



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0136455
(43) 공개일자 2013년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
H05K 3/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7007456
(22) 출원일자(국제) 2011년11월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년03월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/077643
(87) 국제공개번호 WO 2012/077548
국제공개일자 2012년06월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-276081 2010년12월10일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가라스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
(72) 발명자
스와 구미코
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
히라코소 히데유키
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

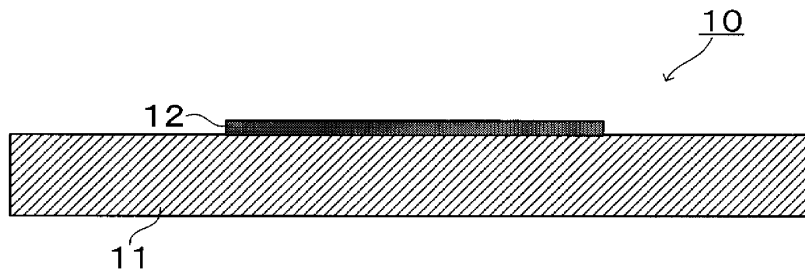
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **도전 페이스트 및 이것을 사용한 도전막 부착 기재, 그리고 도전막 부착 기재의 제조 방법**

(57) 요약

산화 피막의 형성이 억제되어, 낮은 체적 저항률을 장기간 유지할 수 있는 도전막을 형성 가능한 도전 페이스트를 제공한다. X 선 광전자 분광법에 의해 구해지는 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 와, 25 ℃, 이온 강도 0.1 mol/l 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 가 5 ~ 15 인 화합물로 이루어지는 킬레이트제 (B) 와, 열경화성 수지 (C) 를 함유하는 도전 페이스트.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

X 선 광전자 분광법에 의해 구해지는 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 와, 25 ℃, 이온 강도 0.1 mol/l 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$) 가 5 ~ 15 인 화합물로 이루어지는 킬레이트제 (B) 와, 열경화성 수지 (C) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 구리 입자 (A) 가, pH 값이 3 이하인 분산매 중에서 환원 처리된 표면 개질 구리 입자인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 구리 입자 (A) 가, 평균 1 차 입자경이 0.3 ~ 20 μm 인 금속 구리 입자와, 상기 금속 구리 입자 표면에 응집하여 부착된, 평균 1 차 입자경이 1 ~ 20 nm 인 수소화구리 미립자를 갖는 구리 복합 입자를 가열하여, 상기 수소화구리 미립자를 금속 구리 미립자로 변환시켜 형성된 복합 금속 구리 입자인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 4

제 2 항에 있어서,
상기 분산매의 pH 값 조정제로서 포름산, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산, 황산, 질산, 염산에서 선택되는 적어도 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 수소화구리 미립자의 형성에 사용하는 수용성 구리 화합물 용액의 pH 조정제로서 포름산, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산, 황산, 질산, 염산에서 선택되는 적어도 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 킬레이트제 (B) 는, 질소 원자를 함유하는 관능기 (a) 와, 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 관능기 (b) 가, 방향 고리의 오르토 위치에 배치된 방향족 화합물로서, 상기 질소 원자와, 상기 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자가, 2 개 또는 3 개의 원자를 개재하여 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 관능기 (b) 가, 수산기 또는 카르복시기인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,
상기 질소 원자와, 상기 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자가, 2 개 또는 3 개의 탄소 원자를 개재하여

결합되어 있는 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 킬레이트제 (B) 가, 살리실하이드록삼산, 살리실알도옥심, o-아미노페놀, 살리실산에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열경화성 수지 (C) 가, 페놀 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 불포화 알키드 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 비스말레이트트리아진 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지에서 선택되는 적어도 하나의 수지인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구리 입자 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 킬레이트제 (B) 의 양이 0.01 ~ 1 질량부인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구리 입자 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 열경화 수지 (C) 의 양이 5 ~ 50 질량부인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 도전 페이스트를 경화시켜 형성한 도전막을, 기재 상에 가져 이루어지는 것을 특징으로 하는 도전막 부착 기재.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 도전막의 체적 저항률이 $1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 도전막 부착 기재.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 도전 페이스트를 기재 상에 도포한 후, 이 도전 페이스트를 경화시켜 도전막을 형성시키는 것을 특징으로 하는 도전막 부착 기재의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 도전 페이스트 및 이것을 사용한 도전막 부착 기재, 그리고 도전막 부착 기재의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 금속 성분의 산화가 억제된 도전 페이스트 및 이것을 사용한 도전막 부착 기재, 그리고 도전막 부착 기재의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 전자 부품이나 인쇄 배선판 (프린트 기판) 등의 배선 도체의 형성에, 도전 페이스트를 사용하는 방법이 알려져 있다. 이 중, 예를 들어 프린트 기판의 제조는, 유리, 세라믹스 등으로 이루어지는 절연성 기판 상에, 도전 페이스트를 원하는 패턴 형상으로 도포, 소성하여, 배선 패턴을 형성하여 이루어지고 있다.

[0003] 도전 페이스트로는, 높은 도전성을 확보하는 관점에서, 은 (Ag) 을 주성분으로 한 은 페이스트가 주로 적용되고

있었다. 그러나, 은 페이스트는, 고온 고습의 환경 하에서 통전되면, 은 원자가 이온화되어 전계에 끌려 이동하는, 이온 마이그레이션 (은의 전석 (電析)) 이 발생하기 쉽다. 배선 패턴에 이온 마이그레이션이 발생하면, 배선 사이에서 쇼트가 발생하는 등의 문제가 발생하여, 배선 기관의 신뢰성이 저해될 우려가 있다.

[0004] 전자 기기나 배선 기관의 신뢰성을 높이는 관점에서, 도전 페이스트로서 은 페이스트 대신에 구리 페이스트를 사용하는 기술이 제안되고 있다. 구리 페이스트는, 마이그레이션 현상이 잘 발생하지 않기 때문에, 전기 회로의 접속 신뢰성을 높일 수 있다.

[0005] 그러나, 일반적으로 구리는 산화되기 쉽기 때문에, 고습도의 환경 하에서 대기 중에 방치하면, 대기 중의 수분이나 산소 등과의 반응에 의해, 산화구리를 생성하기 쉽다. 이 때문에, 구리 페이스트를 소성하여 형성한 도전막은, 산화 피막의 영향으로, 체적 저항률이 높아지기 쉽다는 문제가 있다.

[0006] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 구리 페이스트에 배합하는 구리 분말을, 습식 환원법을 사용하여 제조하는 기술이 채용되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 산과 환원제와 탄소수 8 이상의 지방산의 알칼리 금속염을 동시에 함유하는 수용액을 사용하여, 구리 또는 구리 합금으로 이루어지는 도전 분말을 처리하는 도전 분말의 표면 처리 방법이 개시되어 있다.

[0007] 또 특허문헌 2 에는, 구리 분말, 및 도료용 바인더 수지와 함께, 산화 방지제를 함유시켜 이루어지는 구리계 도전성 도료 조성물이 개시되어 있다. 그리고, 그 산화 방지제로서 살리실산 및 그 유도체, 또는 벤조트리아졸카르복실산하이드라지드의 적어도 1 종을 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0008] 그러나, 상기 인용 문헌의 기술에 의해서도, 배선 도체용의 도전 페이스트에 있어서, 산화 피막의 형성에 의한 체적 저항률 상승의 문제는 충분히 개선되지 않은 것이 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2007-184143호
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평1-158081

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명은, 산화 피막의 형성을 억제할 수 있어, 낮은 체적 저항률을 장기간 유지할 수 있는 도전막을 형성 가능한 도전 페이스트를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 또, 본 발명은, 상기 도전 페이스트를 사용한 도전막을 갖는 도전막 부착 기관을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 즉, 본 발명의 도전 페이스트는, X 선 광전자 분광법에 의해 구해지는 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 와, 25 °C, 이온 강도 0.1 mol/l 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 가 5 ~ 15 인 화합물로 이루어지는 킬레이트제 (B) 와, 열경화성 수지 (C) 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

- [0012] 또한, 25 °C, 이온 강도 0.1 mol/l 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 를, 이하, 간단히 「구리 이온과의 안정도수 (logK_{Cu})」 라고도 나타낸다.

- [0013] 상기 도전 페이스트에 있어서, 상기 구리 입자 (A) 는, pH 값이 3 이하인 분산매 중에서 환원 처리된 표면 개질 구리 입자인 것이 바람직하다. 또, 상기 구리 입자 (A) 가, 평균 1 차 입자경이 0.3 ~ 20 μm 인 금속 구리 입자와, 상기 금속 구리 입자 표면에 응집하여 부착된, 평균 1 차 입자경이 1 ~ 20 nm 인 수소화구리 미립자를 갖는 구리 복합 입자를 가열하여, 상기 수소화구리 미립자를 금속 구리 미립자로 변환시켜 형성된, 복합 금속 구리 입자여도 된다.

- [0014] 상기 분산매의 pH 값 조정제로서 포름산, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산, 황산, 질산, 염산

에서 선택되는 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 상기 수소화구리 미립자의 형성에 사용하는 수용성 구리 화합물 용액의 pH 조정제로서 포름산, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산, 황산, 질산, 염산에서 선택되는 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 킬레이트제 (B) 는, 질소 원자를 함유하는 관능기 (a) 와, 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 관능기 (b) 가, 방향 고리의 오르토 위치에 배치된 방향족 화합물로서, 상기 질소 원자와, 상기 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자가, 2 개 또는 3 개의 원자를 개재하여 결합되어 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 관능기 (b) 는, 수산기 또는 카르복시기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 질소 원자와, 상기 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자가, 2 개 또는 3 개의 탄소 원자를 개재하여 결합되어 있는 것이 바람직하다. 또, 상기 킬레이트제 (B) 는, 살리실하이드록삼산, 살리실알도옥심, o-아미노페놀, 살리실산에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 열경화성 수지 (C) 는, 페놀 수지, 디알틸프탈레이트 수지, 불포화 알키드 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 비스말레이트트리아진 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지에서 선택되는 적어도 하나의 수지인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 도전 페이스트는, 상기 구리 입자 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 킬레이트제 (B) 의 양이 0.01 ~ 1 질량부인 것이 바람직하다. 또, 상기 도전 페이스트는, 상기 구리 입자 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 열경화성 수지 (C) 의 양이 5 ~ 50 질량부인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 도전막 부착 기재는, 상기한 본 발명의 도전 페이스트를 경화시켜 형성한 도전막을, 기재 상에 가져 이루어지는 것을 특징으로 한다. 상기 도전막 부착 기재에 있어서, 상기 도전막의 체적 저항률은 $1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 도전막 부착 기재의 제조 방법은, 상기한 본 발명의 도전 페이스트를 기재 상에 도포한 후, 이 도전 페이스트를 경화시켜 도전막을 형성시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 고습도의 환경 하에서도, 산화구리의 형성을 억제할 수 있어, 낮은 체적 저항률을 장기간 유지할 수 있는 도전막을 형성 가능한 도전 페이스트로 할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 이와 같은 도전 페이스트를 사용함으로써, 배선 기관 등으로서의 신뢰성이 높고, 또한 산화 피막의 형성에 의한 체적 변동률의 상승이 억제된 도전막 부착 기관으로 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1 은 구리 입자의 습식 환원 처리의 실시에 사용하는 장치의 개략 구성예를 나타내는 설명도이다.

도 2 는 본 발명의 도전막 부착 기재의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명의 도전 페이스트는, X 선 광전자 분광법에 의해 구해지는 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 와, 25 °C, 이온 강도 0.1 mol/l 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$) 가 5 ~ 15 인 화합물로 이루어지는 킬레이트제 (B) 와, 열경화성 수지 (C) 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명에 의하면, 킬레이트제 (B) 로서 25 °C, 이온 강도 0.1 mol/l 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$) 가 소정 범위에 있는 화합물을 배합함으로써, 대기 중에 함유되는 산소 등과 반응하는 구리 이온의 양을 저감시킬 수 있다. 이 때문에, 산화구리의 형성이 억제된 도전 페이스트로 할 수 있다. 이와 같은 도전 페이스트로 형성한 도전막에서는, 산화구리를 주성분으로 하는 산화 피막이 잘 형성되지 않기 때문에, 고습도의 환경 하에서도, 체적 저항률의 상승이 억제된 도전막 부착 기재로 할 수 있다.

[0025] 구리 입자 (A) 는, 도전 페이스트의 도전 성분이 되는 것으로, X 선 광전자 분광법에 의해 구해지는 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하이다. X 선 광전자 분광법에 의해 구해지는 표면 산소 농도비 (O/Cu) 를, 이하, 간단히 「표면 산소 농도비 (O/Cu)」 라고 나타낸다.

- [0026] 「표면 산소 농도비 (O/Cu)」는, X 선 광전자 분광 분석에 의해 측정된, 구리 입자의 표면 구리 농도 (원자%)에 대한 표면 산소 농도 (원자%)의 비로 나타낸다. 본 명세서에 있어서, 「표면 구리 농도 (원자%)」 및 「표면 산소 농도 (원자%)」는, 각각 구리 입자 표면에서부터 중심을 향하여 약 3 nm 깊이까지의 범위의 입자 표층역에 대하여, X 선 광전자 분광 분석을 실시하여 얻은 측정값이다. 구리 입자 표면에서부터 중심을 향하여 약 3 nm 깊이까지의 범위는, 이 범위의 입자 영역에 대하여 각 성분의 농도 측정을 실시함으로써, 구리 입자의 표면 상태가 충분히 파악되는 범위이다.
- [0027] 구리 입자 (A)의 표면 산소 농도비 (O/Cu)가 0.5를 초과하면, 구리 입자 (A) 표면의 산화구리의 존재량이 과다하여, 도전막으로 했을 때에, 입자 간의 접촉 저항이 커, 체적 저항률이 높아질 우려가 있다. 표면 산소 농도비 (O/Cu)가 0.5 이하인 구리 입자 (A)를 사용함으로써, 구리 입자 간의 접촉 저항을 저감시킬 수 있어, 도전막으로 했을 때의 도전성을 향상시킬 수 있다. 구리 입자 (A)의 표면 산소 농도비 (O/Cu)는, 0.3 이하인 것이 바람직하다.
- [0028] 또, 구리 입자 (A)는, 입자 전체에 함유되는 산소 농도가 700 ppm 이하인 것이 바람직하다. 구리 입자에 함유되는 산소 농도는, 예를 들어 산소 농도계를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0029] 구리 입자 (A)로는, 표면 산소 농도비 (O/Cu)가 0.5 이하인 것이면, 여러 가지의 구리 입자를 사용할 수 있다. 구리 입자 (A)는, 금속 구리 입자여도 되고, 수소화구리 미립자, 또는 수소화구리 미립자를 가열한 금속 구리 미립자 (이하, 구리 미립자라고도 한다)여도 된다. 또, 구리 입자 (A)로는, 이들 금속 구리 입자와 구리 미립자가 복합된 형태의 복합 입자여도 된다. 복합 입자로는, 예를 들어 금속 구리 입자의 표면에 구리 미립자가 부착되거나 또는 결합된 형태의 것을 들 수 있다. 복합 입자에 대해서는, 상세한 것은 후술한다.
- [0030] 구리 입자 (A)의 평균 입자경은 0.01 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다. 구리 입자 (A)의 평균 입자경은, 구리 입자 (A)의 형상에 따라, 0.01 ~ 20 μm 의 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다. 구리 입자 (A)의 평균 입자경이 0.01 μm 이상이면, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트의 유동 특성이 양호해진다. 또, 구리 입자 (A)의 평균 입자경이 20 μm 이하이면, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트에 의해, 미세 배선을 제작하기 쉬워진다.
- [0031] 구리 입자 (A)가 금속 구리 입자를 함유하는 경우, 그 평균 입자경 (평균 1 차 입자경)은 0.3 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다. 또, 구리 입자 (A)가 구리 미립자만으로 이루어지는 경우, 그 응집 입자의 평균 입자경은 0.01 ~ 1 μm 인 것이 바람직하고, 0.02 ~ 0.4 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0032] 구리 입자 (A)가 금속 구리 입자를 함유하는 경우에 그 평균 입자경 (평균 1 차 입자경)이 0.3 μm 이상인 경우, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트의 유동 특성이 양호해진다. 또, 구리 입자 (A)가 구리 미립자만으로 이루어지는 경우에 그 응집 입자의 평균 입자경이 0.01 μm 이상인 경우에는, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트의 유동 특성이 양호해진다.
- [0033] 또, 구리 입자 (A)가 금속 구리 입자를 함유하는 경우에 그 평균 입자경 (평균 1 차 입자경)이 20 μm 이하인 경우에는, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트에 의해, 미세 배선을 제작하기 쉬워진다. 또, 구리 입자 (A)가 구리 미립자만으로 이루어지는 경우에 그 응집 입자의 평균 입자경이 1 μm 이하인 경우에는, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트에 의해, 미세 배선을 제작하기 쉬워진다.
- [0034] 표면 산소 농도비 (O/Cu)가 0.5 이하인 구리 입자 (A)로는, 예를 들어, 하기 구리 입자 (A1) ~ (A5)를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0035] (A1) 금속 구리 입자로서, 그 평균 1 차 입자경이 0.3 ~ 20 μm 인 금속 구리 입자.
- [0036] (A2) 금속 구리 입자로서, 그 평균 1 차 입자경이 0.3 ~ 20 μm 인 금속 구리 입자와, 상기 금속 구리 입자 표면에 부착된 수소화구리 미립자로서, 그 응집 입자의 평균 입자경이 20 ~ 400 nm인 수소화구리 미립자를 갖는 구리 복합 입자.
- [0037] (A3) 수소화구리 미립자로서, 그 응집 입자의 평균 입자경이 10 nm ~ 1 μm 인 수소화구리 미립자.
- [0038] (A4) 금속 구리 입자로서, 그 평균 1 차 입자경이 0.3 ~ 20 μm 인 금속 구리 입자와, 상기 금속 구리 입자 표면에 부착된 수소화구리 미립자를 가열한 금속 구리 미립자로서, 그 응집 입자의 평균 입자경이 20 ~ 400 nm인 금속 구리 미립자를 갖는 복합 금속 구리 입자.

- [0039] (A5) 금속 구리 미립자로서, 그 응집 입자의 평균 입자경이 10 nm ~ 1 μm 인 금속 구리 미립자.
- [0040] 또한, 복합 금속 구리 입자 (A4) 는, 구리 복합 입자 (A2) 의 수소화구리 미립자가, 가열 처리에 의해 금속 구리 미립자로 변환된 것이다. 또, 금속 구리 미립자 (A5) 는, 수소화구리 미립자 (A3) 이 가열 처리에 의해 변환된 것이다.
- [0041] 본 명세서 중에 있어서, 평균 입자경은, 이하와 같이 하여 구한 것이다. 즉, 금속 구리 입자에 대한 평균 1 차 입자경은, 주사형 전자 현미경 (이하, 「SEM」이라고 기재한다) 이미지 중에서 무작위로 선택한 100 개의 입자의 Feret 직경을 측정하고, 이들의 입자경을 평균하여 산출한 것이다.
- [0042] 또, 구리 미립자로 이루어지는 응집 입자의 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경 (이하, 「TEM」이라고 기재한다) 이미지 중에서 무작위로 선택한 100 개의 입자의 Feret 직경을 측정하고, 이들의 입자경을 평균하여 산출한 것이다.
- [0043] 또, 예를 들어 구리 복합 입자 (A2) 와 같이, 금속 구리 입자인 구리 입자와, 이 구리 입자 표면에 부착된 수소화구리 미립자를 함유하는 복합 입자의 경우에는, 이 복합 입자 전체를 SEM 에 의해 관찰하여, 구리 미립자도 포함하는 입자 전체의 Feret 직경을 측정하고, 얻어진 입자경을 평균하여 산출한 것이다.
- [0044] 이와 같은 구리 입자 (A) 로는, 예를 들어 구리 입자 표면을 환원 처리하여 이루어지는 「표면 개질 구리 입자」, 또는 금속 구리 입자 표면의 적어도 일부에 금속 구리 미립자가 부착된 「복합 금속 구리 입자」를 들 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서의 「표면 개질 구리 입자」는, 구리 입자 표면을, pH 값이 3 이하인 분산매 중에서 환원 처리하여 얻어진다. 「표면 개질 구리 입자」는, 예를 들어, (1) 구리 입자를 분산매에 분산시켜 「구리 분산액」으로 하는 공정, (2) 구리 분산액의 pH 값을 소정치 이하로 조정하는 공정, (3) 구리 분산액에 환원제를 첨가하는 공정의 하기의 (1) ~ (3) 의 공정을 갖는, 습식 환원법에 의해 제조할 수 있다.
- [0046] 상기 (1) ~ (3) 의 공정에 의해 얻어지는 표면 개질 구리 입자는, 주로 금속 구리 입자로 구성되는 것이다. 표면 개질 구리 입자의 평균 1 차 입자경은 0.3 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다 (금속 구리 입자 (A1)). 표면 개질 구리 입자에 있어서, 그 평균 1 차 입자경이 0.3 μm 이상이면, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트의 유동 특성이 양호해진다. 또, 표면 개질 구리 입자의 평균 1 차 입자경이 20 μm 이하이면, 이 구리 입자를 함유하는 도전 페이스트에 의해, 미세 배선을 제작하기 쉬워진다.
- [0047] 이하에, 표면 개질 구리 입자를 제조하는 공정 (1) ~ (3) 에 대하여 설명한다.
- [0048] (1) 구리 분산액의 제조
- [0049] 구리 분산액에 분산시키는 구리 입자는, 도전 페이스트로서 일반적으로 사용되는 구리 입자를 사용할 수 있다. 구리 분산액에 분산시키는 구리 입자의 입자 형상은 구상 (球狀) 이어도 되고, 판상이어도 된다.
- [0050] 구리 분산액에 분산시키는 구리 입자의 평균 입자경은, 0.3 ~ 20 μm 인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 μm 인 것이 보다 바람직하다. 구리 입자의 평균 입자경이 0.3 μm 미만이면, 도전 페이스트의 유동성을 저하시킬 우려가 있다. 한편, 구리 입자의 평균 입자경이 20 μm 를 초과하면, 얻어지는 도전 페이스트에 의한 미세 배선의 제작이 곤란해진다. 구리 입자의 평균 입자경을 0.3 ~ 20 μm 로 함으로써, 유동성이 양호하고, 또한 미세 배선의 제작에 적합한 도전 페이스트로 할 수 있다.
- [0051] 또한, 구리 입자의 평균 입자경은, SEM 이미지 중에서 무작위로 선출한 100 개의 금속 구리 입자의 Feret 직경을 측정하고, 그 평균치를 산출하여 얻은 것이다.
- [0052] 구리 분산액은, 상기의 구리 입자를 분말상으로 한 것을, 분산매에 투입하여 얻을 수 있다. 구리 분산액의 구리 입자의 농도는, 0.1 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하다. 구리 입자의 농도가 0.1 질량% 미만이면, 구리 분산액에 함유되는 분산매량이 과다해져, 생산 효율을 충분한 레벨로 유지하지 못할 우려가 있다. 한편, 구리 입자의 농도가 50 질량% 를 초과하면, 입자끼리의 응집의 영향이 과다해져, 표면 개질 구리 입자의 수율이 저감될 우려가 있다. 구리 분산액의 구리 입자의 농도를 0.1 ~ 50 질량% 의 범위로 함으로써, 표면 개질 구리 입자를 고수율로 얻을 수 있다.
- [0053] 구리 입자 분산액의 분산매로는, 구리 입자를 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 고극성을 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 고극성의 분산매로는, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 및 이들을 혼합한 혼합 매체 등을 사용할 수 있다. 고극성의 분산

때로는, 특히 물을 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0054] 분산매에 분산시키는 구리 입자는, 입자 표면의 산화를 방지하기 위하여, 표면 처리제로 입자 표면을 표면 처리한 것이어도 된다. 표면 처리제로는, 스테아르산, 팔미트산, 미리스트산 등의 장사슬 카르복실산을 사용할 수 있다.
- [0055] 표면 처리제로서 장사슬 카르복실산을 사용한 경우에는, 구리 입자 표면으로부터 장사슬 카르복실산 (표면 처리제) 을 제거한 후에 분산매에 분산시키는 것이 바람직하다. 구리 입자 표면으로부터 장사슬 카르복실산 (표면 처리제) 을 제거한 후에 분산매에 분산시킴으로써, 후술하는 환원 반응을 원활히 진행시킬 수 있다.
- [0056] 또한, 표면 처리제로서 장사슬 카르복실산을 사용한 경우에, 구리 입자를 그대로 환원 처리에 제공할 수도 있다. 장사슬 카르복실산의 제거는, 예를 들어 산을 사용한 세정 등의 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0057] 또, 구리 입자의 분산매에 대한 분산성을 향상시키기 위하여 구리 입자에 대하여 전처리를 실시하는 것이 바람직하다. 전처리를 실시함으로써, 구리 입자 표면이 친수성화된다. 이 때문에, 물 등의 고극성 분산매에 대한 구리 입자의 분산성을 높일 수 있다.
- [0058] 전처리제로는, 예를 들어 탄소수 6 이하의 지방족 모노카르복실산, 지방족 하이드록시모노카르복실산, 지방족 아미노산 등의 지방족 모노카르복실산류, 및 지방족 폴리카르복실산류를 바람직하게 사용할 수 있다. 지방족 폴리카르복실산류로는, 예를 들어, 탄소수 10 이하의 지방족 폴리카르복실산이나 지방족 하이드록시폴리카르복실산을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 탄소수 8 이하의 지방족 폴리카르복실산류이다. 전처리제로는, 구체적으로는, 글리신, 알라닌, 시트르산, 말산, 말레산, 말론산 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0059] 상기와 같이 하여 얻어진 구리 분산액에는, 분산제를 첨가하는 것이 바람직하다. 분산제로는, 구리 입자에 대하여 흡착성을 갖는 수용성의 각종 화합물을 사용할 수 있다.
- [0060] 분산제로는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 하이드록시프로필셀룰로오스, 프로필셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등의 수용성 고분자 화합물이나, 에틸렌디아민사아세트산, 이미노디아아세트산 등의 킬레이트 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 각 처리를 거친 후의 구리 입자 표면에 담지되어 존재하는 표면 처리제, 전처리제, 분산제의 양은, 구리 입자에 대하여 0.1 ~ 10 질량% 인 것이 바람직하다.
- [0062] 전처리제나 분산제에 의한 구리 입자의 처리는, 물 등의 용매에 전처리제 등을 첨가하여 얻어진 용액에, 구리 입자를 첨가하여 교반한다. 그리고, 이 용액 중에서, 구리 입자 표면에 전처리제 등을 담지하도록 하여 실시할 수 있다.
- [0063] 처리 속도를 높이기 위하여, 전처리를 실시할 때에는, 구리 분산액을 가열하면서 실시하는 것이 바람직하다. 가열 온도로는, 50 ℃ 이상, 물 등의 분산매의 비점 이하의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 분산매에 카르복실산 등의 표면 처리제나 분산제를 첨가한 경우에는, 가열 온도는, 이들 화합물의 비점 이하로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0064] 가열 처리하는 시간은, 5 분간 이상 3 시간 이하가 바람직하다. 가열 시간이 5 분간 미만이면, 처리 속도를 높이는 효과를 충분히 얻지 못할 우려가 있다. 한편, 3 시간을 초과하여 가열 처리를 실시하여도, 비용이 과도하게 높아질 우려가 있어, 경제적인 면에서 바람직하지 않다.
- [0065] 또한, 전처리 등을 실시할 때에는, 구리 입자 표면의 산화를 방지하기 위하여, 처리 용기 내를, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스로 치환하여 실시하는 것이 바람직하다. 전처리 후, 용제를 제거하고, 필요에 따라 물 등으로 세정함으로써, 분산액에 분산시키는 구리 입자를 얻을 수 있다.
- [0066] (2) 구리 분산액의 pH 값의 조정
- [0067] 상기 (1) 에서 얻어진 구리 분산액의 pH 값을 조정한다. pH 값의 조정은, 구리 분산액에 pH 조정제를 첨가하여 실시할 수 있다.
- [0068] 구리 분산액의 pH 조정제로는, 산을 사용할 수 있다. 구리 분산액의 pH 조정제로는, 예를 들어 포름산, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산 등의 카르복실산이나, 황산, 질산, 염산 등의 무기산을 바람직하게 사용할 수 있다. 카르복실산으로는, 상기 서술한 전처리제로서 사용한 카르복실산과 동일한 화합물을 사용할 수 있다.

- [0069] 이들 중에서도, pH 조정제로는, 카르복실산을 바람직하게 사용할 수 있다. pH 조정제로서 카르복실산을 사용함으로써, 카르복실산이 구리 입자 표면에 흡착되고, 환원 처리 후의 표면 개질 구리 입자의 표면에 잔존하여 입자 표면을 보호하여, 구리의 산화 반응을 억제할 수 있다.
- [0070] 특히, 포름산은, 환원성을 갖는 알데히드기 (-CHO) 를 갖기 때문에, 표면 개질된 구리 입자 표면에 잔존하여, 입자 표면의 산화의 진행을 억제할 수 있다. 이와 같은 구리 입자를 배합한 도전 페이스트를 사용함으로써, 산화 피막이 잘 형성되지 않아, 체적 저항률의 상승이 억제된 도전막을 형성할 수 있다. 또한, pH 조정제로는, 반드시 산 성분에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 분산액의 pH 값이 낮은 경우에는, pH 조정제로서 염기를 사용할 수도 있다.
- [0071] 구리 분산액의 pH 값은 3 이하로 하는 것이 바람직하다. 구리 분산액의 pH 값을 3 이하로 함으로써, 이후의 환원 처리 공정에서, 입자 표면의 산화막의 제거를 원활히 실시할 수 있어, 얻어지는 표면 개질 구리 입자의 표면 산소 농도를 저감시킬 수 있다. 분산액의 pH 값이 3 을 초과하면, 구리 입자 표면에 형성된 산화막을 제거하는 효과를 충분히 얻을 수 없어, 구리 입자 표면의 산소 농도를 충분히 저감시키지 못할 우려가 있다. 한편, 분산액의 pH 값은 0.5 이상으로 하는 것이 바람직하다. 분산액의 pH 값이 0.5 미만이면, 구리 이온이 과도하게 용출되어, 구리 입자의 표면 개질이 원활히 진행되기 어려워질 우려가 있다. 분산액의 pH 값은, 0.5 이상 2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 분산액의 pH 값이 3 이하인 경우에는, 이 분산액을 그대로 환원 처리해도 된다.
- [0072] (3) 구리 분산액의 환원 처리
- [0073] pH 값을 조정한 구리 분산액에 환원제를 첨가하여 환원 처리를 실시한다.
- [0074] 구리 분산액에 첨가하는 환원제로는, 금속 수소화물, 하이드라이드 환원제, 차아인산, 차아인산나트륨 등의 차아인산염, 디메틸아민보론 등의 아민보론, 및 포름산에서 선택되는 적어도 1 종을 사용할 수 있다. 금속 수소화물로는, 수소화리튬, 수소화칼륨, 및 수소화칼슘을 들 수 있다. 하이드라이드 환원제로는, 수소화리튬 알루미늄, 수소화붕소리튬, 및 수소화붕소나트륨을 들 수 있다. 이들 중, 차아인산, 차아인산나트륨을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0075] 또한, 상기와 같이, 포름산은 pH 조정제로서도 사용된다. 이 때문에, 분산매 중에 포름산을 첨가한 경우에는, 환원제로서 작용함과 함께 pH 조정제로서도 작용한다.
- [0076] 구리 분산액에 첨가하는 환원제는, 입자 표면의 구리 원자량에 대하여 매우 과잉으로 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 분산액에 함유되는 구리 입자의 전체 몰수에 대하여, 몰비로 1 배량 이상의 환원제를 첨가하는 것이 바람직하고, 구리 입자의 전체 구리 원자의 몰수에 대하여, 몰비로 1.2 ~ 10 배량의 환원제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 구리의 전체 몰수에 대하여, 10 배 이상의 양의 환원제를 첨가하면, 비용면에서 불리해져, 생산 비용이 과도하게 높아질 우려가 있다. 또, 환원제로부터의 분해 생성물의 양이 과다해져, 그 제거가 번잡해질 우려도 있다.
- [0078] 환원 반응은, 분산매의 온도를 5 ~ 60 °C 로 하여 실시하는 것이 바람직하고, 35 ~ 50 °C 로 하여 실시하는 것이 보다 바람직하다. 분산액의 온도를 60 °C 이하로 함으로써, 구리 분산액으로부터 분산매를 증발시켜 제거했을 때의, 분산액 전체의 농도 변화의 영향을 저감시킬 수 있다.
- [0079] 구리 입자의 환원은, 상기와 같이 구리 분산액에 환원제를 첨가하여 실시하거나, 또는 환원제를 첨가한 분산매에, 구리 입자를 분산시켜 실시할 수 있다.
- [0080] 또한, 환원제를 첨가한 후의 구리 분산액의 pH 값은, 반응 개시 시점부터 반응 종료시까지 3 이하의 상태를 유지하는 것이 바람직하다. 이로써, 구리 입자 표면의 산화막을 원활히 제거할 수 있다.
- [0081] 구리 분산액의 산화 환원 전위는, 환원제의 첨가량이나 종류 등에 의해, 적절히 조정할 수 있다. 구리 분산액의 산화 환원 전위는, 표준 수소 전극 (SHE) 의 전위에 대하여 100 ~ 300 mV 인 것이 바람직하고, 100 ~ 220 mV 인 것이 보다 바람직하다. 구리 분산액의 산화 환원 전위를, 표준 수소 전극 (SHE) 의 전위에 대하여 100 ~ 300 mV 로 함으로써, 구리 이온의 환원 반응을 원활히 진행시킬 수 있다.
- [0082] 또한, 산화 환원 전위는, 표준 전극으로부터의 전위차로서 구할 수 있다. 본 명세서에서는, 산화 환원 전위는, 표준 전극으로서 표준 수소 전극을 사용하여 측정된 전위차로 표기한다.

- [0083] 환원제의 분해가 거의 종료된 후, 표면 개질된 구리 입자를 분산액으로부터 분리한다. 그리고, 필요에 따라 물 등으로 세정, 건조시켜, 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 표면 개질 구리 입자, 즉 구리 입자 (A) 분말을 얻을 수 있다. 구리 입자 (A) 의 표면 산소 농도비 (O/Cu) 는, 상기 (1) ~ (3) 의 공정에 있어서, 예를 들어 구리 분산액의 pH 값의 조정이나, 구리 분산액의 산화 환원 전위의 조정에 의해, 원하는 범위로 조정할 수 있다.
- [0084] 상기 공정 (1) ~ (3) 의 표면 처리를 실시함으로써, 출발 원료로서의 구리 입자 표면에 존재하고 있던 산화구리 (Cu₂O, CuO) 를, 구리 원자로 환원시킬 수 있어, 도전성을 저해하는 요인이 되는 산화구리의 존재량을 저감시킬 수 있다.
- [0085] 또한, 환원제 분해물 등의 부생물은, 통상적으로 분산매에 가용인 성분이다. 이 때문에, 여과나 원심 분리함으로써, 이들 성분으로부터 구리 입자를 분리할 수 있다.
- [0086] 또, 상기 공정 (1) ~ (3) 의 표면 처리 후의 구리 입자 표면에서는, 환원제에 의해 구리 원자의 일부가 환원되어, 수소화구리가 생성되는 경우가 있다. 이 때문에, 표면 처리 후의 구리 입자는, 분산액으로부터 분리한 후, 40 ~ 120 °C 에서 가열 처리함으로써, 수소화구리를 구리로 변화시켜도 된다.
- [0087] 본 발명에 있어서의 「복합 금속 구리 입자」는, 이미 서술한 바와 같이, 금속 구리 입자 표면의 적어도 일부에, 금속 구리 미립자를 부착시킨 것이다. 「복합 금속 구리 입자」는, 금속 구리 입자 표면에 수소화구리 미립자가 부착되어 이루어지는 「구리 복합 입자」를 가열하여, 수소화구리 미립자를 금속 구리 미립자로 변환시켜 얻어지는 것이다. 또한, 금속 구리 입자 표면의 미립자의 부착 유무는, SEM 이미지를 관찰하여 확인할 수 있다. 또, 금속 구리 입자의 표면에 부착된 수소화구리 미립자의 동 측정은, X 선 회절 장치 (리가쿠사 제조, TTR-III) 를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0088] 구리 복합 입자의 금속 구리 입자는, 도전 페이스트에 일반적으로 사용되는 공지된 구리 입자를 사용할 수 있다. 금속 구리 입자의 입자 형상은, 구상이어도 되고, 판상이어도 된다.
- [0089] 구리 복합 입자의 금속 구리 입자의 평균 입자경은, 0.3 ~ 20 μm 인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0090] 금속 구리 입자의 평균 입자경이 0.3 μm 미만이면, 도전 페이스트로 했을 때에, 충분한 유동 특성을 얻을 수 없다. 한편, 금속 구리 입자의 평균 입자경이 20 μm 를 초과하면, 얻어지는 도전 페이스트에 의한, 미세 배선의 제작이 곤란해질 우려가 있다. 금속 구리 입자의 평균 입자경은, 1 ~ 10 μm 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 금속 구리 입자의 평균 입자경은, TEM 이미지 또는 SEM 이미지 중에서 무작위로 선출한 100 개의 금속 구리 입자의 Feret 직경을 측정하고, 이 측정값을 평균하여 산출한 것이다.
- [0091] 구리 복합 입자의 수소화구리 미립자는, 주로 1 ~ 20 nm 정도의 1 차 입자가 응집된 2 차 입자로서 존재하고 있다. 수소화구리 미립자의 입자 형상은 구상이어도 되고, 판상이어도 된다. 수소화구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경은, 20 ~ 400 nm 인 것이 바람직하고, 30 ~ 300 nm 인 것이 보다 바람직하며, 50 ~ 200 nm 인 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는 80 ~ 150 nm 이다. 수소화구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경이 20 nm 미만이면, 수소화구리 미립자의 용착·성장 발생하기 쉬워져, 도전막으로 했을 때에, 체적 수축에 수반하는 크랙 등의 문제가 발생할 우려가 있다. 한편, 수소화구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경이 400 nm 를 초과하면, 입자 표면적이 충분하지 않아, 표면 용해 현상이 잘 발생하지 않게 되어, 치밀한 도전막을 형성하는 것이 곤란해진다. 수소화구리 미립자의 평균 입자경은, TEM 이미지 또는 SEM 이미지 중에서 무작위로 선출한 100 개의 수소화구리 미립자의 Feret 직경을 측정하고, 그 측정값을 평균하여 산출한 것이다.
- [0092] 구리 복합 입자로는, 금속 구리 입자로서, 그 평균 1 차 입자경이 0.3 ~ 20 μm 인 금속 구리 입자와, 이 금속 구리 입자 표면에 부착된 수소화구리 미립자로서, 그 응집 입자의 평균 입자경이 20 ~ 400 nm 인 수소화구리 미립자를 갖는 복합 입자 (구리 복합 입자 (A2)) 인 것이 바람직하다.
- [0093] 금속 구리 입자 표면에 부착되는 수소화구리 미립자의 양은, 금속 구리 입자의 양의 5 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 35 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 수소화구리 미립자의 양이, 금속 구리 입자의 양에 대하여 5 질량% 미만이면, 금속 구리 입자 간에 도전 패스가 충분히 형성되지 않아, 도전막의 체적 저항률을 저감시키는 효과를 충분히 얻지 못할 우려가 있다. 한편, 수소화구리 미립자의 양이, 금속 구리 입자의 양에 대하여 50 질량% 를 초과하면, 도전 페이스트로서 충

분한 유동성을 확보하는 것이 곤란해진다.

- [0095] 또한, 금속 구리 입자의 표면에 부착된 수소화구리 미립자의 양은, 예를 들어, 환원제를 첨가하기 전의 수용성 구리 화합물 용액 중의 구리 이온 농도와, 수소화구리 미립자 생성 종료 후의 반응액 중에 잔존하는 구리 이온 농도의 차로부터 산출할 수 있다.
- [0096] 구리 복합 입자는, 예를 들어, (i) 반응계 (R) 에서 수소화구리 미립자를 형성하는 공정, (ii) 반응계 (R) 에 금속 구리 입자를 투입하고, 수소화구리 미립자를 금속 구리 입자 표면에 부착시켜 「구리 복합 입자」를 형성하는 공정, (iii) 「구리 복합 입자」를 반응계 (R) 로부터 분리하는 공정의, 하기의 (i) ~ (iii) 의 공정을 갖는 습식 환원법에 의해 제조할 수 있다. 이 구리 복합 입자를 가열하여, 수소화구리 미립자를 금속 구리 미립자로 변환시킴으로써, 「복합 금속 구리 입자」를 얻을 수 있다.
- [0097] 또한, 본 명세서에 있어서, 「반응계 (R)」이란, 수소화구리 미립자가 생성되는 계를 말한다. 반응계 (R) 은, (α) 수용성 구리 화합물 용액에 환원제를 첨가한 미반응 상태의 계뿐만 아니라, (β) 수용성 구리 화합물과 환원제의 반응에 의해, 수소화구리 미립자의 생성이 진행 중인 상태의 계, (γ) 수소화구리 미립자의 생성 반응이 종료되어, 생성 후의 수소화구리 입자가 분산된 상태의 계도 포괄하는 것이다.
- [0098] 즉, 「반응계 (R)」이란, 물 등의 용매에, 수용성 구리 화합물, 구리 이온, 각종 음이온과 함께, 수소화구리 미립자의 생성 후에 용매 중에 잔류하는 각종 이온, 그 밖의 잔류물, 환원제나 그 분해물 등이 존재하는 것을 말한다. 따라서, 생성 후의 수소화구리 미립자를 용액 중으로부터 분리하여, 새롭게 분산매에 분산시켜 얻은 분산액은, 본 명세서에 있어서의 반응계 (R) 에는 해당하지 않는 것으로 한다.
- [0099] 이하에, 구리 복합 입자를 제조하는 공정 (i) ~ (iii), 및 이 구리 복합 입자로부터 복합 금속 구리 입자를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0100] (i) 수소화구리 미립자의 형성
- [0101] 반응계 (R) 은, 수용성 구리 화합물을 용매에 첨가하여 형성한 수용성 구리 화합물 용액에, 적어도 환원제를 첨가하여 형성할 수 있다.
- [0102] 반응계 (R) 을 형성하는 수용성의 구리 화합물로는, 구리염이 바람직하다. 구리염으로는, 구리 (II) 이온과, 무기산 또는 카르복실산의 염이 보다 바람직하게 사용된다. 구리염을 형성하는 카르복실산으로는, 카르복시기의 탄소 원자도 포함한 탄소수가 1 ~ 4 인 카르복실산이 바람직하고, 포름산, 아세트산, 또는 프로피온산이 특히 바람직하다. 수용성의 구리 화합물로는, 황산구리, 질산구리, 포름산구리, 아세트산구리, 염화구리, 브롬화구리, 요오드화구리 등이 특히 바람직하게 사용된다.
- [0103] 또한, 상기의 수용성 구리 화합물 용액의 용매로는, 수용성 구리 화합물이 용해될 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다. 수용성 구리 화합물 용액의 용매로는, 특히 물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0104] 수용성 구리 화합물 용액에 함유되는 수용성 구리 화합물의 농도는, 용액 100 질량% 에 대하여 0.1 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하다. 수용성 구리 화합물의 농도가 0.1 질량% 미만이면, 용액 중의 수분량이 과다해져, 수소화구리 미립자의 생산 효율이 저하된다. 한편, 수용성 구리 화합물의 농도가 30 질량% 를 초과하면, 수소화구리 미립자의 수율이 오히려 저하될 우려가 있다.
- [0105] 환원제를 첨가하는 수용성 구리 화합물 용액은, pH 값을 소정치 이하로 조정하는 것이 바람직하다. 수용성 구리 화합물 용액의 pH 조정제로는, 표면 개질 구리 입자의 제조 공정의 설명에 있어서, 구리 분산액의 pH 조정제로서 열거한 산 성분과 동일한 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 포름산, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산, 황산, 질산, 염산 등을 사용할 수 있다.
- [0106] 이들 중에서도, 수용성 구리 화합물 용액의 pH 조정제로는, 포름산을 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 포름산은, 환원성을 갖는 알데히드기 (-CHO) 를 갖기 때문에, 입자 표면에 잔존하여, 구리 미립자의 산화를 억제할 수 있다.
- [0107] 수용성 구리 화합물 용액의 pH 값은, 3 이하로 하는 것이 바람직하다. 수용성 구리 화합물 용액의 pH 값을 3 이하로 함으로써, 수소화구리 미립자의 생성 효율을 향상시킬 수 있다. 이것은, 구리 이온과 수소 이온이 용액 중에 혼재하는 상태에서 환원 처리할 수 있기 때문인 것으로 추정된다. 수용성 구리 화합물 용액의 pH 값이 3 을 초과하면, 금속 구리 미립자가 생성되기 쉬워져, 수소화구리 미립자의 생성률이 저하되는 경우가 있다. 수소화구리 미립자의 생성률을 향상시키는 관점에서, 수용성 구리 화합물 용액의 pH 값은 0.5 ~ 2 로

하는 것이 보다 바람직하다.

- [0108] 환원제로는, 금속 수소화물, 하이드라이드 환원제, 차아인산, 차아인산나트륨 등의 차아인산염, 디메틸아민보론 등의 아민보론, 및 포름산에서 선택되는 적어도 1 종을 사용할 수 있다. 금속 수소화물로는, 수소화리튬, 수소화칼륨, 및 수소화칼슘을 들 수 있다. 하이드라이드 환원제로는, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소리튬, 및 수소화붕소나트륨을 들 수 있다. 이들 중에서도, 차아인산, 차아인산나트륨을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0109] 또한, 상기한 바와 같이, 포름산은 pH 조정제로서도 사용되기 때문에, 분산매 중에 포름산을 첨가한 경우에는, 환원제로서 작용함과 함께 pH 조정제로서도 작용한다.
- [0110] 수용성 구리 화합물 용액의 환원제는, 용액 중의 구리 이온에 대하여 1.2 ~ 10 배의 당량수 첨가하는 것이 바람직하다. 수용성 구리 화합물 용액에 첨가하는 환원제의 양이, 구리 이온의 양에 대하여 1.2 배의 당량수 미만이면, 충분한 환원 작용을 얻는 것이 곤란해진다. 한편, 환원제의 첨가량이, 구리 이온의 양에 대하여 10 배의 당량수를 초과하면, 수소화구리 미립자의, 나트륨, 붕소, 인 등의 불순물의 함유량을 증대시키는 경우가 있다.
- [0111] 반응계 (R) 은, 예를 들어, 상기의 환원제와 물 등의 용매를 혼합한 환원제 용액을, 수용성 구리 화합물 용액과 혼합하여 형성할 수 있다. 또, 반응계 (R) 은, 고체 상태의 환원제를, 수용성 구리 화합물 용액에 첨가하여 형성할 수도 있다. 이와 같이 하여 형성한 반응계 (R) 에서는, 산성 조건 하에서, 구리 이온이 환원제에 의해 환원되어 수소화구리 미립자가 생성되고, 입자 성장한다.
- [0112] (ii) 구리 복합 입자의 형성
- [0113] 상기 (i) 에서 형성한 반응계 (R) 에 금속 구리 입자를 투입하고, 이 금속 구리 입자 표면에 수소화구리 미립자를 부착시켜 「구리 복합 입자」를 형성한다.
- [0114] 먼저, 금속 구리 입자를 반응계 (R) 에 투입한다. 또한, 금속 구리 입자의 형상, 입자경에 대해서는, 상기 서술한 바와 같다.
- [0115] 금속 구리 입자는, 구리 이온이 존재하는 단계의 반응계 (R), 또는 수용성 구리 화합물 용액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0116] 구리 이온이 존재하는 반응계 (R) 에 금속 구리 입자를 첨가함으로써, 금속 구리 입자와 수소화구리 미립자가 공존하는 환경 하에서, 구리 이온의 환원 반응이 진행된다. 따라서, 금속 구리 입자와 수소화구리 미립자 사이에, 강고한 결합 상태를 형성할 수 있다. 또한, 반응계 (R) 중에서의 구리 이온의 존재 유무는, 구리 이온 전극이나 가시광 흡수 스펙트럼을 사용한 구리 이온의 농도 측정에 의해 확인할 수 있다. 또, 구리 이온의 존재 유무는, 수용액의 산화 환원 전위의 측정에 의해서도 확인할 수 있다.
- [0117] 즉, 금속 구리 입자는, 수소화구리 미립자의 생성 도중의 반응계 (R) 에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 환원제를 첨가하기 전의 수용성 구리 화합물 용액에 금속 구리 입자를 첨가하고, 그 후 환원제를 첨가하여 반응계 (R) 을 형성하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 수소화구리 미립자의 생성 도중의 반응계 (R) 에 금속 구리 입자를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0118] 또한, 금속 구리 입자를 첨가하는 반응계 (R) 은, 상기 상태의 것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 환원 반응의 진행에 의해 반응계 (R) 중의 구리 이온량이나 환원제량이 감소하여, 수소화구리 미립자의 생성이나, 생성 후의 수소화구리 미립자의 성장이 정지된 상태의 반응계 (R) 에 금속 구리 입자를 첨가해도 된다. 즉, 금속 구리 입자는, 수소화구리 미립자의 생성 전의 반응계 (R) 에 투입해도 되고, 수소화구리 미립자 생성 도중의 반응계 (R) 에 투입해도 되고, 또 수소화구리 미립자 생성 후의 반응계 (R) 에 투입해도 된다.
- [0119] 반응계 (R) 에 금속 구리 입자를 투입함으로써, 이 금속 구리 입자 표면에 수소 구리 미립자가 부착되어, 반응계 (R) 중에 「구리 복합 입자」를 형성할 수 있다.
- [0120] 금속 구리 입자를 첨가하는 반응계 (R) 에 함유되는 구리 이온의 존재량은, 환원제 첨가 전의 수용성 구리 화합물 용액의 구리 이온의 존재량에 대하여, 1 ~ 100 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 100 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 수용성 구리 화합물 용액 중의 구리는, 모두 이온화되어 있는 것으로 한다.
- [0121] 반응계 (R) 의 온도는, 60 °C 이하인 것이 바람직하다. 반응계 (R) 의 온도를 60 °C 이하로 함으로써, 반응계 (R) 중에서의 수소화구리 미립자의 분해를 억제할 수 있다.

- [0122] 금속 구리 입자는, 반응계 (R) 의 산화 환원 전위가 100 ~ 300 mVSHE 의 범위, 보다 바람직하게는 100 ~ 220 mVSHE 의 범위의 상태에서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0123] 또, 「SHE」는 표준 수소 전극을 의미하는 것이다. 또한, 「mVSHE」는, 표준 수소 전극을 기준으로 하여 측정된 산화 환원 전위를 나타내는 것이다. 본 명세서에 있어서, 산화 환원 전위의 측정값은, 표준 수소 전극을 기준으로 하여 측정된 것이다.
- [0124] (iii) 구리 복합 입자의 분리
- [0125] 반응계 (R) 중에 형성한 구리 복합 입자를, 이 반응계 (R) 로부터 분리한다.
- [0126] 구리 복합 입자를 반응계 (R) 로부터 분리하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않는다. 구리 복합 입자를 반응계 (R) 로부터 분리하는 방법으로는, 예를 들어, 원심 분리, 여과 등의 방법에 의해, 반응계 (R) 로부터 분말상의 구리 복합 입자를 분리할 수 있다.
- [0127] 반응계로부터 구리 복합 입자를 분리한 후, 입자 표면에 부착된 용해성 불순물을, 물 등의 세정액으로 제거하는 등의 세정을 실시한다. 이와 같이 하여 분리 후의 구리 복합 입자를 정제 처리함으로써, 금속 구리 입자 표면에 수소화구리 미립자가 부착된, 분말상의 구리 복합 입자를 얻을 수 있다. 또한, 구리 복합 입자의 분리를 실시하기 전에, 반응계 (R) 의 용매를 치환하여, 용매와 함께 환원제의 분해물 등의 불순물을 제거할 수도 있다.
- [0128] 반응계 (R) 로부터 분리한 구리 복합 입자를 가열 처리하여, 수소화구리 미립자를 금속 구리 미립자로 변환시킨다. 이로써, 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 복합 금속 구리 입자를 얻을 수 있다.
- [0129] 복합 금속 구리 입자는, 금속 구리 입자 간에 존재하는 금속 구리 미립자에 의해, 도전 패스를 확실하게 형성할 수 있어, 도전막으로 했을 때의 체적 저항률을 저감시킬 수 있다. 또, 상기한 바와 같이, 수소화구리 미립자를 금속 구리 미립자로 변환시킴으로써, 금속 구리 입자로부터의 금속 구리 미립자의 박리를 잘 발생시키지 않는 것으로 할 수 있다. 따라서, 도전 페이스트 중에 금속 구리 미립자가 유리됨에 따른, 도전 페이스트의 점도 상승이 억제된 도전 페이스트로 할 수 있다.
- [0130] 구리 복합 입자의 가열 처리는, 60 ~ 120 °C 의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 가열 온도가 120 °C 를 초과하면, 금속 구리 미립자끼리의 용착이 발생하기 쉬워져, 도전막으로 했을 때의 체적 저항률이 높아질 우려가 있다. 한편, 가열 온도가 60 °C 미만이면, 가열 처리에 필요로 하는 시간이 길어져, 제조 비용면에서 바람직하지 않다.
- [0131] 구리 복합 입자의 가열 처리는, 60 ~ 100 °C 에서 실시하는 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60 ~ 90 °C 에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 가열 처리 후에 얻어진 복합 금속 구리 입자의 잔존 수분량은, 3 질량% 이하가 바람직하고, 1.5 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0132] 구리 복합 입자의 가열 처리는, 상대 압력으로 -101 ~ -50 kPa 의 감압 하에서 실시하는 것이 바람직하다. -50 kPa 보다 큰 압력 하에서 가열 처리를 실시하면, 건조에 필요로 하는 시간이 길어져, 제조 비용면에서 바람직하지 않다. 한편, 가열 처리시의 압력을 -101 kPa 미만으로 하면, 예를 들어 물 등의 여분의 용매의 제거, 건조에 대형의 장치의 사용이 필요해져, 오히려 제조 비용이 높아진다.
- [0133] 「복합 금속 구리 입자」의 표면 산소 농도비 (O/Cu) 는, 상기 (i) ~ (iii)의 공정에 있어서, 수용성 구리 화합물 용액의 pH 값, 반응계 (R) 의 산화 환원 전위, 또는 반응계 (R) 의 온도 등을 조정하거나, 혹은 구리 복합 입자의 가열 처리 시의 산소 분압 등을 조정함으로써, 원하는 범위로 조정할 수 있다.
- [0134] 상기의 각 공정을 거쳐 얻어진 복합 금속 구리 입자의 금속 구리 입자의 평균 1 차 입자경은 0.3 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다. 또, 이 금속 구리 입자 표면에 부착되는 금속 구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경은 20 ~ 400 nm 인 것이 바람직하다 (복합 금속 구리 입자 (A4)).
- [0135] 「복합 금속 구리 입자」의 금속 구리 입자의 평균 입자경이 0.3 μm 미만이면, 도전 페이스트로 했을 때에, 충분한 유동 특성을 얻을 수 없다. 한편, 금속 구리 입자의 평균 입자경이 20 μm 를 초과하면, 얻어지는 도전 페이스트에 의한, 미세 배선의 제작이 곤란해진다. 「복합 금속 구리 입자」에 있어서의 금속 구리 입자의 평균 입자경은, 1 ~ 10 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0136] 「복합 금속 구리 입자」의 구리 미립자는, 구리 복합 입자에 있어서의 수소화구리 미립자와 동일하게, 주로 1 ~ 20 nm 정도의 1 차 입자가 응집된 2 차 입자로서 존재하고 있다. 구리 미립자의 입자 형상은 구상이어도

되고, 판상이어도 된다. 구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경이 20 nm 미만이면, 구리 미립자의 응착·성장이 발생하기 쉬워져, 도전막으로 했을 때에, 체적 수축에 수반하는 크랙 등의 문제가 발생할 우려가 있다.

한편, 구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경이 400 nm 를 초과하면, 입자 표면적이 충분하지 않아, 표면 용해 현상이 발생하기 어려워져, 치밀한 도전막을 형성하는 것이 곤란해진다. 구리 미립자의 응집 입자의 평균 입자경은, 30 ~ 300 nm 인 것이 보다 바람직하고, 50 ~ 200 nm 인 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는 80 ~ 150 nm 이다.

- [0137] 또한, 금속 구리 입자의 평균 입자경은, TEM 이미지 또는 SEM 이미지 중에서 무작위로 선출한 100 개의 금속 구리 입자의 Feret 직경을 측정하고, 이 측정값을 평균하여 산출한 것이다. 또, 구리 미립자의 평균 입자경은, TEM 이미지 또는 SEM 이미지 중에서 무작위로 선출한 100 개의 수소화구리 미립자의 Feret 직경을 측정하고, 그 측정값을 평균하여 산출한 것이다.
- [0138] 그 밖의 구리 입자 (A) 로는, 응집 입자의 평균 입자경이 10 nm ~ 1 μm 인 수소화구리 미립자 (A3) 도 바람직하게 사용된다. 수소화구리 미립자 (A3) 은, 예를 들어 「구리 복합 입자」의 제조 공정에서 사용한 수용성 구리 화합물의 용액을 사용하여 형성할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 이 수용성 구리 화합물의 용액에, pH 값이 3 이하이고, 또한 산화 환원 전위가 100 ~ 300 mVSHE, 바람직하게는 100 ~ 220 mVSHE 인 조건 하에서 환원제를 첨가함으로써 얻을 수 있다. 환원제로는, 「구리 복합 입자」의 제조 공정에서 사용한 환원제와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0139] 또한, 수소화 미립자의 응집 입자의 평균 입자경은, 환원 반응시의 반응 온도나 반응 시간을 제어하거나, 또는 분산제를 첨가함으로써 조정할 수 있다.
- [0140] 구리 입자 (A) 로는, 이 수소화구리 미립자 (A3) 을 가열 처리하여 얻어지는 금속 구리 미립자 (A5) 도 바람직하게 사용된다. 즉, 구리 입자 (A) 로는, 금속 구리 미립자로서 그 응집 입자의 평균 입자경이 10 nm ~ 1 μm 인 금속 구리 미립자 (A5) 도 바람직하게 사용된다.
- [0141] 또, 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 를 얻는 방법으로는, 상기와 같은 습식 환원에 의한 방법에 한정되지 않는다. 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 를 얻는 방법으로는, 예를 들어 구리 분말의 표면에 형성된 산화막을, 염산, 황산, 질산 등의 산을 사용하여 세정하고, 산화막을 용해시켜 제거하는 것에 의해서도 실시할 수 있다.
- [0142] 또한, 표면 산소 농도비 (O/Cu) 가 0.5 이하인 구리 입자 (A) 를 얻기 위한 방법으로는, 상기의 방법 이외에도, 예를 들어, 구리 입자 표면에 환원성의 가스를 도입하여, 이 가스 중에서 구리 입자를 가열 처리 등을 하는 것에 의해서도 실시할 수 있다.
- [0143] 구체적으로는, 예를 들어, 먼저, 수소, 일산화탄소, 천연 가스, 암모니아 분해 가스 등의 환원성 기체를 도입하거나, 또는 내부를 진공으로 함으로써, 환원로 내를 환원성 분위기로 한다. 그리고, 이 환원로 내에 구리 입자를 넣고, 120 ~ 400 °C 의 온도 범위에서 구리 입자를 환원 처리함으로써, 입자 표면의 산화물을 제거할 수 있다.
- [0144] 또, 환원성 가스를 사용하는 그 밖의 방법으로는, 불활성 gas와 환원성 gas의 혼합 gas 중에서, 플라즈마를 발생시켜, 구리 입자 표면을 플라즈마 처리하는 방법에 의해서도, 구리 입자 표면을 환원 처리할 수 있다.
- [0145] 예를 들어 도 1 에 나타내는 바와 같이, 반응조 (1) 의 가스 도입구 (7) 로부터, 불활성 gas와 환원성 gas의 혼합 가스를 공급하여, 평판상의 상부 전극 (2) 에 접속된 교류 전원 (5) 을 가동시킨다. 그리고, 상부 전극 (2) 과 하부 전극 (3) 사이에서, 글로우 방전에 의해 플라즈마를 발생시킴과 함께, 상부 전극 (2) 과 하부 전극 (3) 사이의 영역, 구체적으로는 하부 전극 (3) 상에 재치(載置) 한 고체 유전체 (6) 상에, 피처리물 (4), 즉 구리 입자를 배치함으로써, 이 구리 입자 표면을 환원 처리할 수 있다.
- [0146] 또, 구리 입자의 표면 산소 농도를 조정하는 그 밖의 방법으로는, 구리 입자와, 하기에 서술하는 킬레이트제 (B), 열경화성 수지 (C) 등을 혼합할 때에, 3 개 롤밀이나 비즈밀을 사용하여 혼합물 (페이스트) 전체를 교반하는 것에 의해서도 실시할 수 있다.
- [0147] 킬레이트제 (B) 는, 구리 이온에 배위하며, 하기 식 (1) 로 나타내는 반응에 의해, 구리 이온과 착물을 형성할 수 있는 화합물이다.

수학식 1



· · · (1)

[0148]

[0149] 단, 식 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0150] M : 구리 이온

[0151] Z : 킬레이트제 (B)

[0152] MZ : 착염

[0153] x : 구리 1 개와 결합하는 킬레이트제 (B) 의 수

[0154] 킬레이트제 (B) 는, 25 ℃, 이온 강도 0.1 mol/ℓ 에서의, 상기 식 (1) 의 x = 1 인 경우에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 가 5 ~ 15 인 화합물이다. 안정도 상수 (logK_{Cu}) 는, 킬레이트제와 금속의 결합력의 강도를 나타내는 지표이다. 안정도 상수 (logK_{Cu}) 는, 상기 식 (1) 로 나타난 반응식의 평형 상수 (K_{Cu}) 의 대수값으로서 구할 수 있다. K_{Cu} 는, 구체적으로는, 하기 식 (2) 에 의해 구할 수 있다.

수학식 2

$$K_{Cu} = \frac{[MZ_x]}{[M] \cdot [Z]^x}$$

· · · (2)

[0155]

[0156] (단, 상기 식 (2) 에 있어서, [] 는 괄호 내의 각 성분의 농도를 나타낸다)

[0157] 본 발명에 있어서의 「안정도 상수 (logK_{Cu})」 에 관하여, 여러 가지의 화합물에 대한 구체적인 수치로는, 예를 들어, 화학 편람 (마루젠), Stability Constants of Metal-Ion Complexes (PERGAMON PRESS), Journal of Chemical Engineering Data (ACS Publications) 등의 문헌에 기재되어 있다.

[0158] 킬레이트제 (B) 로서 구리 이온과의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 가 5 이상인 화합물을 배합함으로써, 페이스트 내에서 발생한 구리 이온의 적어도 일부는, 킬레이트제 (B) 와 착물을 형성할 것으로 생각된다. 이 때문에, 대기 중의 수분이나, 예를 들어 O₂, H₂O 등에 함유되는 산소 등과 반응하는 구리 이온의 양을 저감시킬 수 있어, 페이스트 내에서의 산화구리의 형성을 억제할 수 있다. 또, 킬레이트제 (B) 는, 구리 이온과 잘 해리되지 않기 때문에, 고습도의 환경 하에서 방치해도, 착물의 상태를 장기간 유지할 수 있다. 이 때문에, 산화 피막이 잘 형성되지 않아, 체적 저항률의 상승이 억제된 도전막을 형성할 수 있는 도전 페이스트로 할 수 있다.

[0159] 킬레이트제 (B) 의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 가 5 미만이면, 구리 이온에 대한 결합력이 충분하지 않기 때문에, 대기 중의 수분이나 산소 등과 반응하는 구리 이온의 양을 충분히 저감시킬 수 없어, 산화구리의 생성을 억제하는 것이 곤란해진다. 또, 킬레이트제 (B) 의 안정도 상수 (logK_{Cu}) 가 15 를 초과하면, 킬레이트제 (B) 의 구리 이온에 대한 결합력이 지나치게 강하여, 구리 입자끼리의 접촉을 저해하여 도전성을 저하시킬 우려가 있다. 이것은, 킬레이트제 (B) 가, 구리 입자 표면에 존재하는 구리 이온뿐만 아니라, 구리 (금속 구리) 에도 작용하기 때문인 것으로 추정된다. 안정도 상수 (logK_{Cu}) 는, 보다 바람직하게는 7 ~ 14 이다.

[0160] 킬레이트제 (B) 로는, 질소 원자를 함유하는 관능기 (a) 와, 질소 원자 이외의 고립 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 관능기 (b) 가, 방향 고리의 오르토 위치에 배치되어 있고, 관능기 (a) 의 「질소 원자」와, 관능기 (b) 의 「고립 전자쌍을 갖는 원자」가, 2 개 또는 3 개의 원자를 개재하여 결합된 방향족 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기의 분자 구조를 갖는 화합물을, 킬레이트제 (B) 로서 배합함으로써, 구리 이온과 안정적

인 착물을 형성할 수 있다.

[0161] 관능기 (a) 의 「질소 원자」와, 관능기 (b) 의 「고립 전자쌍을 갖는 원자」 사이에 개재하는 원자로는, 탄소 원자를 들 수 있다.

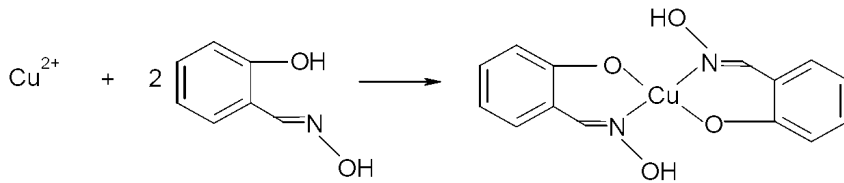
[0162] 상기의 방향족 화합물 중에서도, 킬레이트제 (B) 로는, 관능기 (a) 의 질소 원자와, 관능기 (b) 의 고립 전자쌍을 갖는 원자가, 2 개 또는 3 개의 탄소 원자를 개재하여 결합되어 있는 것이 바람직하게 사용된다.

[0163] 고립 전자쌍을 갖는, 질소 원자 이외의 원자를 함유하는 관능기 (b) 로서 바람직한 것으로는, 예를 들어, 수산기, 또는 카르복시기를 들 수 있다.

[0164] 킬레이트제 (B) 로는, 구체적으로는, 예를 들어 살리실하이드록삼산, 살리실알도옥심, o-아미노페놀, 살리실산에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 사용할 수 있다.

[0165] 킬레이트제 (B) 로서 살리실알도옥심을 사용한 경우에는, 하기 화학식 (I) 로 나타내는 반응에 의해, 구리 이온과의 착물이 형성된다.

[0166] [화학식 1]



[0167] 도전 페이스트에 있어서의 킬레이트제 (B) 의 함유량은, 구리 입자 (A) 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 1 질량부인 것이 바람직하다. 킬레이트제 (B) 의 함유량이 0.01 질량부 미만이면, 도전막으로 했을 때, 체적 저항률의 상승을 억제하는 효과를 충분히 얻지 못할 우려가 있다. 한편, 킬레이트제 (B) 의 함유량이 1 질량부를 초과하면, 구리 입자끼리의 접촉을 저해하여, 도전성을 저하시킬 우려가 있다.

[0169] 열경화성 수지 (C) 로는, 통상적인 경화 온도에서 충분히 경화 가능한 것이면, 도전 페이스트의 수지 바인더로서 사용되는 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다.

[0170] 열경화성 수지 (C) 로는, 예를 들어 페놀 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 불포화 알키드 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 비스말레이드트리아진 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 페놀 수지가 특히 바람직하게 사용된다.

[0171] 열경화성 수지 (C) 는, 경화 후의 수지 성분이 도전성을 저해하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 도전 페이스트에 있어서의 열경화성 수지 (C) 의 함유량은, 구리 입자의 체적과, 구리 입자 간에 존재하는 공극의 체적 비율에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0172] 도전 페이스트에 있어서의 열경화성 수지 (C) 의 함유량은, 통상적으로, 구리 입자 (A) 분말 100 질량부에 대하여 5 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 5 ~ 20 질량부인 것이 보다 바람직하다. 열경화성 수지의 함유량이 5 질량부 미만이면, 페이스트체로서 충분한 유동 특성을 얻는 것이 곤란해진다. 한편, 열경화성 수지의 함유량이 50 질량부를 초과하면, 경화 후의 수지 성분에 의해, 구리 입자 간의 접촉이 저해되어, 도전체의 체적 저항률을 상승시킬 우려가 있다.

[0173] 본 발명의 도전 페이스트는, 상기 (A) ~ (C) 의 성분에 추가하여, 필요에 따라, 용제나 각종 첨가제 (레벨링제, 커플링제, 점도 조정제, 산화 방지제 등) 등의 그 밖의 성분을, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 함유하고 있어도 된다. 특히, 적당한 유동성을 갖는 페이스트체를 얻기 위하여, 열경화성 수지 (C) 를 용해할 수 있는 용제를 함유시키는 것이 바람직하다.

[0174] 도전 페이스트에 함유시키는 용제로는, 예를 들어, 시클로헥사논, 시클로헥산올, 테르피네올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트를 바람직하게 사용할 수 있다. 인쇄용 페이스트체로서 적당한 점도 범위로 하는 관점에서, 도전 페이스트에 함유시키는 용제의 양은, 구리 입자에 대하여 1 ~ 10 질량% 가 바람직하다.

- [0175] 도전 페이스트는, 상기 (A) ~ (C) 의 각 성분을, 용제 등의 그 밖의 성분과 혼합하여 얻을 수 있다.
- [0176] 상기의 (A) ~ (C) 의 각 성분을 혼합할 때에는, 열경화성 수지의 경화나 용제의 휘발이 발생하지 않는 정도의 온도 하에서, 가열하면서 실시할 수 있다. 혼합, 교반시의 온도는, 10 ~ 40 ℃ 로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 20 ~ 30 ℃ 로 하는 것이 바람직하다. 도전 페이스트를 형성할 때에, 10 ℃ 이상의 온도로 함으로써, 페이스트의 점도를 충분히 저하시킬 수 있어, 교반을 원활하게 또한 충분히 실시할 수 있다. 또, 구리 입자 표면에 생성된 수소화구리를 구리 원자로 할 수 있다. 한편, 도전 페이스트를 형성할 때의 온도가 120 ℃ 를 초과하면, 페이스트 중에서 열경화성 수지 (C) 의 경화가 발생하거나, 입자끼리의 용착이 발생하거나 할 우려가 있다.
- [0177] 또한, 혼합시에 구리 입자가 산화되는 것을 방지하기 위하여, 불활성 가스로 치환한 용기 내에서 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0178] 이상 설명한 본 발명의 도전 페이스트에서는, 공기 중에서도 잘 산화되지 않아, 종래의 도전 페이스트와 비교하여, 산화구리의 생성에 의한 체적 저항률의 상승이 억제된 도전막을 형성할 수 있다.
- [0179] 본 발명의 도전막 부착 기재 (10) 는, 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 즉, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 상기 서술한 도전 페이스트를, 기재 (11) 의 표면에 도포하여 도전 페이스트막을 형성한다. 그리고, 용제 등의 휘발성 성분을 제거한 후, 열경화성 수지 (C) 를 경화시켜, 기재 (11) 상에 도전막 (12) 을 형성함으로써 제조할 수 있다.
- [0180] 기재 (11) 로는, 유리 기판, 플라스틱 기재, 섬유 강화 복합 재료, 세라믹스 기판 등을 사용할 수 있다. 섬유 강화 복합 재료로는, 유리 섬유 강화 수지 기판 등을 들 수 있고, 플라스틱 기재로는, 예를 들어, 폴리이미드 필름, 폴리에스테르 필름 등으로 이루어지는 필름상의 기판 등을 들 수 있다.
- [0181] 특히, 프린트 배선판에 사용되는, 유리 섬유 강화 에폭시 수지 기판 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0182] 도전 페이스트의 도포 방법으로는, 스크린 인쇄법, 롤 코트법, 에어 나이프 코트법, 블레이드 코트법, 바 코트법, 그라비아 코트법, 다이 코트법, 슬라이드 코트법 등의 공지된 방법을 들 수 있다.
- [0183] 이 중에서도, 표면 및 측면에 있어서의 요철의 발생이 억제된 매끄러운 배선 형상을, 기재 (11) 상에 효율적으로 형성하는 관점에서, 스크린 인쇄법이 바람직하게 사용된다.
- [0184] 열경화성 수지 (C) 의 경화는, 도전 페이스트막을 형성한 기재 (11) 를 100 ~ 300 ℃ 의 온도에서 유지함으로써 실시할 수 있다. 경화 온도가 100 ℃ 미만이면, 열경화성 수지를 충분히 경화시키는 것이 곤란해진다. 한편, 경화 온도가 300 ℃ 를 초과하면, 플라스틱 필름 등의 열가소성 수지로 형성한 기재 (11) 를 사용한 경우, 기재 (11) 가 변형될 우려가 있다. 경화 방법으로는, 온풍 가열, 열 복사 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 도전막의 형성은, 공기 중에서 실시해도 되고, 또 산소량이 적은 질소 분위기 하 등에서 실시해도 된다.
- [0185] 도전막 (12) 의 체적 저항률은, $1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다. 도전막 (12) 의 체적 저항률이 $1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 를 초과하면, 전자 기기용의 도전체로서 충분한 도전성을 얻지 못할 우려가 있다.
- [0186] 기재 (11) 상의 도전막 (12) 의 두께는, 안정적인 도전성을 확보하고, 또한 배선 형상을 유지하기 쉽게 하는 관점에서, 1 ~ 200 μm 인 것이 바람직하고, 5 ~ 100 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0187] 본 발명에 관련된 도전막 부착 기재에 있어서는, 도전막을, 상기 서술한 본 발명의 도전 페이스트를 사용하여 형성하고 있기 때문에, 산화구리에 의한 산화 피막이 잘 생성되지 않아, 종래의 도전막 부착 기재와 비교하여, 체적 저항률이 낮고, 또 고습도의 환경 하에서 장기간 사용해도, 체적 저항률의 상승이 억제된 도전막 부착 기재로 할 수 있다.
- [0188] 이상, 본 발명의 도전막 부착 기재에 대하여 일례를 들어 설명했지만, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한도에서, 또한 필요에 따라 적절히 구성을 변경할 수 있다. 또, 본 발명의 도전막 부착 기재의 제조 방법에서는, 각 부의 형성 순서 등에 대해서도, 도전막 부착 기재의 제조가 가능한 한도에서 적절히 변경할 수 있다.
- [0189] 실시예
- [0190] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱더 상세히 설명한다.

- [0191] 먼저, 구리 입자에 환원 처리를 실시한, 구리 입자 (A) (표면 개질 구리 입자) 를 얻었다. 즉, 유리제 비커에 포름산 3.0 g 과 50 wt% 차아인산 수용액 9.0 g 을 투입하여, 이 비커를 워터 배스에 넣고 40 °C 로 유지하였다. 이 비커 내에, 구리 입자 (미츠이 금속 광업사 제조, 상품명 : 「1400YP」, 평균 1 차 입자경 : 7 μm) 5.0 g 을 서서히 첨가하고, 30 분간 교반하여, 「구리 분산액」을 얻었다. 얻어진 「구리 분산액」으로부터, 원심 분리기를 사용하여, 회전수 3000 rpm 으로 10 분간 원심 분리하여 침전물을 회수하였다. 이 침전물을 증류수 30 g 에 분산시키고, 원심 분리에 의해 다시 응집물을 침전시켜, 침전물을 분리하였다. 얻어진 침전물을, -35 kPa 의 감압 하, 80 °C 에서 60 분간 가열하여, 잔류 수분을 휘발시켜 서서히 제거하여, 입자 표면이 표면 개질된 구리 입자 (A-1) 을 얻었다.
- [0192] 얻어진 구리 입자 (A-1) 에 대하여, X 선 광전자 분광 분석 장치 (알박·파이사 제조, 상품명 : 「ESCA5500」) 에 의해, 하기의 조건 하에서 표면 산소 농도 [원자%], 및 표면 구리 농도 [원자%] 의 측정을 실시하였다.
- [0193] · 분석 면적 : 800 $\text{mm}^2 \phi$
- [0194] · Pass Energy : 93.9 eV
- [0195] · Energy Step : 0.8 eV/step
- [0196] 얻어진 표면 산소 농도를 표면 구리 농도로 나누어, 표면 산소 농도비 (O/Cu) 를 산출한 결과, 구리 입자 (A-1) 의 표면 산소 농도비 (O/Cu) 는 0.16 이었다.
- [0197] 또한, 구리 입자 (A-1) 중의 산소량을, 산소량계 (LECO 사 제조, 상품명 : 「ROH600」) 를 사용하여 측정한 결과, 산소량은 460 ppm 이었다.
- [0198] (실시예 1)
- [0199] 페놀 수지 (군에이 화학사 제조, 상품명 : 「레지톱 PL6220」) 0.74 g 과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 0.43 g 을 혼합한 수지 용액에, 살리실하이드록삼산 0.005 g 을 배합하여 용해시켰다. 이 수지 용액에, 구리 입자 (A-1) 5.0 g 을 배합하여, 막자사발 중에서 혼합하여 도전 페이스트 1 을 얻었다.
- [0200] 이 도전 페이스트 1 을, 스크린 인쇄법에 의해, 유리 기판 상에, 폭 1 mm, 두께 20 μm 의 떠상의 배선 형상으로 도포하고, 150 °C 에서 30 분간 가열하여 페놀 수지를 경화시켜, 도전막 1 을 갖는 도전막 부착 기판 1 을 형성하였다.
- [0201] (실시예 2)
- [0202] 살리실하이드록삼산의 배합량을 0.0125 g 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 2 를 얻었다.
- [0203] (실시예 3)
- [0204] 살리실하이드록삼산 0.005 g 대신에, 살리실알도옥심 0.025 g 을 수지 용액에 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 3 을 얻었다.
- [0205] (실시예 4)
- [0206] 살리실알도옥심의 배합량을 0.0125 g 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 도전 페이스트 4 를 얻었다.
- [0207] (실시예 5)
- [0208] 살리실하이드록삼산 0.005 g 대신에, o-아미노페놀 0.0125 g 을 수지 용액에 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 5 를 얻었다.
- [0209] (실시예 6)
- [0210] 살리실하이드록삼산 0.005 g 대신에, 살리실산 0.0125 g 을 수지 용액에 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 6 을 얻었다.
- [0211] (비교예 1)
- [0212] 살리실하이드록삼산 0.005 g 을 수지 용액에 첨가하지 않는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 7 을 얻었다.

- [0213] (비교예 2)
- [0214] 살리실하이드록삼산 0.005 g 대신에, 살리실하이드라지드 0.0125 g 을 수지 용액에 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 8 을 얻었다.
- [0215] (비교예 3)
- [0216] 살리실하이드록삼산 0.005 g 대신에, 아비에트산 0.0125 g 을 수지 용액에 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전 페이스트 9 를 얻었다.
- [0217] 도전 페이스트 1 대신에, 유리 기관 상에 도전 페이스트 2 ~ 6 을 도포하여, 도전막 2 ~ 6 을 형성한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 도전막 부착 기재 2 ~ 6 (실시예 2 ~ 6) 을 얻었다. 또, 도전 페이스트 1 대신에, 유리 기관 상에 도전 페이스트 7 ~ 9 를 도포하여, 도전막 7 ~ 9 를 형성한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 도전막 부착 기재 7 ~ 9 (비교예 1 ~ 3) 를 얻었다.
- [0218] (도전체 배선의 저항)
- [0219] 얻어진 도전막 1 ~ 9 의 저항값을, 저항값계 (키슬리사 제조, 상품명 : 「밀리움 하이테스터」) 를 사용하여 측정하였다.
- [0220] (내구성 시험)
- [0221] 그 후, 도전막 부착 기재 1 ~ 9 에 대하여, 고온 고습의 환경 하에서의 내구성 시험을 실시하였다. 즉, 도전막 부착 기재 1 ~ 9 를 70 ℃, 85 %RH 의 고온 고습으로 한 조 (槽) 내에서 60 시간 유지한 후, 도전막 1 ~ 9 의 저항값을 측정하였다.
- [0222] 표 1 에, 초기의 체적 저항률, 및 고온 고습의 환경 하에서의 내구성 시험 후의 체적 저항률의 변동률을, 킬레이트제 (B) 에 사용하는 화합물의 종류, 킬레이트제 (B) 에 사용하는 화합물의, 25 ℃, 이온 강도 0.1 mol/ℓ 에 있어서의 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$), 및 킬레이트제 (B) 의 첨가량과 함께 나타낸다. 또한, 표 1 에 있어서, 킬레이트제 (B) 의 첨가량은, 구리 입자 100 질량부에 대한 첨가량 (질량부) 으로 나타낸 것이다.

표 1

	도전 페이스트	킬레이트제 B			체적 저항률 (초기) [$\mu\Omega\text{cm}$]	체적 저항률의 변동률 (내구성 시험 후) [%]
		화합물	안정도 상수 $\log K_{Cu}$	첨가량 [질량부]		
실시예 1	1	살리실하이드록시산	13	0.1	27	4
실시예 2	2	살리실하이드록시산	13	0.25	27	6
실시예 3	3	살리실알도옥심	13	0.5	23	6
실시예 4	4	살리실알도옥심	13	0.25	24	7
실시예 5	5	o-아미노페놀	7.8	0.25	28	4
실시예 6	6	살리실산	11	0.25	36	4
비교예 1	7	-	-	-	36	9
비교예 2	8	살리실하이드라지드	16	0.25	43	12
비교예 3	9	아비에트산	2	0.25	35	10

[0223]

[0224] 표 1로부터 분명한 바와 같이, 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$) 가 5 ~ 15 인 킬레이트제 (B) 를 배합한 도전 페이스트 1 ~ 6 을 사용하여, 도전막 1 ~ 6 을 형성한 도전막 부착 기재 1 ~ 6 에서는, 체적 저항률이 낮고, 고온 고습 환경 하에서 방치한 후의 체적 저항률의 변동률도 낮게 억제되어 있었다.

[0225] 한편, 킬레이트제 (B) 를 배합하지 않고 형성한 도전 페이스트 7 을 사용하여, 도전막 7 을 형성한 도전막 부착 기재 7 (비교예 1) 에서는, 고온 고습 환경 하에서 방치한 후의 체적 저항률의 변동률이 9 % 로 높아, 내구성이 열등한 것이었다. 또, 킬레이트제 (B) 로서, 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$) 가 15 를 초과하는 화합물 (살리실하이드라지드) 을 배합한 도전 페이스트 8, 및 구리 이온과의 안정도 상수 ($\log K_{Cu}$) 가 5 미만인 화합물 (아비에트산) 을 배합한 도전 페이스트 9 를 사용하여, 도전막 8 ~ 9 를 형성한 도전막 부착 기재 8 ~ 9 에서는, 초기의 체적 저항률이 높고, 또 고온 고습 환경 하에서 방치한 후의 체적 저항률의 변동률도, 10 ~ 12 % 로 높아져 있어, 내구성이 열등한 것이었다.

부호의 설명

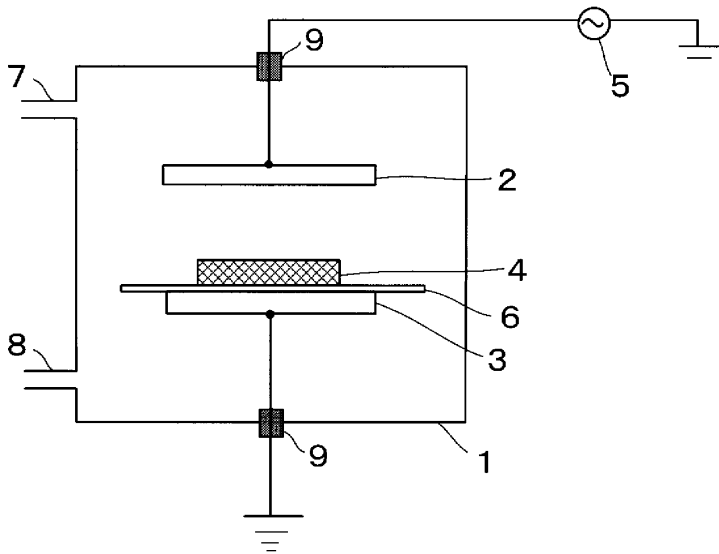
[0226]

- 1 : 반응조
- 2 : 상부 전극

- 3 : 하부 전극
- 4 : 피처리물
- 5 : 교류 전원
- 6 : 고체 유전체
- 7 : 가스 도입구
- 8 : 가스 배출구
- 9 : 절연물
- 10 : 도전막 부착 기재
- 11 : 기재
- 12 : 도전막

도면

도면1



도면2

