(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 2 月 12 日(12.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/019955 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070334

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014)

(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 2013-164446 2013 年 8 月 7 日(07.08.2013) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 児平　寿博(**KOHIRA, Toshihiro**); 〒7500093 山口県下関市彦島西山町１丁目１番１号　彦島製錬株式会社内 Yamaguchi (JP). 佐々木宣宏(**SASAKI, Nobuhiro**); 〒7500093 山口県下関市彦島西山町１丁目１番１号　彦島製錬株式会社内 Yamaguchi (JP). 箕輪　光(**MINOWA, Hikaru**); 〒7500093 山口県下関市彦島西山町１丁目１番１号　彦島製錬株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 羽鳥　修，外(**HATORI, Osamu** et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目５番７号ＮＩＫＫＥＮ赤坂ビル７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, KE, KG, 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, 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.

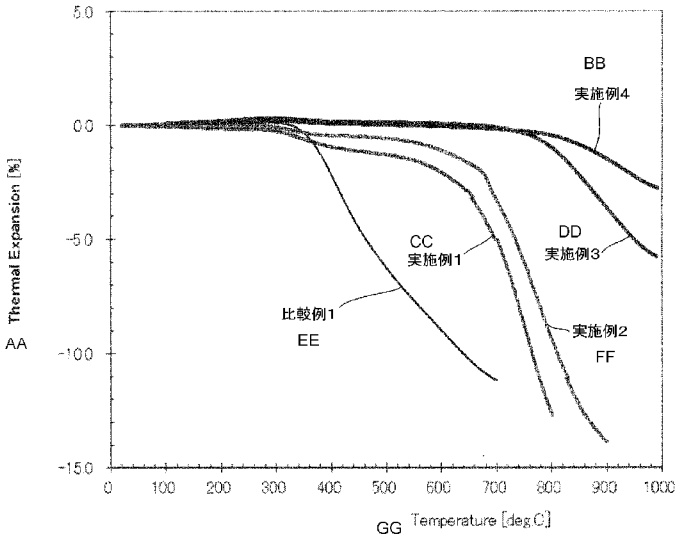
[続葉有]

(54) **Title**: COMPOSITE COPPER PARTICLES AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : 複合銅粒子及びその製造方法

(57) **Abstract**: These composite copper particles comprise flat copper particles and a plurality of inorganic oxide particles being more minute than the flat copper particles. The inorganic oxide particles are uniformly distributed on the surface of the flat copper particles. Ideally, the volume cumulative particle diameter (D_{50}) at the cumulative volume of 50% by volume, as determined by the laser diffraction/scattering particle size distribution measurement method, is 0.1-10 μm. In addition, the aspect ratio indicated by d/t, being the ratio between the major axis (d) of the plate surface and the thickness (t), is ideally 5-30.

(57) 要約:　本発明の複合銅粒子は、扁平状銅粒子と該扁平状銅粒子よりも微粒の複数の無機酸化物粒子とが複合化されてなる。無機酸化物粒子が、扁平状銅粒子の表面において均一に存在している。レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積５０体積%における体積累積粒径D_{50}が０．１μｍ以上１０μｍ以下であることが好適である。板面の長径ｄと厚みｔの比であるｄ／ｔで表されるアスペクト比が５以上３０以下であることも好適である。



AA Thermal Expansion [%]
BB Embodiment 4
CC Embodiment 1
DD Embodiment 3
EE Comparative example 1
FF Embodiment 2
GG Temperature [deg C]

WO 2015/019955 A1

(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)）

明　細　書

発明の名称 ： 複合銅粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合銅粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フレーク状の銅粒子は、その扁平な形状に起因して比表面積が大きく、また粒子どうしの接触面積が大きいので、これを導電性組成物に添加することで電気伝導性を向上させることができ、また粘度を調整することができるという利点を有する。例えば本出願人は先に、フレーク銅粉及びこれを含む導電性ペーストを提案した（特許文献１参照）。

[0003] 特許文献１には、粒径が１０μｍ以下のフレーク銅粉であって、粒度分布の標準偏差ＳＤと重量累積粒径$Ｄ_{50}$との比であるＳＤ／$Ｄ_{50}$の値が０．５以下であり、重量累積粒径$Ｄ_{90}$と重量累積粒径$Ｄ_{10}$との比である$Ｄ_{90}$／$Ｄ_{10}$の値が４．０以下であるフレーク銅粉が記載されている。また同文献には、粒径が１０μｍ以下のフレーク銅粉であって、ＳＤ／$Ｄ_{50}$の値が０．１５～０．３５であり、アスペクト比（［厚さ］／［$Ｄ_{50}$］）の値が０．３～０．７であるフレーク銅粉が記載されている。このような構成を有する同文献に記載のフレーク銅粉によれば、ファインパターンの回路の形成が可能になる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００３－１１９５０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、電子部品の一層の小型化及び高性能化に伴い、それに使われる材料に一層の微細化が求められている。したがって導電性組成物の素材であるフレーク状銅粉についても微粒化が求められている。しかし微粒化したフレーク状銅粉は、焼結温度が低温側へシフトする傾向にあるので、低温で収縮

しやすくなり、耐熱収縮性が劣ることがある。しかも微粒化したフレーク状銅粉を含む導電性ペーストから導電膜を形成する場合、膜の焼結時に発生するガスが抜けにくい傾向にあり、そのことに起因して電極の連続性が悪くなる。

[0006] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る複合銅粒子及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、扁平状銅粒子と該扁平状銅粒子よりも微粒の複数の無機酸化物粒子とが複合化されてなり、

前記無機酸化物粒子が、前記扁平状銅粒子の表面に均一に存在している複合銅粒子を提供するものである。

[0008] また本発明は、球状の原料銅粉と無機酸化物の粉体との混合粉を、ビーズを用いて分散処理し、該原料銅粉の銅粒子を扁平に塑性変形させるとともに、該銅粒子の表面に該無機酸化物の粒子を配置する複合銅粒子の製造方法であって、

前記無機酸化物の粉体として、動的光散乱式粒度分布測定法による累積体積５０容量％における体積累積粒径D_{50}（ｎｍ）と、ＢＥＴ比表面積から換算された粒径D_{BET}との比であるD_{50}/D_{BET}が６０未満であるものを用いた、複合銅粒子の製造方法を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、第２無機酸化物の粒子を含む球状の原料銅粉を、ビーズを用いて分散処理し、該原料銅粉の銅粒子を扁平に塑性変形させるとともに、該銅粒子の表面に該第２の無機酸化物の粒子を配置する複合銅粒子の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、実施例１ないし４及び比較例１で得られた銅粒子についての熱機械分析の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の複合銅

粒子は、母材としての銅粒子と、複数の無機酸化物粒子とが複合化して構成されている。母材としての銅粒子は扁平な形状を有している扁平状銅粒子である。母材と複合化している無機酸化物粒子は、母材である扁平状銅粒子よりも微粒のものである。

[0012] 本発明の複合銅粒子は、母材としての扁平状銅粒子に対する無機酸化物粒子の複合化の状態に特徴の一つを有する。詳細には、無機酸化物粒子は、扁平状銅粒子の表面において均一に存在している。「表面において均一に存在している」とは、扁平状銅粒子の表面の全域にわたって無機酸化物粒子が均一に存在していることを言う。無機酸化物粒子が扁平状銅粒子の表面において均一に存在していることには以下に述べる利点がある。すなわち、本発明の複合銅粒子を用いて導電性ペースト等の導電性組成物を調製し、該導電性組成物の塗膜を焼成して電子回路等を形成するときに、無機酸化物粒子が扁平状銅粒子の表面において均一に存在していると、複合銅粒子どうしの結合が無機酸化物粒子の存在している位置において起こりづらくなる。その結果、扁平状銅粒子の表面に存在している無機酸化物粒子の量に応じて焼結温度が変化する。具体的には、扁平状銅粒子の表面に存在している無機酸化物粒子の量が多くなるほど、焼結温度が上昇する。このように、本発明によれば、扁平状銅粒子の表面に配置する無機酸化物粒子の量をコントロールすることで、焼結温度を容易に制御することができる。

[0013] また、複合銅粒子どうしの結合が無機酸化物粒子の存在している位置において起こりづらくなると、その結合の起こりづらい位置が、焼成時に発生するガスの抜け道として作用する。その結果、焼成時に発生することのある電極の膨れが効果的に改善される。これによって、本発明の複合銅粒子を用いて形成された電子回路等の電気抵抗の上昇を抑制することができ、また表面平滑性が良好になる。これに対して無機酸化物粒子が表面に存在していない扁平状銅粒子を用いた場合には、焼成時に扁平状銅粒子どうしが面でもって結合しやすいので、ガスの抜け道が形成されづらい。その結果、焼成時に電極の連続性が悪化しやすい。

[0014] ガスの抜け道を形成して電極の膨れの発生を抑制することと、電子回路等の電気抵抗の上昇を抑制することとのバランスを図ると、無機酸化物粒子は、扁平状銅粒子の表面を完全に被覆しておらず、銅が露出するように該表面に分散配置されていることが好ましい。

[0015] 本発明において、無機酸化物粒子が均一に存在しているとは、本発明の複合銅粒子を例えばＵＭＴ加工して断面を形成し、その断面について元素マッピングを行ったときに、複合銅粒子の周囲の全域にわたり、無機酸化物粒子が均一な分布状態で観察されることを言う。これに対して、複合銅粒子の周囲に、無機酸化物粒子の存在領域と非存在領域の双方が観察される場合は、「無機酸化物粒子が均一に存在している」に当たらない。

[0016] 本発明の複合銅粒子において、複数の無機酸化物粒子のうちの一部は、扁平状銅粒子の表面近傍に完全包埋されていてもよい。これとともに、他の一部は、扁平状銅粒子の表面に一部露出した状態で該扁平状銅粒子の表面に包埋されることで生じるアンカー効果によって、扁平状銅粒子の表面に配置されていてもよい。このような状態で無機酸化物粒子が扁平状銅粒子の表面に配置されていると、電極の膨れの発生が一層効果的に抑制されるとともに、電子回路等の電気抵抗の上昇を一層効果的に抑制できる。

[0017] 無機酸化物粒子を扁平状銅粒子の表面において均一に存在させるためには、例えば後述する製造方法に従い本発明の複合銅粒子を製造すればよい。

[0018] 無機酸化物粒子を扁平状銅粒子の表面において均一に存在させたときに奏される効果を顕著なものとする観点から、本発明の複合銅粒子に占める無機酸化物粒子の割合は、０．１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上１７質量％以下であることが更に好ましく、０．１質量％以上１６質量％以下であることが一層好ましい。無機酸化物粒子の割合は、例えば誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）によって測定することができる。

[0019] 無機酸化物粒子は、扁平状銅粒子の表面にのみ存在していれば足り、扁平状銅粒子の内部に存在していなくてもよい。尤も、扁平状銅粒子の内部に無

機酸化物粒子が存在していることは妨げられない。無機酸化物粒子を扁平状銅粒子の表面に均一に存在させたときに奏される効果を顕著なものとする観点からは、扁平状銅粒子の内部に存在する無機酸化物粒子の割合は少ない方が好ましい。この観点から、本発明の複合銅粒子が含有する無機酸化物粒子のうち、扁平状銅粒子の内部に存在している無機酸化物粒子の割合は、１．０質量％以下であることが好ましく、０．７質量％以下であることが更に好ましい。この割合は、例えば本発明の複合銅粒子の断面を対象にした元素マッピングによって測定することができる。

[0020] 本発明の複合銅粒子は、母材である扁平状銅粒子の形状を反映した扁平状の形状を有している。本発明の複合銅粒子の扁平の程度は、板面の長径ｄと厚みｔの比であるｄ／ｔであるアスペクト比で表したとき、５以上３０以下であることが好ましく、５以上２５以下であることが更に好ましく、７以上２０以下であることが一層好ましい。本発明の複合銅粒子がこのような扁平の程度を有していることで、本発明の複合銅粒子から形成される電子回路等は、その緻密性が高くなり、電気抵抗の上昇が効果的に抑制される。

[0021] 本発明の複合銅粒子のアスペクト比を測定する場合には、該粒子の板面の長径ｄ及び厚みｔを電子顕微鏡観察によって測定する。具体的には、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて粒子の写真を撮影した後、写真中の粒子の板面の長径ｄと厚みｔとの比率から算出する。

[0022] 本発明の複合銅粒子は扁平であることに加えて微粒であることが好ましい。扁平であり、かつ微粒であることによって、本発明の複合銅粒子を用いて形成された電子回路等は、緻密性が一層高くなり、電気抵抗の上昇が一層効果的に抑制される。この観点から、本発明の複合銅粒子は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積５０体積％における体積累積粒径D_{50}が０．１μｍ以上１０μｍ以下であることが好ましく、０．２μｍ以上９．０μｍ以下であることが更に好ましく、０．３μｍ以上７．０μｍ以下であることが一層好ましい。

[0023] 銅の粒子は一般にその粒径が小さくなると、それに連れて焼結開始温度が

低下する傾向にある。この傾向は、本発明の複合銅粒子にも当てはまる。しかし、本発明の複合銅粒子の具体的な用途によっては、焼結開始温度の低下が望ましくない場合がある。この点に関し、本発明の複合銅粒子においては、母材である扁平状銅粒子の表面に無機酸化物粒子が存在していることに起因して、焼結開始温度の低下が抑制されている。換言すれば、本発明の複合銅粒子は、微粒であるにもかかわらず、従来用いられていた銅粉の焼結開始温度と同程度の焼結開始温度を維持することができる。

[0024] 本発明の複合銅粒子は、扁平であることに加えて、広い粒度分布を有することが好ましい。扁平な形状を有する本発明の複合銅粒子の粒度分布が広いと、本発明の複合銅粒子から形成される電子回路等は、その緻密性が高くなる。その結果、電気抵抗の上昇が効果的に抑制されるという有利な効果が奏される。この観点から、粒度分布の広狭のパラメータとして、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による最大粒径D_{max}とD_{50}との比であるD_{max}/D_{50}の値を採用した場合、この値が３以上１０以下であることが好ましく、３以上９以下であることが更に好ましく、３以上８以下であることが一層好ましい。

[0025] 本発明の複合銅粒子が、上述の範囲の粒度分布を有するようにするためには、例えば後述する本発明の複合銅粒子の好適な製造方法において、原料銅粉を扁平にするときの条件を適切に設定すればよい。

[0026] 本発明の複合銅粒子を構成する母材である扁平状銅粒子の大きさは、上述した本発明の複合銅粒子の大きさと同じである。一方、無機酸化物粒子の大きさは、扁平状銅粒子よりも微粒であることを条件として、ＢＥＴ比表面積から換算された粒径（以下「ＢＥＴ換算粒径」とも言う。）が、扁平状銅粒子の元となる原料銅粉の累積体積５０体積％における体積累積粒径D_{50}に対して０．１％以上５％以下であることが好ましく、０．１％以上４％以下であることが好ましく、０．１％以上３％以下であることが更に好ましい。この範囲の大きさを有する無機酸化物粒子を扁平状銅粒子と複合化することで、電極の膨れの発生を効果的に抑制できるとともに、焼結開始温度の低下を

効果的に抑制できる。

[0027] 無機酸化物粒子のＢＥＴ換算粒径を求めるために行うＢＥＴ比表面積の測定は例えば以下のようにして行う。すなわち、表面に吸着するガス量から比表面積を算出するガス吸着法を用いて測定する。具体的な測定装置としては、例えばユアサアイオニクス社製のモノソープを用いることができる。

[0028] 無機酸化物粒子としては、銅よりも高硬度なものを用いることが、後述する本発明の複合銅粒子の好適な製造方法において、該無機酸化物粒子を、扁平状銅粒子の表面に配置させやすい点から好ましい。硬度とは、モース硬度計を用いて測定された材料の硬さのことを言う。

[0029] 以上の事項を考慮すると、無機酸化物粒子として好ましい物質は、例えばアルミナ、ジルコニア、シリカ、チタン酸バリウム、酸化イットリウム、酸化亜鉛などである。これらの物質は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0030] 無機酸化物粒子と複合化される扁平状銅粒子は、銅のみから構成されていてもよく、あるいは銅に加えて他の金属元素又は半金属元素（以下、これらを総称して便宜的に「金属元素」という。）を含んで構成されていてもよい。扁平状銅粒子が他の金属元素を含む場合、該金属元素としては、例えばアルミニウム、ジルコニウム、イットリウム、ケイ素等の銅と異なる焼結挙動を示す材料などを用いることができる。これらの金属元素は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。扁平状銅粒子が他の金属元素を含んでいることで、銅の焼結挙動を制御できるという有利な効果が奏される。

[0031] 扁平状銅粒子に含まれる他の金属元素は、金属単体の状態で存在していてもよく、あるいは、銅との合金の状態や、金属元素の化合物（例えば酸化物）で存在していてもよい。他の金属元素を含有させることによって奏される上述の効果を一層顕著なものとする観点から、他の金属元素は、酸化物等の金属元素の化合物の状態で扁平状銅粒子に含まれていることが好ましい。

[0032] 他の金属元素は、扁平状銅粒子中に均一に存在していてもよく、あるいは

特定の部位に偏在していてもよい。本発明者の検討の結果、他の金属元素が、扁平状銅粒子の表面に偏在していることが好ましいことが判明した。この理由は、表面近傍が焼結挙動に影響を与えやすいからであると、本発明者は考えている。

[0033] 他の金属元素が扁平状銅粒子の表面に偏在している場合、該金属元素は、扁平状銅粒子の表面全域にわたってほぼ均一に存在していることが好ましい。このような存在状態になっていることに起因して、耐熱収縮性が高く、かつ平坦な電極を形成し得ることから好ましい。

[0034] 他の金属元素の含有割合は、本発明の扁平銅粒子における銅の質量に対して０．００１質量％以上５．０質量％以下であることが好ましく、０．０１質量％以上３．０質量％以下であることが更に好ましく、０．０５質量％以上１．０質量％以下であることが一層好ましい。この範囲の割合で他の金属元素が含有されていることで、該金属元素を含有させることによって奏される上述の効果が一層顕著なものとなる。

[0035] 次に、本発明の微粒子集合体の好適な製造方法について説明する。本製造方法においては、球状の原料銅粉と無機酸化物の粉体との混合粉を、ビーズを用いて分散処理する。この分散処理によって、原料銅粉の銅粒子を扁平に塑性変形させるとともに、該銅粒子の表面に該無機酸化物の粒子を配置する。このときに重要なことは、無機酸化物の粉体として、凝集の程度が低いものを用いることである。凝集の程度の低い無機酸化物の粉体を用いることで、球状の原料銅粉と無機酸化物の粉体とを複合化するときに、無機酸化物粒子を均一に分散配置させることができる。この観点から、無機酸化物の粉体として、動的光散乱式粒度分布測定法による累積体積５０容量％における体積累積粒径D_{50}（ｎｍ）と、ＢＥＴ比表面積から換算された粒径D_{BET}との比であるD_{50}/D_{BET}が６０未満であるものを用いることが有利である。D_{50}/D_{BET}は粉体の凝集の程度を表す指標であり、この値が大きいほど粉体の凝集の程度が高くなることを意味する。そして、D_{50}/D_{BET}が６０未満である無機酸化物の粉体を用いることで、その凝集状態が、目的物である複合銅粒

子に反映され、無機酸化物粒子は均一に分散した状態で扁平状銅粒子の表面に配置されることになる。

[0036] 無機酸化物粒子を扁平状銅粒子の表面で均一に分散させる観点からは、D_{50}/D_{BET}の値は１に近ければ近いほど好ましいが、現実には技術的な困難が伴う。本発明者が検討した結果、無機酸化物粒子のD_{50}/D_{BET}の値が１．５程度に小さければ、本発明の所期の効果が奏されることが判明した。この観点から、D_{50}/D_{BET}の値は１．５以上６０未満であることが好ましく、１．５以上１０以下であることが更に好ましい。

[0037] 球状の原料銅粉と無機酸化物の粉体との混合粉を、ビーズを用いて分散処理するときには、ビーズとして直径が好ましくは０．００５ｍｍ以上１．０ｍｍ以下、更に好ましくは０．０５ｍｍ以上０．５ｍｍ以下、一層好ましくは０．０５ｍｍ以上０．３ｍｍ以下であるものを用いる。ビーズの材質は、銅及び無機酸化物粒子よりも高硬度のものであればよく、例えばアルミナやジルコニアを用いることが好ましい。

[0038] ビーズの使用量は、処理の対象となる処理機の容量に対して、好ましくは５０質量％以上９０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以上８５質量％以下、一層好ましくは６５質量％以上８５質量％以下である。

[0039] ビーズを用いた分散処理には例えばビーズミルを用いることができる。ビーズミルを用いる場合、分散処理に要する時間は、処理機の容量等にもよるが、一般に容量が０．１Ｌ以上３００Ｌ以下であるビーズミルを用いる場合には、原料銅粉１ｋｇに対し５分以上９０分以下とすることが好ましく、１０分以上７０分以下とすることが更に好ましい。この条件を採用することで、無機酸化物の粉体に凝集が生じることを防止しつつ、球状の原料銅粉を首尾よく扁平化できるとともに、分散状態にある無機酸化物の粉体を、扁平状銅粒子の表面に均一に配置・固定することができる。

[0040] 無機酸化物粒子は、扁平状銅粉と複合化される前後において、その粒径（一次粒子径）に変化はない。したがって、原料として用いられる無機酸化物の粉体の粒径は、本発明の複合銅粒子に含まれる無機酸化物粒子の粒径と同

じである。一方、原料として用いられる原料銅粉は、ビーズを用いた分散処理によって扁平化されるので、複合化の前後によって形状及び寸法が変化する。分散処理の前の状態においては、原料銅粉は球状の銅粒子の集合体からなり、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積５０容量％における体積累積粒径D_{50}が０．０３μｍ以上８μｍ以下、特に０．０５μｍ以上７μｍ以下であるものを用いることが、微粒の複合銅粒子を得られやすい点から好ましい。なお、原料銅粉として球状以外の形状の銅粒子を用いることも可能であるが、その場合には、所望の扁平形状を有する複合銅粒子が得られにくい場合がある。また球状の銅粒子は、他の形状の銅粒子に比べて製造が容易であるという点から有利である。

[0041] 原料銅粉は、その凝集の程度が高いことが好ましい。それによって、得られる複合銅粒子の凝集の程度を高くすることができる。この観点から、原料銅粉について測定されたレーザー回折散乱式粒度分布測定法による最大粒径D_{max}とD_{50}との比である$D_{max}／D_{50}$の値は、２以上１５以下であることが好ましく、３以上１３以下であることが更に好ましく、３以上１０以下であることが一層好ましい。このような粒度分布を有する原料銅粉は、例えばアトマイズ等の乾式法や、湿式還元によって原料銅粉を製造するときの条件を適切に設定すればよい。あるいは、これらの方法で製造された銅粉を混合したり、分級したりすることによって得ることができる。

[0042] 目的とする複合銅粒子中に、銅以外の他の金属元素を含有させる場合には、該金属元素を原料銅粉中に含有させておくことが有利である。例えば他の金属元素としてアルミニウム元素を用いる場合には、次の方法を採用することができる。例えば乾式法では、溶融させた銅の溶湯中にアルミニウムを混合する。湿式法では銅の還元途中でアルミニウムを添加する。これらの方法によって製造された原料銅粉においては、アルミニウム元素は、粒子中の表面近傍の位置に主として存在している。

[0043] 原料銅粉としては、該原料銅粉の銅粒子の内部に、該銅粒子よりも微粒の第２の無機酸化物の粒子が複数含まれているものも用いることができる。第

２の無機酸化物の粒子としては、上述した無機酸化物の粒子と同種のものであるか、又は異種のものを用いることができる。同種の場合には、得られる複合銅粒子に含まれる無機酸化物粒子は１種類であり、異種の場合には、得られる複合銅粒子に含まれる無機酸化物粒子は２種類となる。第２の無機酸化物粒子が含まれている原料銅粉を用いることで、扁平状銅粒子の表面において無機酸化物粒子を一層均一に配置することができる。

[0044] 第２の無機酸化物の粒子を含む原料銅粉を用いる場合には、該原料銅粉の銅粒子においては、複数の第２の無機酸化物の粒子のうちの一部は、該銅粒子の表面近傍に完全包埋されているとともに、他の一部は、該銅粒子の表面に一部露出した状態で該銅粒子の表面に包埋されていることが好ましい。このような状態になっている原料銅粉を用いることで、扁平状銅粒子の表面において無機酸化物粒子を更に一層均一に配置することができる。このような状態になっている原料銅粉及びその製造方法は、例えば本出願人の先の出願に係る特開２０００－３４５２０１号、特開２００５－１３３１１９号公報に記載されている。

[0045] 原料銅粉に占める第２の無機酸化物の粒子の割合は、目的とする複合銅粒子に占める無機酸化物粒子の割合に応じて適切に設定できる。この割合は、一般的には、０．０１質量％以上１０質量％以下であることが好ましく、０．０５質量％以上５質量％以下であることが更に好ましい。

[0046] 第２の無機酸化物の粒子を含む原料銅粉を用いる場合には、上述したビーズミルによる分散処理の際に、先に述べた無機酸化物粒子を用いなくてもよい。すなわち、第２無機酸化物の粒子を含む球状の原料銅粉を、ビーズを用いて分散処理し、該原料銅粉の銅粒子を扁平に塑性変形させるとともに、該銅粒子の表面に該第２の無機酸化物の粒子を配置する方法によっても、目的とする複合銅粒子を製造することができる。この方法によれば、原料銅粉と無機酸化物の粉体とを混合する操作が不要になるという利点がある。また、扁平状銅粒子の表面に無機酸化物粒子を確実に固定しやすくなるという利点もある。

[0047] 以上のとおりの分散処理を行うことで、目的とする複合銅粒子が得られる。このようにして得られた複合銅粒子は、該複合銅粒子を含む導電性組成物の形態で用いられる。例えば導電性ペーストや導電性インクの形態で用いられる。この導電性ペーストは、本発明の複合銅粒子と、有機ビヒクルと、ガラスフリットとを含有するものである。この有機ビヒクルは、樹脂成分と溶剤とを含む。樹脂成分としては、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、エチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等が挙げられる。溶剤としては、ターピネオール及びジヒドロターピネオール等のテルペン系溶剤や、エチルカルビトール及びブチルカルビトール等のエーテル系溶剤が挙げられる。ガラスフリットとしては、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸バリウムガラス、ホウケイ酸亜鉛ガラス等が挙げられる。導電性ペーストにおける微粒子集合体の割合は３６～９７．５質量％とすることが好ましい。ガラスフリットの割合は１．５～１４質量％とすることが好ましい。有機ビヒクルの割合は１～５０質量％とすることが好ましい。この導電性ペーストにおける導電性成分としては、本発明の複合銅粒子のみを用いてもよく、あるいは該微粒子集合体と他の銅微粒子とを組み合わせて用いてもよい。本発明の複合銅粒子と他の銅微粒子とを組み合わせて用いることで、ペーストの粘度調整を一層精密に行うことが容易になる。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「％」は「質量％」を意味する。

[0049] 〔実施例１〕

（１）原料銅粉の準備

三井金属鉱業社製の銅粉であるＣＡ－３０００と、日本アエロジル社製のシリカ粉である３００ＣＦとを１５分間撹拌混合した。シリカ粉は、銅粉に対して０．５％の比率で使用した。シリカ粉のＢＥＴ換算粒径D_{BET}は７ｎｍであり、D_{50}は５３ｎｍであった。D_{BET}は、ユアサアイオニクス社製のモノ

ソープを用いて測定した。D_{50}はマルバーン社製のゼータサイザーＺＳを用いて測定した。次いでメカノフュージョン（ホソカワミクロン製）を用い、この混合粉を３０００ｒｐｍで３０分間循環させて原料銅粉を作製した。この原料銅粉は、D_{max}／D_{50}の値が２．４であり、D_{50}が３．１μｍであった。D_{50}及びD_{max}は、日機装社製マイクロトラックＸ－１００を用いて測定した（以下においても同じ。）。またこの銅粉に占めるシリカの割合は０．５％であった。シリカのＢＥＴ換算粒径は７ｎｍであった。

[0050] （２）複合銅粒子の製造

原料銅粉１０００ｇをビーズミルに投入し、更に直径０．２ｍｍであるニッカトー社製のビーズ（材質：ジルコニア）も投入して分散処理を行った。ビーズの量は、処理機の容量に対して７０％とした。ビーズミルの容積は２Ｌであり、分散処理時間は２５分間とした。これによって、目的とする複合銅粒子を得た。上述した方法で複合銅粒子に占める無機酸化物粒子の割合を測定したところ０．５％であった。

[0051] 得られた複合銅粉について、ＵＭＴ（Ultramicrotom）加工によって断面を切り出し、その断面についてＳＴＥＭ（Scanning Transmission Electron Microscopy）－ＥＤＳ（Energy Dispersive Spectroscopy）による元素マッピングを行った。マッピングした元素は銅及びケイ素である。その結果、複合銅粒子は扁平な形状をしており、その表面においてシリカの粒子が均一に存在していることが確認された。特にシリカの粒子は、銅が露出するように分散配置されていることが確認された。

[0052] 〔実施例２及び３〕

実施例１で用いた原料銅粉において、シリカの含有量を増加させた以外は実施例１と同様にして複合銅粒子を得た。上述した方法で複合銅粒子に占める無機酸化物粒子の割合を測定したところ１％（実施例２）、３％（実施例３）であった。

[0053] 〔実施例４〕

銅粉として三井金属鉱業社製のＣＢ－３０００を用いた。この銅粉は、D_m

$_{max}$／D_{50}の値が３．５であり、D_{50}が３．２μｍであった。D_{50}及びD_{max}は、日機装社製マイクロトラックＸ－１００を用いて測定した。この銅粉は、アルミニウムを０．２５％含むもので、アルミニウム元素が粒子中の内表面に存在していた。この銅粉を用い、実施例３と同様にして原料銅粉を製造し、この原料銅粉を用いた以外は実施例３と同様にして複合銅粒子を得た。上述した方法で複合銅粒子に占める無機酸化物粒子の割合を測定したところ３％であった。また、複合銅粒子に占めるアルミニウムの割合は０．１３％であった。

[0054] 〔比較例１〕

実施例１においてシリカを含まず、銅のみからなる原料銅粉を用いた。これ以外は実施例１と同様にして扁平状銅粒子を得た。

[0055] 〔評価１〕

実施例及び比較例で得られた銅粒子について、熱機械分析（ＴＭＡ）測定を行った。測定装置としてセイコーインスツルメンツ社製のＴＭＡ／ＳＳ６３００を用いた。雰囲気は窒素とし、昇温速度１０℃／ｍｉｎで測定を行った。その結果を図１に示す。同図に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた複合銅粒子は、比較例で得られた銅粒子に比べて、熱収縮開始温度、つまり焼結開始温度が高いことが判る。また無機酸化物粒子の含有量を変更することで、焼結開始温度をコントロールすることができることが判る。

[0056] 〔評価２〕

実施例及び比較例で得られた銅粒子を原料として用いて導電性ペーストを調製した。導電性ペーストは、銅粒子の割合が７０％、ターピネオールの割合が２５％、エチルセルロースの割合が５％であった。この導電性ペーストを、アルミナ基板の表面にアプリケーターを用いて塗布して膜厚２０μｍの塗膜を形成した。この塗膜を、窒素雰囲気下に、８００℃で１時間にわたって焼成した。焼成によって得られた導電膜の表面状態を目視によって観察し、電極の連続性を評価した。電極の連続性がある場合を「○」とし、連続性

がない場合を「×」と評価した。その結果を以下の表１に示す。同表に示す結果から明らかなとおり、実施例で得られた複合銅粒子を用いた場合には電極の膨れは観察されなかったのに対し、比較例で得られた銅粒子を用いた場合には、電極の膨れが観察された。

[0057]

[表1]

	原料銅粉			無機酸化物粒子			複合銅粒子				
	D_{max}/D_{50}	D_{50} (μm)	割合(%)	種類	BET換算粒径D_{BET} (nm)	アスペク比	D_{50} (μm)	D_{max}/D_{50}	無機酸化物粒子の割合 (%)	電極の連続性
実施例1	2.4	3.1	0.5	シリカ	7	15	5.3	4.5	0.5	○
実施例2	2.4	3.1	1	シリカ	7	15	5.1	4.1	1	○
実施例3	2.4	3.1	3	シリカ	7	16	5.4	4.7	3	○
実施例4	2.6	3.5	3	シリカ	7	15	5.3	4.3	3	○
比較例1	2.4	3.1	なし			14	5.3	3.4	0	×

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、扁平状銅粒子の表面に配置する無機酸化物粒子の量をコントロールすることで、焼結温度を容易に制御することができる複合銅粒子及びその製造方法が提供される。また本発明によれば、連続性が改善された電極を容易に製造し得る複合銅粒子及びその製造方法が提供される。

請求の範囲

[請求項1] 扁平状銅粒子と該扁平状銅粒子よりも微粒の複数の無機酸化物粒子とが複合化されてなり、

前記無機酸化物粒子が、前記扁平状銅粒子の表面において均一に存在している複合銅粒子。

[請求項2] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積５０体積％における体積累積粒径D_{50}が０．１μｍ以上１０μｍ以下である請求項１に記載の複合銅粒子。

[請求項3] 板面の長径ｄと厚みｔの比であるｄ／ｔで表されるアスペクト比が５以上３０以下である請求項１又は２に記載の複合銅粒子。

[請求項4] 前記無機酸化物粒子は、ＢＥＴ比表面積から換算された粒径が、原料銅粒子の累積体積５０体積％における体積累積粒径D_{50}に対して０．１％以上５％以下である請求項１ないし３のいずれか一項に記載の複合銅粒子。

[請求項5] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による最大粒径D_{max}とD_{50}との比であるD_{max}／D_{50}の値が３以上１０以下である請求項１ないし４のいずれか一項に記載の複合銅粒子。

[請求項6] 前記無機酸化物が、銅よりも高硬度である請求項１ないし５のいずれか一項に記載の複合銅粒子。

[請求項7] 複数の前記無機酸化物粒子のうちの一部は、前記扁平状銅粒子の表面近傍に完全包埋されているとともに、他の一部は、該扁平状銅粒子の表面に一部露出した状態で該扁平状銅粒子の表面に包埋されている請求項１ないし６のいずれか一項に記載の複合銅粒子。

[請求項8] 請求項１ないし７のいずれか一項に記載の複合銅粒子を含む導電性組成物。

[請求項9] 球状の原料銅粉と無機酸化物の粉体との混合粉を、ビーズを用いて分散処理し、該原料銅粉の銅粒子を扁平に塑性変形させるとともに、該銅粒子の表面に該無機酸化物の粒子を配置する複合銅粒子の製造方

法であって、

前記無機酸化物の粉体として、動的光散乱式粒度分布測定法による累積体積５０容量％における体積累積粒径D_{50}（ｎｍ）と、ＢＥＴ比表面積から換算された粒径D_{BET}との比であるD_{50}/D_{BET}が６０未満であるものを用いた、複合銅粒子の製造方法。

[請求項10] 前記原料銅粉の銅粒子として、該銅粒子の内部に、該銅粒子よりも微粒の第２の無機酸化物の粒子が複数含まれているものを用い、

第２の無機酸化物の粒子は、前記無機酸化物の粒子と同種のものであるか、又は異種のものである請求項９に記載の製造方法。

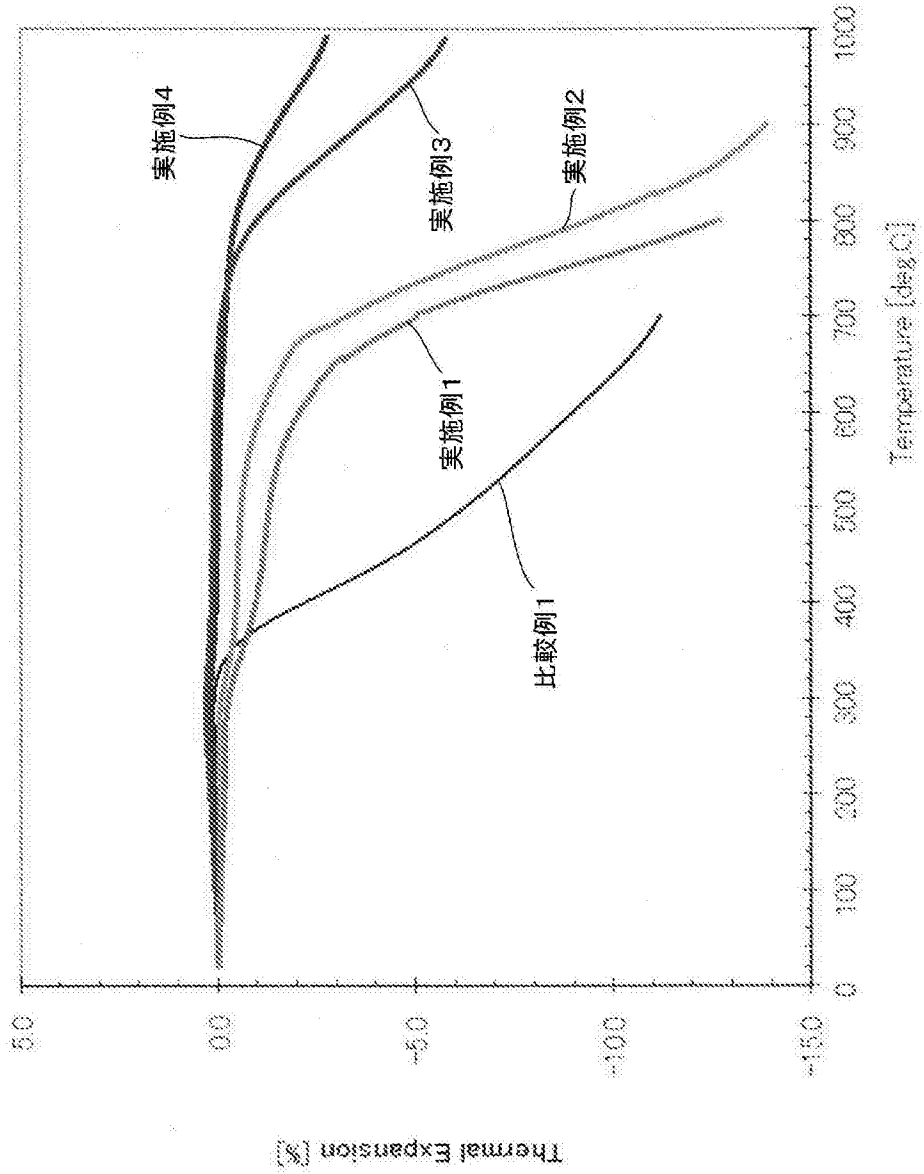
[請求項11] 第２無機酸化物の粒子を含む球状の原料銅粉を、ビーズを用いて分散処理し、該原料銅粉の銅粒子を扁平に塑性変形させるとともに、該銅粒子の表面に該第２の無機酸化物の粒子を配置する複合銅粒子の製造方法。

[請求項12] 前記原料銅粉の銅粒子においては、複数の前記第２の無機酸化物の粒子のうちの一部は、該銅粒子の表面近傍に完全包埋されているとともに、他の一部は、該銅粒子の表面に一部露出した状態で該銅粒子の表面に包埋されている請求項１０又は１１に記載の製造方法。

[請求項13] 前記原料銅粉について測定されたレーザー回折散乱式粒度分布測定法による最大粒径D_{max}とD_{50}との比であるD_{max}/D_{50}の値が２以上１５以下である請求項９ないし１２のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記原料銅粉として、銅に加えて他の金属元素を含むものを用いた請求項９ないし１３のいずれか一項に記載の製造方法。

[図1]


実施例4
実施例3
実施例2
実施例1
比較例1
Temperature [deg.C]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
5.0
0.0
-5.0
-10.0
-15.0
Thermal Expansion [%]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/00(2006.01)i, *B22F1/02*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B5/00*(2006.01)i, *H01B13/00*(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, B22F1/02, H01B1/22, H01B5/00, H01B13/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2011-006770 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims & CN 101937734 A & KR 10-2011-0001865 A & TW 1100184 A	1-14
Y	JP 2000-345201 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims (Family: none)	1-14

☒ 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 22 October, 2014 (22.10.14)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2014 (04.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070334

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 2013-019002 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims (Family: none)	1-14
Y	JP 04-063124 A (Kurimoto Ltd.), 28 February 1992 (28.02.1992), claims (Family: none)	1-14
Y	JP 2009-072679 A (Utsunomiya University), 09 April 2009 (09.04.2009), claims (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７０３３４

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, B22F1/02(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00, B22F1/02, H01B1/22, H01B5/00, H01B13/00

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 2011-006770 A（三井金属鉱業株式会社）2011.01.13, 特許請求の範囲 ＆　CN 101937734 A ＆　KR 10-2011-0001865 A ＆　TW 1100184 A	１－１４
Ｙ	JP 2000-345201 A（三井金属鉱業株式会社）2000.12.12, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１４

☑　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
２２．１０．２０１４	０４．１１．２０１４

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）　４Ｘ　８９２４
米田　健志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 2013-019002 A（三井金属鉱業株式会社）2013.01.31，特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１４
Y	JP 04-063124 A（株式会社栗本鐵工所）1992.02.28，特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１４
Y	JP 2009-072679 A（国立大学法人宇都宮大学）2009.04.09，特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１４