having a dendritic shape which comprises one trunk and a plurality of branches obliquely branching off from the trunk and two-dimensionally or three-dimensionally grown. The copper powder is further characterized in that the copper powder particles each having a dendritic shape in which the ratio of the number of branches to the major-axis length L of the trunk (number of branches/trunk major-axis length L (μm)) is 3.0-20.0 account for 80% by number or more of all the copper powder particles.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/115139 A1

導電性フィルムや導電膜を十分に薄くすることができ、しかも、微粒であっても少ない量で導通性を確保することができる、新たな銅粉を提供する。　銅粉中に含まれる塩素の濃度が５ｗｔｐｐｍ～１５０ｗｔｐｐｍであり、体積累積粒径Ｄ５０が０．５μｍ～５．０μｍであり、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長したデンドライト状を呈し、かつ、主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）が３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めることを特徴とする銅粉を提案する。

明　細　書

発明の名称 ： 銅粉

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペーストや導電性フィルムなどに含有される導電フィラーとして好適に用いることができる銅粉に関する。

背景技術

[0002] 導電性ペーストは、樹脂系バインダと溶媒からなるビヒクル中に導電フィラーを分散させた流動性組成物であり、電気回路の形成や、セラミックコンデンサの外部電極の形成、各種導電性フィルムの形成などに広く用いられている。

[0003] この種の導電性ペーストに含有される導電フィラーとして、従来は、銀粉が多用されてきた。しかし、銅粉を用いた方が安価である上、マイグレーションが生じ難く、耐ハンダ性にも優れているため、銅粉を用いた導電性ペーストが汎用化されつつある。

[0004] 電解法によって得られるデンドライト状の銅粉粒子は、球状の銅粉粒子に比べて、粒子同士の接点の数が多くなるため、導電性ペーストの導電フィラーとして用いた場合、導電フィラーの量を少なくしても導電特性を高めることができるという利点を有している。

[0005] このようなデンドライト状の銅粉に関しては、例えば特許文献１において、半田付け可能な導電性塗料用銅粉として、粒子形状の樹枝状銅粉を解砕してえられた棒状であって、吸油量（ＪＩＳ　Ｋ５１０１）が２０ｍｌ／１００ｇ以下、最大粒径が４４μｍ以下でかつその平均粒径が１０μｍ以下、水素還元減量が０．５％以下であることを特徴とする銅粉が開示されている。

[0006] 特許文献２には、平均粒径２０～３５μｍ、嵩密度０．５～０．８ｇ／ｃｍ^{3}の樹枝状電解銅粉に油脂を添加、混合し、該電解銅粉表面に油脂を被覆した後、衝突板方式ジェットミルによって粉砕、微粉化することを特徴とする微小銅粉の製造方法が開示されている。

[0007] 特許文献３及び特許文献４には、ヒートパイプ構成原料として、デンドライト状を呈する電解銅粉粒子が開示されている。

[0008] 特許文献５には、デンドライト状電解銅粉の製造方法に関し、電解銅粉のデンドライト形態を整えるための製法として、電解液に塩素を添加して電解する方法が知られている旨が記載されている。

[0009] 特許文献６には、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長したデンドライト状を呈し、かつ、主軸の太さａが０．３μｍ～５．０μｍであり、主軸から伸びた枝の中で最も長い枝の長さｂが０．６μｍ～１０．０μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子を含有するデンドライト状銅粉が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平０６－１５８１０３号公報

特許文献2：特開２０００－８０４０８号公報

特許文献3：特開２００８－１２２０３０号公報

特許文献4：特開２００９－０４７３８３号公報

特許文献5：特開平１－２４７５８４号公報

特許文献6：特開２０１３－０１９０３４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 導電性ペーストや導電性フィルムにおいて、ファイン化及び薄型化が進められており、そのような用途には、従来は、導電フィラーとして、球状で且つ粒径の小さな微粒銅粉が通常用いられてきた。ところが、球状の微粒銅粉は、含有量を多くしないと、導通性を得られないという問題点を抱えていた。

[0012] これに対し、デンドライト状銅粉は、上述のように、球状の銅粉粒子に比べて、粒子同士の接点の数が多くなるため、量が少なくても導通性を確保で

きるという利点を有している。しかしその反面、デンドライト状銅粉は、その形状ゆえに、球状の銅粉粒子に比べて、導電性フィルムや導電膜の厚さを薄くすることが難しいという課題を抱えていた。

[0013] そこで本発明は、導電性フィルムや導電膜を十分に薄くすることができ、しかも、微粒であっても少ない量で導通性を確保することができる、新たな銅粉を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、銅粉中に含まれる塩素の濃度が５ｗｔｐｐｍ～１５０ｗｔｐｐｍであり、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積累積粒径Ｄ５０が０．５μｍ～５．０μｍであり、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて銅粉粒子を観察した際、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長したデンドライト状を呈し、かつ、主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）が３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（以下「特殊デンドライト状銅粉粒子」とも称する）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めることを特徴とする銅粉を提案するものである。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する銅粉は、微粒で且つ特殊なデンドライト状の粒子が８０個数％以上を占める銅粉であるため、従来のデンドライト状銅粉に比べて、導電性フィルムや導電膜を十分に薄くすることができ、しかも、従来の微粒球状銅粉に比べて、少ない量で導通性を確保することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]デンドライト状銅粉粒子の粒子形状を説明するためのモデル図である。

[図2]実施例５で得られた銅粉の電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例６で得られた銅粉の電子顕微鏡写真である。

[図4]比較例４で得られた銅粉の電子顕微鏡写真である。

[図5]比較例５で得られた銅粉の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳述する。但し、本発明の範囲が以下の実施形態に限定されるものではない。

[0018] ＜本銅粉の特徴＞

本実施形態に係る銅粉（「本銅粉」と称する）は、所定の特殊なデンドライト状を呈する銅粉粒子（「本銅粉粒子」と称する）を含有する銅粉である。

[0019] 本銅粉において「デンドライト状銅粉粒子」とは、電子顕微鏡（５００～２００００倍）で観察した際に、図１に示されるように、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が垂直若しくは斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長した形状を呈する銅粉粒子である。この際、主軸とは、複数の枝がそこから分岐している基となる棒状部分を示す。

[0020] 中でも、本銅粉粒子を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて銅粉粒子を観察した際（５００～２０，０００倍）、次のような所定の特徴を有するデンドライト状を呈するのが特に好ましい。

[0021] ・主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）は、デンドライトの枝の多さを示しており、３．０～２０．０本／μｍであるのが好ましい。枝本数／主軸長径Ｌが３．０本／μｍ以上であれば、主軸の長径Ｌが短くても、分岐枝の本数が十分に多いため、導電フィラー同士の接点を十分に確保することができ、少ない量で導通の確保が可能となる。他方、枝本数／長径Ｌが２０．０本／μｍ以下であれば、分岐枝の数が多過ぎることがないため、銅粉の流動性が劣るのを防ぐことができる。

このような観点から、本銅粉粒子の枝本数／主軸長径Ｌは、３．０～２０．０本／μｍであるのが好ましく、中でも４．０本／μｍ以上或いは１９．０本／μｍ以下、その中でも５．０本／μｍ以上或いは１８．０本／μｍ以下であるのがさらに好ましい。その中でも特に６．０本／μｍ以上或いは１８．０本／μｍ以下、その中でも特に６．０本／μｍ以上或いは１６．０本／μｍ以下であることがさらに好ましい。

なお、分岐枝の本数は、写真で確認できる本数であり、隠れた分岐枝の本数は無視した本数である。

[0022] ・主軸の長径Ｌは０．５μｍ～５．０μｍであるのが好ましい。主軸の長径Ｌが０．５μｍ以上であれば十分な導電性を確保でき、５．０μｍ以下であれば、導電性フィルムや導電膜の厚さを十分に薄くすることができる。

このような観点から、本銅粉粒子の主軸の長径Ｌは０．５μｍ～５．０μｍであるのが好ましく、中でも１．０μｍ以上或いは４．５μｍ以下、その中でも１．５μｍ以上或いは４．０μｍ以下、その中でも３．５μｍ以下、その中でも３．０μｍ以下、その中でも２．０μｍ以下であるのがさらに好ましい。

[0023] 但し、電子顕微鏡（５００～２０，０００倍）で観察した際、多くの粒子が上記の如き特殊デンドライト状銅粉粒子で占められていれば、それ以外の形状の粒子が混じっていても、特殊デンドライト状銅粉粒子のみからなる銅粉と同様の効果を得ることができる。よって、かかる観点から、本銅粉は、電子顕微鏡（５００～２０，０００倍）で観察した際、上記のような形状、すなわち特殊デンドライト状銅粉粒子が全銅粉粒子のうちの８０個数％以上、好ましくは９０個数％以上、さらに好ましくは９５個数％以上を占めていれば、他の形状の銅粉粒子が含まれていてもよい。

[0024] 上記のような特殊デンドライト状銅粉粒子を作製するためには、後述するように、所定の表面粗度の電極を備えた電解装置を使用して所定の電解条件下で、電解液に塩素を添加して電解を行うことが好ましい。但し、この方法に限定するものではない。

[0025] また、本銅粉を構成する銅粉粒子のうち、デンドライト状粒子と認められる粒子における、主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）の平均値は、４．０～３０．０本／μｍであるのが好ましく、中でも５．０本／μｍ以上或いは２８．０本／μｍ以下、その中でも６．０本／μｍ以上或いは２５．０本／μｍ以下、その中でも８．０本／μｍ以上或いは２３．０本／μｍ以であるのがさらに好ましい。

この際、平均値の求め方としては、本銅粉を構成する銅粉粒子のうち、任意に５０個以上のデンドライト状粒子を計測して、その平均値を求めればよい。

[0026]（含有塩素濃度）

本銅粉は、銅粉中に含まれる塩素の濃度（「含有塩素濃度」とも称する）、すなわち銅粉粒子の表面ではなくて粒子内部に含まれる塩素の濃度が５ｗｔｐｐｍ～１５０ｗｔｐｐｍであるのが好ましく、中でも１０ｗｔｐｐｍ以上或いは１４０ｗｔｐｐｍ以下、その中でも２０ｗｔｐｐｍ以上或いは１３０ｗｔｐｐｍ以下、その中でも３０ｗｔｐｐｍ以上或いは１００ｗｔｐｐｍ以下、その中でも特に３０ｗｔｐｐｍ以上或いは８０ｗｔｐｐｍ以下であるのがさらに好ましい。

本銅粉の含有塩素濃度が１５０ｗｔｐｐｍ以下であれば、接触抵抗を低く抑えることができる。なお、本銅粉の含有塩素濃度は５ｗｔｐｐｍ未満でも構わないが、５ｗｔｐｐｍ程度が含有塩素濃度の検出限界である。

本銅粉の含有塩素濃度を５ｗｔｐｐｍ～１５０ｗｔｐｐｍとするには、塩素を添加した電解液を用いて電解を行い、電解して得られた直後の銅粉を水で洗浄するのが好ましい。

[0027]（Ｄ５０）

本銅粉のＤ５０、すなわちレーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積累積粒径Ｄ５０は、０．５μｍ～５．０μｍであるのが好ましい。本銅粉のＤ５０が０．５μｍ以上であれば、十分な導電性を確保するために必要なデンドライト状の形状を確保することが可能であり、５．０μｍ以下であれば、導電性フィルムや導電膜の厚さを十分に薄くすることができる。

このような観点から、本銅粉のＤ５０は０．５μｍ～５．０μｍであるのが好ましく、中でも１．０μｍ以上或いは４．５μｍ以下、その中でも１．５μｍ以上或いは４．０μｍ以下、その中でも３．０μｍ以下、その中でも２．５μｍ以下であるのがさらに好ましい。

なお、本銅粉のＤ５０を調整するには、例えばＤ５０を小さくするには、例えば電解時間を短くする、すなわち短時間のうちに電極板に析出した銅粉を掻き落とすようにするのが好ましい。但し、このような方法に限定するものではない。

[0028]（比表面積）

本銅粉のＢＥＴ一点法で測定される比表面積（ＳＳＡ）は、１．２０～４．００m^2／ｇであるのが好ましい。１．２０m^2／ｇより著しく小さいと、枝が発達しておらず、特殊デンドライト状銅粉粒子が奏する効果を得られ難くなる。他方、４．００m^2／ｇよりも著しく大きくなると、デンドライトの枝が細くなりすぎて、ペースト加工工程で枝が折れるなどの不具合が発生して、かえって導電性を阻害する可能性がある。

よって、本銅粉のＢＥＴ一点法で測定される比表面積は１．２０～４．００m^2／ｇであるのが好しく、中でも１．５０m^2／ｇ以上或いは３．５０m^2／ｇ以下、その中でも特に３．００m^2／ｇ以下、その中でも２．００m^2／ｇ以上或いは３．００m^2／ｇ以下であるのがさらに好ましい。

[0029]（ＳＳＡ／Ｄ５０）

本銅粉は、Ｄ５０に対する比表面積（ＳＳＡ）の比率が、０．３～２．０m^2／（ｇ・μｍ）であるのが好ましい。ＳＳＡ／Ｄ５０が０．３m^2／（ｇ・μｍ）以上であれば、分岐枝が発達しているために導電フィラー同士の接点確保が十分であり、２．０以下であれば、枝が細くなり過ぎず導電フィラーとしてロール混練やフィルタリングした際に形状が崩れてしまうこともない。

よって、本銅粉のＳＳＡ／Ｄ５０は０．３～２．０m^2／（ｇ・μｍ）であるのが好しく、中でも０．４m^2／（ｇ・μｍ）以上或いは１．８m^2／（ｇ・μｍ）以下、その中でも０．５m^2／（ｇ・μｍ）以上或いは１．６m^2／（ｇ・μｍ）以下であるのがさらに好ましい。特に０．７m^2／（ｇ・μｍ）以上或いは１．５m^2／（ｇ・μｍ）以下であるのがさらに好ましい。

[0030]（タップ嵩密度：ＴＤ）

本銅粉のタップ嵩密度は、０．３～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるのが好ましい。本銅粉の粒子形状がデンドライト状において、分岐枝が密に形成されているので、タップ嵩密度は比較的低く、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以下となる。他方、タップ嵩密度が０．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、吸油量を少なくすることができ、ペースト作成時に高い導電性を得ることができる。

かかる観点から、本銅粉のタップ嵩密度は０．３～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるのが好ましく、中でも０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上或いは１．２ｇ／ｃｍ^{3}以下、その中でも特に０．６０ｇ／ｃｍ^{3}以上或いは１．１０ｇ／ｃｍ^{3}以下、その中でも特に０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上或いは１．００ｇ／ｃｍ^{3}以下であるのがさらに好ましい。

[0031]（吸油量）

本銅粉の吸油量（ＪＩＳＫ５１０１）は、３０～１００ｍＬ／１００ｇであるのが好ましい。

銅粉の吸油量（ＪＩＳＫ５１０１）が３０ｍＬ／１００ｇ以上であれば、通常の銅粉に比べて、少ない銅粉で多くの油を吸収することができると言えるから、微粒であっても少ない量の導電材で機能を発揮することができる。

かかる観点から、本銅粉の吸油量（ＪＩＳＫ５１０１）は３０～１００ｍＬ／１００ｇであるのが好ましく、中でも４０ｍＬ／１００ｇ以上或いは９０ｍＬ／１００ｇ以下、その中でも特に５０ｍＬ／１００ｇ以上或いは８０ｍＬ／１００ｇ以下であるのがさらに好ましい。

[0032]＜本銅粉の製造方法＞

本銅粉は、所定の電解法によって製造することができる。

電解法としては、例えば、銅イオンを含む硫酸酸性の電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状に銅を析出させ、機械的又は電気的方法により掻き落として回収し、水で洗浄し、乾燥し、必要に応じて篩別工程などを経て電解銅粉を製造する方法を例示できる。

この際、電解液に少量の塩素を添加し、所定の表面粗度を備えた電極を用

いて、析出後短時間のうちに掻き落とすことが本銅粉を製造するために好ましい。

[0033] 電解液の塩素濃度は３～２００ｍｇ／Ｌ、中でも５ｍｇ／Ｌ以上或いは１５０ｍｇ／Ｌ以下に調整するのが好ましい。

電極、特に陰極には、Ｔｉ電極などを使用するのが好ましい。但し、Ｔｉに限定するものではない。

また、電極、特に陰極の表面粗度Ｒｚは、２．０μｍ以下であるのが好ましく、中でも１．０μｍ以下であるのが特に好ましい。陰極の表面粗度Ｒｚは小さい程好ましいと考えられるが、実際には０．００１μｍ以上、経済性を特に考慮すれば０．１μｍ以上であるのが工業的には実用的であると考えられる。

表面粗度の高い通常の銅板を使用すると、表面凹凸の凸部において集中して銅粉粒子が成長してしまうため、本銅粉を得ることが難しい。

[0034] また、本銅粉の製造においては、電解槽の大きさ、電極枚数、電極間距離及び電解液の循環量を調整し、電極付近の電解液の銅イオン濃度が常に高くなるように調整するのが好ましい。

ここで、一つのモデルケースを紹介すると、電解槽の大きさが２m^3～１０m^3で、電極枚数が１０～４０枚で、電極間距離が５ｃｍ～５０ｃｍである場合に、液温を２０～６０℃好ましくは３０℃以上或いは５０℃以下とし、電流密度を１０Ａ/m^2～５０００Ａ/m^2、好ましくは１００Ａ／m^2以上或いは４０００Ａ／m^2以下とし、銅イオン濃度を５ｇ／Ｌ～５０ｇ／Ｌ好ましくは１０ｇ／Ｌ以上或いは３０ｇ／Ｌ以下とし、硫酸濃度を５０～３００ｇ／Ｌ好ましくは１００ｇ／Ｌ以上或いは２００ｇ／Ｌ以下とし、電解液の循環量を１００～１０００Ｌ／分、好ましくは１５０Ｌ／分以上或いは５００Ｌ／分以下とするように調整するのが好ましい。

[0035] このように電解した後、電解析出した銅粉を、通常より短時間のうちに、具体的には１０秒～５分のうちに１回の頻度で、スクレーパなどで掻き落とすのが好ましい。

そして、掻き落として回収した銅粉を、水で洗浄した後、水と混合してスラリーとするか、或いは、銅粉ケーキとした後、必要に応じて撹拌して、水などで洗浄することにより、銅粉の含有塩素濃度を低減させるのが好ましい。

[0036] また、電解銅粉粒子の表面は、必要に応じて、有機物を用いて耐酸化処理を施し、銅粉粒子表面に有機物層を形成するようにしてもよい。必ずしも有機物層を形成する必要はないが、銅粉粒子表面の酸化による経時変化を考慮すると形成した方がより好ましい。

この耐酸化処理に用いる有機物は、特にその種類を限定するものではなく、例えば膠、ゼラチン、有機脂肪酸、カップリング剤等を挙げることができる。

耐酸化処理の方法、すなわち有機物層の形成方法は、乾式法でも湿式法でもよい。乾式法であれば、有機物と銅粉粒子をＶ型混合器等で混合する方法、湿式法であれば水－銅粉粒子スラリーに有機物を添加し表面に吸着させる方法等を挙げることができる。但し、これらに限ったものではない。

例えば、電解銅粉析出後に水洗した後、銅粉ケーキ及び所望の有機物を含んだ水溶液と、有機溶媒とを混合して、銅粉表面に有機物を付着させる方法は好ましい一例である。

[0037] ＜用途＞

本銅粉を、導電性フィルムや導電膜の導電フィラーとして用いれば、当該導電性フィルムや導電膜を十分に薄くすることができ、しかも、少ない量で導通性を確保することができる。よって、本銅粉は、導電性ペーストや導電性フィルムの導電フィラーとして特に好適である。

[0038] 本銅粉を用いて導電性ペーストを作製する方法の一例としては、本銅粉をバインダ及び溶剤、さらに必要に応じて硬化剤やカップリング剤、腐食抑制剤などと混合して導電性ペーストを作製することができる。

本銅粉と、他の形状又は大きさの銅粉とを混合して導電性ペーストを作製することも可能である。

[0039] この際、バインダとしては、液状のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

溶剤としては、テルピネオール、エチルカルビトール、カルビトールアセテート、ブチルセロソルブ等が挙げることができる。

硬化剤としては、２－エチル－４－メチルイミダゾールなどを挙げることができる。

腐食抑制剤としては、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール等を挙げることができる。

[0040] 導電性ペーストは、これを用いて基板上に回路パターンを形成して各種電気回路を形成することができる。例えば焼成済み基板或いは未焼成基板に塗布又は印刷し、加熱し、必要に応じて加圧して焼き付けることでプリント配線板や各種電子部品の電気回路や外部電極などを形成することができる。

[0041] また、本銅粉粒子を芯材としてこれらの表面の一部又は全部を異種導電性材料、例えば金、銀、ニッケル、スズなどで被覆することができる。

この際、本銅粉は、残留塩素を低減しているため、例えば置換法によって銅粉粒子に銀を被覆する際に、銀を均一に被覆させることができる。

[0042] ＜用語の説明＞

本明細書において「Ｘ～Ｙ」（Ｘ，Ｙは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「Ｘ以上Ｙ以下」の意と共に、「好ましくはＸより大きい」或いは「好ましくＹより小さい」の意も包含する。

また、「Ｘ以上」（Ｘは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくはＸより大きい」の意を包含し、「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくＹより小さい」の意を包含する。

実施例

[0043] 以下、本発明の実施例について説明する。但し、本発明が以下の実施例に限定されるものではない。

[0044] ＜実施例１＞

２．５ｍ×１．１ｍ×１．５ｍの大きさ（約４m^3）の電解槽内に、それぞれ大きさ（１．０ｍ×１．０ｍ）９枚のＴｉ製陰極板（表面粗度Ｒｚ＝０．７μｍ）と不溶性陽極板とを電極間距離５ｃｍとなるように吊設し、電解液としての硫酸銅溶液を３００Ｌ／分で循環させて、この電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状の銅を析出させた。

この際、循環させる電解液の液温４０℃、Ｃｕ濃度を１５ｇ／Ｌ、硫酸（H_2SO_4）濃度を１５０ｇ／Ｌ、塩素濃度を５０ｍｇ／Ｌとし、且つ、電流密度を１００Ａ／m^2に調整して３０分間電解を実施した。

[0045] そして、陰極表面に析出した銅を、スクレーパを用いて３０秒に１回の頻度で掻き落として回収し、その後、洗浄し、銅粉１ｋｇ相当の含水銅粉ケーキを得た。このケーキを水３Ｌに分散させてスラリーとし、その後、純水で洗浄して不純物を取り除いた。

次に、工業用ゼラチン（新田ゼラチン社製）１０ｇ／Ｌの水溶液１Ｌを加えて撹拌した後、減圧状態（１×１０^{-3}Ｐａ）で８０℃、６時間乾燥させ、電解銅粉（サンプル）を得た。

[0046] こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0047] （実施例２）

実施例１において、Ｃｕ濃度を１０ｇ／Ｌ、塩素濃度を１５０ｍｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する

銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0048]（実施例３）

実施例１において、Ｃｕ濃度を２０ｇ／Ｌ、電流密度を２００Ａ／ｍ²にした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが１．０～４．５μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0049]（実施例４）

実施例１において、塩素濃度を１５０ｍｇ／Ｌ、硫酸濃度１００ｇ／Ｌ、電流密度を２００Ａ／ｍ²にした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが１．５～４．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．５～１９．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0050]（実施例５）

実施例１において、塩素濃度を２００ｍｇ／Ｌ、硫酸濃度２００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが１．０～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが６．０～１８．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0051]（実施例６）

実施例１において、電解液の液温３０℃、塩素濃度を２００ｍｇ／Ｌ、硫酸濃度２００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが１．５～４．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．５～１９．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0052] （実施例７）

実施例１において、電解液の液温５０℃、塩素濃度を１５ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を１０ｇ／Ｌとした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0053] （実施例８）

実施例１において、塩素濃度を１００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を１０ｇ／Ｌ、電流密度を２００Ａ／ｍ^2、硫酸濃度２００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0054] （実施例９）

実施例１において、塩素濃度を２００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を３ｇ／Ｌ、硫

酸濃度２００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0055]（実施例１０）

実施例１において、塩素濃度を１００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を２ｇ／Ｌ、電流密度を２００Ａ／ｍ^{2}にした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0056]（比較例１）

実施例１において、塩素濃度を１０００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を１０ｇ／Ｌ、電流密度を５０Ａ／ｍ^2、硫酸濃度１００ｇ／Ｌにした以外は実施例１と同様に製造した。陰極表面に析出した銅を、機械的に掻き落として回収し、その後、洗浄し、銅粉１ｋｇ相当の含水銅粉ケーキを得た。このケーキを純水で洗浄して不純物を取り除いた後、工業用ゼラチン（新田ゼラチン社製）１０ｇ／Ｌの水溶液１Ｌを加えて撹拌した後、減圧状態（１×１０$^{-3}$Ｐａ）で８０℃、６時間乾燥させ、電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、ほとんどの銅粉粒子が針状又は棒状を呈していることを確認できた。

[0057]（比較例２）

実施例１において、塩素濃度を５００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を１０ｇ／Ｌ、電流密度を２００Ａ／ｍ^2、硫酸濃度１００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、ほとんどの銅粉粒子は針状又は棒状を呈していることを確認できた。

[0058]（比較例３）

実施例１において、塩素濃度を４００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を１０ｇ／Ｌ、電流密度を２００Ａ／ｍ^2、硫酸濃度１００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、ほとんどの銅粉粒子は針状又は棒状を呈していることを確認できた。

[0059]（比較例４）

実施例１において、塩素濃度を３００ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を５ｇ／Ｌ、電流密度を５０Ａ／ｍ^2、硫酸濃度５０ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちに占める割合は８０個数％未満であった。

[0060]（比較例５）

実施例１において、Ｔｉ製陰極板の表面粗度Ｒｚ＝３．０μｍ、塩素濃度を１５０ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ濃度を５ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本

数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちに占める割合は８０個数％未満であった。

[0061]（比較例６）

実施例１において、Ｔｉ製陰極板の表面粗度Ｒｚ＝５．５μｍ、塩素濃度を１００ｍｇ／Ｌ、電流密度を５０Ａ／ｍ^2、硫酸濃度１００ｇ／Ｌにした以外は、実施例１と同様に電解銅粉（サンプル）を得た。

こうして得られた電解銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察したところ、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちに占める割合は８０個数％未満であった。

[0062]（比較例７）

市販のアトマイズ銅粉（三井金属社製アトマイズ銅粉、非デンドライト状、Ｄ５０：３．４μｍ）を入手し、実施例１と同様に評価してその結果を表に示した。

アトマイズ銅粉とは、電解法ではなく、アトマイズ法によって作製した銅粉の意味である。

[0063]＝評価方法＝

実施例・比較例で得られた銅粉（サンプル）を次のように評価した。

[0064]＜粒子形状の観察＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）を、走査型電子顕微鏡（２，０００倍）にて、任意の５００個の粒子の形状をそれぞれ観察し、主軸の太さａ（「主軸太さａ」）、主軸から伸びた枝の中で最も長い枝の長さｂ（「枝長ｂ」）、主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）を測定し、その平均値を表１に示した。

なお、平均値は、デンドライト状銅粉粒子と認められる粒子の平均値である。

[0065] また、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状銅粉粒子（「特殊デンドライト状銅粉粒子」と称する）が、全銅粉粒子のうちに占める個数割合を「全粒子中の特殊デンドライトの個数割合」として表１に示した。

また、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍである前記特殊デンドライト状銅粉粒子が、デンドライト状銅粉粒子のうちに占める個数割合を、「デンドライト中の特殊デンドライトの個数割合」として表１に示した。

なお、粒子形状の観察の際、粒子同士が重ならないように、カーボンテープ上に少量の銅粉（サンプル）を付けて測定を行った。

[0066] ＜粒度測定＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）を少量ビーカーに取り、３％トリトンＸ溶液（関東化学製）を２、３滴添加し、粉末になじませてから、０．１％ＳＮディスパーサント４１溶液(サンノプコ製)５０ｍＬを添加し、その後、超音波分散器ＴＩＰφ２０（日本精機製作所製）を用いて２分間分散処理して測定用サンプルを調製した。

この測定用サンプルを、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置ＭＴ３３００(日機装製)を用いて、体積累積基準Ｄ５０を測定し、表１に示した。

[0067] ＜比表面積の測定＞

比表面積（ＳＳＡ）は、マウンテック社製モノソーブにて、ＢＥＴ一点法で測定し、ＳＳＡとして表１に示した。

[0068] ＜含有塩素濃度の測定＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）を硝酸で全溶解し、得られた溶液中の塩素濃度を分光光度計で測定することにより、含有塩素濃度を測定した。

なお、上記実施例では、電析した銅粉を洗浄して銅粉粒子表面の塩素を除去しているため、実施例で得た銅粉（サンプル）で測定される含有塩素濃度は銅粉粒子内部に存在する塩素の濃度である。

[0069] ＜タップ嵩密度（ＴＤ）測定＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）のタップ嵩密度（ｇ／ｃｍ^3）は、試料２００ｇを用いてパウダーテスターＰＴ－Ｅ型（ホソカワミクロン製）により測定した。

[0070] ＜吸油量の測定＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）の吸油量（ｍｌ／１００ｇ）は、ＪＩＳ５１０１に準じて測定した。

[0071] ＜薄膜化評価＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）５５ｇと、バインダとしてエポキシ樹脂（ＤＩＣ製　ＥＰＩＣＬＯＮ８５０）２０ｇと、有機溶剤としてトルエン２５ｇとを混合してペーストを作成した。

次いで、バーコーターで幅２００ｍｍ、ギャップが１５μｍとなるように、ＰＥＴ基材の上に、前記ペーストを塗工した後、大気熱風乾燥炉にて１２０℃１０分で乾燥させ、厚さ５μｍの塗膜を得た。

得られた塗膜を、光学顕微鏡（倍率１００倍）によって観察し、塗膜外観評価を行った。

評価ランクとしては、塗工長１００ｍｍのエリアで塗膜カスレ不良が５箇所未満のモードを「◎（良好）」、５以上１０以下を「○（合格）」、１１以上を「×（不良）」と判定した。

[0072] ＜体積抵抗率の測定＞

圧粉抵抗測定システム（三菱化学ＰＤ－４１）と抵抗率測定器（三菱化学ＭＣＰ－Ｔ６００）を用いて圧粉抵抗値を測定した。試料５ｇをプローブシリンダへ投入し、プローブユニットをＰＤ－４１へセットした。４探針法により、油圧ジャッキによって１０ｋＮの荷重をかけたときの抵抗値を、ＭＣＰ－Ｔ６００を用いて測定した。そして、測定した抵抗値と試料厚みから、体積抵抗率を算出した。

[0073] ＜シート抵抗粉測定時の粉充填量＞

実施例・比較例で得た銅粉（サンプル）適量と、バインダとしてエポキシ

樹脂（ＤＩＣ製　ＥＰＩＣＬＯＮ８５０）２０ｇと、有機溶剤としてトルエン２５ｇとを混合してペーストを作成した。

次いで、バーコーターで幅２００ｍｍ、ギャップが１５μｍとなるように、ＰＥＴ基材の上に、前記ペーストを塗工した後、大気熱風乾燥炉にて１２０℃１０分で乾燥させ、厚さ５μｍの塗膜を得た。

得られた塗膜を、抵抗率測定器（三菱化学ＭＣＰ－Ｔ６００）を用いて、４探針法によりシート抵抗値を測定した。

この際、シート抵抗値と測定された際の銅粉（サンプル）の充填量を測定し、測定して得られた銅粉の充填量（重量）を、銅粉とエポキシ樹脂の合計重量（１００ｗｔ％）で除算し、その値を表中に「シート抵抗粉測定時の粉充填量（ｗｔ％）」として示した。

なお、実施例１～１０で得られた銅粉に関しては、粉同士が十分に接触して抵抗値を測定することができたが、比較例１～７で得られた銅粉に関しては、抵抗値が高すぎてオーバーレンジとなり測定できなかった（表には「－」と示した）。

[0074]

[表1]

	電極表面粗度Rz（μm）	含有塩素濃度（wtppm）	D50（μm）	SSA（m2／g）	SSA／D50（m2/(g･μm)）	TD（g/cm3）	主軸長L（μm）	主軸太さa（μm）	枝長b（μm）	枝本数／長径L（本/μm）	吸油量（ml/100g）	全粒子中の特殊デンドライトの個数割合（%）	デンドライト中の特殊デンドライトの個数割合（%）	体積抵抗率（Ω･cm）	薄層化	シート抵抗測定時の粉末填量（wt%）
実施例1	0.7	20	3.3	1.71	0.52	0.98	3.80	0.70	0.90	4.2	52	88	92	4.5E-04	○	90
実施例2	0.7	70	2.9	2.03	0.70	0.90	2.90	0.65	1.20	5.1	62	92	95	5.2E-04	◎	80
実施例3	0.7	30	3.5	1.65	0.47	1.02	3.40	0.75	0.80	4.3	54	90	93	6.4E-04	○	85
実施例4	0.7	60	3.4	1.90	0.56	0.84	3.00	0.60	1.00	6.0	58	95	97	2.0E-04	○	85
実施例5	0.7	130	2.8	2.67	0.95	0.80	2.10	0.40	0.90	13.0	70	95	97	1.7E-04	◎	75
実施例6	0.7	80	2.7	2.30	0.85	0.91	2.50	0.52	1.50	4.0	50	90	92	7.2E-04	◎	90
実施例7	0.7	5	4.4	1.50	0.34	1.10	4.60	0.90	0.60	8.0	60	95	97	2.4E-04	△	80
実施例8	0.7	50	2.0	2.95	1.48	0.67	1.50	0.58	0.70	18.0	76	97	98	1.1E-04	◎	75
実施例9	0.7	140	1.6	2.33	1.46	1.20	2.00	0.32	0.50	10.0	80	80	90	5.0E-04	◎	80
実施例10	0.7	50	1.3	2.59	1.99	0.98	1.50	0.46	0.65	7.6	90	90	92	8.3E-04	◎	85
比較例1	0.7	380	3.1	0.80	0.26	2.80	3.10	–	–	–	26	0	0	4.3E-03	○	–
比較例2	0.7	270	3.8	0.86	0.23	2.07	3.80	–	–	–	28	0	0	2.5E-03	○	–
比較例3	0.7	220	3.1	0.87	0.28	2.79	3.20	–	–	–	24	0	0	1.9E-03	○	–
比較例4	0.7	170	5.6	0.92	0.16	1.25	6.00	1.10	1.80	2.5	20	65	75	1.1E-03	×	–
比較例5	3.0	20	3.5	1.68	0.48	1.00	4.00	0.80	1.00	2.0	28	72	82	9.0E-04	○	–
比較例6	5.5	20	4.3	1.52	0.35	1.70	5.00	0.60	0.90	2.8	18	60	70	1.1E-03	×	–
比較例7	–	<5	3.4	0.47	0.14	4.17	–	–	–	–	9	–	–	2.2E+00	○	–

[0075] （考察）

上記実施例及びこれまで発明が行ってきた試験結果から、電解液に少量の塩素を添加し、所定の表面粗度を備えた電極を用いて電解を行い、析出後短時間のうちに掻き落として水で洗浄することにより、上記実施例のような銅粉を製造できることが分かった。

[0076] 実施例１～１０で得られた銅粉の粒子を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した結果、いずれの銅粉も、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであり、枝本数／主軸長径Ｌが３．０～２０．０本／μｍ、中でも４．０本／μｍ以上或いは１９．０本／μｍ以下、その中でも５．０本／μｍ以上或いは１８．０本／μｍ以下、その中でも特に６．０本／μｍ以上或いは１８．０本／μｍ以下であるデンドライト状を呈する銅粉粒子が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていることを確認できた。

[0077] 上記実施例及び比較例、並びにこれまで行ってきた試験結果から、塩素の濃度が５ｗｔｐｐｍ～１５０ｗｔｐｐｍであり、Ｄ５０が０．５μｍ～５．０μｍであり、主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）が３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（特殊デンドライト状銅粉粒子）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めていれば、導電性フィルムや導電膜を十分に薄くすることができ、しかも、少ない量で導電特性を得ることができるものと考えることができる。

請求の範囲

[請求項1] 銅粉中に含まれる塩素の濃度が５ｗｔｐｐｍ～１５０ｗｔｐｐｍであり、

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積累積粒径Ｄ５０が０．５μｍ～５．０μｍであり、

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて銅粉粒子を観察した際、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長したデンドライト状を呈し、かつ、主軸の長径Ｌに対する分岐枝の本数（枝本数／主軸長径Ｌ）が３．０～２０．０本／μｍであるデンドライト状を呈する銅粉粒子（以下「特殊デンドライト状銅粉粒子」と称する）が、全銅粉粒子のうちの８０個数％以上を占めることを特徴とする銅粉。

[請求項2] 上記特殊デンドライト状銅粉粒子は、主軸の長径Ｌが０．５～５．０μｍであることを特徴とする請求項１に記載の銅粉。

[請求項3] ＢＥＴ一点法で測定される比表面積が１．２～４．０m^2／ｇであることを特徴とする請求項１又は２に記載の銅粉。

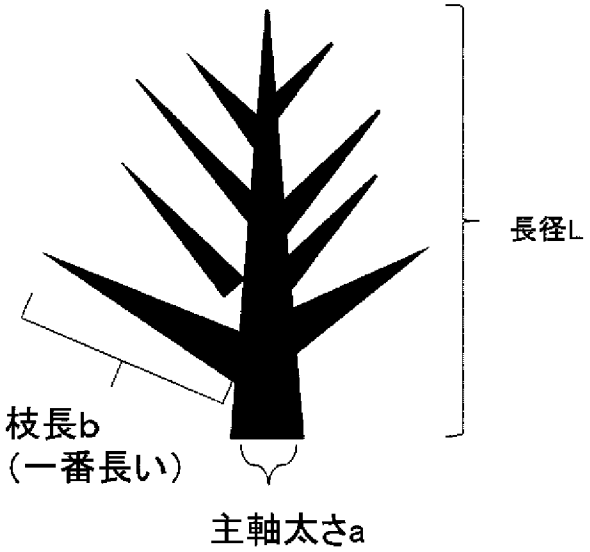
[請求項4] 上記Ｄ５０に対する比表面積（ＳＳＡ）の比率が０．３～２．０m^2／（ｇ・μｍ）であることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載の銅粉。

[請求項5] タップ嵩密度が０．３～１．５ｇ／ｃm^3であることを特徴とする請求項１～４の何れかに記載の銅粉。

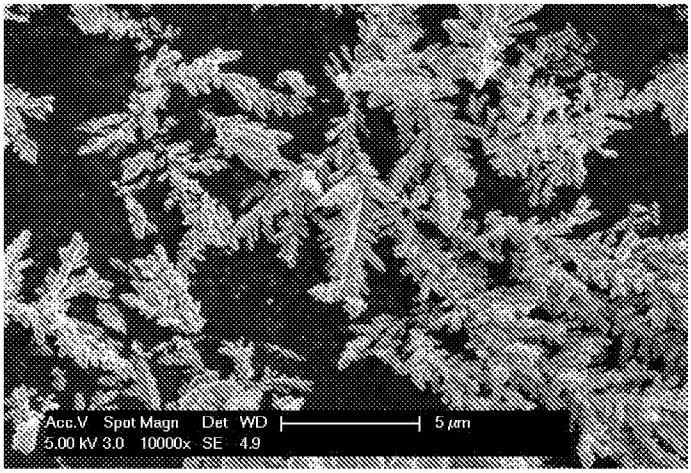
[請求項6] 吸油量（ＪＩＳＫ５１０１）が３０～１００ｍＬ／１００ｇであることを特徴とする請求項１～４の何れかに記載の銅粉。

[請求項7] 電解によって得られる電解銅粉であることを特徴とする請求項１～６の何れかに記載の銅粉。

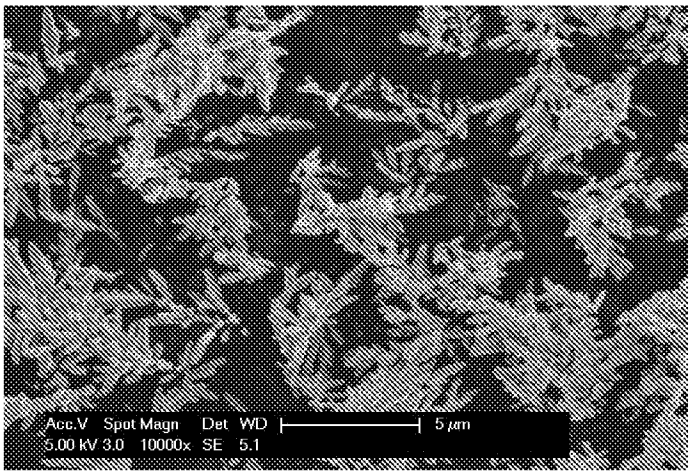
[図1]


長径L
枝長b
(一番長い)
主軸太さa

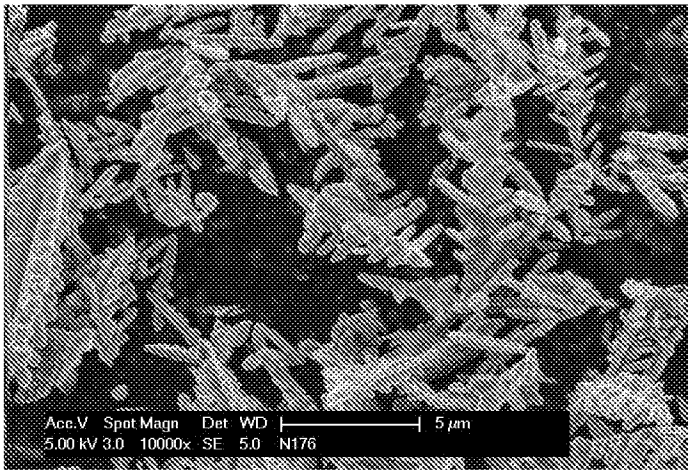
[図2]


Acc.V Spot Magn Det WD 5 μm
5.00 kV 3.0 10000x SE 4.9

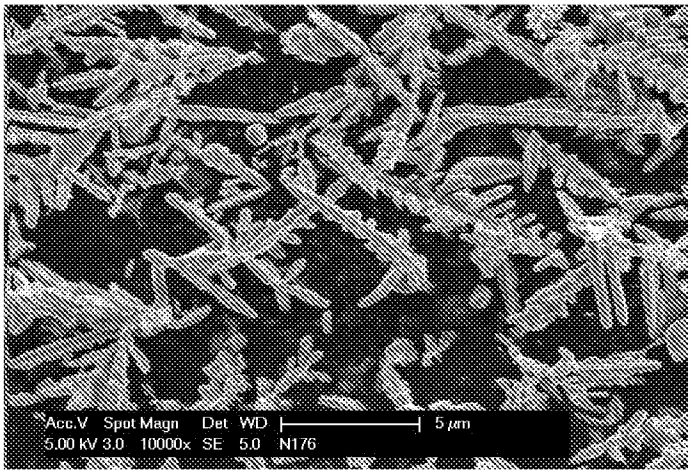
[図3]


Acc.V Spot Magn Det WD 5 μm
5.00 kV 3.0 10000x SE 5.1

[図4]


Acc.V Spot Magn Det WD 5 μm
5.00 kV 3.0 10000x SE 5.0 N176

[図5]


Acc.V Spot Magn Det WD 5 μm
5.00 kV 3.0 10000x SE 5.0 N176

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/050261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/00(2006.01)i, *C22C9/00*(2006.01)i, *B22F9/24*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22F1/00, C22C9/00, B22F9/24

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.
Y A	JP 2013-019034 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraphs [0020] to [0030]; fig. 2 & CN 102873322 A & KR 10-2013-0009592 A & TW 201302347 A	1-4,7 5,6
Y A	JP 2013-100592 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0019] to [0034]; fig. 2 & CN 103056356 A & KR 10-2013-0044132 A & TW 201317311 A	1-4,7 5,6

☒ 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
26 March 2015 (26.03.15)	07 April 2015 (07.04.15)

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/JP2015/050261

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 02-122001 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 09 May 1990 (09.05.1990), page 2, lower left column, lines 7 to 16 (Family: none)	1-4,7
Y	WO 2012/046666 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraphs [0013] to [0015], [0098] & CN 103153503 A & KR 10-2013-0109150 A & TW 201215657 A	1-4,7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５０２６１

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, C22C9/00(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00, C22C9/00, B22F9/24

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
Y A	JP 2013-019034 A（三井金属鉱業株式会社）2013.01.31, 段落【００２０】－【００３０】、図２ & CN 102873322 A & KR 10-2013-0009592 A & TW 201302347 A	1-4,7 5,6
Y A	JP 2013-100592 A（三井金属鉱業株式会社）2013.05.23, 段落【００１９】－【００３４】、図２ & CN 103056356 A & KR 10-2013-0044132 A & TW 201317311 A	1-4,7 5,6

☑　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
２６．０３．２０１５	０７．０４．２０１５

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　３３４９
川村　裕二
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 02-122001 A（日本鉱業株式会社）1990.05.09, 第２頁左下欄第７行－第１６行（ファミリーなし）	1-4,7
Y	WO 2012/046666 A1（旭硝子株式会社）2012.04.12, 段落［００１３］－［００１５］、［００９８］ & CN 103153503 A & KR 10-2013-0109150 A & TW 201215657 A	1-4,7