

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6922648号
(P6922648)

(45) 発行日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年8月2日(2021.8.2)

(51) Int.Cl.			F I		
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	L
B 2 2 F	9/24	(2006.01)	B 2 2 F	9/24	B
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/02	B
H O 1 B	1/22	(2006.01)	B 2 2 F	1/02	A
			H O 1 B	1/22	A

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-206688 (P2017-206688)
 (22) 出願日 平成29年10月25日(2017.10.25)
 (65) 公開番号 特開2019-77926 (P2019-77926A)
 (43) 公開日 令和1年5月23日(2019.5.23)
 審査請求日 令和2年7月14日(2020.7.14)

(73) 特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74) 代理人 100158207
 弁理士 河本 尚志
 (72) 発明者 出村 隆充
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 (72) 発明者 坂井田 俊
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 審査官 坂口 岳志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合銅粒子、銅インク、および、複合銅粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅ベース粒子と、
 前記銅ベース粒子の表面に被着された、前記銅ベース粒子よりも粒子径が小さい銅微粒子と、を備えた複合銅粒子であって、
 前記銅ベース粒子は、表面の少なくとも一部に、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸が配位され、
 前記銅微粒子が、前記低級カルボン酸を介して前記銅ベース粒子に被着され、
 前記低級カルボン酸が、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸のいずれか1つである、
 複合銅粒子。

【請求項 2】

前記銅ベース粒子の平均粒径が、0.1 μm以上、10 μm以下であり、
 前記銅微粒子の平均粒径が、0より大きく、100 nm以下である、請求項1に記載された複合銅粒子。

【請求項 3】

請求項1または2に記載された複合銅粒子と、
 溶媒と、を含んだ銅インク。

【請求項 4】

ベース銅粒子を用意する工程と、
 前記ベース銅粒子を炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸に浸漬し、前記銅ベース

粒子の表面の少なくとも一部に、前記低級カルボン酸を配位させる工程と、

銅イオンを含む金属塩溶液を用意する工程と、

前記金属塩溶液に、表面に前記低級カルボン酸が配位された前記銅ベース粒子を分散させる工程と、

前記銅ベース粒子が分散された前記金属塩溶液に還元剤を添加し、前記銅ベース粒子の表面に、前記低級カルボン酸を介して、前記銅ベース粒子よりも粒子径が小さい銅微粒子を析出させる工程と、を備えた複合銅粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記低級カルボン酸が、モノカルボン酸、または、ジカルボン酸である、請求項 4 に記載された複合銅粒子の製造方法。

10

【請求項 6】

前記低級カルボン酸が、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸のいずれか 1 つである、請求項 5 に記載された複合銅粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記銅ベース粒子の平均粒径が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記銅微粒子の平均粒径が、0 より大きく、 100nm 以下である、請求項 4 ないし 6 のいずれか 1 項に記載された複合銅粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅ベース粒子の表面に銅微粒子が被着された複合銅粒子に関する。

20

【0002】

また、本発明は、本発明の複合銅粒子を含んだ銅インクに関する。

【0003】

また、本発明は、本発明の複合銅粒子を製造するのに適した、複合銅粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0004】

電子機器などに内蔵される基板などに導電膜を形成するために、金属粒子を溶媒やバインダーに分散させた導電インク（「導電ペースト」と呼ばれる場合もある）が、広く使用されている。具体的には、基板などに、導電インクを所望のパターン形状に塗布したうえで、加熱して焼付けをおこない、導電膜を形成する。

30

【0005】

導電インクにおいては、通常、できるだけ焼付けに必要な温度が低いことが好ましい。容易に、導電膜を形成することができるからである。また、導電膜を形成する対象（基板など）の材質の選択自由度が高まるからである。

【0006】

特許文献 1（特開 2010-285678 号公報）に、焼付けに必要な温度が低い銅インク（銅ペースト）が開示されている。特許文献 1 に開示された銅インクは、平均粒子径が $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の銅ベース粒子（金属銅粒子）の表面に、平均粒子径が $20 \text{nm} \sim 350 \text{nm}$ の銅微粒子（水素化銅微粒子）を被着させた複合銅粒子（銅複合粒子）を、樹脂バインダーに分散させたものからなる。

40

【0007】

特許文献 1 に開示された銅インクは、基板などに塗布した後、たとえば 150 程度の低温で焼付けることにより、銅微粒子が融解して銅ベース粒子と接合するとともに、銅微粒子どうしが接合して、銅導電膜が形成される。

【0008】

特許文献 1 に開示された複合銅粒子は、銅イオンを含む金属塩溶液（水溶液）に、銅ベース粒子を分散させたうえで、還元剤を添加することによって、銅ベース粒子の表面に銅微粒子を析出させて作製されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2010-285678号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

複合銅粒子を作製する場合、通常、先に銅ベース粒子となる銅粒子を作製しておき、時間をおいてから、銅ベース粒子の表面に銅微粒子を形成する（析出させる）場合が多い。あるいは、市販されている銅粒子を購入し、その銅粒子を銅ベース粒子に使用し、その表面に銅微粒子を形成する場合もある。一方、銅粒子は、表面が非常に酸化しやすい。

10

【0011】

そこで、従来、銅ベース粒子に使用する銅粒子は、作製過程において、あるいは、作製後に、表面にデカン酸などの脂肪酸を配位させる場合が多かった。

【0012】

しかしながら、表面に脂肪酸が配位された銅粒子を銅ベース粒子に使用し、その表面に銅微粒子を形成して複合銅粒子を作製し、その複合銅粒子を含む銅インクを作製した場合には、次のような問題があった。

【0013】

まず、脂肪酸は、主鎖が長く、沸点も高いため、熱分解性が悪いという問題があった。そのため、表面に脂肪酸が配位された銅粒子を銅ベース粒子に使用し、その表面に銅微粒子を形成した複合銅粒子を含む銅インクは、焼付け後に、銅ベース粒子の表面に炭素などが残渣として残ってしまい、導電性パスの形成を妨げ、銅導電膜のシート抵抗率が高くなってしまふという問題があった。

20

【0014】

また、脂肪酸は、主鎖が長いため、銅微粒子の接近を妨げるという問題があった。そのため、複合銅粒子を含む銅インクを焼付けても、銅ベース粒子に銅微粒子が十分に接合せず、良好な導電性パスが形成されず、銅導電膜のシート抵抗率が高くなってしまふという問題があった。

【課題を解決するための手段】

30

【0015】

本発明は、上述した従来の問題を解決するためになされたものであり、その手段として本発明の複合銅粒子は、銅ベース粒子と、銅ベース粒子の表面に被着された、銅ベース粒子よりも粒子径が小さい銅微粒子と、を備え、銅ベース粒子は、表面の少なくとも一部に、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸が配位され、銅微粒子が、低級カルボン酸を介して銅ベース粒子に被着され、低級カルボン酸が、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸のいずれか1つであるものとする。

【0016】

なお、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、一般に、デカン酸などの脂肪酸に比べて、主鎖が短く、沸点が低く、熱分解性に優れている。

40

【0017】

低級カルボン酸は、モノカルボン酸、または、ジカルボン酸であることが好ましい。炭素数が少なくても、カルボキシ基の数が増えると、熱分解性が悪くなる傾向にあり、また銅微粒子の接近を妨げる傾向にあるからである。

【0018】

低級カルボン酸は、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸のいずれか1つであるものとする。これらの低級カルボン酸が表面に配位された銅粒子を銅ベース粒子に使用し、その表面に銅微粒子を形成して複合銅粒子を作製し、その複合銅粒子を使用して作製した銅インクを使用することにより、シート抵抗率の低い銅導電膜を形成できることが確認できた。

【0019】

50

銅ベース粒子の平均粒径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、銅微粒子の平均粒径が、 0 より大きく、 $100\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。銅ベース粒子の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ よりも小さいと、銅ベース粒子の表面に析出させる銅微粒子の量が、非常に多く必要になるからである。また、銅ベース粒子の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ を超えると、銅インクを焼付けても、銅ベース粒子と銅微粒子との接合が不十分になり、良好な導電性パスを形成することができず、銅導電膜のシート抵抗率が高くなる虞があるからである。また、銅微粒子の平均粒径が 0 であると（銅微粒子が被着されないと）、銅インクを焼付けても、銅ベース粒子と銅微粒子との接合および銅微粒子どうしの接合による導電性パスを形成することができないからである。また、銅微粒子の平均粒径が $100\ \text{nm}$ を超えると、銅インクを焼付けても、銅微粒子が十分に融解せず、良好な導電性パスを形成することができず、銅導電膜のシート抵抗率が高くなる虞があるからである。

10

【0020】

なお、銅ベース粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；以下TEMと記す。）像または走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope；以下SEMと記す。）の中から無作為に選ばれた 100 個の銅ベース粒子の粒子径を測定し、平均することにより算出することができる。また、銅微粒子の平均粒径は、TEM像またはSEM像の中から無作為に選ばれた 100 個の銅微粒子の粒子径を測定し、平均することにより算出することができる。

【0021】

また、本発明の銅インクは、本発明の複合銅粒子と、溶媒と、を含むものからなる。

20

【0022】

また、本発明の複合銅粒子の製造方法は、ベース銅粒子を用意する工程と、ベース銅粒子を炭素数が 1 以上、 3 以下の低級カルボン酸に浸漬し、銅ベース粒子の表面の少なくとも一部に、低級カルボン酸を配位させる工程と、銅イオンを含む金属塩溶液を用意する工程と、金属塩溶液に、表面に低級カルボン酸が配位された銅ベース粒子を分散させる工程と、銅ベース粒子が分散された金属塩溶液に還元剤を添加し、銅ベース粒子の表面に、低級カルボン酸を介して、銅ベース粒子よりも粒子径が小さい銅微粒子を析出させる工程と、を備えたものとする。

【0023】

本発明の複合銅粒子の製造方法において、低級カルボン酸は、モノカルボン酸、またはジカルボン酸であることが好ましい。また、低級カルボン酸は、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸のいずれか 1 つであることが好ましい。また、銅ベース粒子の平均粒径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、銅微粒子の平均粒径が、 0 より大きく、 $100\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。それぞれの好ましい理由は、本発明の複合銅粒子の説明において、上述したとおりである。

30

【発明の効果】**【0024】**

本発明の複合銅粒子は、銅ベース粒子の表面の少なくとも一部に、炭素数が 1 以上、 3 以下の低級カルボン酸が配位され、その低級カルボン酸を介して銅微粒子が被着されているため、本発明の複合銅粒子を含む銅インクを使用すれば、シート抵抗率の低い銅導電膜を形成することができる。

40

【0025】

また、本発明の複合銅粒子の製造方法によれば、本発明の複合銅粒子を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】**【0026】**

【図1】銅ベース粒子の表面に銅微粒子が析出した銅複合粒子を示すSEM像である。

【図2】焼付けにより、銅微粒子が融解して銅ベース粒子と接合するとともに、銅微粒子どうしが接合して導電性パスが形成された状態を示すSEM像である。

【図3】第1実施形態、比較例1、比較例2の各シート抵抗率を示すグラフである。

50

【図4】第2実施形態、比較例1の各シート抵抗率を示すグラフである。

【図5】第3実施形態、比較例1の各シート抵抗率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0028】

(複合銅粒子)

本発明の複合銅粒子は、銅ベース粒子を備える。銅ベース粒子は、表面に銅微粒子を析出させる、ベースとなる銅粒子である。

【0029】

銅ベース粒子は、平均粒径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。銅ベース粒子の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ よりも小さいと、銅ベース粒子の表面に析出させる銅微粒子の量が、非常に多く必要になるからである。また、銅ベース粒子の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ を超えると、銅インクを焼付けても、銅ベース粒子と銅微粒子との接合が不十分になり、良好な導電性パスを形成することができず、銅導電膜のシート抵抗率が高くなる虞があるからである。

【0030】

銅ベース粒子の表面の少なくとも一部に、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸が配位されている。炭素数1のカルボン酸としては、たとえば、ギ酸をあげることができる。炭素数2のカルボン酸としては、たとえば、氷酢酸、シュウ酸をあげることができる。炭素数3のカルボン酸としては、たとえば、プロピオン酸、マロン酸をあげることができる。

【0031】

炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、脂肪酸などに比べて、主鎖が短く、沸点も低く、熱分解性に優れている。そのため、本発明の複合銅粒子を含む銅インクは、焼付けた後に、銅ベース粒子の表面に、炭素などの残渣が残りにくい。したがって、本発明の複合銅粒子を含む銅インクを使用すれば、炭素などの残渣が導電性パスの形成の妨げとなりにくく、シート抵抗率の低い銅導電膜を形成することができる。

【0032】

また、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、脂肪酸などに比べて、主鎖が短く、銅微粒子の接近を妨げにくい。そのため、本発明の複合銅粒子を含む銅インクは、焼付けにより、銅ベース粒子と銅微粒子とが良好に接合する。したがって、本発明の複合銅粒子を含む銅インクを使用すれば、良好な導電性パスを形成することができ、シート抵抗率の低い銅導電膜を形成することができる。

【0033】

炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、モノカルボン酸、または、ジカルボン酸であることが好ましい。炭素数が少なくても、カルボキシ基の数が増えると、熱分解性が悪くなる傾向にあり、また銅微粒子の接近を妨げる傾向にあるからである。

【0034】

モノカルボン酸として、ギ酸、氷酢酸、プロピオン酸をあげることができる。ジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸をあげることができる。

【0035】

本発明の複合銅粒子は、銅微粒子を備える。銅微粒子は、上述した、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸を介して銅ベース粒子に被着されている。

【0036】

銅微粒子は、平均粒径が、0より大きく、 $100\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。銅微粒子の平均粒径が0であると(銅微粒子が被着されないと)、銅インクを焼付けても、銅ベース粒子と銅微粒子との接合および銅微粒子どうしの接合による導電性パスを形成することができないからである。また、銅微粒子の平均粒径が $100\ \text{nm}$ を超えると、銅インクを焼付けても、銅微粒子が十分に融解せず、良好な導電性パスを形成することができず

10

20

30

40

50

、銅導電膜のシート抵抗率が高くなる虞があるからである。

【0037】

(銅インク)

銅インクは、上述した複合銅粒子を、溶媒に分散させたものからなる。

【0038】

溶媒の種類や、量は任意である。溶媒には、たとえば、プロピレングリコールや、グリセロールや、両者が混合されたものなどを使用することができる。

【0039】

(銅導電膜)

銅導電膜は、上述した銅インクを、基板などに所望のパターン形状に塗布したうえで、加熱して焼付けをおこなうことにより形成することができる。

10

【0040】

銅インクの焼付け温度は任意であるが、150 程度の低温で焼付けることができる。銅インクの焼付け温度は、150 よりも、大幅に低温にできる場合がある。

【0041】

銅インクを焼付けることにより、銅微粒子が融解して銅ベース粒子と接合するとともに、銅微粒子どうしが接合して導電性パスが形成される。

【0042】

上述したとおり、銅インクに含まれる複合銅粒子において、銅ベース粒子の表面に配位された、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、熱分解性に優れている。そのため、焼付け後に、銅ベース粒子の表面に、炭素などの残渣が残りにくい。したがって、本発明の銅インクを使用すれば、炭素などの残渣によって導電性パスの形成が妨げられにくく、シート抵抗率の低い銅導電膜を形成することができる。

20

【0043】

同じく上述したとおり、銅インクに含まれる複合銅粒子において、銅ベース粒子の表面に配位された、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、主鎖が短く、銅微粒子の接近を妨げにくい。そのため、焼付けにより、銅ベース粒子と銅微粒子とが良好に接合する。したがって、本発明の銅インクを使用すれば、良好な導電性パスを形成することができる。

【実施例】

30

【0044】

以下に、実施例および比較例を示して、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は実施例には限定されない。

【0045】

実施例1

(銅ベース粒子のギ酸による表面処理)

銅ベース粒子として、D50が1 μmの銅粒子(高純度化学研究所製)を2 g用意した。銅ベース粒子の表面には、酸化防止などのために脂肪酸が配位されている。

【0046】

低級カルボン酸として、ギ酸(和光純薬工業製)を20 mL用意した。なお、ギ酸は、炭素数1のモノカルボン酸である。

40

【0047】

以下の操作により、銅ベース粒子に対し、ギ酸による表面処理を施した。

【0048】

2 gの銅ベース粒子を20 mLのギ酸に浸漬させ、分散させた。

【0049】

ギ酸に銅ベース粒子が分散した溶液に対して、10000 rpm、5分間の条件で遠心分離をおこない、銅ベース粒子が沈殿した溶液を得た。

【0050】

溶液を除去したうえで、沈殿した銅ベース粒子に2 プロパノール(和光純薬工業製)を

50

加え、銅ベース粒子を2プロパノールに分散させた。

【0051】

2プロパノールに銅ベース粒子が分散した溶液に対して、10000rpm、5分間の条件で遠心分離をおこない、銅ベース粒子が沈殿した溶液を得た。遠心分離後には、銅が溶解したと見られる緑青色の溶液が見られた。この溶液の色が透明になるまで、2プロパノールを添加することによる遠心分離操作を複数回おこなった。

【0052】

溶液の色が透明になった後、溶液を除去したうえで、銅ベース粒子を分離して回収した。

【0053】

表面処理前の銅ベース粒子の表面に酸化層が形成されていたとしても、得られた銅ベース粒子の表面からは、酸化層が除去されている。また、得られた銅ベース粒子の表面には、主鎖の長い脂肪酸に代わり、主鎖の短いギ酸が配位されている。

【0054】

(酢酸銅溶液(銅イオンを含む金属塩溶液)の調製)

以下の操作により、銅イオンを含む金属塩溶液として、酢酸銅溶液を調整した。

【0055】

溶媒として、エチレングリコール(和光純薬工業製)を42mL用意した。

【0056】

析出される銅微粒子の粒径を維持させるための保護剤として、イソプロパノールアミン(和光純薬工業製)を3.85mL用意した。

【0057】

エチレングリコール42mLに、イソプロパノールアミン3.85mLを溶解させ、混合溶液を作製した。

【0058】

混合溶液に、酢酸銅(II)(和光純薬工業製)0.91gを溶解させ、0.1Mの酢酸銅溶液を調整した。溶液は、錯形成にともない、濃い青色に変化した。

【0059】

(ギ酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加)

酢酸銅溶液に、ギ酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子1gを分散させた。銅ベース粒子の添加にともない、溶液は茶色に変化した。以下、この溶液を「原料溶液」と呼ぶ。

【0060】

原料溶液を、スターラー回転数500rpmで攪拌しながら、大気雰囲気下で、25において、24時間放置した。

【0061】

(銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出)

還元剤として、銅モル換算で約15倍量のヒドラジーン水和物(和光純薬工業製)2.43mLを用意した。

【0062】

24時間放置した原料溶液に、ヒドラジーン水和物2.43mLを添加した。ヒドラジーン水和物の添加直後に、原料溶液から大量の気泡が発生して、瞬時に赤みのある黒色へと変化した。

【0063】

還元剤を添加した原料溶液を、スターラー回転数500rpmで攪拌しながら、大気雰囲気下で、24時間放置した。この反応の結果、ギ酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の表面に、銅微粒子が析出し、銅ベース粒子の表面に銅微粒子が被着した複合銅粒子が、溶液中で得られた。

【0064】

(複合銅粒子の分離、精製、回収)

10

20

30

40

50

以下の操作により、複合銅粒子が分散した溶液から、複合銅粒子を分離、精製、回収した。

【0065】

複合銅粒子が分散した溶液に対して、10000rpm、5分間の条件で遠心分離を行ない、複合銅粒子が沈殿した溶液を得た。

【0066】

溶液を除去したうえ、沈殿した複合銅粒子にジメチルアセトアミド（N,N-DMA；和光純薬工業製）を加え、複合銅粒子をジメチルアセトアミドに分散させた。

【0067】

ジメチルアセトアミドに複合銅粒子が分散した溶液に対して、10000rpm、5分間の条件で遠心分離をおこない、複合銅粒子が沈殿した溶液を得た。

10

【0068】

溶液を除去したうえ、沈殿した複合銅粒子にトルエン（和光純薬工業）を加え、複合銅粒子をトルエンに分散させた。

【0069】

トルエンに複合銅粒子が分散した溶液に対して、10000rpm、5分間の条件で遠心分離をおこない、複合銅粒子が沈殿した溶液を得た。

【0070】

溶液を除去したうえ、沈殿した複合銅粒子にヘキサン（和光純薬工業）を加え、複合銅粒子をヘキサンの分散させた。

20

【0071】

ヘキサンに複合銅粒子が分散した溶液に対して、10000rpm、5分間の条件で遠心分離をおこない、複合銅粒子が沈殿した溶液を得た。

【0072】

溶液を除去することによって、ギ酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の表面に銅微粒子が被着した複合銅粒子を、分離して回収した。

【0073】

図1に、ギ酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の表面に銅微粒子が析出した複合銅粒子を示す。

【0074】

（銅インクの作製）

溶媒として、プロピレングリコール（和光純薬工業製）およびグリセロール（和光純薬工業製）を用意した。

30

【0075】

プロピレングリコールとグリセロールとを、50体積比（1：1）で混合し、混合溶媒を作製した。

【0076】

混合溶媒に、上記の複合銅粒子を、固形分濃度が80重量比となるように加えて、複合銅粒子が均一に分散した銅インクを得た。

【0077】

（銅導電膜の形成）

銅インク（約80重量比の複合銅粒子を含有）を、ポリイミド製の基板の上に製膜し、塗膜を形成した。

40

【0078】

銅インクの塗膜が形成された基板を、窒素雰囲気下にて、150℃で、30分間、低温加熱し、銅インクの焼付けをおこなった。この結果、銅微粒子が融解して、銅ベース粒子と強固に接合し、かつ、銅微粒子どうしが接合して導電性パスが形成され、クラックのない赤茶色の銅導電膜が形成された。図2に、銅微粒子が銅ベース粒子と接合するとともに、銅微粒子どうしが接合して導電性パスが形成された状態を示す。

【0079】

50

(銅導電膜のシート抵抗率の測定)

三菱化学アナリティッククロレスタを用いて、四探針法により、形成された銅導電膜の電気抵抗を測定した。実施例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $10\text{ m}\Omega/\text{sq}$ であった。実施例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、図3に示す。なお、実施例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率の評価は、次に説明する比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率の評価、および、比較例2にかかる銅導電膜のシート抵抗率の評価と合せて、後でおこなう。

【0080】

比較例1

(銅ベース粒子の用意)

銅ベース粒子として、D50が $1\text{ }\mu\text{m}$ の銅粒子を1g用意した。銅ベース粒子の表面には、酸化防止などのために脂肪酸が配位されている。比較例1においては、銅ベース粒子の表面処理はおこなわない。

【0081】

(酢酸銅溶液(銅イオンを含む金属塩溶液)の調製)

実施例1と同様の方法によって、 0.1 M の酢酸銅溶液を調整した。

【0082】

(銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加)

実施例1と同様の方法によって、酢酸銅溶液に、表面処理をおこなっていない銅ベース粒子1gを分散させ「原料溶液」を作製した。そして、実施例1と同様に、原料溶液を、スターラー回転数 500 rpm で撹拌しながら、大気雰囲気下で、 25°C において、24時間放置した。

【0083】

(銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出)

実施例1と同様に、還元剤を添加したうえ、銅ベース粒子が分散された原料溶液を、スターラー回転数 500 rpm で撹拌しながら、大気雰囲気下で、 25°C において、24時間放置した。この反応の結果、銅ベース粒子の表面に、銅微粒子が析出し、銅ベース粒子の表面に銅微粒子が被着した複合銅粒子が、溶液中で得られた。

【0084】

(複合銅粒子の分離、精製、回収)

実施例1と同様の方法によって、複合銅粒子が分散した溶液から、複合銅粒子を分離、精製、回収した。

【0085】

(銅インクの作製)

実施例1と同様の方法によって、混合溶媒に、複合銅粒子を、固形分濃度が 80 重量比 となるように加えて、複合銅粒子が均一に分散した銅インクを得た。

【0086】

(銅導電膜の形成)

実施例1と同様の方法によって、ポリイミド製の基板上に、銅導電膜を形成した。

【0087】

(銅導電膜のシート抵抗率の測定)

実施例1と同様の方法によって、銅導電膜の電気抵抗を測定した。銅ベース粒子の表面処理をおこなわなかった比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $25\text{ m}\Omega/\text{sq}$ であった。比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、図3に示す。

【0088】

比較例2

(銅ベース粒子のヘキサノ酸による表面処理)

銅ベース粒子として、D50が $1\text{ }\mu\text{m}$ の銅粒子(高純度化学研究所製)を2g用意した。銅ベース粒子の表面には、酸化防止などのために脂肪酸が配位されている。

【0089】

10

20

30

40

50

ヘキサン酸（東京化成工業製）を20 mL用意した。なお、ヘキサン酸は、炭素数6のモノカルボン酸である。

【0090】

実施例1と同様の方法によって、銅ベース粒子に対し、ヘキサン酸による表面処理を施した。

【0091】

（酢酸銅溶液の調製、銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加、銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出、複合銅粒子の分離、精製、回収、銅インクの作製、銅導電膜の形成、銅導電膜のシート抵抗率の測定）

実施例1と同様の方法によって、酢酸銅溶液の調製、ヘキサン酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加、銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出、複合銅粒子の分離、精製、回収、銅インクの作製、銅導電膜の形成、銅導電膜のシート抵抗率の測定をおこなった。

【0092】

ヘキサン酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった比較例2にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $17 \text{ m} / \text{sq}$ であった。比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、図3に示す。

【0093】

<実施例1と比較例1と比較例2の各シート抵抗率の比較>

図3に示すように、ギ酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $10 \text{ m} / \text{sq}$ であった。銅ベース粒子の表面処理をおこなっていない比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $25 \text{ m} / \text{sq}$ であった。ヘキサン酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった比較例2にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $17 \text{ m} / \text{sq}$ であった。

【0094】

銅ベース粒子の表面処理をおこなっていない比較例1にかかる銅導電膜に対して、ギ酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例1にかかる銅導電膜、および、ヘキサン酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった比較例2にかかる銅導電膜は、いずれも、シート抵抗率が改善した（シート抵抗率が小さくなった）。しかしながら、炭素数1のカルボン酸であるギ酸によって銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例1にかかる銅導電膜は、炭素数6のカルボン酸であるヘキサン酸によって銅ベース粒子の表面処理をおこなった比較例2にかかる銅導電膜に比べて、シート抵抗率が大きく改善した。この結果から、表面の少なくとも一部に、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸が配位され銅ベース粒子に、低級カルボン酸を介して銅微粒子が被覆された本発明の複合銅粒子を、銅インクの銅粒子として使用することにより、銅インクを焼付けて形成した銅導電膜のシート抵抗を大きく改善できることが分かった。

【0095】

実施例2

（銅ベース粒子の氷酢酸による表面処理）

銅ベース粒子として、D50が $1 \mu\text{m}$ の銅粒子（高純度化学研究所製）を2 g用意した。銅ベース粒子の表面には、酸化防止などのために脂肪酸が配位されている。

【0096】

氷酢酸（和光純薬工業製）を20 mL用意した。なお、氷酢酸は、炭素数2のモノカルボン酸である。

【0097】

実施例1と同様の方法によって、銅ベース粒子に対し、氷酢酸による表面処理を施した。

【0098】

（酢酸銅溶液の調製、銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加、銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出、複合銅粒子の分離、精製、回収、銅インクの作製、銅導電膜の形成、銅導電

10

20

30

40

50

膜のシート抵抗率の測定)

実施例1と同様の方法によって、酢酸銅溶液の調製、氷酢酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加、銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出、複合銅粒子の分離、精製、回収、銅インクの作製、銅導電膜の形成、銅導電膜のシート抵抗率の測定をおこなった。

【0099】

氷酢酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例2にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $10\text{ m} / \text{sq}$ であった。実施例2にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、図4に示す。なお、図4には、銅ベース粒子の表面処理をおこなっていない比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、併せて示している。

10

【0100】

図4から分かるように、炭素数2のカルボン酸である氷酢酸によって銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例2にかかる銅導電膜は、銅ベース粒子の表面処理をおこなっていない比較例1にかかる銅導電膜に比べて、シート抵抗率が大きく改善している。

【0101】

実施例3

(銅ベース粒子のプロピオン酸による表面処理)

銅ベース粒子として、D50が $1\ \mu\text{m}$ の銅粒子(高純度化学研究所製)を2g用意した。銅ベース粒子の表面には、酸化防止などのために脂肪酸が配位されている。

【0102】

プロピオン酸(和光純薬工業製)を20mL用意した。なお、プロピオン酸は、炭素数3のモノカルボン酸である。

20

【0103】

実施例1と同様の方法によって、銅ベース粒子に対し、プロピオン酸による表面処理を施した。

【0104】

(酢酸銅溶液の調製、銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加、銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出、複合銅粒子の分離、精製、回収、銅インクの作製、銅導電膜の形成、銅導電膜のシート抵抗率の測定)

実施例1と同様の方法によって、酢酸銅溶液の調製、プロピオン酸による表面処理をおこなった銅ベース粒子の酢酸銅溶液への添加、銅ベース粒子の表面への銅微粒子の析出、複合銅粒子の分離、精製、回収、銅インクの作製、銅導電膜の形成、銅導電膜のシート抵抗率の測定をおこなった。

30

【0105】

プロピオン酸による銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例3にかかる銅導電膜のシート抵抗率は、 $12\text{ m} / \text{sq}$ であった。実施例3にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、図5に示す。なお、図5には、銅ベース粒子の表面処理をおこなっていない比較例1にかかる銅導電膜のシート抵抗率を、併せて示している。

【0106】

図5から分かるように、炭素数2のカルボン酸であるプロピオン酸によって銅ベース粒子の表面処理をおこなった実施例3にかかる銅導電膜は、銅ベース粒子の表面処理をおこなっていない比較例1にかかる銅導電膜に比べて、シート抵抗率が大きく改善している。

40

【0107】

以上の実施例1~3、比較例1、2の結果から、次のことが分かった。

【0108】

銅ベース粒子の表面に銅微粒子を析出させて銅複合粒子を作製するにあたり、予め、銅ベース粒子の表面を、炭素数1から3の低級カルボン酸で表面処理をすれば、当該銅複合粒子を含む銅インクを焼付けて銅導電膜を形成した場合に、シート抵抗率を大きく改善できることが分かった。

【0109】

50

炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、脂肪酸などに比べて、主鎖が短く、沸点も低く、熱分解性に優れているため、銅インクの焼付け後に、銅ベース粒子の表面に炭素などの残渣が残りにくい。そのため、実施例1～3では、炭素などの残渣によって導電性パスの形成が妨げられなかったため、銅導電膜のシート抵抗率が大きく改善したものと考えられる。

【0110】

また、炭素数が1以上、3以下の低級カルボン酸は、脂肪酸などに比べて、主鎖が短い
ため、銅微粒子の接近を妨げにくい。そのため、実施例1～3では、焼付けにより、銅ベ
ース粒子と銅微粒子とが良好に接合し、良好な導電性パスが形成され、銅導電膜のシート
抵抗率が大きく改善したものと考えられる。

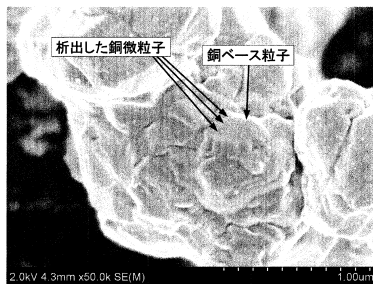
10

【0111】

以上、本発明の実施形態および実施例について説明した。ただし、実施形態および実施
例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明が実施形態および実施例の内
容に限定されることはない。たとえば、銅イオンを含む金属塩溶液は、酢酸銅溶液には限
定されず、他の種類のものを使用しても良い。また、金属塩溶液の溶媒や保護剤の種類も
任意であり、他の種類のものを使用しても良い。また、還元剤もヒドラジンー水和物には
限定されず、他の種類のものを使用しても良い。

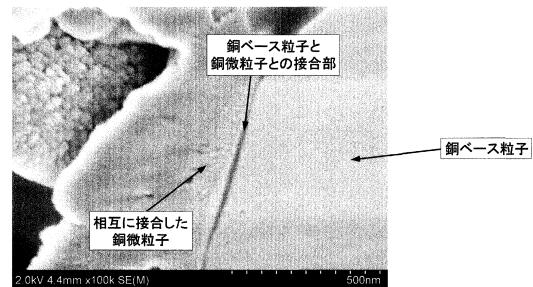
【図1】

図1



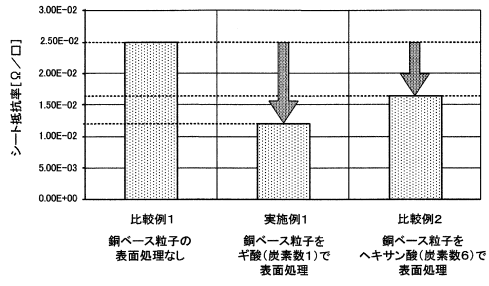
【図2】

図2



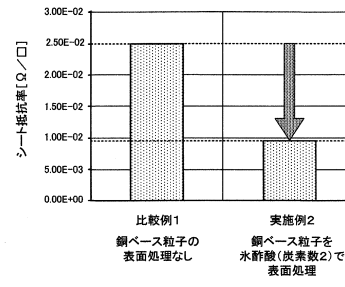
【 図 3 】

図3



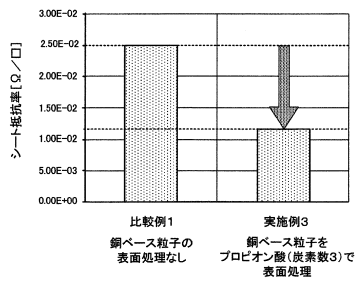
【 図 4 】

図4



【 図 5 】

図5



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2018/190246(WO, A1)

特開2010-285678(JP, A)

特開2013-159830(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00 - 8/00

B22F 9/00 - 9/30

H01B 1/22