

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157704 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) *H05K 3/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062658
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 17 日(17.05.2012)
- (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 2011-111872 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011) JP
特願 2011-289317 2011 年 12 月 28 日(28.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤千穂(ITO, Chiho) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 八塚剛志(TATSUKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 柿原康男(KAKIHARA, Yasuo) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 10 番 1 号 九段勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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, COPPER PASTE, METHOD FOR MANUFACTURING CONDUCTIVE COATING FILM, AND CONDUCTIVE COATING FILM

(54) 発明の名称: 銅粉末、銅ペースト、導電性塗膜の製造方法及び導電性塗膜

(57) Abstract: [Problem] To provide copper powder and copper paste for forming a copper powder-containing coating film that can be treated through electroless metal plating without using an expensive catalyst such as palladium, and a method for manufacturing a conductive coating film by forming a copper powder-containing coating film using the copper paste and treating the coating film through an electroless metal plating process or a heating process using superheated steam. [Solution] Provided is a method for manufacturing a conductive coating film using copper powder and copper paste including the copper powder. The copper powder has an average grain diameter of 0.05 to 2 μm measured by an SEM and satisfies Formula 1 where SSA denotes a BET specific surface area (m^2/g) and C denotes a carbon concentration (weight %). In the method, a copper powder-containing coating film is formed on an insulating substrate by using the copper powder and the copper paste and is dried, and an electroless metal plating process or a heating process using superheated steam is performed on the coating film. $C/SSA \leq 7 \times 10^{-2} \dots [1]$

(57) 要約: 【課題】パラジウム等の高価な触媒を用いることなく無電解金属めっきを施すことのできる銅粉末含有塗膜用の銅粉末及び銅ペーストと、該銅ペーストを用いて形成される銅粉末含有塗膜への無電解金属めっき又は過熱水蒸気による加熱処理により導電性塗膜を形成する製造方法を提供する。SEM観察による平均粒子径が0.05~2 μm の銅粉末であり、該銅粉末のBET比表面積値(SSA) (m^2/g)と炭素含量(C) (重量%)が下記の式[1]の関係にある銅粉末及び該銅粉末を含有する銅ペーストを用いて絶縁基板上に塗膜を形成し、乾燥させて銅粉末含有塗膜を得た後、該塗膜上に無電解金属めっき又は過熱水蒸気による加熱処理を施す導電性塗膜の製造方法。 $C/SSA \leq 7 \times 10^{-2} \dots [1]$

WO 2012/157704 A1

明 細 書

発明の名称：

銅粉末、銅ペースト、導電性塗膜の製造方法及び導電性塗膜

技術分野

[0001] 本発明は導電性塗膜の製造における無電解金属めっきに適する銅ペースト用銅粉末及び銅ペーストと、該銅ペーストを用いて形成される銅粉末含有塗膜への無電解金属めっきにより製造される導電性塗膜の製造方法及び該導電性ペーストを用いて絶縁基板上に銅粉末含有塗膜を形成したのちに過熱水蒸気により加熱処理をすることによって、導電性塗膜を形成することができる銅ペースト用銅粉末及び銅ペースト製造方法、ならびにこれらの製造方法により製造される導電性の高い導電性塗膜に関する。

背景技術

[0002] 導電回路は近年、急速に高密度化が進んでいる。従来、導電回路の形成に用いられてきた、絶縁基板に張り合わせた銅箔をエッチングしてパターンニングするサブトラクティブ法は、工程が長く複雑で、多量の廃棄物を生じる。そこで、サブトラクティブ法に代わって、導電回路の形成に導電粒子を含む導電性ペーストを用いる印刷法や塗布法が注目されている。例えば、回路印刷で汎用的に用いられるスクリーン印刷では、使用する導電粒子としては粒径が数 μm 以上のフレーク状金属粉等が用いられ、回路の厚みを $10\mu\text{m}$ 以上にして導電性を確保している。そして、より高密度な回路の形成を可能にするため、より微細な金属微粒子の開発がなされている。

[0003] 従来、回路基板上の導体として、銅、銀、銅合金、金、白金、銀-パラジウムなどの金属粉末を使用したペーストが用いられてきた。導電粒子として用いられる金属は導電性や経時安定性から銀、金、白金、銀-パラジウムが、特に銀が汎用的に用いられているが、金、白金、銀-パラジウムはそれ自体が高価なことや、近い将来の資源の枯渇などの課題を有しており、さらに、銀は高温高湿度下での回路間に発生するイオンマイグレーションの問題が

ある。

[0004] そこで、銀に代わって導電粒子に用いられる金属としては、より安価で資源の豊富な銅、銅合金を利用しようと試みがなされてきた。例えば100 nm以下の金属微粉は、通常の数ミクロン以上の粒子と異なり、極めて活性であるため融点が降下する現象が認められ、銅においてもその融点降下現象を利用した低温焼成が検討されている。

[0005] しかし、銅粉末は表面に酸化層を形成し易く、酸化層のため、導電性が悪くなるという欠点がある。そして、酸化層の悪影響は粒子が小さくなるほど、顕著になる。そこで、銅粉末の酸化層を還元するために、水素等の還元性雰囲気下での300℃を超える温度での還元処理や、より高温での焼結処理が必要となる。このとき、導電性はバルク銅に近くなるが、使用できる絶縁基板がセラミックスやガラス等の耐熱性の高い材料に限定される。

[0006] 導電性塗膜の形成のための方法として、めっきが知られている。絶縁基板の配線部分にだけ無電解銅めっきを施すフルアディティブ法やレジスト印刷と電解めっきを組み合わせたセミアディティブ法、あるいはスルホールを有する絶縁基板上に無電解銅めっきとそれに続けて電解銅めっきを施して得た銅めっき層をエッチングするパネルめっき法等が知られている。

[0007] 従来技術においても、絶縁基板上に無電解めっきのための下地層を設けた後に無電解めっきを施すことが知られている。特許文献1には無電解めっきの下地層としてPd又はAgを含有する複合金属酸化物水化物とバインダーを用いることが開示されている。特許文献2には金属ペーストにより形成したパターンの表面を増感処理後、無電解めっきを施すことが開示されている。特許文献3には導電ペーストによる比抵抗値が10 Ω cm以下の回路部分にのみ、無電解めっきを施すことが開示されている。

[0008] しかしながら、上記技術においては、無電解めっきが行われる場合、めっきの付着性や選択性を高めるためパラジウムを用いた活性化処理が行われている。パラジウムは高価であるだけでなく、活性化処理のための前後の工程を含め、複雑な工程管理が必要である。

[0009] また、回路形成のために用いられる無電解銅めっきでは、汎用的にホルムアルデヒドが還元剤として用いられている。ホルムアルデヒドを使用するめっきでは、一般的に、ホルムアルデヒドの活性を高めるため、強アルカリかつ高温の条件で行われている。その結果、めっき層と絶縁基板の接着性悪化やめっき層の欠陥を生じやすい。これは、銅ペースト回路を印刷した後、無電解銅めっきで導電回路を形成するという回路形成方法の普及を妨げている原因の一つである。

[0010] また、上記技術においては、A gなどの貴金属をペーストに添加することなく、かつパラジウムを用いた活性化処理等や増感処理を行うことなく、無電解めっきを金属ペースト上に形成することは行われておらず、これらの処理を行うことなく無電解めっきを形成するための銅粉末の特性は明らかではなかった。

[0011] また、従来、銅微粒子の酸化を防ぐことを目的として、ベンゾトリアゾールやその誘導体、有機アミン、脂肪酸、金属アルコキシドなどで粒子表面を処理する方法が試みられ、特許文献4には脂肪酸で処理された銅微粒子が開示されているが、かかる表面処理層を形成した銅粉末を用いたペーストでは、無電解めっき層を高品位に形成することができなかった。

[0012] また、特許文献5には液相法により20～41nmの銅微粒子が得られたことが開示されている。特許文献6には、金属化合物から液相中でポリオールを還元剤として金属微粒子を製造する方法が開示されている。

[0013] また、特許文献5、7においても、銅ペースト塗膜に窒素雰囲気下で300℃または350℃で1時間の加熱処理を行うことによって導電性に優れた薄膜が得られたことが開示されている。しかし、微粒子は、表面積が非常に大きいため、極めて酸化しやすく、導電性の低下や焼成に必要な温度の上昇が生じ、有機物等の比較的耐熱性の低い基板上に体積抵抗率の低い導電性塗膜を形成することが困難である。特に銅微粒子では酸化による弊害が起こりやすく、導電性の低下を起こしやすい。

[0014] また、精製した銅粉末の酸化層を還元するために、特許文献8では、エチ

レングリコールを含有する酸化第二銅分散体を用いて250℃の水素ガスにより、導電性に優れる銅薄膜を得ている。しかしながら、爆発性の高い水素ガス中での高温処理は生産性の高い方法とはいえない。

[0015] そこで、銅微粒子の酸化を防ぐことを目的として、ベンゾトリアゾールやその誘導体、有機アミン、脂肪酸、金属アルコキシドなどで粒子表面を処理する方法が試みられ、特許文献4には脂肪酸で処理された銅微粒子が開示されているが表面処理層を除去する場合も同様に高温の雰囲気下での加熱処理が必要であり樹脂フィルム等を基板とした導電性塗膜を得ることは困難であるとの問題があった。

[0016] また、特許文献9には、金属微粒子分散体塗膜を過熱水蒸気で熱処理することで導電性の向上を図る方法が提案されたが、過熱水蒸気処理により導電性が発現する銅粉末の特性は明らかではなかった。

[0017] 例えば、銅微粒子の酸化を抑制することや、ペーストを調整した場合の粘度の上昇を抑えることを目的として、銅粒子に表面処理を施した場合には、銅粒子表面の活性が抑制され、保存性の向上やペーストの安定性は向上するが、過熱水蒸気による加熱処理の効果をも抑制してしまい、導電性に優れる導電性塗膜を得ることはできなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0018] 特許文献1：特開平9－135097号公報
特許文献2：特開平6－132636号公報
特許文献3：特開昭58－92293号公報
特許文献4：特開2002－332502号公報
特許文献5：特開2008－31491号公報
特許文献6：特公平4－24402号公報
特許文献7：特開2006－228879号公報
特許文献8：国際公開第2003／051562号
特許文献9：国際公開第2010／095672号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明の課題は、導電性塗膜の製造において、パラジウム等の高価な触媒を用いることなく、無電解金属めっきを施すことのできる銅粉末含有塗膜用の銅粉末及び銅ペーストと、該銅ペーストを用いて形成される銅粉末含有塗膜への無電解金属めっきにより導電性塗膜を効率よく形成する製造方法を提供することである。

[0020] 本発明の他の課題は、銅粉末を含有する導電ペーストを用いて絶縁基板上に銅粉末含有塗膜を形成したのちに過熱水蒸気により加熱処理することによって、導電性の高い導電性塗膜を形成することができる銅ペースト用銅粉末及び銅ペーストと、該銅ペーストを用いて形成される銅粉末含有塗膜を過熱水蒸気により加熱処理することによって、導電性の高い導電性塗膜を効率よく形成する製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記のとおりのものである。

本発明（１）：SEM観察による平均粒子径が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の銅粉末であり、該銅粉末のBET比表面積値（SSA）（ m^2/g ）と炭素含量（C）（重量％）が下記式〔１〕の関係にある銅粉末。

$$C/SSA \leq 7 \times 10^{-2} \cdots \cdots [1]$$

[0022] 本発明（２）：銅粉末のBET比表面積値（SSA）（ m^2/g ）と酸素含量（O）（重量％）が下記式〔２〕の関係にある本発明（１）記載の銅粉末。

$$O/SSA \leq 0.2 \cdots \cdots [2]$$

[0023] 本発明（３）：本発明（１）又は（２）に記載の銅粉末と有機バインダーと溶剤とから成る銅ペースト。

[0024] 本発明（４）：更に硬化剤を含有する本発明（３）に記載の銅ペースト。

[0025] 本発明（５）：銅粉末100重量部に対し有機バインダー樹脂を2～30

重量部含有する本発明（３）又は（４）に記載の銅ペースト。

[0026] 本発明（６）：本発明（３）～（５）の何れかに記載の銅ペーストを用いて絶縁基板上に塗膜を形成し、乾燥させて銅粉末含有塗膜を得た後、該塗膜上に過熱水蒸気による加熱処理を施す導電性塗膜の製造方法。

[0027] 本発明（７）：本発明（３）～（５）の何れかに記載の銅ペーストを用いて絶縁基板上に塗膜を形成し、乾燥させて銅粉末含有塗膜を得た後、該塗膜上に無電解金属めっきを施す導電性塗膜の製造方法。

[0028] 本発明（８）：本発明（６）又は（７）に記載の製造方法によって製造される導電性塗膜。

発明の効果

[0029] 本発明に係る銅粉末及び銅ペーストは、銅粒子表面の活性を制御することにより、該銅ペーストを用いて形成される銅粉末含有塗膜の無電解金属めっき適性を向上させたと考えられる。よって、本発明に係る導電性塗膜の製造方法によっては、パラジウム等の高価な触媒を用いることなく、無電解金属めっきを施すことによって、導電性の高い導電性塗膜を効率的に製造することができる。

[0030] 本発明に係る銅粉末及び銅ペーストは、該銅粉末を含有する導電ペーストを用いて絶縁基板上に銅粉末含有塗膜を形成し、銅粉末含有塗膜を過熱水蒸気により処理することによって、水素雰囲気下での還元処理や、高温での熱処理を行うことなく、導電性の高い導電性塗膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例２－３で得られた導電性塗膜のSEM写真

[図2]比較例２－５で得られた導電性塗膜のSEM写真

発明を実施するための最良の形態

[0032] 本発明に係る銅粉末とは、銅、又は銅の割合が８０重量％以上の銅合金の粒子粉末であり、銅粉を製造する過程において、本発明で規定する特定の銅粉末となるように製造方法や保存方法を制御することにより、湿式還元法、気相還元法、アトマイズ法で製造された銅微粉等を用いることができる。中

でも、粒子径の制御された微粒子が得られ、かつ製造設備が簡易な湿式還元法により製造した銅粉末が好ましい。

[0033] 本発明に係る銅粉末は平均粒子径が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲である。銅粉末の平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ より大きいと、めっき後の導電性塗膜の平滑性が劣るだけでなく、絶縁性基板に微細な配線パターンを形成することが困難になる。また過熱水蒸気処理を行う場合には、処理後の導電性塗膜の平滑性が劣るだけでなく、反応性が低いことから、導電性の高い導電性塗膜を得ることが出来ない。また、平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さい場合には、銅粒子表面の反応性が著しく高いことから、表面の酸化膜の進展が著しく、無電解めっき時に塗膜欠陥が発生し易くなり、良好な導電性を発現することができない。また過熱水蒸気処理においても表面の活性が抑制され高い導電性を得ることが出来ない。銅粉末の平均粒子径は、めっき処理を行う場合には、好ましくは $0.15 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であり、過熱水蒸気処理を行う場合には、好ましくは $0.08 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

[0034] ここで述べる平均粒子径の測定は、走査電子顕微鏡の観察画像より、粒子100個の粒子径を測定して平均値をもとめる方法による。本発明で用いる銅粉末は平均粒子径が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であれば、異なる粒径のものを混合して使用してもかまわない。このとき、銅粉末の形状は、略球状、樹枝状、フレーク状等のいずれでも使用できるが、処理前の膜密度を高める観点から略球状又はフレーク状が好ましい。

[0035] 本発明に係る銅粉末は、BET比表面積値（SSA）が $0.4 \sim 16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。BET比表面積値が $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合は絶縁性基板に微細な配線パターンを形成することが困難になる。BET比表面積値が $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると無電解金属めっき時、ブリストー発生や剥離等の欠陥が起りやすくなる。

[0036] 本発明に係る銅粉末は、BET比表面積値（SSA）（ m^2/g ）と炭素含

量（C）（重量％）が下記の式〔1〕の関係にあるとき、良好なめっき適性によって高い導電性を得ることができ、また、過熱水蒸気による加熱処理によっても導電性の高い導電性塗膜を得ることができる。C／SSAの下限値は限定されない。

$$C/SSA \leq 7 \times 10^{-2} \cdots \cdots [1]$$

[0037] ここで、C／SSAは銅粒子の表面に形成された単位表面積あたりの炭素の含量を示す指標であり、銅粒子の表面に形成された有機物層の厚みを示す指標である。製造工程、経時変化により、銅粒子の表面状態が変化して有機物層の厚みが一定の範囲を超えた場合、銅粒子の表面の活性が抑制され、めっき適性が低下し無電解金属めっきによっても導電性の高い導電性塗膜を得ることができなくなり、また、過熱水蒸気による加熱処理によっても導電性の高い導電性塗膜を得ることができない。好ましくはC／SSAが 6.8×10^{-2} 以下であり、より好ましくは 6.5×10^{-2} 以下である。

[0038] また、銅粒子の炭素含量は、0.50重量％以下であることが好ましく、0.40重量％以下であることがより好ましい。従来一般的に行われてきた、銅と親和性をもつ化合物、たとえばベンゾトリアゾールやその誘導体、有機アミン、脂肪酸、金属アルコキシドを物理的、化学的に吸着させる方法により生成した銅表面の炭素層は、物理的、化学的に強固に結合するため、銅ペースト中においても容易に脱落することはなく、結果として本発明の銅粉末含有塗膜への無電解メッキの生成と過熱水蒸気処理による導電性の発現を抑制する。本発明の炭素含量の少ない銅粒子は、例えば製造工程において、従来行われてきたような銅と親和性をもつ化合物を物理的、化学的に吸着させることなく、十分な洗浄のみを行って乾燥することによって得ることができる。

[0039] さらに、本発明に係る銅粉末のBET比表面積値（SSA）（ m^2/g ）と銅粉末の酸素含量（O）（重量％）が下記式〔2〕の関係にあるとき、より高い導電性を得ることができ、好ましい。O／SSAの下限値は限定されない。

$$O/SSA \leq 0.2 \cdots [2]$$

[0040] ここで、 O/SSA は銅粒子の表面に形成された単位表面積あたりの酸素の含量を示す指標であり、銅粒子の表面に形成された酸化物層の厚みを示す指標である。銅粒子表面の酸化層の厚みが一定の範囲を超えた場合に、銅粒子の表面の活性が抑制され、銅粉末がめっきの起点にならない場合がある。そのため、無電解金属めっきによっても導電性の高い導電性塗膜を得ることができないことがある。また、銅粒子表面の酸化層の厚みが一定の範囲を超えた場合には、銅粒子の表面の活性が抑制され過熱水蒸気による加熱処理によって導電性の高い導電性塗膜を得ることができないことがある。銅粒子は周囲の酸素分圧に対応して最外層には速やかに酸化膜が形成される。したがって、銅粉末の O/SSA をできるだけ低く保持するためには酸素分圧の低い状態での取り扱いや溶存酸素の少ない液中での取り扱いによって、できるだけ低く保持することができる。

[0041] また、銅粒子の酸素含量は、1.00重量%以下であることが好ましい。銅粒子は周囲の酸素分圧に対応して最外層には速やかに酸化膜が形成される。従来、銅粒子表面の酸化膜の形成と成長を抑制するためには、製造工程において銅と親和性をもつ化合物を物理的、化学的に吸着させる表面処理を行っていたが、本発明においては、銅粉末の O/SSA をできるだけ低く保持するためには酸素分圧の低い状態での取り扱いや溶存酸素の少ない液中での取り扱いによって、銅粒子の酸素含量をできるだけ低く保持することで達成される。

[0042] 銅粉末の炭素含量と酸素含量が前述の要件を満たすとき、銅粉末はバルクの融点よりもはるかに低い温度で融着を始め、容易に導電性が発現する。過熱水蒸気による加熱処理においてはバルクの融点よりもはるかに低い温度で融着が、いわゆるナノ粒子に限定されることなく生起され、必ずしも100nm以下のナノ粒子を用いることなく導電性の高い導電性塗膜を得ることができる。

[0043] 本発明で用いる銅ペーストは、銅粉末と有機バインダーを主成分として溶

剤中に分散させたものである。更に、必要に応じ、硬化剤を添加する。

[0044] 本発明に係る銅ペーストに使用される溶剤は、バインダー樹脂を溶解するものから選ばれ、有機化合物であっても水であってもよい。溶剤は、銅ペースト中で銅粉末を分散させる役割に加えて、分散体の粘度を調整する役割がある。好ましい有機溶剤の例として、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、芳香族炭化水素、アミド等が挙げられる。

[0045] 本発明に係る銅ペーストに使用されるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドあるいはアクリル等の樹脂、あるいは共重合物やブレンド物が挙げられる。樹脂中にエステル結合、ウレタン結合、アミド結合、エーテル結合、イミド結合等を有するものが、銅粉末の安定性から、好ましい。特にポリエステルが絶縁基板との接着性や無電解めっき液耐性、過熱水蒸気処理における適度の分解性とそれに起因する銅表面の酸化層の還元性の観点から好ましい。

[0046] 本発明に係る銅ペーストにおける銅粉末と溶剤との割合により銅ペーストの粘度を調整できる。銅粉末100重量部に対して溶剤10～400重量部、好ましくは溶剤20～400重量部の範囲が望ましい。

[0047] 本発明における銅粉末含有塗膜上に金属めっきを施す場合、本発明に係る銅ペーストにおける銅粉末とバインダー樹脂との割合によって、導電性塗膜と絶縁基板との接着性、銅粉末含有塗膜におけるめっき金属の析出性、さらにめっき皮膜の特性等が影響を受ける。銅粉末とバインダー樹脂との割合は銅粉末100重量部に対しバインダー樹脂2～15重量部であり、好ましくはバインダー樹脂3～15重量部であり、さらに好ましくはバインダー樹脂5～12重量部である。銅粉末100重量部に対しバインダー樹脂2～15重量部の範囲では、銅ペーストを用いて形成された塗膜を乾燥して得られた銅粉末含有塗膜は連続した空隙を有する。この銅粉末含有塗膜に無電解金属めっきを施した場合、めっき液が空隙に浸透し、銅粉末を起点にして金属イオンが還元されて析出する。そのため、銅粉末含有塗膜はめっき処理前には

導電性を示さなくても、無電解金属めっきにより導電性が良好となる。この範囲を外れた場合、即ち、銅粉末100重量部に対し、バインダー樹脂2重量部未満では絶縁基板との接着性が劣り、無電解めっき時に剥離が起こり易い。また、銅粉末100重量部に対しバインダー樹脂15重量部を超えるとめっき液が銅粉末含有塗膜に浸透し難くなり、また、めっき時に発生する気体が銅粉末含有塗膜から抜けにくくなる。そのため、めっき皮膜の形成が困難になったり、ブリストアが発生したりする。

[0048] また、本発明における銅粉末含有塗膜に過熱水蒸気により加熱処理を施す場合、本発明に係る銅ペーストにおける銅粉末とバインダー樹脂との割合によって、同様に過熱水蒸気処理後の導電性塗膜と絶縁基板との接着性、過熱水蒸気処理による導電性の発現が影響を受ける。銅粉末とバインダー樹脂との割合は銅粉末100重量部に対しバインダー樹脂2～30重量部であり、好ましくはバインダー樹脂3～15重量部であり、さらに好ましくはバインダー樹脂5～12重量部である。この範囲を外れた場合、即ち、銅粉末100重量部に対し、バインダー樹脂2重量部未満では絶縁基板との接着性が劣り、また、銅粉末100重量部に対しバインダー樹脂30重量部を超えると過熱水蒸気処理時に銅粉末の焼結が起こり難く、導電性の高い導電性塗膜を得ることが出来ない。

[0049] 接着性の改良のため、絶縁基板へのアンカーコートを実施した後にアンカーコート層上に銅ペーストを塗布あるいは印刷してもかまわない。アンカーコートとしては、例えば、共重合ポリエステル樹脂／ポリイソシアネート硬化系、アクリル樹脂硬化系、ポリアミドイミド樹脂硬化系、エポキシ樹脂硬化系、フェノール樹脂硬化系等の乾燥後の厚みが1 μ m以下のコートが挙げられる。銅ペースト中のバインダー樹脂量が銅粉末を100重量部に対し5重量部未満の場合、絶縁基板との接着性の低下が顕著になり、好ましくない。

[0050] 本発明に係る銅ペーストは硬化剤を含有することが好ましい。本発明に使用できる硬化剤としてはフェノール樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、エポキシ樹脂等が挙げられる。特に、3官能以上のイソシアネート化合

物、ブロックイソシアネート化合物、エポキシ化合物が好ましい。硬化剤の使用量は好ましくはバインダー樹脂の 1 ～ 50 重量%の範囲、更に好ましくは 1 ～ 30 重量%の範囲である。硬化剤を含有しない場合は無電解めっき時および過熱水蒸気処理後に絶縁基板と銅粉末含有塗膜間に剥離を生じやすい。

[0051] 本発明に係る銅ペーストは、スルホン酸塩基やカルボン酸塩基等の金属への吸着能力のある官能基を含有するポリマーを含んでもよい。さらに分散剤を配合してもかまわない。分散剤としてはステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、燐酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。分散剤の使用量はバインダー樹脂の 0.1 ～ 10 重量%の範囲が好ましい。

[0052] 銅ペーストを得る方法としては、粉末を液体に分散する一般的な方法を用いることができる。例えば、銅粉末とバインダー樹脂溶液、必要により追加の溶剤からなる混合物を混合した後、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、ボールミル法等で分散を施せばよい。これらの分散手段のうち、複数を組み合わせて分散を行うことも可能である。これらの分散処理は室温で行ってもよく、分散体の粘度を下げるために加熱して行ってもよい。

[0053] 本発明で用いる絶縁基板は有機材料及び無機材料のいずれのものであっても良い。絶縁基板に用いられる材料としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、全芳香族ポリエステルなどのポリエステル類；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン、EVAなどのポリオレフィン類；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、その他、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリサルホン（PSF）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド、ポリイミド、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース（TAC）などの可撓性プラスチック基板、ガラス、セラミックス等の無機材料を用いることができる。さらに、離型フィルム上に形成した熱硬化系樹脂あるいは光硬化系樹脂等の架橋構造を有する絶縁基板でもかまわな

い。本発明においては、物理的特性、耐熱性、取り扱いやすさ及び価格の点から、上記絶縁基板はポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルムであることが好ましい。

[0054] 本発明に係る銅ペーストを用いて、絶縁基板上に導電性塗膜を形成する方法を説明する。なお、導電性塗膜は絶縁基板上に全面に設けられたものでも、導電回路等のパターン物でもかまわない。また、導電性塗膜は絶縁基板の片面に設けても、両面に設けてもかまわない。

[0055] 液状の銅ペーストを用いて、絶縁基板上に銅粉末含有塗膜を形成するには、銅ペーストを絶縁基板に塗布あるいは印刷する場合に用いられる一般的な方法を用いることができる。例えばスクリーン印刷、ディップコーティング法、スプレー塗布法、スピンドコーティング法、ロールコート法、ダイコート法、インクジェット法、凸版印刷法、凹版印刷法等が挙げられる。印刷あるいは塗布により形成された塗膜から加熱あるいは減圧等により溶剤を蒸発させることにより、銅粉末含有塗膜を形成することができる。一般的に、この段階での銅粉末含有塗膜の比抵抗は $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、多くは $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、導電回路として必要な導電性は得られていない。

[0056] 本発明の導電性塗膜の厚みは、電気抵抗や接着性等の必要特性にあわせて適宜設定することができ、特に限定されない。分散体組成や塗布または印刷の方法により、形成可能な導電性塗膜の厚みの範囲は異なるが、 $0.05 \sim 30\ \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 20\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 10\ \mu\text{m}$ である。厚い導電性塗膜を得るためには塗膜を厚くする必要があり、溶剤の残留による弊害や塗膜形成速度を低速化する必要が生じる等の経済性の悪化が起こりやすい。一方、塗膜が薄すぎると、ピンホールの発生が顕著になる傾向がある。

[0057] 本発明においては、銅粉末を含有する導電ペーストを用いて絶縁基板上に銅粉末含有塗膜を形成し、銅粉末含有塗膜を過熱水蒸気により処理することによって導電性の高い銅塗膜を形成する。

[0058] 過熱水蒸気とは、圧力を上げずにさらに飽和水蒸気を加熱して温度を上げ

た水蒸気のことをいう。過熱水蒸気は温度が150℃以上では放射熱エネルギーが通常の加熱空気と比較して著しく大きくなるため、短時間で物質を加熱することができる。

[0059] 本発明で用いる過熱水蒸気の温度は150℃以上、特に200℃以上が好ましく、温度の上限は500℃以下が好ましい。温度の上限は、用いる絶縁基板の耐熱特性によって制限されるが、絶縁基板が有機ポリマーである場合には、400℃以下がより好ましく、350℃以下であることがさらに好ましい。加熱時間も被処理物の量や特性から選ばれるが、10秒～30分間が好ましい。過熱水蒸気の温度が低すぎると、高い導電性を得ることができない。過熱水蒸気の温度が高すぎると、バインダー樹脂の大半または全てが除去され、導電性塗膜と基板の密着性が損なわれることがあり、また、基板の劣化が生じる場合があり、特に有機材料からなる絶縁基板を用いる場合には400℃以下が好ましい。

[0060] 過熱水蒸気による加熱処理操作は熱風乾燥における加熱空気による加熱処理操作と同様に取り扱うことができる。空気を過熱水蒸気で完全に置換すると不活性ガスと同様の無酸素状態が得られ、酸化反応を防止できるだけでなく、銅粒子の表面状態が本発明の要件を満たすとき、表面活性の向上により還元反応が起こり、顕著な導電性の向上が認められ、銅粒子表面に形成された酸化層の還元が生じているものと考えられる。銅粒子のような酸化被膜が形成されやすい金属の微粒子の場合には、過熱水蒸気で処理する部分と処理しない部分をパターン化することにより、導電性部分と絶縁性部分を同一面上にパターン形成することも可能である。

[0061] 過熱水蒸気の処理においては、銅粒子の表面状態の違いによって容易に高い導電性を持つ導電性塗膜を得られる場合とそうでない場合がある。本発明は過熱水蒸気の処理によって高い導電性を得られる銅粉末の粒子表面状態を明らかにすることにより達成された。

[0062] また、銅粉末含有塗膜を形成後、該塗膜上に無電解金属めっきを施すことにより、導電性塗膜を製造することができる。無電解金属めっきにより形成

される金属皮膜としては銅、ニッケル、金、置換スズ、銀等の皮膜が挙げられる。本発明による無電解金属めっきでは金属イオンのイオン化列を利用した置換めっき法、錯化剤の存在下で還元剤の働きにより金属皮膜を形成させる化学還元めっき法があり、一般的に化学還元めっきが無電解めっきと呼ばれる。めっき皮膜の特性や絶縁基板との接着性から化学還元めっきが好ましい。本発明の導電性塗膜の製造方法においては、無電解金属めっきで汎用的に用いられるパラジウムやスズによる被めっき体の活性化処理を必要としない。また、プラスチックのめっきで行われている基板表面を化学的にエッチングすることも必ずしも必要としない。

[0063] 無電解めっきでは絶縁基板に銅粉末含有塗膜を形成した後、めっきの目的金属イオンを含有する無電解めっき液に浸漬することにより行われる。無電解銅めっきではホルムアルデヒドが還元剤として汎用的に使われる。ホルムアルデヒドの還元力はpHが12以上、めっき浴温度が50℃以上で強くなる。ホルムアルデヒドを使用する無電解銅めっきの高速タイプは高アルカリかつ高温の条件で一般的に行われる。無電解銅めっき後、ニッケルめっきを施す等の二種以上の金属を積層してもよい。

[0064] 一般的に無電解めっきは電解めっきに比べ、同一厚みの金属層を形成するには長時間を必要とする。無電解めっき後、電解めっきを行い、金属層の厚みを短時間で増やしてもかまわない。

実施例

[0065] 本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例になんら限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。

[0066] 比抵抗：三菱化学社製低抵抗率計ロレスターGPとASPプローブを用いて測定した表面抵抗と膜厚から求めた。

[0067] 平均粒子径：「走査型電子顕微鏡S-4800」（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）により観察したSEM写真より100個の粒子の粒子径を平均して求めた。

[0068] BET比表面積値 (SSA) (m^2/g) : 「モノソープMS-11」 (カンタクロム株式会社製) を用いて測定した。

[0069] 炭素含量 (C) (重量%) : 「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-2200型」 (株式会社堀場製作所製) を用いて炭素量を測定した。

[0070] 酸素含量 (O) (重量%) : 酸素含量は、示差熱重量分析装置「TG/DTA6300」 (セイコーインスツルメント社製) を用いて、2%水素-窒素雰囲気下、250℃~550℃の還元重量減少分を求めることで計算して得た。

[0071] 接着性 : めっき面にセロハンテープを張り合わせて、急速に剥離し、下記の基準で評価した。

○ : 導電性塗膜の剥離や破壊を生じない。

△ : 導電性塗膜の剥離や破壊が認められるが、剥離や破壊はセロハンテープ貼り合わせ部の10%未満。

× : 導電性塗膜の剥離や破壊が認められ、剥離や破壊はセロハンテープ貼り合わせ部の10%以上。

[0072] めっき外観 : 無電解めっき後、水洗直後の状態を肉眼観察した。

[0073] 以下に実施例及び比較例の銅粉末1~12の製造方法を示す。また、銅粉末1~12の平均粒子径 (μm)、BET比表面積値 (SSA) (m^2/g)、炭素含量 (C) (重量%)、酸素含量 (O) (重量%)、及びC/SSA、O/SSAを表1-1に示す。

[0074] 実施例1-1 :

銅粉末1 : 水600mlに硫酸銅五水和物100gとL-アルギニン3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をpH10.5になるまで添加した。次にD-グルコース36gを添加して、攪拌しながら60分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を50℃に冷却した後ヒドラジン1水和物を39ml加え、70℃まで昇温し、70℃で60分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを40℃で、0.2k

Pa以下の酸素分圧で3時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度0.1%以下で保存した。

[0075] 実施例1-2:

銅粉末2:水600mlに硫酸銅五水和物100gとジメチルグリオキシム3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をpH11.5になるまで添加した。次にD-グルコース36gを添加して、攪拌しながら60分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を50℃に冷却した後ヒドラジン1水和物を39ml加え、70℃まで昇温したのち、70℃で60分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを40℃で、0.2kPa以下の酸素分圧で3時間真空乾燥を行った後、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度0.1%以下で保存した。

[0076] 実施例1-3:

銅粉末3:水600mlに硫酸銅五水和物100gとグリシン3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をpH11.5になるまで添加した。次にD-グルコース36gを添加して、攪拌しながら60分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を50℃に冷却したのちホウ素化水素ナトリウム0.02gを添加し10分間保持した。次にヒドラジン1水和物を39ml加え、70℃まで昇温したのち、70℃で60分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを40℃で、0.2kPa以下の酸素分圧で3時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度0.1%以下で保存した。

[0077] 実施例1-4:

銅粉末4:水600mlに硫酸銅五水和物100gとL-アルギニン3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をpH10.5になるまで添加した。次にD-グルコース36gを添加して、攪拌しながら30分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を50℃に

冷却した後アスコルビン酸を60g加え、80℃まで昇温したのち、80℃で60分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを40℃で、0.2kPa以下の酸素分圧で3時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度0.1%以下で保存した。

[0078] 実施例1-5：

銅粉末5：水600mlに硫酸銅五水和物100gとグリシン3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をpH11.5になるまで添加した。次にD-グルコース36gを添加して、攪拌しながら60分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を50℃に冷却した後ヒドラジン1水和物を39ml加え、70℃まで昇温したのち、70℃で60分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを40℃で、0.2kPa以下の酸素分圧で3時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度0.1%以下で保存した。

[0079] 実施例1-6：

銅粉末6：水600mlに硫酸銅五水和物100gとL-アルギニン3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をpH10.5になるまで添加した。次にD-グルコース36gを添加して、攪拌しながら30分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を50℃に冷却した後アスコルビン酸60gを加え、80℃まで昇温したのち、80℃で60分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを40℃で、0.2kPa以下の酸素分圧で8時間真空乾燥を行った。得られた銅粉を1週間デシケーターに保存した後試験に供した。

[0080] 実施例1-7：

銅粉末7：水600mlに硫酸銅五水和物100gとL-アルギニン3gを攪拌、加温しながら溶解し、60℃で10規定水酸化ナトリウム溶液をp

H 1 0 . 5 になるまで添加した。次にD-グルコース 3 6 g を添加して、攪拌しながら 6 0 分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を 5 0 °C に冷却した後ヒドラジン 1 水和物を 3 9 m l 加え、7 0 °C まで昇温したのち、7 0 °C で 6 0 分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを 4 0 °C で、0 . 2 k P a 以下の酸素分圧で 3 時間真空乾燥を行った。得られた銅粉を 1 週間デシケーターに保存した後試験に供した。

[0081] 実施例 1 - 8 :

銅粉末 8 : 水 6 0 0 m l に硫酸銅五水和物 1 0 0 g とジメチルグリオキシム 3 g を攪拌、加温しながら溶解し、6 0 °C で 1 0 規定水酸化ナトリウム溶液を p H 1 1 . 5 になるまで添加した。次にD-グルコース 3 6 g を添加して、攪拌しながら 6 0 分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を 5 0 °C に冷却した後ヒドラジン 1 水和物を 3 9 m l 加え、7 0 °C まで昇温したのち、7 0 °C で 6 0 分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを 4 0 °C で、8 時間熱風乾燥機で乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度 0 . 1 % 以下で保存した。

[0082] 比較例 1 - 1 :

銅粉末 9 : 水 6 0 0 m l に硫酸銅五水和物 1 0 0 g とL-アルギニン 3 g を攪拌、加温しながら溶解し、6 0 °C で 1 0 規定水酸化ナトリウム溶液を p H 1 0 . 5 になるまで添加した。次にD-グルコース 3 6 g を添加して、攪拌しながら 6 0 分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を 5 0 °C に冷却した後ヒドラジン 1 水和物を 3 9 m l 加え、7 0 °C まで昇温したのち、7 0 °C で 6 0 分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキをメタノール 1 0 0 m l にリパルプ後、ベンゾトリアゾール 0 . 5 g を添加して 3 0 分間攪拌した。得られた表面処理された銅スラリーを濾過し、4 0 °C で、0 . 2 k P a 以下の酸素分圧で 3 時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して

酸素濃度 0.1%以下で保存した。

[0083] 比較例 1-2 :

銅粉末 10 : 水 600 ml に硫酸銅五水和物 100 g と L-アルギニン 3 g を攪拌、加温しながら溶解し、60℃で 10 規定水酸化ナトリウム溶液を pH 10.5 になるまで添加した。次に D-グルコース 36 g を添加して、攪拌しながら 60 分間反応させて亜酸化銅スラリーを得た。次に液温を 50℃に冷却した後ヒドラジン 1 水和物を 39 ml 加え、70℃まで昇温したのち、70℃で 60 分間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキをメタノール 100 ml にリパルプ後、オレイン酸 0.5 g を添加して 30 分間攪拌した。得られた表面処理された銅スラリーを濾過し、40℃で、0.2 kPa 以下の酸素分圧で 3 時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度 0.1%以下で保存した。

[0084] 比較例 1-3 :

銅粉末 11 : 三井金属鉱業製銅粉末 (1020Y) をそのまま用いた。

[0085] 比較例 1-4 :

銅粉末 12 : 平均粒径が 3 μ m の亜酸化銅 143 g と水 2000 cc の懸濁液に、L-酒石酸ナトリウム 15 g を投入し、系内の温度を 70℃まで加熱した。L-アスコルビン酸 200 g、70℃で 2 時間保持して銅スラリーを得た。銅スラリーを濾過しケーキを水洗した後メタノールで洗浄、脱水した。得られたケーキを 40℃で、0.2 kPa 以下の酸素分圧で 3 時間真空乾燥を行ったのち、酸素吸収剤とともに密封して酸素濃度 0.1%以下で保存した。

[0086]

[表1-1]

		平均粒子径 (μm)	BET比表面積値 (m^2/g)	炭素含量 (重量%)	酸素含量 (重量%)	C/SSA (-)	O/SSA (-)
実施例1-1	銅粉末-1	0.11	6.1	0.23	0.98	3.8×10^{-2}	0.16
実施例1-2	銅粉末-2	0.13	5.4	0.20	0.74	3.7×10^{-2}	0.14
実施例1-3	銅粉末-3	0.28	2.5	0.11	0.23	4.4×10^{-2}	0.09
実施例1-4	銅粉末-4	0.19	4.0	0.24	0.56	6.0×10^{-2}	0.14
実施例1-5	銅粉末-5	0.35	1.7	0.11	0.18	6.5×10^{-2}	0.11
実施例1-6	銅粉末-6	0.19	4.0	0.24	1.02	6.0×10^{-2}	0.26
実施例1-7	銅粉末-7	0.11	6.5	0.23	1.72	3.5×10^{-2}	0.26
実施例1-8	銅粉末-8	0.14	5.1	0.20	1.52	3.9×10^{-2}	0.30
比較例1-1	銅粉末-9	0.10	6.5	0.52	0.74	8.0×10^{-2}	0.11
比較例1-2	銅粉末-10	0.10	6.7	0.58	0.55	8.7×10^{-2}	0.08
比較例1-3	銅粉末-11	0.30	2.7	0.26	0.35	9.6×10^{-2}	0.13
比較例1-4	銅粉末-12	3.5	0.22	0.012	0.03	5.5×10^{-2}	0.14

[0087] 次に、実施例及び比較例の銅ペースト及び導電性塗膜の製造方法を示す。

銅ペーストの配合組成と導電性塗膜の評価結果を表1-2に示す。

[0088] 実施例1-9：

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800rpmで、2時間分散した。メディアは半径0.1mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリーケーターにより、厚み25 μm の二軸延伸ポリエステルフィルム上に乾燥後の厚みが2 μm になるように塗布し、120℃で5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

共重合ポリエステルの溶液 2.5g

(トルエン/シクロヘキサノン=1/1 (重量比) の40重量%溶液)

銅粉末 9g

γ-ブチロラクトン (希釈溶剤) 3.5g

メチルエチルケトン (希釈溶剤) 5g

ブロックイソシアネート 0.1g

(共重合ポリエステル：東洋紡績社製「バイロン300」)

ブロックイソシアネート：日本ポリウレタン社製「コロネート2546」)

塗膜付きポリエステルフィルムを下記の組成の無電解銅めっき浴に浸漬し

た。めっき浴温度は55℃、pHは水酸化ナトリウムにより12.5に調整し、浸漬時間は10分間で無電解銅めっきを実施した。塗膜付きポリエステルフィルムをめっき浴から取り出し、水洗浄、乾燥を行った。厚み計で測定したところ、得られた導電性塗膜には1μmのめっき層が形成されており、比抵抗は3.5μΩ・cmであった。導電性塗膜の接着性、めっき外観を測定した。得られた導電性塗膜の評価結果を表1-2に示す。

無電解銅めっき浴

硫酸銅5水和物	3.8g
エチレンジジアミン4酢酸	35g
ホルマリン（ホルムアルデヒド37%水溶液）	8.1g
水	500g

[0089] 実施例1-10～1-16：

実施例1-9と同様にして、ただし、銅粉末だけを表1-2に記載したものに變更して導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜を実施例1-9と同様に評価した結果を表1-2に示す。

[0090] 実施例1-17、1-18：

実施例1-9と同様にして、ただし、銅粉末とバインダー樹脂と硬化剤の比率を表1-2に記載したように變更して、導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜を実施例1-9と同様に評価した結果を表1-2に示す。

[0091] 実施例1-19：

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800rpmで、2時間分散した。メディアは半径0.1mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリーケーターにより、厚み25μmのポリイミドフィルム上に乾燥後の厚みが2μmになるように塗布し、150℃で5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

ポリウレタンの溶液	2.5g
-----------	------

（トルエン／メチルエチルケトン＝18／82（重量比）の40重量

%溶液)

銅粉末 3	9 g
γ -ブチロラクトン (希釈溶剤)	3.5 g
メチルエチルケトン (希釈溶剤)	5 g
エポキシ樹脂	0.2 g
硬化触媒 (トリフェニルフォスフィン)	0.05 g

(ポリウレタン: 東洋紡績社製「UR3500」)

エポキシ樹脂: DIC社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エピクロンN-665」)

[0092] 得られた塗膜付きポリイミドフィルムを下記の組成の無電解ニッケルめっき浴に浸漬した。めっき浴温度は50℃、pHはアンモニアにより8に調整し、浸漬時間は15分間で無電解ニッケルめっきを実施した。塗膜付きポリイミドフィルムをめっき浴から取り出し、水洗浄、乾燥を行った。得られた導電性塗膜には1 μ mのめっき層が形成されており、比抵抗は55 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、接着性及びめっき外観は良好であった。得られた導電性塗膜の評価結果を表1-2に示す。

無電解ニッケルめっき浴

硫酸ニッケル	20 g
次亜リン酸ソーダ	15 g
クエン酸アンモン	30 g
水	1000 g

[0093] 比較例1-5～1-8:

実施例1-9と同様にして、ただし銅粉末だけを表1-2に記載したものに變更して導電性塗膜を得た。比較例1-9では銅ペーストから得た銅粉末含有塗膜は、ピンホールが多数認められ、めっき塗膜でもピンホールが解消できなかった。評価結果を表1-2に示す。

[0094]

[表1-2]

		実施例1-9	実施例1-10	実施例1-11	実施例1-12	実施例1-13	実施例1-14	実施例1-15	実施例1-16	実施例1-17	実施例1-18	実施例1-19	比較例1-5	比較例1-6	比較例1-7	比較例1-8
ハイダー 共重合ポリステル		1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1.2	1	1	1	1	1
銅 ベ ー ス ト	銅粉末-1	9														
	銅粉末-2		9													
	銅粉末-3			9						9.5	8.8	9				
	銅粉末-4				9											
	銅粉末-5					9										
	銅粉末-6						9									
	銅粉末-7							9								
	銅粉末-8								9							
	銅粉末-9												9			
	銅粉末-10													9		
	銅粉末-11														9	
	銅粉末-12															9
硬化剤 フロクゲイジアネート		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
めっき前比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上
めっき金属種		銅	銅	銅	銅	銅	銅	銅	銅	銅	銅	ニッケル	銅	銅	銅	銅
め つ き 後	めっき外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	ブリスト 発生	ブリスト 発生	ブリスト 発生	ブリスト 発生
	比抵抗 ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)	3.5	3.1	2.4	2.4	2.2	4.7	6.6	6.2	1.8	12	55	6.3	7.2	6.5	88
	接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×	×	○

[0095] 実施例 2-1 :

下記の配合割合の組成物をサンドミルにいれ、800 rpmで、2時間分散した。メディアは半径0.2 mmのジルコニアビーズを用いた。得られた銅ペーストをアプリーケーターにより、厚み25 μ mのポリイミドフィルム上に乾燥後の厚みが2 μ mになるように塗布し、120℃で5分熱風乾燥して銅粉末含有塗膜を得た。

分散液組成

共重合ポリエステル溶液	2.5部
(トルエン/シクロヘキサノン=1/1 (重量比) の40重量%溶液)	

銅粉末 1	9部
γ -ブチロラクトン (希釈溶剤)	3.5部
メチルエチルケトン (希釈溶剤)	5部
ブロックイソシアネート	0.2部

(共重合ポリエステル：東洋紡績社製「バイロン300」)

ブロックイソシアネート：日本ポリウレタン社製「コロネート2546」)

得られた、銅粉末含有塗膜に350℃で5分間の過熱水蒸気による加熱処理を行った。過熱水蒸気の発生装置として蒸気過熱装置（第一高周波工業株式会社製「DHFSuper-Hi10」）を用い、12kg/時間の過熱水蒸気を供給する熱処理炉で過熱水蒸気処理を行った。得られた導電性塗膜の比抵抗を表2-1に示す。また、過熱水蒸気温度を320℃としたほかは同様にして過熱水蒸気による加熱処理を行った場合の評価結果も表2-1に示す。

[0096] 実施例 2-2～2-8 :

実施例 2-1 と同様にして、ただし、銅粉末だけを表 2-1 に記載したものに變更して導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の比抵抗を実施例 2-1 と同様に評価した結果を表 2-1 に示す。また、図 1 に実施例 2-3 で得

られた導電性塗膜のSEM写真を示す。実施例2-3の導電性塗膜においては、銅粒子が互いに焼結していることがわかる。

[0097] 実施例では、350℃の過熱水蒸気処理によって、導電性塗膜の比抵抗を500 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることができ、特に実施例2-1～2-5では、比抵抗が100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と導電性により優れた塗膜が得られることが確認できた。また、320℃の低温での過熱水蒸気処理によっても、比抵抗を8000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることができ、特に実施例2-1～2-5では、比抵抗が200 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることができた。

[0098] 比較例2-1～2-3：

実施例2-1と同様にして、ただし、銅粉末だけを表2-1に記載したものに變更して導電性塗膜を得た。得られた導電性塗膜の比抵抗を実施例2-1と同様に評価した結果を表2-1に示す。図2に比較例2-1で得られた導電性塗膜のSEM写真を示す。比較例2-1の導電性塗膜においては、銅粒子の焼結が不十分であることがわかる。

[0099]

[表2-1]

		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3
金属粉末含有層	ハイター	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	共重合ポリエステル											
	銅粉末-1	9										
	銅粉末-2		9									
	銅粉末-3			9								
	銅粉末-4				9							
	銅粉末-5					9						
	銅粉末-6						9					
	銅粉末-7							9				
	銅粉末-8								9			
	銅粉末-9									9		
	銅粉末-10										9	
	銅粉末-11											9
硬化剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
フロッグイジアネート												
加熱処理前		10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上
過熱水蒸気処理 (350°C × 5min)		34.5	28.8	60	33	48	342	216	384	10000以上	1050	1170
過熱水蒸気処理 (320°C × 5min)		84	66	126	60	66	7700	2180	4420	10000以上	10000以上	10000以上

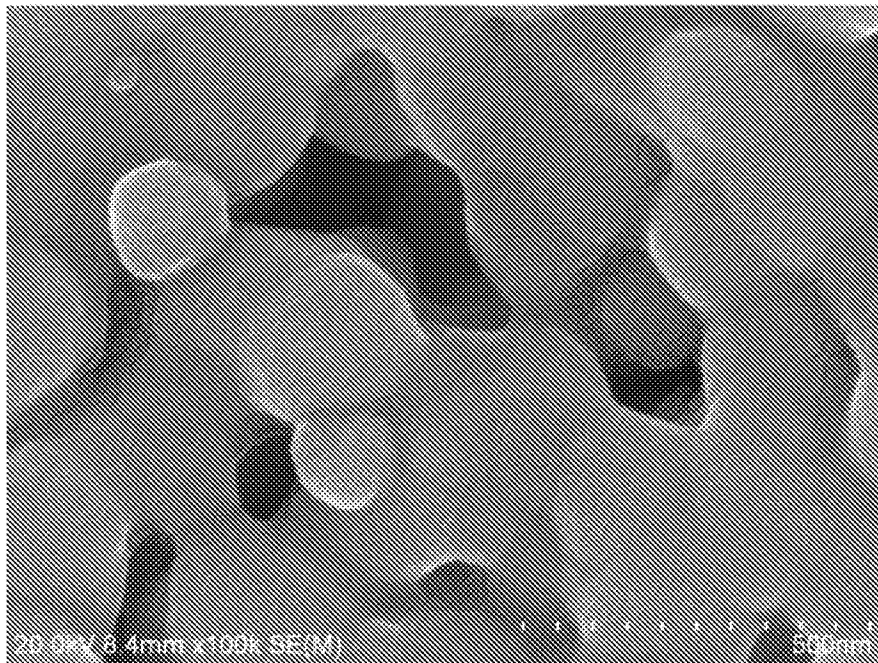
産業上の利用可能性

- [0100] 本発明に係る銅粉末及び銅ペーストは、これを用いて形成される銅粉末含有塗膜が無電解金属めっきに適している。そのため、本発明によって製造される導電性塗膜は、高価なパラジウム触媒を用いることなく無電解金属めっきによって得られる。この導電性塗膜は銅／樹脂積層体、電磁波シールド金属薄膜等の金属薄膜形成材料、金属配線材料、導電材料等に好適に用いられる。
- [0101] 本発明で得られる導電性塗膜は、特定の要件を満たす銅粉末を用いて製造された場合に、導電性が良好な塗膜を形成することが可能である。これらの導電性塗膜は、銅／樹脂積層体、電磁シールド導電性塗膜等の導電性塗膜形成材料、金属配線材料、導電材料等に好適に用いられる。

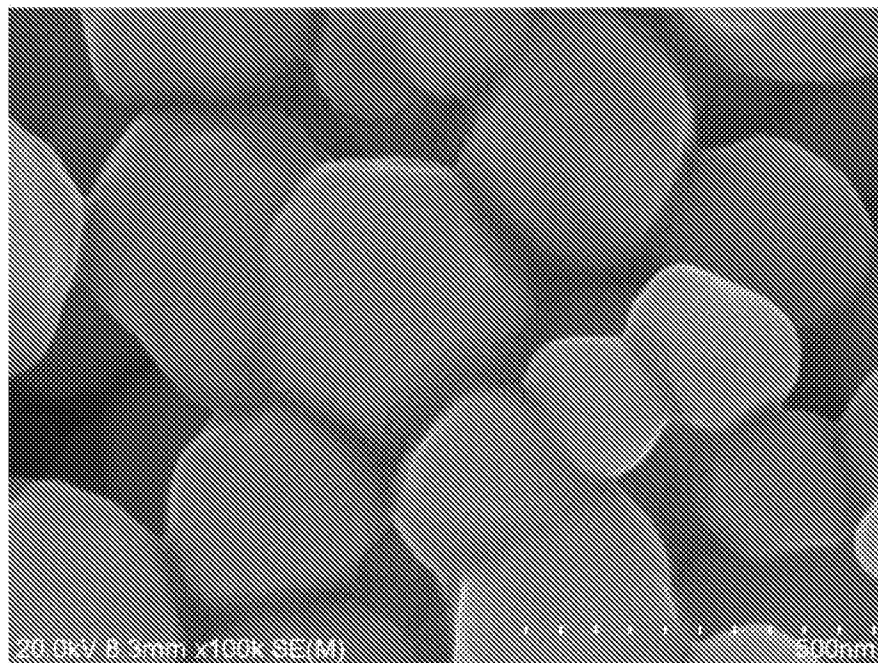
請求の範囲

- [請求項1] SEM観察による平均粒子径が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の銅粉末であり、該銅粉末のBET比表面積値（SSA）（ m^2/g ）と炭素含量（C）（重量％）が下記式〔1〕の関係にある銅粉末。
$$C/SSA \leq 7 \times 10^{-2} \dots \dots [1]$$
- [請求項2] 銅粉末のBET比表面積値（SSA）（ m^2/g ）と酸素含量（O）（重量％）が下記式〔2〕の関係にある請求項1記載の銅粉末。
$$O/SSA \leq 0.2 \dots \dots [2]$$
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の銅粉末と有機バインダーと溶剤とから成る銅ペースト。
- [請求項4] 更に硬化剤を含有する請求項3に記載の銅ペースト。
- [請求項5] 銅粉末100重量部に対し有機バインダー樹脂を2～30重量部含有する請求項3又は4に記載の銅ペースト。
- [請求項6] 請求項3～5の何れかに記載の銅ペーストを用いて絶縁基板上に塗膜を形成し、乾燥させて銅粉末含有塗膜を得た後、該塗膜上に過熱水蒸気による加熱処理を施す導電性塗膜の製造方法。
- [請求項7] 請求項3～5の何れかに記載の銅ペーストを用いて絶縁基板上に塗膜を形成し、乾燥させて銅粉末含有塗膜を得た後、該塗膜上に無電解金属めっきを施す導電性塗膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載の製造方法によって製造される導電性塗膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F1/00, H01B5/14, H01B13/00, H05K3/12

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2009-074152 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claim 7; paragraphs [0020], [0091]; table 2 & WO 2009/038207 A1 & KR 2010/0071970 A & CN 101801568 A & TW 932405 A	1-8
Y	JP 2011-094236 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), claim 1; table 2 (Family: none)	1-8

☒ 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
13 August, 2012 (13.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062658

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 2007-157563 A (Shoei Chemical Inc.), 21 June 2007 (21.06.2007), claim 1 & US 2007/0125195 A1 & EP 1800773 A1 & DE 602006010310 A & CA 2568811 A & CN 1979694 A & KR 2007/0060036 A & AT 448039 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K3/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, H01B5/14, H01B13/00, H05K3/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 2009-074152 A（三井金属鉱業株式会社）2009.04.09, 請求項7、 第0020段落、第0091段落、表2 & WO 2009/038207 A1 & KR 2010/0071970 A & CN 101801568 A & TW 932405 A	1 - 8
Y	JP 2011-094236 A（DOWAホールディングス株式会社）2011.05.12, 請求項1、表2（ファミリーなし）	1 - 8

☒ 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

1 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
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）

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2007-157563 A (昭栄化学工業株式会社) 2007.06.21, 請求項 1 & US 2007/0125195 A1 & EP 1800773 A1 & DE 602006010310 A & CA 2568811 A & CN 1979694 A & KR 2007/0060036 A & AT 448039 A	1 - 8