



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월22일

(11) 등록번호 10-1709458

(24) 등록일자 2017년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/30 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 9/30 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7027210

(22) 출원일자(국제) 2015년05월14일

심사청구일자 2016년09월30일

(85) 번역문제출일자 2016년09월30일

(65) 공개번호 10-2016-0120786

(43) 공개일자 2016년10월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/063880

(87) 국제공개번호 WO 2015/182395

국제공개일자 2015년12월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-112794 2014년05월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2011032558 A*

JP2013047365 A

JP2011032509 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

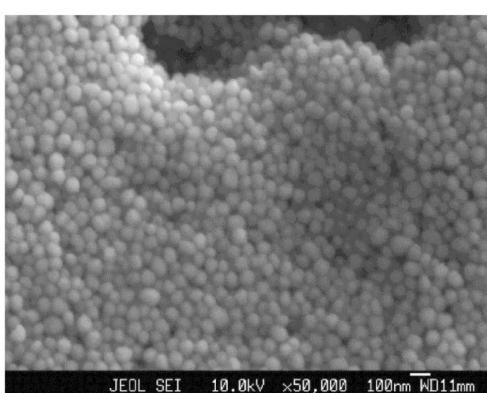
전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 천현주

(54) 발명의 명칭 피복 구리 입자 및 그 제조 방법

(57) 요 약

포름산구리, 아미노알코올, 탄소수가 5 이상인 지방족기를 갖는 지방족 카르복실산 및 용매를 포함하는 반응액을 얻는 것과, 반응액 중에 생성되는 착화합물을 열분해 처리하여 금속 구리를 생성하는 것을 포함하고, 아미노알코올과 용매의 SP값의 차인 Δ SP값이 4.2 이상인, 지방족 카르복실산으로 표면이 피복된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

대 표 도 - 도20a

(52) CPC특허분류

H01B 1/22 (2013.01)
H01B 13/00 (2013.01)
H01B 5/00 (2013.01)
B22F 2301/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

포름산구리, 아미노알코올, 탄소수가 5 이상인 지방족기를 갖는 지방족 카르복실산 및 용매를 포함하는 반응액을 얻는 것과,

반응액 중에 생성되는 착화합물을 열분해 처리하여 금속 구리를 생성하는 것을 포함하고,

아미노알코올과 용매의 SP값의 차인 Δ SP값이 4.2 이상이고,

용매가, 물과 공비 혼합물을 형성할 수 있는 유기 용제를 포함하고, 열분해 처리가 생성되는 물을 공비에 의해 제거하는 것을 포함하는, 지방족 카르복실산으로 표면이 피복된 피복 구리 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 아미노알코올의 SP값이 11.0 이상인, 피복 구리 입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 열분해 처리의 온도가 100°C 내지 130°C인, 피복 구리 입자의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 카르복실산의 지방족기의 탄소수가 5 내지 17인, 피복 구리 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응액 중의 구리 이온 농도가 1.0 내지 2.5몰/리터인, 피복 구리 입자의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 피복 구리 입자 및 그 제조 방법에 관한다.

배경 기술

[0002]

근년의 전자 기기 관련 분야에 있어서, 배선이나 보호막 등의 광 노광에 의한 패터닝을 필요로 하지 않고 마이크로미터 클래스의 미세 배선을 잉크젯이나 인쇄법으로 직접 형성시키는 프린터를 일렉트로닉스라고 불리는 기술 분야가 주목받고 있다. 당초는 금이나 은 등의 미립자가 중심이었지만, 금은 비용의 문제가 있고, 은은 일렉트로 마이그레이션의 문제 및 황화 가스 등에 의한 부식 등의 내식성에 문제가 있다. 이들 문제점을 해결하는 수단으로서 구리계 재료가 주목받고 있다. 구리계 재료는 금이나 은과 마찬가지로 높은 도전성을 나타내는 것에 더하여, 일렉트로 마이그레이션에 대해서는 은과 비교하면 월등히 우수하고, 내식성도 우수하다.

[0003]

귀금속인 금이나 은은 비교적 산화를 받기 어려운 특성을 갖고 있고, 그로 인해, 금속 미립자 분산액을 제작했을 때, 함유되는 금속 미립자를 그 표면에 산화 피막을 형성시키지 않고 유지하는 것이 용이하다. 그것에 대해 구리는, 비교적 산화되기 쉬운 특성을 갖고 있고, 특히 입자 직경이 200nm 이하인 미세한 구리 미립자가 되면 사이즈 효과와 비표면적의 관계에서, 그 경향은 더욱 현저한 것이 된다. 구리 미립자 분산액을 제작했을 때, 함유되는 구리 미립자는 단시간에 그 표면이 산화막으로 덮인 상태가 되고, 또한 경시적으로 산화 피막의 두께도 증가하여, 구리 미립자의 입자 직경의 대부분이 산화구리의 산화막으로 변환되는 경우도 적지 않다. 또한, 200nm 이하의 구리 미립자의 경우, 입자 표면의 활성이 매우 높은 상태가 되어 있어, 질소 가스 등의 불활성 분위기 하 또는 진공 조건 하에서 가열 소성하는 방법에 있어서도, 분위기에 존재하는 미량의 산소로 산화가 진행되어, 구리 미립자끼리의 소결이 저해되는 경우가 있다. 또한, 소성 중인 산화막의 증대는 소성의 최종 단계에서 수소 가스 등을 사용하여 환원 소성을 행하는 경우, 환원 시의 체적 수축을 크게 하여, 소성 밀도의 저하로 연결되는 경우가 있다.

[0004]

한편, 금속 미립자의 기술이 착안되는 이유 중 하나에 사이즈 효과에 의한 융점 강하가 있다. 사이즈 효과에 의한 융점 강하는, 금을 예로 들면 단체(單體)로서 융점은 1,064°C이지만, 입자 직경이 2nm 정도가 되면 약 300°C가 되고, 전자 재료 등에서 사용 가능한 온도까지 융점이 저하된다. 그러나, 입자 직경이 20nm를 초과하면 융점 강하는 거의 확인되지 않는 것이 보고되어 있다. 따라서 입자 직경이 2nm 정도인 성글 나노 사이즈라면 융점 강하를 충분히 기대할 수 있다. 그러나, 구리 미립자의 경우, 산화를 방지하는 표면 보호제가 필수이다. 구리 미립자의 비표면적의 관계로부터 표면 보호제의 필요량은 구리의 체적의 수배 이상이 되고, 이것이 소결 시의 대폭적인 체적 수축을 일으켜, 고밀도의 소결체를 얻는 것이 곤란해진다. 이에 대해, 소결 단계에 있어서 환원 분위기 하에서 금속 산화물로부터 성글 나노 사이즈의 입자를 생성시켜, 사이즈 효과에 의한 융점 강하를 이용하여 300°C 내지 400°C 정도의 온도에서 소결을 행하는 방법이 알려져 있다. 또한, 땜납의 플러스 효과와 마찬가지로 미립자 표면을 덮고 있는 산화막을 유기 카르복실산 등의 플러스제로 제거하여, 환원 금속 표면을 노출시켜, 소결하는 방법이 제안되어 있다(예를 들어, 일본 특허 공개 제2013-047365호 공보 참조).

[0005]

또한, 구리 미립자를 프린터를 일렉트로닉스에 적용하는 경우, 페이스트화하여 공급하기 위해 입자 직경 분포가 단분산을 나타내는 입자를 제작하고, 분산 안정성이 양호한 구리 페이스트재로 하는 것이 요구되어 있다. 입자 직경을 정렬한 금속 미립자 또는 금속 산화물 미립자를 제조하는 방법으로서, 몇 가지의 제안이 이루어져 있다. 예를 들어, 금속 미립자를 액상 합성하는 경우, 금속 핵이 되는 용질의 용해도와 시간의 관계를 나타낸 LaMer 모델이 참조되는 경우가 많다. 그것에 의하면 용해도가 낮은 금속 핵의 생성 속도가 지나치게 빠르면 응집 기구에서 입자 성장이 일어나기 때문에 결정 핵의 성장이 불충분한 응집체 입자가 되어, 바람직하지 않다. 이 대책으로서, 용질인 금속 핵의 생성 속도를 컨트롤하는 방법이 고안되어 있다. 예를 들어, 입자 성장에 필요한 물질을 리저버(고체 혹은 금속 퀄레이트)로부터 서서히 방출시킴으로써, 용액의 과포화도를 제어하고, 입자 성장 중인 새로운 핵 생성을 억제함으로써, 핵 생성기와 입자 성장기를 분리하여 극히 초기에 생성한 핵만이 성장 함으로써 단분산을 나타내는 입자를 제작할 수 있게 된다. 입자 성장 중에 용질을 공급하는 리저버의 선택 방법으로서, 용해도 또는 용해 속도가 충분히 낮은 고체 또는 착화합물을 선택된다.

[0006]

상기에 관련하여, 포름산구리로부터 유도되는 착화합물을 열분해하여 구리 미립자를 제조하는 기술이 알려져 있다. 포름산구리의 분해 온도는 약 220°C이지만, 착체 구조로 함으로써 분해 온도를 저하시킬 수 있다. 예를 들어, 일본 특허 공개 제2011-032558호 공보에서는 2회 배위자로서 기능하는 아미노알코올의 착화합물을 사용하여 100°C에서 열분해시켜 금속 미립자를 제조하는 방법이 제안되어 있다. 일본 특허 공개 제2008-013466호 공보 또는 일본 특허 공개 제2008-031104호 공보에서는, 1회 배위자로서 기능하는 지방족 아민의 착화합물을 사용하여 120°C에서 열분해시켜 금속 미립자를 제조하는 방법이 제안되어 있다.

[0007] 또한, 계면 활성제를 이용한 마이크로 반응장에서 성장 핵에 도입되는 금속 핵을 제한함으로써 입자 직경을 제어하는 방법도 고안되어 있다. 예를 들어, 계면 활성제에 의해 유기 용매 중에 안정적으로 분산된 나노 사이즈의 물방울을 반응장으로서 이용하는 역미셀법에 의한 금속이나 금속 산화물 미립자의 제조 방법이 제안되어 있다(예를 들어, 일본 특허 공개 평08-143916호 공보, 일본 특허 공개 제2009-082828호 공보 및 일본 특허 제3900414호 공보 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-032558호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-013466호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-031104호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2013-047365호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 평08-143916호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2009-082828호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 제3900414호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 일본 특허 공개 제2011-032558호 공보에 기재된 기술에서는, 착화합물의 분해 온도가 지나치게 낮기 때문에, 분해 시의 발열로 가속도적으로 대량의 금속 핵이 생성되고, 또한 반응 용액 중에 함유되는 구리 농도가 1.0 내지 2.4mol/L로 비교적 고농도이므로, 응집 기구에서 입자 성장이 일어나기 쉽고 조대(粗大) 입자가 생성됨으로써 수량(收量)이 낮아지기 쉽다.

[0010] 또한, 일본 특허 공개 제2008-013466호 공보 또는 일본 특허 공개 제2008-031104호 공보에 기재된 기술에서는, 포름산구리 착체를 구성하는 지방족 아민은 금속 미립자의 분산 보호제의 역할을 동시에 행하기 때문에, 입자 성장이 일어나기 어렵고, 20nm부터 서브마이크로미터의 입자 직경을 갖는 구리 입자를 제조하는 것은 곤란하다.

[0011] 또한, 일본 특허 공개 제2013-047365호 공보에 기재된 기술에서는, 용해도가 낮은 산화구리 등의 고체의 구리 화합물을 리저버로서 사용하여 유기 카르복실산으로 부분적으로 용해하면서, 환원을 행하기 때문에 핵의 생성 속도가 제한되어, 일본 특허 공개 제2011-032558호 공보와 같은 용해계와 비교하여, 핵의 성장 단계에서의 응집은 일어나기 어려워진다. 그러나, 응집은 제어할 수 있어도 핵이 생성되고 있는 시간이 길고, 또한 피복되어 있는 카르복실산의 탄소쇄가 짧아, 충분한 입자간 반발을 얻을 수 없으므로, 입도 분포가 정렬된 입자를 제조하는 것이 곤란하고, 또한 표면이 산화된 구리 입자가 되기 쉽다.

[0012] 일본 특허 공개 평08-143916호 공보, 일본 특허 공개 제2009-082828호 공보 및 일본 특허 제3900414호 공보에 기재된 역미셀법에서는, 다량의 계면 활성제를 사용하여 미셀을 안정화하고 있으므로, 반응 중인 미셀은 크기가 일정하게 유지되는 반면, 반응장의 크기가 제약되기 때문에, 20nm 이상의 입자를 제조하는 것은 곤란하다. 또한, 역미셀법은 구리 화합물의 반응액 중의 농도를 높게 하는 것이 곤란하여, 대량의 입자를 제조하기 위해서는 부적합하다.

[0013] 본 발명은 이상의 사정을 감안하여, 종래 기술의 문제점을 해소하고, 종래 기술에서는 달성이 곤란했던, 우수한 내산화성과 소결성을 겸비하는 피복 구리 입자 및 낮은 열처리 온도, 저산소 환경에 있어서 그 피복 구리 입자를 얻을 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은 상기한 과제를 해결하기 위해 검토한 결과, 반응액에 포함되는 용매와 착화제인 아미노알코올의 SP값의 차를 적절하게 설정함으로써, 반응 초기에 있어서는 균일계이지만, 반응 중반에서 2층 분리 구조를 형성

하도록 반응계를 구성할 수 있고, 이에 의해 효율적으로 고품질의 피복 구리 입자를 제조할 수 있는 것을 발견하였다.

[0015] 본 발명은 이하의 형태를 포함한다.

(1) 포름산구리, 아미노알코올, 탄소수가 5 이상인 지방족기를 갖는 지방족 카르복실산 및 용매를 포함하는 반응액을 얻는 것과, 반응액 중에 생성되는 착화합물을 열분해 처리하여 금속 구리를 생성하는 것을 포함하고, 아미노알코올과 용매의 SP값의 차인 ΔSP 값이 4.2 이상인, 지방족 카르복실산으로 표면이 피복된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

(2) 아미노알코올의 SP값이 11.0 이상인, (1)에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

(3) 열분해 처리의 온도가 100°C 내지 130°C인, (1) 또는 (2)에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

(4) 용매가, 물과 공비 혼합물을 형성할 수 있는 유기 용제를 포함하고, 열분해 처리가 생성되는 물의 적어도 일부를 공비에 의해 제거하는 것을 포함하는, (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

(5) 지방족 카르복실산의 지방족기 부분의 탄소수가 5 내지 17인, (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

(6) 반응액 중의 구리 이온 농도가 1.0 내지 2.5몰/리터인, (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

(7) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지고, SEM 관찰에 의한 평균 1차 입자 직경 D_{SEM} 이 0.02 내지 0.2 μm 이고, 입도 분포의 변동 계수(표준 편차 SD/평균 1차 입자 직경 D_{SEM})의 값이 0.1 내지 0.5인 피복 구리 입자이다.

(8) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지고, 분체 X선 해석으로부터 구해지는 결정 입자 직경 D_{XRD} 의 SEM 관찰에 의한 평균 1차 입자 직경 D_{SEM} 에 대한 비 D_{XRD}/D_{SEM} 이 0.25 내지 1.00인 피복 구리 입자이다.

(9) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지는 피복 구리 입자와 매체를 포함하는 스크린 인쇄용의 도전성 조성물이다.

(10) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지는 피복 구리 입자와 매체를 포함하는 잉크젯 인쇄용의 도전성 조성물이다.

(11) 기재와, 기재 위에 배치된 (9) 또는 (10)에 기재된 도전성 조성물의 열처리물인 배선 패턴을 구비하는 회로 형성물이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 종래 기술에서는 달성이 곤란했던, 우수한 내산화성과 소결성을 겸비하는 피복 구리 입자 및 낮은 열처리 온도, 저산소 환경에 있어서 그 피복 구리 입자를 얻을 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1a는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자를 합성 직후에 측정한 XRD 데이터이다.

도 1b는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자를 분체의 상태에서 대기 중, 25°C에서 4개월 보관 후에 측정한 XRD 데이터이다.

도 2a는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 Tof-SIMS 분석의 결과이고, Negative 분석 결과를 나타내고 있다.

도 2b는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 Tof-SIMS 분석의 결과이고, Negative 분석 결과를 부분 확대하여 나타내고 있다.

도 3은 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 TG-DTA 분석 데이터이다.

도 4는 실시예 1의 합성 중의 반응 온도와 가스 발생 총량을 플롯한 데이터이다.

도 5는 실시예 1의 합성 중에 유출된 유분(留分)의 FT-IR 분석 데이터이다.

도 6은 참고예 2에서 제작한 피복 구리 입자의 XRD 데이터이다.

도 7은 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 8은 실시예 2에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 9는 실시예 4에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 10은 비교예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 11은 비교예 2에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 12는 비교예 3에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 13은 비교예 4에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 14는 비교예 5에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 15는 실시예 5에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 16a는 실시예 6에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 16b는 실시예 6에서 제작한 피복 구리 입자의 확대 SEM 관찰 화상이다.

도 17a는 실시예 7에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 17b는 실시예 7에서 제작한 피복 구리 입자의 확대 SEM 관찰 화상이다.

도 18a는 실시예 8에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 18b는 실시예 8에서 제작한 피복 구리 입자의 확대 SEM 관찰 화상이다.

도 19a는 실시예 9에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 19b는 실시예 9에서 제작한 피복 구리 입자의 확대 SEM 관찰 화상이다.

도 20a는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 확대 SEM 관찰 화상이다.

도 20b는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 입도 분포 측정 데이터이다.

도 21은 비교예 6에서 제작한 피복 구리 입자의 XRD 데이터이다.

도 22는 비교예 7에서 제작한 피복 구리 입자의 XRD 데이터이다.

도 23a는 비교예 6에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 23b는 비교예 6에서 제작한 피복 구리 입자를 페이스트화하여 질소 분위기에서 500°C, 1시간으로 소성한 소결막의 SEM 관찰 화상이다.

도 24a는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 24b는 실시예 1에서 제작한 피복 구리 입자를 페이스트화한 구리 페이스트 A를 질소 분위기에서 350°C, 1시간으로 소성한 소결막의 SEM 관찰 화상이다.

도 25는 구리 페이스트 A 소성막의 단면 SEM 화상이다.

도 26a는 비교예 7에서 제작한 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상이다.

도 26b는 비교예 7에서 제작한 피복 구리 입자를 페이스트화한 구리 페이스트 B를 질소 분위기에서 350°C, 1시간으로 소성한 소결막의 SEM 관찰 화상이다.

도 27은 구리 페이스트 C 소성막의 단면 SEM 화상이다.

도 28a는 시험예 2의 XPS 최표면 조성 분석 데이터 중 탄소 원자를 나타내는 도면이다.

도 28b는 시험예 2의 XPS 최표면 조성 분석 데이터 중 산소 원자를 나타내는 도면이다.

도 28c는 시험예 2의 XPS 최표면 조성 분석 데이터 중 구리 원자를 나타내는 도면이다.

도 29a는 시험예 3의 XPS 최표면 조성 분석 데이터 중 탄소 원자를 나타내는 도면이다.

도 29b는 시험예 3의 XPS 최표면 조성 분석 데이터 중 산소 원자를 나타내는 도면이다.

도 29c는 시험예 3의 XPS 최표면 조성 분석 데이터 중 구리 원자를 나타내는 도면이다.

도 30a는 시험예 2의 XPS-Depth Profile 조성 분석 데이터 중 탄소 원자의 분포를 나타내는 도면이다.

도 30b는 시험예 2의 XPS-Depth Profile 조성 분석 데이터 중 산소 원자의 분포를 나타내는 도면이다.

도 30c는 시험예 2의 XPS-Depth Profile 조성 분석 데이터 중 구리 원자의 분포를 나타내는 도면이다.

도 31a는 시험예 3의 XPS-Depth Profile 조성 분석 데이터 중 탄소 원자의 분포를 나타내는 도면이다.

도 31b는 시험예 3의 XPS-Depth Profile 조성 분석 데이터 중 산소 원자의 분포를 나타내는 도면이다.

도 31c는 시험예 3의 XPS-Depth Profile 조성 분석 데이터 중 구리 원자의 분포를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 명세서에 있어서 「공정」이라는 단어는 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우라도 그 공정의 초기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다. 또한 「내지」를 사용하여 나타난 수치 범위는 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로 하여 포함하는 범위를 나타낸다. 또한, 조성물 중의 각 성분의 함유량은 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0030]

<피복 구리 입자의 제조 방법>

[0031]

본 실시 형태의 피복 구리 입자의 제조 방법은 포름산구리, 아미노알코올, 탄소수가 5 이상인 지방족기를 갖는 지방족 카르복실산 및 용매를 포함하는 반응액을 얻는 것과, 반응액 중에 생성되는 착화합물을 열분해 처리하여 금속 구리를 생성하는 것을 포함하고, 아미노알코올과 용매의 SP값의 차인 ΔSP 값이 4.2 이상인, 지방족 카르복실산으로 표면이 피복된 피복 구리 입자의 제조 방법이다.

[0032]

포름산구리를 출발 원료로 하고, 액상 중에 있어서 포름산구리 착체의 열분해 환원 반응을 진행시켜, 반응의 진행에 수반하여 포름산구리 착체로부터 반응 용매 중에 이것과 상용하지 않는 아미노알코올이 방출됨으로써 유중수 에멀젼(Water-in-Oil Emulsion) 유사의 새로운 반응장이 형성된다. 그 반응장 중에서 계속적으로 구리의 금속 핵을 발생하면서, 핵 성장 반응이 진행됨으로써 내산화성과 소결성이 우수하고, 입자 직경이 제어되어 입도가 정렬된 환원 구리 입자가 생성된다고 생각된다. 또한 포름산구리 착체의 열분해 속도가 적절하게 제어됨으로써, 용질의 공급이 제어된다. 이에 의해 금속 핵의 성장이 제어되고, 보다 입도가 정렬된 환원 구리 입자가 생성된다고 생각된다.

[0033]

또한, 액상 중에 지방족 카르복실산이 존재함으로써, 물리 흡착에 의해 지방족 카르복실산이 생성한 환원 구리 입자를 고밀도로 피복한다. 이렇게 하여 제조되는 피복 구리 입자는 산화막이 거의 없는 환원 구리 입자로 구성되고, 그 표면을 물리 흡착에 의해 지방족 카르복실산이 피복하고 있으므로, 내산화성과 소결성의 뱌런스가 우수하다고 생각된다. 이에 의해, 피복 구리 입자의 소성 공정에 있어서, 구리 입자를 피복하고 있는 유기 보호제인 지방족 카르복실산이 400°C 이하의 온도에서 제거된다. 그로 인해, 수소 가스 등의 환원 분위기를 사용할 것까지도 없고, 질소 치환 등의 수단으로 달성할 수 있는 저산소 분위기에 있어서, 피복 구리 입자끼리의 소결을 행할 수 있다. 따라서, 소결에 환원성 분위기를 필요로 하는 종래의 구리 입자에서는, 적용이 곤란했던 부위, 예를 들어 수소 취화 또는 수소와의 반응에 의한 변질이 문제가 되는 부위에도 효과적으로 사용할 수 있다. 또한, 질소 치환 리플로우로 등의 기존의 설비를 이용하여 소결시킬 수 있으므로, 경제성의 점에 있어서도 우수하다.

[0034]

본 실시 형태의 피복 구리 입자의 제조 방법에 사용되는 반응액은 포름산구리와, 적어도 1종의 아미노알코올과, 적어도 1종의 탄소수가 5 이상인 지방족기를 갖는 지방족 카르복실산과, 용매를 포함한다. 반응액은 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 더 포함하고 있을 수 있다.

[0035] (포름산구리)

[0036] 포름산구리는 2가의 구리 이온과 구리 이온 1몰에 대해 2몰의 포름산 이온으로 구성된다. 포름산구리는 무수물이어도, 수화물이어도 된다. 또한, 포름산구리는 시판품을 사용하거나, 새롭게 제조한 것을 사용할 수 있다.

[0037] 포름산구리를 열분해하여 환원 구리의 미립자를 얻는 방법은, 예를 들어 일본 특허 공고 소61-19682호 공보 등에 개시되어 있다. 포름산은 통상의 카르복실산과 달리, 환원성을 가지므로, 포름산구리를 열분해하면 2가의 구리 이온을 환원할 수 있다. 예를 들어, 무수 포름산구리는 불활성 가스 중에서 가열하면 210°C 내지 250°C에서 열분해되어 금속 구리를 생성하는 것이 알려져 있다.

[0038] 반응액 중의 포름산구리의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 반응액 중의 포름산구리의 함유량은, 예를 들어 제조 효율의 관점에서, 1.0 내지 2.5몰/리터인 것이 바람직하고, 1.5 내지 2.5몰/리터인 것이 보다 바람직하고, 2.0 내지 2.5몰/리터인 것이 특히 바람직하다.

[0039] (아미노알코올)

[0040] 아미노알코올은 적어도 하나의 아미노기를 갖는 알코올 화합물이며, 포름산구리와 친화합물을 형성 가능한 화합물이라면 특별히 제한되지 않는다. 반응액 중에 아미노알코올이 존재함으로써, 포름산구리로부터 친화합물이 생성되어, 용매에 가용화할 수 있다.

[0041] 아미노알코올은 모노아미노모노알코올 화합물인 것이 바람직하고, 아미노기가 비치환의 모노아미노모노알코올 화합물인 것이 보다 바람직하다. 또한, 아미노알코올은 단좌 배위성의 모노아미노모노알코올 화합물인 것도 더욱 바람직하다.

[0042] 아미노알코올의 비점은 특별히 제한되지 않지만, 열분해 처리의 반응 온도보다도 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 아미노알코올의 비점은 120°C 이상인 것이 바람직하고, 130°C 이상인 것이 보다 바람직하다. 비점의 상한값은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 400°C 이하이고, 300°C 이하인 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 아미노알코올은 극성의 관점에서, SP값이 11.0 이상인 것이 바람직하고, 12.0 이상인 것이 보다 바람직하고, 13.0 이상인 것이 더욱 바람직한다. 아미노알코올의 SP값의 상한값은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 18.0 이하이고, 17.0 이하인 것이 바람직하다.

[0044] 본 명세서에 있어서의 SP값이란, 힐데브란드(Hildebrand)의 정의에 의한다. 그것에 의하면, SP값이란 25°C에서의 시료 1mL당의 분자간 결합 에너지 E_1 의 계곱근이다. SP값의 계산 방법은 『공익 사단 법인 석유 학회 홈페이지』에 기재되는 방법(<http://sekiyu-gakkai.or.jp/dictionary/petdicsolvent.html#solubility2>)을 채용했다. 구체적으로는 이하와 같이 하여 산출된다.

[0045] 분자간 결합 에너지 E_1 은 증발 잠열로부터 기체 에너지를 뺀 값이다. 증발 잠열 H_b 는 시료의 비점 T_b 로 하여 하기 식으로 부여된다.

$$H_b = 21 \times (273 + T_b)$$

[0047] 이 H_b 값으로부터 25°C에서의 물 증발 잠열 H_{25} 가 하기 식으로 구해진다.

$$H_{25} = H_b \times [1 + 0.175 \times (T_b - 25) / 100]$$

[0049] 물 증발 잠열 H_{25} 로부터 분자간 결합 에너지 E 가 하기 식으로부터 구해진다.

$$E = H_{25} - 596$$

[0051] 분자간 결합 에너지 E 로부터 시료 1mL당의 분자간 결합 에너지 E_1 이 하기 식에 의해 구해진다.

$$E_1 = E \times D / M_w$$

[0053] 여기서, D 는 시료의 밀도, M_w 는 시료의 분자량이고, E_1 로부터 SP값이 하기 식에 의해 구해진다.

$$SP = (E_1)^{1/2}$$

[0055] 또한, OH기를 포함하는 용제는 OH기 1기에 대해 +1의 보정이 필요하다.

- [0056] [예를 들어, 미츠비시 세키유 기술 자료, No.42, p3, p11(1989) 참조]
- [0057] 아미노알코올로서 구체적으로는, 2-아미노에탄올(비점: 170°C, SP값: 14.54), 3-아미노-1-프로판올(비점: 187°C, SP값: 13.45), 5-아미노-1-펜탄올(비점: 245°C, SP값: 12.78), DL-1-아미노-2-프로판올(비점: 160°C, SP값: 12.74), N-메틸디에탄올아민(비점: 247°C, SP값: 13.26) 등이 예시되고, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0058] 아미노알코올은 1종 단독이거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0059] 반응액에 있어서의 아미노알코올의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 아미노알코올의 함유량은, 예를 들어 반응액 중의 구리 이온에 대해 1.5 내지 4.0배몰의 범위가 바람직하고, 1.5 내지 3.0배몰의 범위가 보다 바람직하다. 아미노알코올의 함유량이 구리 이온에 대해 1.5배몰 이상이면 포름산구리의 용해성이 충분히 얻어져, 반응에 필요로 하는 시간을 단축할 수 있다. 또한, 4.0배몰 이하이면 생성되는 피복 구리 입자의 오염을 억제할 수 있다.
- [0060] (지방족 카르복실산)
- [0061] 지방족 카르복실산은 지방족기의 탄소수가 5 이상인 장쇄의 지방족 카르복실산이라면 특별히 제한되지 않는다. 지방족기는 칙쇄상 및 분지쇄상 중 어떤 것이든 좋고, 또한 포화 지방족기 및 불포화 지방족기 중 어떤 것이어도 좋다. 지방족기의 탄소수는 5 이상이지만, 5 이상 17 이하인 것이 바람직하고, 7이상 17 이하인 것이 보다 바람직하다. 지방족기의 탄소수가 5 이상이면, 입도 분포의 지표가 되는 변동률이 작아지는 경향이 있다. 이는 예를 들어, 탄소쇄의 길이가 회합력을 좌우하는 반데르발스힘의 크기와 상관성이 높은 것으로 설명할 수 있다. 즉, 탄소쇄가 긴 카르복실산은 회합력이 강하여, 마이크로 반응장인 Water-in-oil Emulsion 유사의 상 안정화에 기여함으로써 입자 직경이 정렬된 구리 입자를 효율적으로 제조할 수 있다고 생각된다.
- [0062] 또한, 지방족 카르복실산의 비점은 열분해 처리의 온도보다도 높은 것이 바람직하다. 구체적으로 지방족 카르복실산의 비점은 120°C 이상인 것이 바람직하고, 130°C 이상인 것이 보다 바람직하다. 비점의 상한값은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 400°C 이하이다. 비점이 400°C 이하이면, 피복 구리 입자의 소결성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0063] 지방족 카르복실산으로서 구체적으로는, 올레산, 리놀산, 스테아르산, 헵타데칸산, 라우르산, 옥탄산 등이 예시되고, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0064] 지방족 카르복실산은 1종 단독이거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0065] 반응액에 있어서의 지방족 카르복실산의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 지방족 카르복실산의 함유량은, 예를 들어 반응액 중의 구리 이온에 대해 2.5 내지 25몰%의 범위가 바람직하고, 5.0 내지 15몰%의 범위가 보다 바람직하다. 지방족 카르복실산의 함유량이 구리 이온에 대해 25몰% 이하이면 반응계의 점도 상승을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 지방족 카르복실산의 함유량이 구리 이온에 대해 2.5몰% 이상이면 충분한 반응 속도가 얻어져 생산성이 향상되는 경향이 있고, 입도 분포의 지표가 되는 변동률이 작아지는 경향이 있다.
- [0066] (용매)
- [0067] 반응액을 구성하는 용매는 포름산에 의한 환원 반응을 과도하게 저해하지 않고, 아미노알코올과의 SP값의 차인 Δ SP값이 4.2 이상이 되도록 선택되는 한 특별히 제한은 없고, 통상 사용되는 유기 용제로부터 적절히 선택할 수 있다.
- [0068] 아미노알코올의 SP값과 용매의 SP값의 차인 Δ SP값이 4.2 이상이면, 형성되는 피복 구리 입자의 입도 분포의 폭이 좁은, 입자 직경이 정렬된 피복 구리 입자가 얻어진다.
- [0069] Δ SP값은 4.2 이상이고, 반응장의 형성성과 피복 구리 입자의 품질의 관점에서 4.5 이상이 바람직하고, 5.0 이상이 보다 바람직하다. Δ SP값의 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 Δ SP값은 11.0 이하이고, 10.0 이하가 바람직하다.
- [0070] 용매의 SP값은 Δ SP값이 4.2 이상이 되도록 선택되지만, 용매의 SP값은 아미노알코올의 SP값보다도 작은 것이 바람직하다. 용매의 SP값은 11.0 이하인 것이 바람직하고, 10.0 이하인 것이 보다 바람직하다. 용매의 SP값의 하한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 용매의 SP값은 7.0 이상인 것이 바람직하다.

- [0071] 또한, 용매의 비점은 열분해 처리의 온도보다도 높은 것이 바람직하다. 구체적으로 용매의 비점은 120°C 이상인 것이 바람직하고, 130°C 이상인 것이 보다 바람직하다. 비점의 상한값은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 비점은 400°C 이하이고, 300°C 이하인 것이 바람직하다.
- [0072] 또한, 용매는 물과 공비 혼합물을 형성 가능한 유기 용제인 것도 또한 바람직하다. 물과 공비 혼합물을 형성 가능하면, 열분해 처리에 의해 반응액 중에 생성된 물을 용이하게 반응계로부터 제거할 수 있다.
- [0073] 용매로서 구체적으로는, 에틸시클로헥산(비점: 132°C, SP값: 8.18), C9계 시클로헥산[마루젠 세키유제, 상품명: 스와쿠린 #150](비점: 149°C, SP값: 7.99), n-옥탄(비점: 125°C, SP값: 7.54) 등이 예시되고, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0074] 용매는 1종 단독이거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0075] 용매가 2종 이상의 조합인 경우, 아미노알코올과 상용하지 않는 주용제와, 아미노알코올과 상용 가능한 보조 용제를 포함하는 것이 바람직하다. 주용제의 구체예는 이미 설명한 바와 같다.
- [0076] 보조 용제의 비점의 바람직한 형태는 주용제와 마찬가지이다. 보조 용제의 SP값은 주용제보다도 큰 것이 바람직하고, 아미노알코올과 상용할 정도로 큰 것이 보다 바람직하다. 보조 용제의 구체예로서는, EO계 글리콜에테르, PO계 글리콜에테르, 디알킬글리콜에테르 등의 글리콜에테르를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸디글리콜, 이소프로필글리콜, 부틸글리콜 등의 EO계 글리콜에테르; 메틸프로필렌디글리콜, 메틸프로필렌트리글리콜, 프로필프로필렌글리콜, 부틸프로필렌글리콜 등의 PO계 글리콜에테르, 디메틸디글리콜 등의 디알킬글리콜에테르 등을 들 수 있고, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 또한, 이들 보조 용제는 모두 넛폰 뉴카자이 (주) 등으로부터 입수 가능하다.
- [0077] 용매가 2종 이상의 조합인 경우, 용매의 SP값은 용매에 포함되는 각각의 용매의 SP값과 물 용적을 고려한 평균 SP값으로서 산출된다. 구체적으로 평균 SP값은 용매가 용매 1과 용매 2의 2종을 포함하는 경우, 하기 식에 의해 산출된다.
- $$\delta_3 = [V_1 \times \delta_1 + V_2 \times \delta_2] / (V_1 + V_2)$$
- [0078] δ_3 : 혼합 용매의 평균 SP값, δ_1 : 용매 1의 SP값, V_1 : 용매 1의 물 용적,
- [0079] δ_2 : 용매 2의 SP값, V_2 : 용매 2의 물 용적
- [0080] 반응액에 포함되는 용매량은 구리 이온의 농도가 1.0 내지 2.5몰/리터가 되도록 선택되는 것이 바람직하고, 1.5 내지 2.5몰/리터가 되도록 선택되는 것이 보다 바람직하다. 반응액 중의 구리 이온 농도가 1.0몰/리터 이상이면, 생산성이 보다 향상되고, 2.5몰/리터 이하이면, 반응액의 점도 상승이 억제되어, 양호한 교반성이 얻어진다.
- [0081] (착화합물)
- [0082] 포름산구리, 아미노알코올, 장쇄 지방족 카르복실산 및 용매를 포함하는 반응액으로부터는, 포름산구리에서 유래하는 착화합물이 생성된다. 착화합물의 구조는 특별히 한정되지 않고, 1종만을 포함하거나, 2종 이상을 포함하고 있을 수 있다. 또한, 착화합물은 열분해 처리의 진행에 수반하여, 그 구성이 변화될 수 있다. 즉, 열분해 처리의 초기에 있어서 주로 존재하는 착화합물과, 열분해 처리의 후기에 있어서 주로 존재하는 착화합물은 서로 구성이 다른 것이어도 좋다.
- [0083] 반응액 중에 생성되는 착화합물로서는, 구리 이온과 배위자로서의 포름산 이온 및 아미노알코올을 포함하는 것이 바람직하다. 배위자로서 아미노알코올을 포함함으로써, 착화합물의 열분해 온도가 저하된다.
- [0084] 반응액 중에 생성되는 착화합물로서 구체적으로는, 1개의 구리 이온에 2분자의 포름산 이온과 2분자의 아미노알코올이 배위한 착화합물, 1개의 구리 이온에 1분자의 포름산 이온과 1분자의 지방족 카르복실산과 2분자의 아미노알코올이 배위한 착화합물 등을 들 수 있다.
- [0085] 반응액 중에 생성된 착화합물은 열분해 처리에 의해 금속 구리를 생성한다. 열분해 처리의 온도는 착화합물의 구조 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 일반적으로, 포름산구리의 열분해 온도는 약 220°C이지만, 포름산구리가 아미노알코올과 함께 착화합물을 형성함으로써, 예를 들어 일본 특허 공개 제2008-013466호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같이, 그 열분해 온도는 110 내지 120°C 정도가 된다고 생각된다. 따라서, 열분해 처리의 온도는 100 내지 130°C인 것이 바람직하고, 110 내지 130°C인 것이 보다 바람직하다. 열분해 처리의 온도가 130°C

이하이면, 지방족 카르복실산과 아미노알코올의 탈수 반응에 의한 산 아미드의 생성이 억제되어, 얻어지는 피복 구리 입자의 세정성이 향상되는 경향이 있다.

[0087] 착화합물의 열분해에 의해 금속 구리가 생성되고, 생성된 금속 구리의 표면에 반응액 중에 존재하는 지방족 카르복실산이 흡착함으로써, 지방족 카르복실산으로 표면이 피복된 피복 구리 입자를 얻을 수 있다. 금속 구리의 표면에의 지방족 카르복실산의 흡착은 물리 흡착인 것이 바람직하다. 이에 의해 피복 구리 입자의 소결성이 보다 향상된다. 착화합물의 열분해에 있어서 산화구리의 생성을 억제함으로써, 지방족 카르복실산의 물리 흡착이 촉진된다.

[0088] 열분해 처리에 있어서는, 착화합물의 열분해 반응에 수반하여 생성되는 물의 적어도 일부를 제거하는 것이 바람직하다. 열분해 처리에 있어서 물의 제거를 행함으로써, 산화구리의 생성을 보다 효율적으로 억제할 수 있다.

[0089] 물의 제거 방법은 특별히 제한되지 않고, 통상 사용되는 수분 제거 방법에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 용매로서 물과 공비 혼합물을 형성할 수 있는 유기 용제를 사용하여, 공비에 의해 생성되는 물을 제거하는 것이 바람직하다.

[0090] 열분해 처리의 시간은 열분해 처리의 온도 등에 따라 적절히 선택하면 좋다. 예를 들어, 30 내지 180분간으로 할 수 있다. 또한, 열분해 처리의 분위기는 질소 분위기 등의 불활성 분위기인 것이 바람직하다.

[0091] 피복 구리 입자의 제조 방법에 있어서, 생성되는 피복 구리 입도 분포를 제어하는 인자로서는, 예를 들어 지방족 카르복실산의 종류와 첨가량, 포름산구리 착체의 농도 및 혼합 용매의 비율(주용제/보조 용제) 등을 들 수 있다. 피복 구리 입자의 크기를 제어하는 인자는 금속 핵 발생수를 지배하는 승온 속도, 즉 반응계에의 투입 열량과, 마이크로 반응장의 크기와 관계되는 교반 속도를 적절하게 유지함으로써 정렬시킬 수 있다.

[0092] 피복 구리 입자의 제조 방법은 포름산구리, 아미노알코올, 지방족 카르복실산 및 용매를 포함하는 반응액을 제조하여, 원하는 온도에서 열분해 처리를 행한다는 용이한 조작으로, 입자 직경이 정렬되고, 내산화성과 소결성이 우수한 피복 구리 입자를 효율적으로 제조할 수 있다.

[0093] 피복 구리 입자의 제조 방법에 있어서는, 입도 분포가 좁은 피복 구리 입자가 얻어진다. 이것은, 예를 들어 이하와 같이 생각할 수 있다.

[0094] 즉, 포름산구리를 반응 용매에 가용화하기 위한 착화제로서의 아미노알코올과 용매의 SP값의 차인 ΔSP 값을 4.2 이상으로 함으로써, 포름산구리아미노알코올 착체 또는 포름산의 1분자가 지방족 카르복실산으로 치환된 포름산구리아미노알코올 착체의 상태에서는 용해되어 있지만, 착체가 열분해되어 착화제인 아미노알코올이 유리되면, 유리된 아미노알코올은 용매와는 상용할 수 없어, 2상을 형성하기 시작하게 된다. 유리된 아미노알코올은 포름산구리나 포름산구리아미노알코올 착체와 친화성이 높기 때문에, 포름산구리의 새로운 착화제 또는 용제로서 거동하여, 극성이 높은 내핵(액적)을 형성하고, 외측을 극성이 낮은 용매가 둘러싸는 Water in oil Emulsion 유사의 2상 구조를 취하게 되어, 이것이 마이크로 반응장으로서 기능한다고 추정된다.

[0095] 또한, 반응계 중의 물도 지방족 카르복실산의 치환으로 탈리된 포름산도 이 마이크로 반응장에 존재하고 있다. 마이크로 반응장 중에 금속 핵, 그의 성장 입자 및 금속 핵의 발생원인 포름산구리아미노알코올 착체, 포름산의 1분자가 지방족 카르복실산으로 치환된 포름산구리아미노알코올 착체, 물 및 포름산이 격리되어 반응이 진행된다. 지방족 카르복실산이 금속 구리 성장 입자의 피복재로서 고정화되어, 감소함에 따라 반응 초기에서는 포름산구리 착체의 열분해 기구가 후술하는 반응식 1 내지 3으로 진행되고 있던 것이, 점차 반응식 4의 기구로 진행되게 되어, 발생 가스 성분이 변화되고 있다. 마이크로 반응장에서는, 반응식 5에 나타내는 물에 의한 포름산구리아미노알코올 착체의 가수분해로 CuO가 생성되지만, 반응식 6 또는 반응식 7을 경유하여 다시 환원되므로, 아산화구리나 산화구리를 포함하지 않는 환원 구리 입자가 제조 가능하게 되어 있다. 또한, 마이크로 반응장에 포함되는 구리 원자수가 한정되어 있으므로, 구리 입자의 입자 직경은 일정하게 제어된다.

[0096] 그리고, 마이크로 반응장에, 표면에 산화구리가 형성되어 있지 않은 구리 입자가 생성되므로, 마이크로 반응장에 존재하는 지방족 카르복실산이 물리 흡착하기 쉬워지고, 입자 직경이 정렬되고, 내산화성과 소결성이 우수한 피복 구리 입자가 효율적으로 얻어진다고 생각할 수 있다.

[0097] 피복 구리 입자의 제조 방법은 열분해 처리 후에, 얻어지는 피복 구리 입자의 세정 공정, 분리 공정, 건조 공정 등을 더 갖고 있을 수 있다. 피복 구리 입자의 세정 공정으로서는, 예를 들어 유기 용제에 의한 세정 공정을 들 수 있다. 세정 공정에 사용하는 유기 용제로서는, 메탄올 등의 알코올 용제, 아세톤 등의 케톤 용제 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독이거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] <피복 구리 입자>

본 실시 형태의 피복 구리 입자는 이미 설명한 피복 구리 입자의 제조 방법으로 제조되고, SEM 관찰에 의한 평균 1차 입자 직경 D_{SEM} 이 0.02 내지 $0.2\mu m$ 이고, 입도 분포의 변동 계수(표준 편차 SD/평균 1차 입자 직경 D_{SEM})의 값이 0.1 내지 0.5이다.

[0100] 이미 설명한 피복 구리 입자의 제조 방법으로 제조되어 있음으로써, 입도 분포의 변동 계수가 작고, 입자 직경이 정렬된 상태가 된다. 피복 구리 입자의 입도 분포의 변동 계수가 작음으로써, 분산성이 우수하고, 고농도의 분산물을 용이하게 제작할 수 있다는 효과가 얻어진다.

[0101] 또한, 본 실시 형태의 피복 구리 입자는 이미 설명한 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지고, 분체 X선 해석으로부터 구해지는 결정 입자 직경 D_{XRD} 의 SEM 관찰에 의한 평균 1차 입자 직경 D_{SEM} 에 대한 비 D_{XRD}/D_{SEM} 이 0.25 내지 1.00이다. 이미 설명한 피복 구리 입자의 제조 방법으로 제조되어 있음으로써, 결정 입자 직경과 평균 1차 입자 직경의 차를 작게 할 수 있다. 이에 의해, 내산화성이 우수하고, 그 결과로부터 소결성이 보다 향상된다고 하는 효과가 얻어진다.

[0102] 본 실시 형태의 피복 구리 입자는 이미 설명한 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지는 것에 의해, 구리 입자의 표면이 지방족 카르복실산으로 피복되어 있다. 구리 입자를 피복하는 지방족 카르복실산은 구리 입자의 표면에 국재하여 산화나 응집을 억제하는 피복재이고, 소결 시에 입자 표면으로부터 제거되고, 또한 소결 온도 이하에서 분해 또는 휘발하기 때문에 소결에 의해 형성되는 구리 피막 중에의 잔존이 억제된다. 이것은 예를 들어, 지방족 카르복실산이 구리 입자의 표면에 물리 흡착하고 있기 때문이라고 생각된다. 또한, 피복 구리 입자를 구성하는 구리 입자는 입자 직경이 정렬되어 있으므로, 분산성이 우수하다. 또한, 구리 입자를 구성하는 결정자 직경과 SEM 관찰 직경의 차가 작기 때문에, 피복 구리 입자가 복수의 구리 입자의 응집으로 입자를 구성하고 있지 않아, 응집 입자 경계부에 피복재, 불순물, 산화층 등이 존재하는 것에 의한 소결의 저해가 억제된다.

[0103] <도전성 조성물>

[0104] 본 실시 형태의 도전성 조성물은 이미 설명한 피복 구리 입자의 제조 방법으로 얻어지는 피복 구리 입자 중 적어도 1종과, 매체를 포함한다. 도전성 조성물은 배선 패턴 형성에 적합하게 사용할 수 있고, 저온에서, 도전성이 우수한 배선 패턴을 용이하게 형성할 수 있다.

[0105] 즉, 본 실시 형태는 상기 피복 구리 입자의 도전성 조성물로서의 사용을 포함한다.

[0106] 도전성 조성물에 포함되는 매체의 구성은 도전성 조성물의 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0107] 예를 들어, 도전성 조성물이 스크린 인쇄용인 경우, 매체로서는, 탄화수소 용제, 고급 알코올 용제, 셀로솔브, 셀로솔브아세테이트 용제 등을 들 수 있다.

[0108] 또한, 스크린 인쇄용의 도전성 조성물의 고형분 농도는, 예를 들어 40 내지 95질량%로 할 수 있다. 여기서 도전성 조성물의 고형분이란 불휘발성 성분의 총량을 의미한다.

[0109] 또한 예를 들어, 도전성 조성물이 잉크젯 인쇄용인 경우, 매체로서는, 탄화수소 용제, 고급 알코올 용제, 셀로솔브, 셀로솔브아세테이트 용제 등을 들 수 있다.

[0110] 잉크젯 인쇄용의 도전성 조성물의 고형분 농도는, 예를 들어 40 내지 90질량%로 할 수 있다.

[0111] 도전성 조성물은 피복 구리 입자 및 매체에 더하여, 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어 실란 커플링제, 티타네이트 커플링제 등의 커플링제, 폴리에스테르계 분산제, 폴리아크릴산계 분산제 등의 분산제 등을 들 수 있다.

[0112] <회로 형성물>

[0113] 본 실시 형태의 회로 형성물은 기재와, 기재 위에 배치되는 상기 도전성 조성물의 열처리물인 배선 패턴을 구비한다. 배선 패턴이 상기 도전성 조성물로 형성됨으로써, 배선 패턴의 도전성이 우수하다. 또한, 저온에서 배선 패턴을 형성할 수 있으므로, 기재의 선택지의 자유도가 크다.

[0114] 기재의 재질로서는, 예를 들어 폴리이미드 필름, 유리, 세라믹스, 금속 등을 들 수 있다. 기재의 두께는 특별히 제한되지 않고, 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 기재의 두께는, 예를 들어 0.01mm 내지 5mm로 할 수 있다.

- [0115] 배선 패턴의 형성은, 예를 들어 기재 위에 도전성 조성물을 원하는 패턴이 되도록 부여하고, 부여된 도전성 조성물을 열처리함으로써 행할 수 있다. 도전성 조성물을 사용함으로써 원하는 패턴을 갖고, 도전성이 우수한 배선 패턴을 저온에서 효율적으로 형성할 수 있다.
- [0116] 회로 형성물은, 예를 들어 기재를 준비하는 공정과, 기재 위에 도전성 조성물을 부여하는 공정과, 도전성 조성물을 열처리하는 공정을 포함하는 제조 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 본 실시 형태는 상기 도전성 조성물을 사용하는 회로 형성물의 제조 방법도 포함한다.
- [0117] 도전성 조성물의 부여 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 잉크젯 인쇄법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 디스펜스법 등으로 행할 수 있다. 도전성 조성물의 부여량은 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 열처리 후의 두께가 1 내지 $100\mu\text{m}$ 가 되도록 할 수 있다.
- [0118] 도전성 조성물의 열처리 온도는, 예를 들어 200 내지 600°C 로 할 수 있고, 250 내지 450°C 인 것이 바람직하다.
- [0119] 열처리의 시간은, 예를 들어 1 내지 120분간으로 할 수 있고, 5 내지 60분간인 것이 바람직하다.
- [0120] 열처리의 분위기는 저산소 분위기인 것이 바람직하다. 저산소 분위기로서는, 질소 분위기, 아르곤 분위기 등을 들 수 있다. 또한, 산소 농도가 1,000ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0121] 실시예
- [0122] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 실시예에서 사용한 시험 방법의 상세를 이하에 나타낸다.
- [0124] <평균 1차 입자 직경 및 변동률의 계산>
- [0125] 측정 장치: 니혼덴시제 FE-EPMA JXA-8510F
- [0126] 평균 1차 입자 직경: 샘플 20점의 평균값
- [0127] 변동률: 샘플 20점의 표준 편차/평균값으로 계산되는 값
- [0128] <SEM 관찰 화상>
- [0129] 측정 장치: 니혼덴시제 FE-EPMA JXA-8510F
- [0130] 측정 조건: 가속 전압 6KV 또는 15KV
- [0131] 관찰 배율 $\times 10,000$ 내지 $\times 75,000$
- [0132] <분체 X선 회절(XRD)의 측정>
- [0133] 측정기: 시마즈제 XRD-6100
- [0134] 측정 조건: 타깃 Cu
- [0135] 관 전압 40KV, 관 전류 30.0mA
- [0136] <ToF-SIMS(비행 시간형 2차 이온 질량 분석 장치)의 측정>
- [0137] 측정기: ULVAC-PHI제 PHI TRIFT IV형
- [0138] 측정 조건: 1차 이온종 Au, 가속 전압 30KV
- [0139] <TG-DTA 측정> 유기 잔분 및 금속 함유량의 측정
- [0140] 측정 장치: 리가크제 TG8120
- [0141] 승온 속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- [0142] 측정 온도 범위: 25°C 내지 600°C
- [0143] 측정 분위기: 질소 $100\text{ml}/\text{min}$
- [0144] <입도 분포 측정> 레이저 회절 · 산란식 입도 분포 측정
- [0145] 측정 장치: 호리바 세이사쿠쇼제 LA-960

- [0146] 측정 용매: 교와놀 M
- [0147] 분산제: 폴리아크릴산계 분산제
- [0148] 분산 방법: 초음파 5분
- [0149] <전기 저항값 측정> 체적 고유 저항값의 측정
- [0150] 측정 장치: 교와 리켄제 K-705RS
- [0151] 측정 방법: 4단자 측정법
- [0152] 측정 점수: n=5의 평균값
- [0153] 도전막 두께: SEM 단면 관찰에 의해 결정
- [0154] <XPS에 의한 최표면 조성 분석 및 Depth Profile 분석>
- [0155] 측정 장치: JEOL제 JPS-9010MX
- [0156] 고속 애칭 이온총: XP-HSIG3
- [0157] Depth Profile 분석 조건
- [0158] 이온 빔 직경: $\phi 15\text{mm}$, Ar 이온 가속 전압: 500V(전류: 8.6mA)
- [0159] SiO 애칭 속도로 20 내지 25nm/min 상당
- [0160] (Data_0부터 Data_6은 아래에서부터 위로)
- [0161] Data_0: 애칭 없음
- [0162] Data_1: 실행 애칭 시간-0.9초(누계: 0.9초)
- [0163] Data_2: 실행 애칭 시간-3.0초(누계: 3.9초)
- [0164] Data_3: 실행 애칭 시간-3.0초(누계: 6.9초)
- [0165] Data_4: 실행 애칭 시간-3.0초(누계: 9.9초)
- [0166] Data_5: 실행 애칭 시간-3.0초(누계: 12.9초)
- [0167] Data_6: 실행 애칭 시간-3.0초(누계: 15.9초)
- [0168] (참고예 1)
- [0169] 본 실시예에서 사용한 포름산구리, 포름산구리 무수물의 제조 사례를 이하에 나타내지만, 포름산구리의 제조 방법은 복수의 방법이 이미 공지이고, 다른 방법으로 제조된 포름산구리를 사용할 수 있다.
- [0170] [염기성 탄산구리의 전처리]
- [0171] 덩어리가 있으면 미반응으로 잔존하기 쉬우므로, 28매쉬 정도의 체 처리를 행하였다.
- [0172] [합성 수순]
- [0173] 5리터 사구 플라스크에 포름산 0.96kg, 이온 교환수 1.44kg을 가하여 균일하게 교반하면서, 염기성 탄산구리를 조금씩 가하였다. 탄산 가스의 발생에 주의하면서 전량을 가하였다. 투입이 종료되면, 온도를 60°C까지 승온 시켜 0.5시간 반응을 계속하였다. 탄산 가스의 유출(드레인을 물 트랩에 유도하고, 확인함)이 거의 없어진 것을 확인하고, 이 시점에서는 포름산구리 및 염기성 탄산구리가 일부 미용해로 남아 있었다. 이온 교환수 1.60 kg을 추가하고 60°C에서 1.0시간 반응을 계속하였다. 반응액이 농청색 투명액이 된 것을 확인하여 반응을 종료 하고, 증발기로 감압 농축하고, 물을 1.5리터 증류 제거하였다. 이 시점에서 이미 결정이 석출되어, 슬러리상이 되어 있었다.
- [0174] 실온까지 냉각하여 반응물을 여과하고, 아세톤 1리터로 세정하였다. 얻어진 결정은 녹청색을 나타냈다.
- [0175] 계속해서 건조 탈수를 이하와 같이 하여 행하였다. 건조 온도는 진공 0.5kPa(최종)로 80°C 이하(분체의 온도)에서 실시하였다. 건조 탈수에 의해 라이트 블루색 결정이 되었다.

- [0176] 포름산구리의 열분해 온도: 214.9°C(질소 중), 대기 중에서는 200°C 부근
- [0177] [품질 확인]
- [0178] TG-DTA 측정으로 함유 Cu%가 이론값에 근사한 것을 확인하였다.
- [0179] 포름산구리 무수물의 식량: 153.84
- [0180] 함유 Cu%=41.3%, 감량%=58.5% 정도
- [0181] (실시예 1)
- [0182] 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 75mL 딘스탁관, 질소 도입관을 구비한 3000mL 유리제 4구 플라스크를 오일 배스에 설치하였다. 거기에, 포름산구리 무수물 484g(3.1몰)과, 라우르산(간토 가가쿠사제) 68.1g(0.11당량/포름산구리 무수물)과, 반응 용매로서 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르(도쿄 카세이사제) 150g(0.23당량/포름산구리 무수물) 및 스와쿠린 150(고도사제) 562g(1.42당량/포름산구리 무수물)을 첨가하고, 200rpm으로 교반하면서 혼합하였다. 질소 분위기 하에서, 액 온도가 50°C가 될 때까지 200rpm으로 가온 교반하였다. 거기에, 3-아미노-1-프로판올(도쿄 카세이사제) 712g(3.00당량/포름산구리 무수물)을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 액 온도가 120°C 부근이 될 때까지 340rpm으로 가온 교반하였다. 딘스탁관에 의해 포획된 수증은 적시 제거하여, 반응계 내에 환류되지 않도록 하였다. 액 온도가 상승함에 따라, 반응 용액은 농청색부터 다갈색으로 변화되기 시작하고, 탄산 가스의 발포가 발생하였다. 탄산 가스의 발포가 수용된 곳을 반응 종점으로 하여, 오일 배스 온도 조절을 정지하고, 실온까지 냉각하였다.
- [0183] 실온까지 냉각 후, 메탄올(간토 가가쿠사제) 550g을 첨가하여, 혼합시켰다. 이 혼합 용액을 30분 이상 정치하고, 상청을 테칸테이션하여 침전물을 얻었다. 이 침전물에 메탄올(간토 가가쿠사제) 550g, 아세톤(간토 가가쿠사제) 300g을 첨가하여 혼합하였다. 이 혼합 용액을 30분 이상 정치하고, 상청을 테칸테이션하여 침전물을 얻고, 이 조작을 또한 1회 더 반복하였다. 이 침전물을 메탄올(간토 가가쿠사제) 550g을 사용하여 모두 씻으면서 500mL 가지 플라스크에 옮겼다. 30분 이상 정치하여, 상청을 테칸테이션하여, 얻어진 침전물을 회전식 증발기에 설치하고, 40°C, 1kPa 이하에서 진공 건조하였다. 진공 건조 종료 후, 실온까지 냉각하여 질소 치환하면서 감압 해제하고, 194g의 다갈색의 피복 구리 입자를 얻었다.
- [0184] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 7에 나타낸다. 또한, 확대 SEM 관찰 화상을 도 20a에, 입도 분포를 도 20b에 나타낸다.
- [0185] (실시예 2)
- [0186] 3-아미노-1-프로판올을 DL-1-아미노-2-프로판올로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0187] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 8에 나타낸다.
- [0188] (실시예 3)
- [0189] 3-아미노-1-프로판올을 5-아미노-1-펜탄올, 반응 용매를 n-옥탄으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0190] (실시예 4)
- [0191] 3-아미노-1-프로판올을 DL-1-아미노-2-프로판올, 반응 용매를 n-옥탄으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0192] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 9에 나타낸다.
- [0193] (비교예 1)
- [0194] 3-아미노-1-프로판올을 1-헥실아민으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0195] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 10에 나타낸다.
- [0196] (비교예 2)
- [0197] 3-아미노-1-프로판올을 2-디에틸아미노에탄올로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.

- [0198] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 11에 나타낸다.
- [0199] (비)교예 3)
- [0200] 3-아미노-1-프로판올을 2-디메틸아미노에탄올로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0201] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 12에 나타낸다.
- [0202] (비)교예 4)
- [0203] 3-아미노-1-프로판올을 5-아미노-1-펜탄올로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0204] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 13에 나타낸다.
- [0205] (비)교예 5)
- [0206] 반응 용매를 n-옥탄올로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0207] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 14에 나타낸다.
- [0208] 이하에, 장쇄 지방족 카르복실산의 종류 및 첨가량을 바꾼 실시예를 기재한다.
- [0209] (실시예 5)
- [0210] 라우르산을 올레산 68.16g, 용매는 보조 용매를 사용하지 않고, 스와쿠린 #150을 712g으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0211] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 15에 나타낸다.
- [0212] (실시예 6)
- [0213] 라우르산 48g을 16g으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0214] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 16a 및 도 16b에 나타낸다.
- [0215] (실시예 7)
- [0216] 라우르산 48g을 144g으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0217] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 17a 및 도 17b에 나타낸다.
- [0218] (실시예 8)
- [0219] 반응 용매로서 스와쿠린 #150을 150g, 메틸프로필렌트리글리콜을 562g으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0220] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 18a 및 도 18b에 나타낸다.
- [0221] (실시예 9)
- [0222] 라우르산을 옥탄산으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0223] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 19a 및 도 19b에 나타낸다.
- [0224] (비)교예 6)
- [0225] 일본 특허 공개 제2013-047365호 공보의 실시예 1에 기재된 방법에 준하여 피복 구리 입자를 합성하였다. 구체적으로는 이하와 같이 피복재로서 아세트산을 사용하여, 피복 구리 입자를 합성하였다.
- [0226] 구리 화합물로서 아산화구리 (I)(고가 케미컬사제; 입자 직경: 2 내지 4 μ)을 14.3g(0.1몰), 피복재로서 아세트산 3.0g(50mmol), 환원제로서 히드라진 · 일수화물(와코 준야쿠 고교제) 5.0g(0.1몰), 용매로서 이소프로판올을 100ml 혼합하여, 300ml의 사구 플라스크에 가하였다. 플라스크에는 냉각기, 온도계, 질소 도입관 및 교반 장치를 설치하였다. 질소를 200ml/min을 통기하면서, 교반하면서 70°C까지 승온시키고, 1시간 가열 · 교반을 계속하여 아산화구리 (I)을 환원시켜, 피복 구리 입자 분산액을 얻었다.

- [0227] 피복 구리 입자 분산액을 키리야마 여과지 No.5B로 감압 여과하여, 분체를 여과 분별하였다. 여과 분별한 분체를 메탄올(간토 가가쿠 고교제)로 3회 세정하여 40°C, 1kPa 이하에서 감압 건조시켜, 실온까지 냉각 후에 질소 치환을 하여 취출하여, 12g의 다갈색 분체를 얻었다.
- [0228] 분체의 XRD를 측정한바(도 21에 나타냄), 원료에서 유래한다고 생각되는 아산화구리 (I)이 약간 검출되었다.
- [0229] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 23a에 나타낸다.
- [0230] (비)교예 7)
- [0231] 비교예 6을 스케일 업하고, 반응 시간을 2배로 하여 피복 구리 입자를 합성하였다. 구리 화합물로서 아산화구리 (I)(고가 케미컬사제)을 71.5g(0.5몰), 피복재로서 아세트산 15.0g(250mmol), 환원제로서 히드라진·일수화물(와코 준야쿠 고교제) 25.0g(0.5몰), 용매로서 이소프로판올을 500ml 혼합하여, 1,000ml의 사구 플라스크에 가하였다. 플라스크에는 냉각기, 온도계, 질소 도입관 및 교반 장치를 설치하였다. 질소를 200ml/min을 통기하면서, 교반하면서 70°C까지 승온시키고, 2시간 가열·교반을 계속하여 아산화구리 (I)을 환원시켜, 피복 구리 입자 분산액을 얻었다.
- [0232] 피복 구리 입자 분산액을 키리야마 여과지 No.5B로 감압 여과하여, 분체를 여과 분별하였다. 여과 분별한 분체를 메탄올(간토 가가쿠 고교제)로 3회 세정하여 40°C, 1kPa 이하에서 감압 건조시켜, 실온까지 냉각 후에 질소 치환을 하여 취출하여, 62g의 다갈색 분체를 얻었다.
- [0233] 분체의 XRD를 측정한바(도 22에 나타냄), 원료의 아산화구리 (I)은 정량적으로 환원 구리로 전화되어 있었다.
- [0234] 얻어진 피복 구리 입자의 SEM 관찰 화상을 도 26a에 나타낸다.
- [0235] <평가>
- [0236] 실시예 1에서 제조된 피복 구리 입자를 사용하여 지방족 카르복실산으로 피복된 피복 구리 입자의 조성을 명확하게 하기 위해, 분체 X선 분석, SEM 관찰, Tof-SIMS 표면 분석 및 TG-DTA 측정을 실시하였다.
- [0237] 실시예 1에서 제조된 피복 구리 입자의 핵 구조와 입자 직경을 조사하기 위해 분체 X선 분석을 실시하였다. 분체 X선 분석의 결과로부터(도 1a), 환원 구리 유래의 피크($2\theta=43.3^\circ$ 부근)가 검출되고, 산화구리($2\theta=35.5^\circ$ 및 38.7°), 아산화구리($2\theta=37.0^\circ$ 부근)는 검출되지 않았다. 이 결과로부터, 본 실시 형태에 의한 피복 구리 입자는 산화물층이 없고, 환원 구리를 핵으로 하여 형성되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0238] 결정 입자 직경을 분체 X선의 회절 각도와 반값폭으로부터 셰러(Scherrer)의 식으로부터 산출하였다. Scherrer의 식은 식 (1)로 표현된다.
- $$D = K \lambda / (\beta \cos \Theta) \dots (1)$$
- [0239] 여기서, D는 결정 입자 직경, K는 Scherrer 상수(구체라고 가정하고, K=1로 하여 대입), λ 는 측정 X선의 파장 ($\text{CuK}\alpha$: 1.5418Å), β 는 식 (2)로 표현된다.
- $$\beta = b - B \dots (2)$$
- [0240] 여기서, b는 피크의 반값폭, B는 장치의 보정 계수($B=0.114$)이다.
- [0241] 계산 결과로부터, 피복 구리 입자의 결정자 직경 D_{XRD} 는 48.9nm였다. SEM 관찰 결과로부터 산출한 평균 1차 입자 직경 D_{SEM} 은 85.8nm이므로, D_{XRD}/D_{SEM} 을 계산하면 0.57이 되고, 평균 1차 입자 직경에 대한 결정자 직경이 비교적 큰 것을 알 수 있다.
- [0242] 피복 구리 입자의 표면 조성을 조사하기 위해 Tof-SIMS 표면 분석을 실시하였다. Tof-SIMS 표면 분석의 결과로부터, 거의 정량적으로 프리한 라우르산이 검출되고(도 2a에 나타냄), 일부, 미량이지만 ^{63}Cu 및 ^{65}Cu 의 수산화물과 결합하고 있는 라우르산도 검출되었다(도 2b에 나타냄). ^{63}Cu 및 ^{65}Cu 와 결합하고 있는 라우르산이 검출되지 않았으므로, 피복 구리 입자 표면에 존재하는 것은 대개 물리적 흡착에 의해 피복된 라우르산인 것을 알 수 있었다.
- [0243] 피복 구리 입자에 있어서 표면을 피복하고 있는 유기 성분량을 조사하기 위해, TG-DTA 분석을 실시하였다(도 3). TG-DTA 분석 결과로부터, 가열 감량은 1.09질량%이고, 라우르산의 비점 부근에서는 거의 모두 탈리되어 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터도 라우르산이 물리적으로 흡착되어 있는 것이 시사되고, 피복 구리 입자가

저온 소결성을 발현 가능하다고 추측된다.

[0246] 구리 입자의 표면을 피복하고 있는 지방족 카르복실산의 피복 밀도를 이하의 방법으로 산출하였다.

[0247] Tof-SIMS의 해석 결과에 따라, 가열 감량 성분의 전량이 라우르산이라고 가정하면, 피복 구리 입자에 포함되는 라우르산의 개수는 식 (3)으로 표현된다.

$$[라우르산 개수] = M_{acid} / (M_w / N_A) \cdots (3)$$

[0249] 여기서, M_{acid} 는 가열 감량 측정 질량값(g), M_w 는 라우르산 분자량(g/mol), N_A 는 아보가드로 상수(6.02×10^{23} 개/mol)이다.

[0250] SEM 관측에 의해 산출한 1차 입자 직경은 거의 모두 환원 구리 유래로 하고, 그 형상은 구체라고 가정하면, 구리 입자 1g 중의 입자수는 식 (4)로 표현된다.

$$[1g 중의 입자수] = M_{Cu} / [(4 \pi r^3 / 3) \times d \times 10^{-21}] \cdots (4)$$

[0252] 여기서, M_{Cu} 는 가열 감량 측정값으로부터 구해지는 질량 계산값(g), r 은 SEM 관측에 의해 산출한 1차 입자 직경의 반경(mm), d 는 밀도이다(구리의 밀도로서 대입하였다; $d=8.94$). 구리 입자 1g 중의 입자 표면적은 식 (4)를 사용하여, 식 (5)로 표현된다.

$$[1g 중의 구리 입자 표면적(\text{mm}^2)] = [1g 중의 입자수] \times 4 \pi r^2 \cdots (5)$$

[0254] 라우르산에 의한 구리 입자의 피복 밀도(개/ mm^2)는 식 (3) 및 식 (5)를 사용하여, 식 (6)으로 표현된다.

$$[\text{피복 밀도}] = [\text{라우르산 개수}] / [1g 중의 구리 입자 표면적] \cdots (6)$$

[0256] 계산 결과로부터, 피복 구리 입자에 있어서의 라우르산의 피복 밀도는 $4.23\text{개}/\text{mm}^2$ 였다.

[0257] 『화학과 교육 40권 2호(1992년) 스테아르산 분자의 단면적을 구한다-실험값과 계산값-』으로부터, 스테아르산 분자의 반데르발스(Van der waals) 반경으로부터 최소 면적이 산출되어 있고, 그 계산값으로부터 환산되는 포화 피복 면적 이론값은 약 $5.00\text{개}/\text{mm}^2$ 이다. 이 이론값으로부터, 본 실시 형태의 피복 구리 입자는 비교적 고밀도로 라우르산이 입자 표면에 국재화하고 있다고 추측된다. 이 높밀한 피복 효과가, 라우르산 피복이 화학 흡착보다도 약한 물리 흡착임에도, 내산화성이 우수한 이유로서 생각된다.

[0258] 이어서, 본 발명의 반응 기구에 대해, 실시예 1을 예로 들어, 반응 중에 배출되는 가스와 증발 유출물의 성분 분석에 의해 추정하였다.

[0259] <가스 성분 분석>

[0260] 방법: 가스 크로마토그래프

[0261] 측정기: GL 사이언스 GL320

[0262] 검출기: 열전도도 검출기(TCD)

[0263] 칼럼: 스테인리스 칼럼 $\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$

[0264] 칼럼 충전제(수소): Molecular Sieve 5A

[0265] 칼럼 충전제(이산화탄소): Active Carbon

[0266] 캐리어 가스(수소): N₂ 20mL/min

[0267] 캐리어 가스(이산화탄소): He 50mL/min

[0268] 측정 온도: 43 내지 50°C

[0269] 전류값: 70 내지 120mA

[0270] <증발 유출 성분 분석>

[0271] 방법: 적외 분광법

[0272] 측정기: 퍼킨엘머 Spectrum One

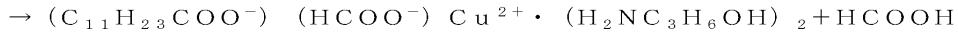
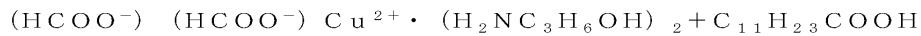
표 1

채취 번호	채취 시작(분)	배출량 (L/min)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	비고
(1)	17	0.22	< 0.1	< 0.1	0.5	그 외에는 N ₂
(2)	19	1.03	0.5	< 0.1	52.3	그 외에는 N ₂
(3)	26	2.45	0.5	< 0.1	88.5	그 외에는 N ₂
(4)	28	2.28	12.0	< 0.1	81.0	
(5)	31	2.09	45.1	< 0.1	50.0	
(6)	44	1.45	52.9	< 0.1	45.9	
(7)	68	0.88	36.5	< 0.1	57.9	
(8)	76	0.83	34.4	< 0.1	60.1	
(9)	99	0.42	33.2	< 0.1	64.6	
(10)	119	0.27	29.3	< 0.1	62.6	

[0273]

[0274] 반응 초기에서는 배출 가스 성분이 탄산 가스이고, 반응 온도가 120°C 부근이므로(도 4), 하기 반응식 1을 거쳐, 반응식 2의 반응 기구로 진행되고 있다고 생각된다. 즉, 먼저 처음에 라우르산 1분자에 의해, 포름산구리아미노알코올 착체의 포름산 1분자와의 평형 교환 반응이 발생한다.

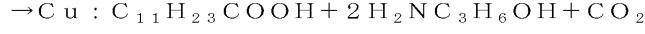
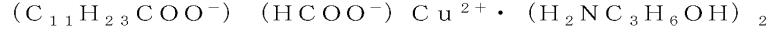
[0275] (반응식 1)



[0276]

[0277] 일반적으로는, 210 내지 250°C 부근에서 열분해성을 나타내는 포름산구리는 라우르산과 3-아미노-1-프로판올에 의한 착화합물을 형성함으로써 열분해 온도가 저하된다고 생각된다. 100 내지 130°C 부근에서 착화합물의 열분해 반응에 의해 탄산 가스를 방출하면서, 2가의 구리 이온의 환원 반응이 진행된다(반응식 2). 착화합물의 분해 후에 생성되는 환원 구리에는 라우르산이 물리적으로 흡착되어 있는 것이 생각된다.

[0278] (반응식 2)



[0279]

[0280] 이 환원 구리에 흡착한 라우르산은 가역적인 평형을 취하여(반응식 3), 환원 구리 근방에서 포름산구리알칸올아민 착체와 반응식 1에 의해 라우르산 평형 교환 반응이 다시 발생하고, 차례로 환원 금속 핵이 발생한다고 생각된다.

[0281] (반응식 3)



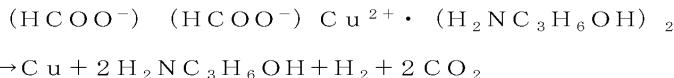
↑ ↓



[0282]

[0283] 반응 후반에서는, 배출 가스 성분은 수소 가스와 탄산 가스이고, 그 성분비로부터 하기의 반응 기구가 진행되고 있다고 생각된다.

[0284] (반응식 4)



[0285]

[0286] 포름산구리와의 친화합물 형성의 평형 교환 반응보다도 환원 구리의 입자 성장 기구의 피복재로서 라우르산이 소비됨에 따라, 반응식 1뿐만 아니라 반응식 4도 동시에 진행된다고 생각된다.

[0287]

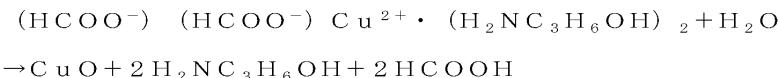
반응 중에 유출된 증발 유분은 물분자였다(도 5).

[0288]

일본 특허 공개 제2011-032558호 공보에는 잔류하는 물분자에 의해, 포름산구리아미노알코올 친체가 가수분해를 받아, 산화구리가 생성되는 것이 개시되어 있고, 본 발명에 적용하면 하기 반응에 의해 산화구리가 생성되게 된다.

[0289]

(반응식 5)

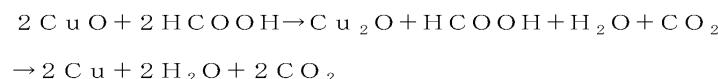


[0290]

[0291] 반응계 중에 물분자가 존재하는 경우, 반응식 5의 기구가 진행되어 산화구리가 생성된다고 생각되지만, 실시예 1에서 얻어진 피복 구리 입자에 있어서는, 구리 산화물의 존재는 확인되지 않았다(도 1a). 이들의 결과로부터, 주반응과는 별도로 산화구리를 환원하는 반응 기구가 존재한다고 추측된다. 산화구리의 환원 반응 기구로서, 예를 들어 반응식 6과 같은 포름산에 의한 환원 반응이 생각된다.

[0292]

(반응식 6).



[0293]

[0294] 또한, 반응식 7과 같이 산화구리와 포름산에 의해 포름산구리가 재생되고, 환원 반응이 진행된다는 것도 생각된다.

[0295]

(반응식 7)



[0296]

[0297] 재생된 포름산구리는 반응식 1을 거쳐 반응식 2에 따라, 환원 반응이 진행된다. 이 부반응에 의해, 물분자가 생성되어, 증발 유분으로서 배출되었다고 생각한다. 이 부반응은 반응계 중에 포름산이 존재하면 일어날 수 있는 반응이므로, 예기치 못하고 산화구리가 생성되어도, 반응식 6 및 반응식 7의 환원 반응 기구에 의해 산화막이 없는 피복 구리 입자의 합성이 가능하게 되어 있다고 추정된다.

[0298]

[0298] 이 환원 반응 기구가 본 실시 형태의 제조 방법으로 일어날 수 있는지 검증하기 위해, 의도적으로 반응계에 산화구리를 가하고 반응을 실시하여 확인하였다. 그 결과를 참고예 2에서 설명한다.

[0299]

(참고예 2)

[0300]

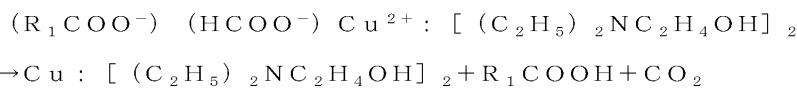
교반기, 온도계, 환류 냉각관, 질소 도입관을 구비한 100mL 유리제 4구 플라스크를 오일 배스에 설치하였다. 거기에, 포름산구리 무수물 12.0g(0.08몰), 산화구리(간토 가가쿠사제) 2.0g(0.32당량/포름산구리 무수물) 라우르산(간토 가가쿠사제, 시약 1급) 2.0g(0.12당량/포름산구리 무수물), 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르(도쿄 카세이사제) 4.4g(0.27당량/포름산구리 무수물), 스와쿠린 150(고도사제) 16.6g(1.67당량/포름산구리 무수물) 첨가하고, 200rpm으로 교반하면서 혼합시켰다. 질소 분위기 하에서, 액 온도가 50°C가 될 때까지 200rpm으로 가온 교반시켰다. 거기에, 3-아미노-1-프로판올(도쿄 카세이사제) 21.0g(3.50당량/포름산구리 무수물) 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 액 온도가 120°C 부근이 될 때까지 340rpm으로 가온 교반시켰다. 액 온도가 상승함에 따라, 반응 용액은 농청색으로부터 다갈색으로 변화되기 시작하고, 탄산 가스의 발생한다. 탄산 가스의 발생이 수용된 곳을 반응 종점으로 하여, 오일 배스 온도 조절을 정지하고, 실온까지 냉각하였다. 실온

까지 냉각 후, 메탄올(간토 가가쿠사제) 20.0g을 첨가하여, 혼합시켰다. 이 혼합 용액을 30분 이상 정치시키고, 상청을 데칸테이션하여, 침전물을 얻었다. 이 침전물에 메탄올(간토 가가쿠사제) 20.0g, 아세톤(간토 가가쿠사제) 10.0g을 첨가하여, 혼합시켰다. 이 혼합 용액을 30분 이상 정치시키고, 상청을 데칸테이션하여, 침전물을 얻었다. 이 조작을 1회 더 반복하였다. 이 침전물에 메탄올(간토 가가쿠사제) 20.0g을 사용하여 모두 씻으면서 100mL 가지 플라스크에 옮겼다. 30분 이상 정치시키고, 상청을 데칸테이션하여, 얻어진 침전물을 회전식 증발기에 설치하여, 40°C, 1kPa 이하에서 진공 건조하였다. 진공 건조 종료 후, 실온까지 냉각하여 질소 치환하면서 감압 해제하고, 6.5g의 다갈색 구리 분말을 얻었다.

[0301] 참고예 2에서 얻어진 피복 구리 입자의 분체 X선 분석을 실시하였다(도 6). 첨가된 산화구리는 거의 환원되어 환원 구리로 전화되어 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터, 산화구리가 반응계 중에서 생성되어도, 포름산에 의한 환원 반응에서 환원 구리로 전화되는 것이 시사되었다.

[0302] 일본 특허 공개 제2011-032558호 공보에 기재되는 반응 기구예에 의하면, 본 실시 형태와 마찬가지로 지방족 카르복실산을 포함하는 포름산구리아미노알코올 착체를 형성한다.

[0303] (반응식 8)

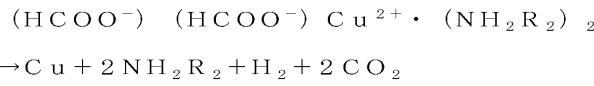


[0304]

[0305] 또한, 일본 특허 공개 제2011-032558호 공보에 있어서는, 2좌 배위성의 아미노알코올로 한정되므로, 이와 같은 포름산구리 착체의 열분해 온도는 낮은 것, 지방족 카르복실산과 포름산구리아미노알코올 착체의 교환 반응에서 탈리되는 포름산은 시스템 밖으로 배출되는 것이 기재되어 있다. 또한, 저온 하에서의 반응 조건이 되므로, 반응계 중에 존재하는 포름산에 의한 환원 반응이 진행되지 않는다고 생각된다.

[0306] 또한, 일본 특허 공개 제2008-013466호 공보에 기재되는 반응 기구예에 의하면, 반응계에 존재하는 포름산은 모두 착화합물의 열분해 반응으로 수소와 탄산 가스로 분해된다.

[0307] (반응식 9)



[0308]

[0309] 이에 대해, 본 실시 형태의 반응 기구에 있어서는, 포름산구리 착체의 열분해 반응에 의해 환원 구리의 생성과 함께, 반응식 6 및 반응식 7에 의해, 부생하는 산화구리를 환원하는 반응 기구도 겹비하므로, 합성되는 피복 구리 입자가 산화되기 어려운 제조 방법이 되어 있다. 본 실시 형태의 제조 방법은 금속 구리의 산화의 원인으로서 들 수 있는 물이나 산소의 염밀한 제조 관리는 필요 없고, 보다 간편한 합성에 적합한 제조 방법이다.

[0310] 이어서, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 피복 구리 입자에 대해, 원료의 SP값 계산, TG-DTA 측정, 분체 X선 분석(XRD) 및 SEM 관찰을 실시하였다. 측정 방법은 이하와 같다. 결과를 표 2에 나타냈다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
아미노알코올 SP값	13.45	12.74	12.33	12.74	8.48	9.98	10.78	12.33	13.45
용매 SP값	8.21	8.21	7.53	7.53	8.21	8.21	8.21	8.21	9.77
△SP값	5.24	4.53	4.80	5.21	0.27	1.77	2.57	4.12	3.68
유기 성분량 (wt%)	1.80	8.68	7.03	3.71	2.69	0.73	11.29	8.90	0.31
XRD 결정 입자 직경(mm)	48.9	23.8	15.6	34.1	43.5	147.7	79.0	8.8	166.0
SEM 1차 입자 직경(mm)	85.8	51.2	58.8	50.5	137.7	626.2	2678.6	1125.5	813.9
결정화도	0.57	0.46	0.26	0.68	0.32	0.24	0.03	0.01	0.20
입자 형상	나노 입자	나노 입자	나노 입자	나노 입자	옹집체	옹집체	옹집체	옹집체	옹집체

[0311]

[0312] 표 2의 결과가 나타내는 바와 같이, 포름산구리아미노알코올 착체를 구성하는 아미노알코올의 SP값과 반응 용매, 또는 주용제와 보조 용제의 혼합 용매의 SP값의 차, 즉 Δ SP값이 4.2 이상으로 큰 경우에는, 개별의 피복 구리 입자를 제조할 수 있지만, 4.2 이하인 경우는 개별의 피복 구리 입자가 되지는 않고, 응집체의 형태가 되어 버려 피복 구리 입자의 제조 방법으로서는 적합하지 않은 것을 알 수 있다.

[0313] 또한, 1차 입자에서 차지하는 결정 입자의 크기의 비율, 이것을 결정화도라고 정의하면 0.25 이상이 되고, 대부분의 경우는 0.50 정도가 되고, 피복 구리 입자를 큰 결정자 1개로 구성하고 있는 형태가 나타나 있다.

[0314] 실시예 5부터 8 및 비교예 6부터 7에서 얻어진 피복 구리 입자에 대해, 분체 X선 분석 및 SEM 관찰을 실시하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	실시예 1	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 6	비교예 7
올레산	-	68.1	-	-	-	-	-	-
라우르산	68.1	-	16.0	144.0	68.1	-	-	-
옥탄산	-	-	-	-	-	45.4	-	-
XRD 결정 입자 직경(nm)	48.9	33.7	39.0	48.8	45.4	45.9	56.0	76.0
SEM 1차 입자 직경(nm)	85.8	70.2	75.8	92.0	89.9	104.7	167.7	211.4
표준 편차	13.2	11.0	17.4	11.1	17.4	41.5	59.9	60.4
결정화도	0.57	0.48	0.51	0.53	0.51	0.44	0.33	0.36
변동률	0.15	0.16	0.23	0.12	0.19	0.40	0.36	0.29

[0315]

[0316] 반응 시의 승온 속도가 일정하면, 환원 반응의 속도는 동일해지고, 금속 핵의 발생량도 동일해지므로, water-in-oil Emulsion 유사의 마이크로 반응장의 크기, 안정성을 지배하는 인자에 의해 입자 직경 및 입도 분포에 차이가 있는 것을 알 수 있다. 마이크로 반응장을 안정화하는 방향이면 입자 직경 및 변동률이 작은 경향이 되고, 지방족 카르복실산의 탄소쇄가 길어질수록 이 경향은 크다(실시예 1, 실시예 5 및 실시예 9의 비교). 또한, 지방족 카르복실산의 구리 원자에 대한 몰수도 많아지면 안정화되는 경향이지만, 반응 점도가 높아지는 경우는, 변동률은 작아도 입자 직경이 커진다(실시예 1, 실시예 6 및 7의 비교).

[0317] 반응 용매에 있어서의 주용제와 보조 용제의 비율을 바꾸고, 평균 SP값이 8.21부터 8.90으로 변동되어도 아미노알코올과의 Δ SP가 확보되어 있으면, 얻어지는 피복 구리 입자의 특성에 큰 차이가 생기지 않는 것도 확인되었다(실시예 1 및 실시예 8의 비교).

[0318] 이에 대해, 본 실시 형태의 피복 구리 입자와 피복재가 지방족 카르복실산인 점에서 유사한 일본 특허 공개 제2013-047365호 공보의 실시예에 준하여 비교예 6 및 7에서 피복 구리 입자의 제조를 시도하였다. 이를 방법은 구리 원자의 공급원을 난용성의 고체인 리저버로 하여 피복 구리 입자를 제조하는 방법이다. 원료의 아산화구리(I)로서 입자 직경이 2 내지 4 μ 로 작은 것을 사용하였지만, 소정 시간에서는 미반응물이 남아 있었다. 반응 시간을 배로 함으로써 정량적으로 환원 구리로 전화되었지만, 평균 입자 직경이 커졌다. 또한, 입도 분포도 변동률 0.38 및 0.29로 컸다.

[0319] (시험예 1) 내산화성의 평가

[0320] 실시예 1의 조건으로 제조된 직후의 분체 X선 분석 결과와 25°C에서 4개월 저장한 후에 마찬가지로 측정하여 산화의 진행 유무를 확인하였다(도 1a 및 도 1b). 4개월 후에도 산화 성분은 검출되지 않고, 본 실시 형태의 제조 방법으로 제작된 피복 구리 입자는 우수한 내산화성을 갖는 것이 확인되었다.

[0321] (시험예 2) 피복 구리 입자 페이스트에 의한 소성 피막의 특성

[0322] 실시예 1의 조건으로 제조된 피복 구리 입자를 용제로 분산하여 구리 페이스트 조성물을 제작하고, 질소 분위기 하에서 300°C 및 350°C × 1시간 소성하여 구리 피막(구리 페이스트 소결층)을 제작하고 그 피막의 전기 저항을

측정하였다. 피복 구리 입자와 용매를 이하의 조성이 되도록 유발을 사용하여 분산 혼련하고 페이스트화하여 금속 함유량이 33체적%인 구리 페이스트 조성물을 조합하였다.

[0323] 구리 페이스트 조성물 A

[0324] 실시예 1의 피복 구리 입자 10질량부

[0325] 교와놀 M(NH 네오켐제) 2질량부

[0326] 이측(裏側)에 $12\mu\text{m}$ 의 구리박을 라미네이트한 $40\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름 위에 이 구리 페이스트를 Wet 두께로 약 $10\mu\text{m}$ 를 도포하고 질소 분위기 하에서 건조 및 소성을 행하여 평가용 시료를 제작하였다.

[0327] 소성 후의 구리의 평균 막 두께는 SEM에 의한 단면 관찰로 계측하였다. 구리 페이스트 소결층의 막 두께는 $2.4\mu\text{m}$ 였다.

[0328] 제작된 피복 구리 입자와 소성 구리 피막의 SEM 관찰상을 도 24a 및 도 24b에, 측정에 사용한 평가용 시료의 SEM 단면 관찰상을 도 25에, 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0329] 도 25에서는 $40\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름층(20)의 한쪽의 면 위에 $12\mu\text{m}$ 두께의 구리박층(30)을 갖는 폴리이미드 필름의 구리박층(30)과는 반대측의 면 위에, 구리 페이스트 조성물의 소성물인 구리 페이스트 소결층(10)이 형성되어 있다.

[0330] (시험예 3)

[0331] 비교예 7에서 제조된 피복 구리 입자를 사용하여, 시험예 2와 마찬가지로 하여 구리 페이스트 조성물 B를 제작하고, 질소 분위기 하에서 $350^\circ\text{C} \times 1$ 시간 소성하여 구리 피막을 제작하고 그 피막의 전기 저항을 측정하였다.

[0332] 구리 페이스트 조성물 B

[0333] 비교예 7의 피복 구리 입자 10질량부

[0334] 교와놀 M(NH 네오켐제) 2질량부

[0335] 제작된 피복 구리 입자와 소성 구리 피막의 SEM 관찰상을 도 26a 및 도 26b에, 전기 저항의 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0336] (시험예 4) 피복 구리 입자와 구리 분말의 혼합 페이스트에 의한 소성 피막의 특성

[0337] 실시예 1에서 제조된 피복 구리 입자를 시판의 구리 분말의 소결제로서 첨가하여 구리 페이스트 조성물을 제작하고, 질소 분위기 하에서 300°C 및 $350^\circ\text{C} \times 1$ 시간 소성하여 구리 피막을 제작하고 그 피막의 전기 저항을 측정하였다. 각 재료를 하기의 조성이 되도록 3축 롤밀로 분산 혼련하여 금속 함유량이 60체적%인 구리 페이스트 조성물을 조합하였다.

[0338] 구리 페이스트 조성물 C

[0339] 실시예 1의 피복 구리 입자 100질량부

[0340] 습식 구리 분말 $2.0\mu\text{m}$ (미쓰이 긴조쿠제: 1200N) 100질량부

[0341] 습식 구리 분말 $0.8\mu\text{m}$ (미쓰이 긴조쿠제: 1050Y) 25질량부

[0342] 폴리아크릴산계 분산제 0.5질량부

[0343] 교와놀 M(NH 네오켐제) 15질량부

[0344] 이측에 $12\mu\text{m}$ 의 구리박을 라미네이트한 $40\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름 위에 이 구리 페이스트를 Wet 두께로 약 $10\mu\text{m}$ 을 도포하고 질소 분위기 하에서 건조 및 소성을 행하여 평가용 시료를 제작하였다.

[0345] 소성 후의 구리의 평균 막 두께를 SEM에 의한 단면 관찰로 계측하였다. 구리 페이스트 소결층의 막 두께는 $4.2\mu\text{m}$ 였다.

[0346] 측정에 사용한 평가용 시료의 SEM 단면 관찰상을 도 27에, 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0347] 도 27에서는 $40\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름층(20)의 한쪽의 면 위에 $12\mu\text{m}$ 두께의 구리박층(30)을 갖는 폴리이미드 필름의 구리박층(30)과는 반대측의 면 위에, 구리 페이스트 조성물의 소성물인 구리 페이스트 소결층(10)이

형성되어 있다.

표 4

	소성 조건(질소 분위기 하)			체적 고유 저항 ($\mu \Omega \cdot cm$)
	건조 조건	예비 소성 조건	본소성 조건	
구리 페이스트 조성물 A	120°C × 15분	270°C × 30분	300°C × 1시간	6. 0
	120°C × 15분	270°C × 30분	350°C × 1시간	5. 3
구리 페이스트 조성물 B	120°C × 15분	270°C × 30분	350°C × 1시간	22. 3
구리 페이스트 조성물 C	120°C × 15분	270°C × 30분	300°C × 1시간	5. 1
	120°C × 15분	270°C × 30분	350°C × 1시간	4. 4

[0348]

[0349] 비활원 분위기에서 소성 가능한 피복 구리 입자로 구리 페이스트 조성물을 제작하고, 그 소결 구리 피막의 전기 특성 및 그 표면 조성 구조를 평가함으로써 산업상의 기술 유용성이 확인되었다.

[0350]

[0350] 실시예 1에서 제조한 피복 구리 입자를 사용한 구리 페이스트 조성물 A를 시험예 2에서, 시판의 구리 분말과 섞은 구리 페이스트 조성물 C를 시험예 4에서, 비교로서 일본 특허 공개 제2013-047365호 공보의 실시예 1에 준하여 제작한 비교예 7에서 제작한 피복 구리 입자를 사용한 구리 페이스트 조성물 B를 시험예 3에서 각각, 전기 특성 및 XPS에서의 표면 조성 구조를 평가하였다.

[0351]

[0351] 그 결과, 실시예 1의 피복 구리 입자로 제조된 구리 페이스트 조성물 A 및 C는 4 내지 $6 \mu \Omega \cdot cm$ 로 높은 도전 성능을 나타냈다. 또한, 미처리의 폴리이미드면에 높은 밀착성을 나타내고, 통상의 절곡 시험에서는 박리되지 않는 것이 확인되었다. 구리 페이스트 조성물 B는 동일한 지방족 카르복실산으로 피복된 피복 구리 입자이지만, $22 \mu \Omega \cdot cm$ 로 구리 벌크의 체적 고유 저항값보다도 1자리 이상 높은 값을 나타냈다.

[0352]

[0352] 구리 페이스트 조성물 A 및 B로 제작한 소결 구리 피막의 표면 조성 구조를 XPS에서 조성 해석을 행하여, 전기 특성의 차이가 발생하는 메커니즘을 고찰하였다.

[0353]

[0353] 도 28 및 도 29의 NarrowScan으로 얻어진 데이터에는 구리 페이스트 조성물 A 및 B의 소결 구리 피막의 최표면의 조성 정보가 나타나 있다. 구리 페이스트 조성물 B의 소결 구리 피막의 최표면은 구리 페이스트 조성물 A의 그것과 비교하여, 환원 구리의 비율이 높고, 산화구리 성분과 유기물 성분의 비율이 적은 것을 알 수 있다. 구리 페이스트 조성물 A로 작성된 소결 구리 피막의 최표면은 라우르산으로 추정되는 지방족 카르복실산으로 피복되어 있고, 그만큼, 유기물 성분이 많아지고 있다. 그러나, 산화물 성분이 있는 것의 환원 구리가 상당량 노출되어 있고, 접촉 저항을 손상시키는 일은 없다고 판단된다.

[0354]

[0354] 이어서, 아르곤 이온으로 예칭하여 최표면으로부터 수nm의 영역의 표면 조성을 XPS의 Depth Profile 분석으로 명확하게 하였다.

[0355]

[0355] 그 결과, 구리 페이스트 조성물 A 및 B 모두 최표면으로부터 1 내지 2nm보다도 깊은 영역은 환원 구리로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다. 단, 구리 페이스트 조성물 B의 쪽은, A와 비교하여 수nm보다 깊은 영역에서도 탄소분이 줄지 않으므로, 소결 밀도가 낮은 것이 예상된다.

[0356]

[0356] 또한, SEM 관찰의 결과에서도 소결 밀도에 명확한 차이가 있고, 이것이 전기 특성의 차가 되어 나타났다고 생각된다. 따라서, 피복 구리 입자의 저온 소결성을 별현하는 구조는 피복 구리 입자의 피복재가 저온에서 제거되는 것이 아니라, 구리 입자끼리의 접촉, 네킹 및 구리 원자의 상호 확산이 저해되지 않도록 적절하게 제거되는 것이 중요한 것을 알 수 있었다.

[0357]

[0357] 본 발명의 피복 구리 입자로부터 얻어지는 소결 구리 피막에 있어서는, 입자 사이에 존재하고 있던 피복재의 지방족 카르복실산이 효율적으로 제거되면서, 입자의 접촉, 네킹 및 구리 원자의 상호 확산이 달성되어, 구리 벌크의 저항값에 가까운 특성을 달성할 수 있다. 또한, 결과적으로, 소결 구리 피막의 최표면은 피복재의 지방족 카르복실산으로 덮여 있고, 산소에 대한 배리어층으로서 기대할 수 있는 것도 알 수 있었다.

[0358]

[0358] 본 발명에 관한 피복 구리 입자의 제조 방법은 독자의 마이크로 반응장에 의해 입자 직경이 제어되고, 입자 표면이 지방족 카르복실산의 고밀도 피복층으로 덮인 내산화성이 우수한 피복 구리 입자를 제조할 수 있다. 그리

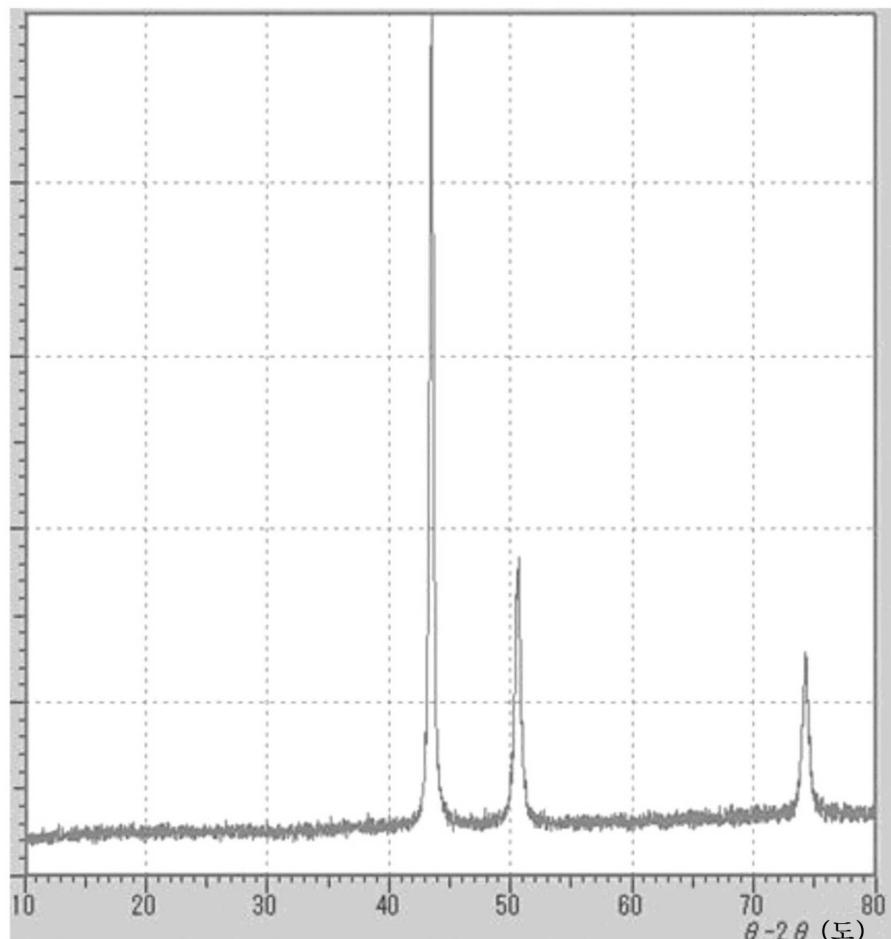
고, 얻어진 피복 구리 입자는 거의 환원 구리로 구성되어 있고, 피복재인 지방족 카르복실산이 물리 흡착으로 결합되어 있다고 생각된다. 그로 인해, 피복재의 비점 근방에서 탈리되어, 소결 능력을 발현하기 위해, 예를 들어 상압, 300°C 이하의 비교적 낮은 온도에서 구리 별크에 가까운 체적 고유 저항값을 갖는 구리 소결 피막을 얻을 수 있다. 또한, 피복 구리 입자를 용제 등으로 페이스트화하여 스크린 인쇄 등의 수단으로 배선 패턴 형성할 수 있고, 형성된 배선 패턴의 소성 분위기도 저산소 상태이면 좋고, 통상의 질소 치환로 등을 사용할 수 있는 범용성이 높은 생산 프로세스를 구성하는 것이 가능해진다.

[0359] 일본 특허 출원 2014-112794호(출원일: 2014년 5월 30일)의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

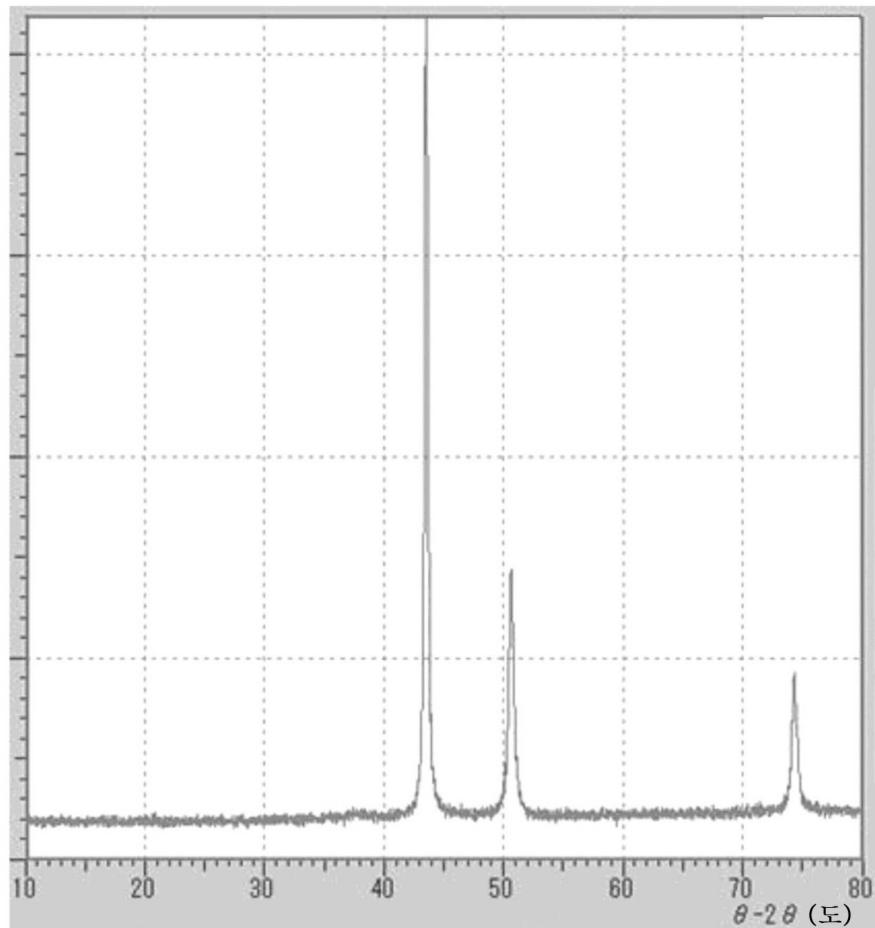
[0360] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특히 출원 및 기술 규격은 개개의 문헌, 특히 출원 및 기술 규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이고 또한 개별적으로 기재된 경우와 동일 정도로, 본 명세서에 참조에 의해 도입된다.

도면

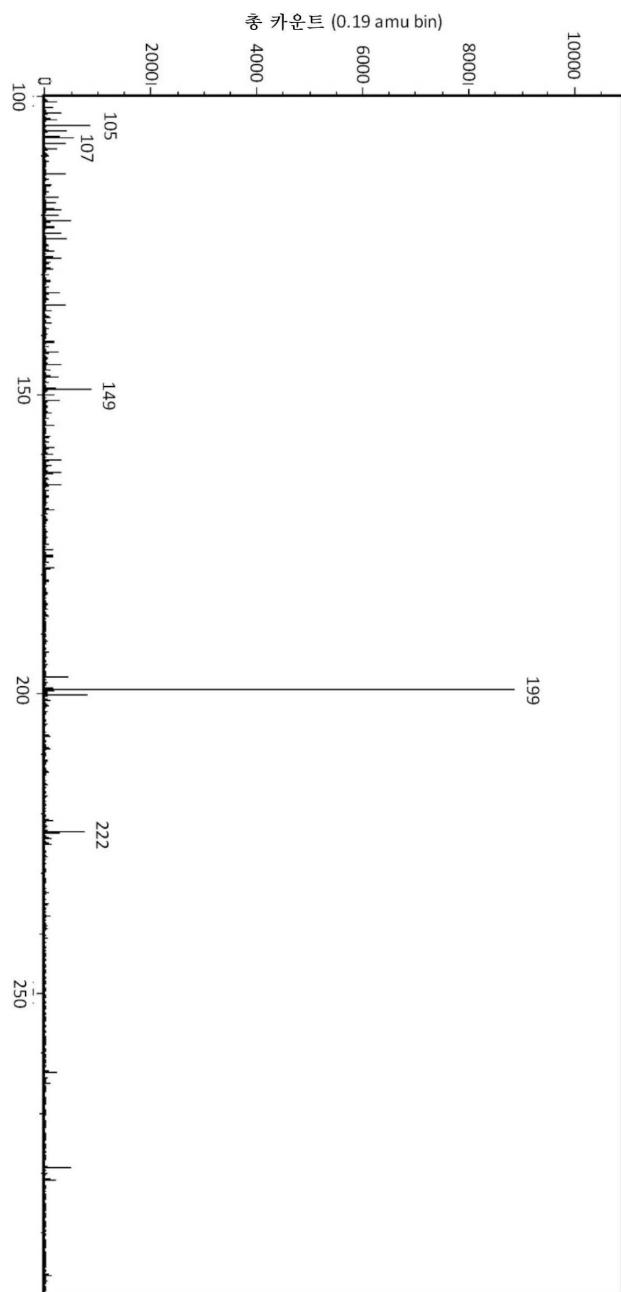
도면 1a



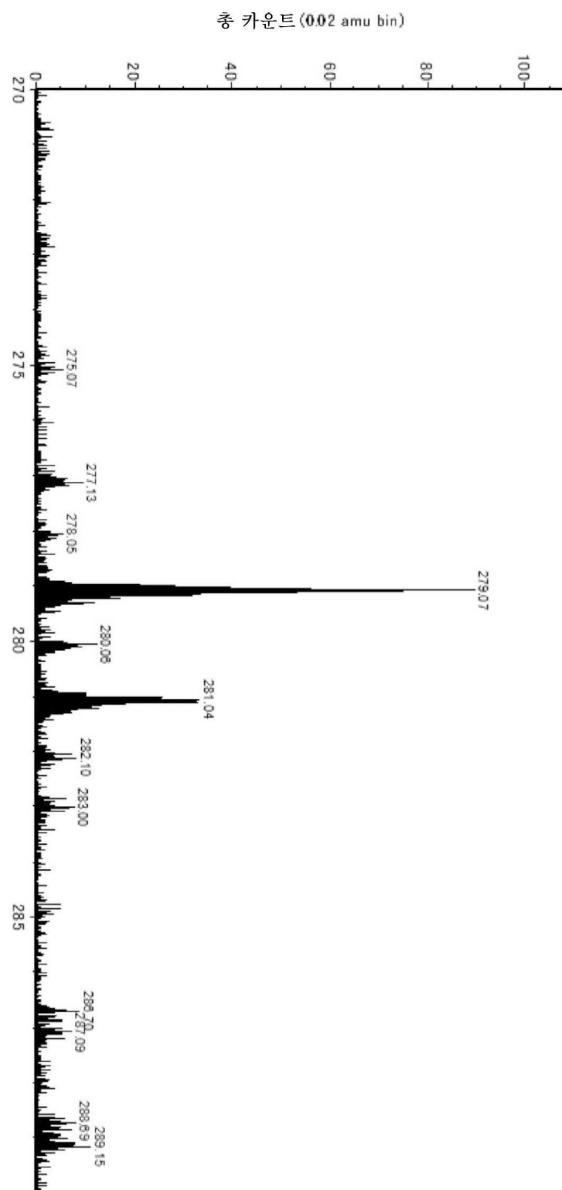
도면1b



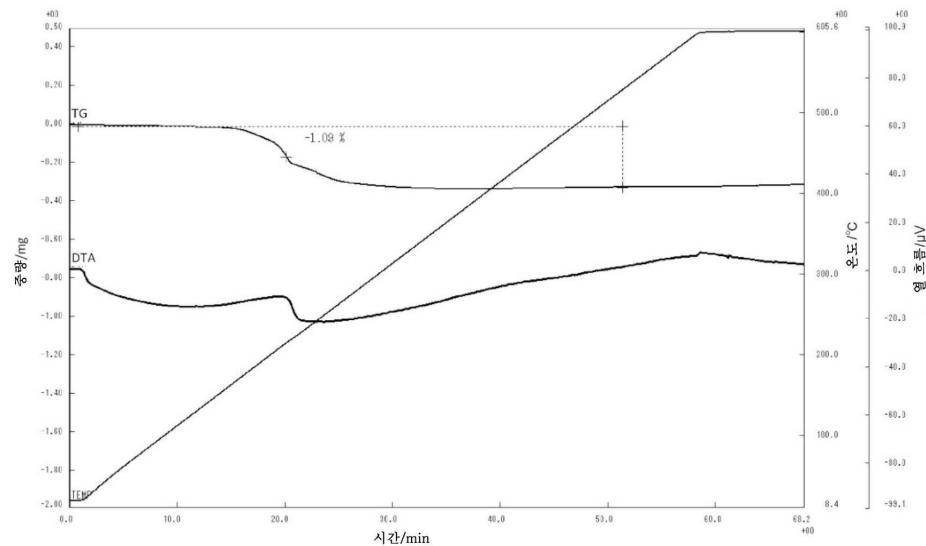
도면2a



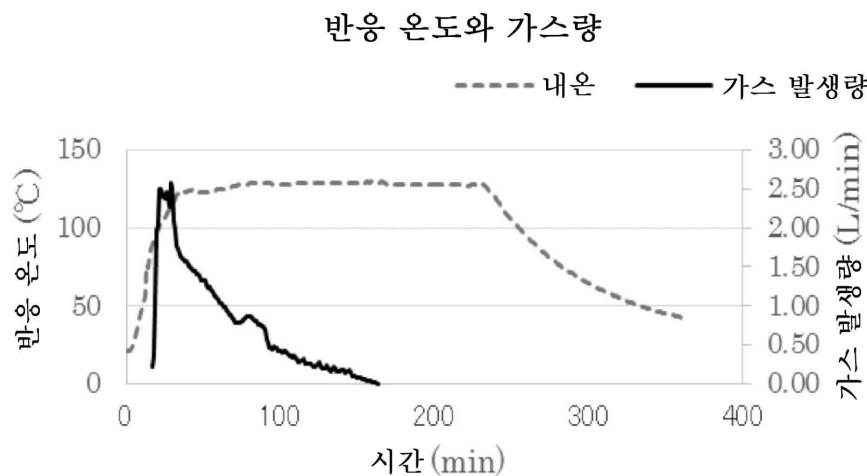
도면2b



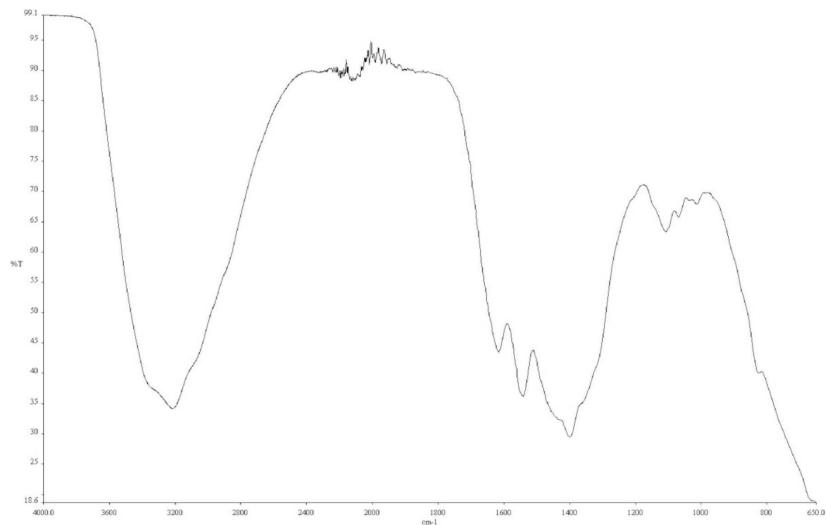
도면3



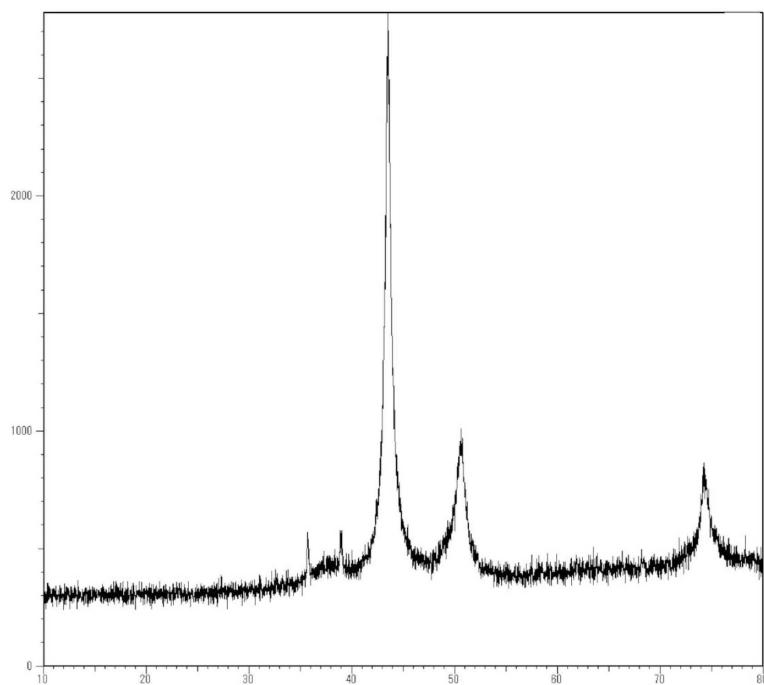
도면4



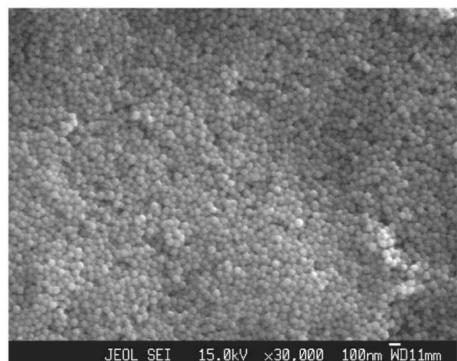
도면5



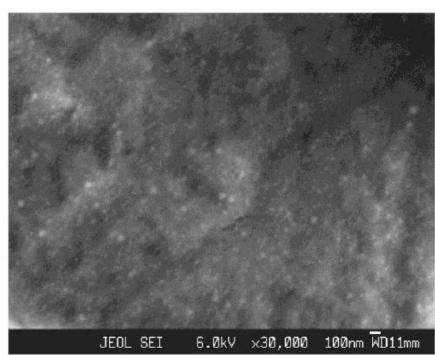
도면6



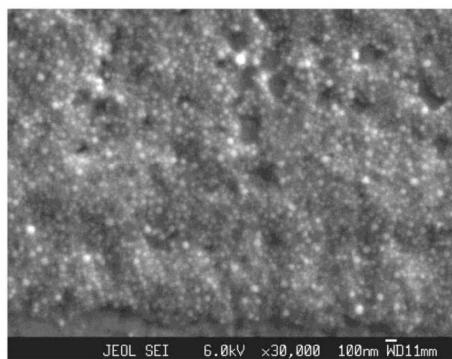
도면7



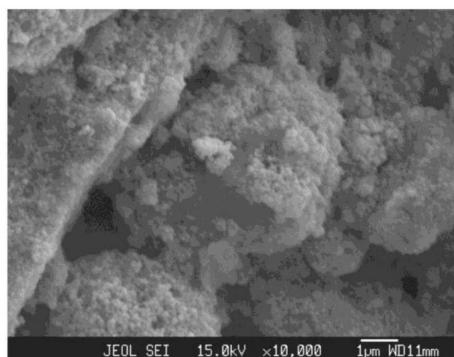
도면8



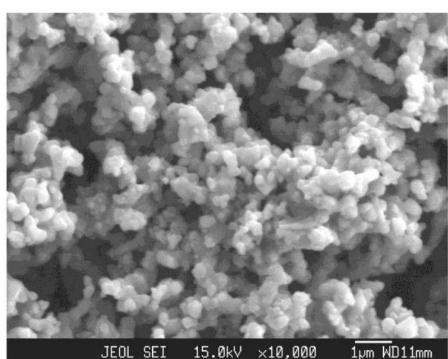
도면9



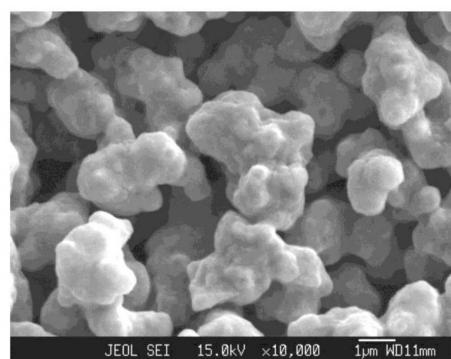
도면10



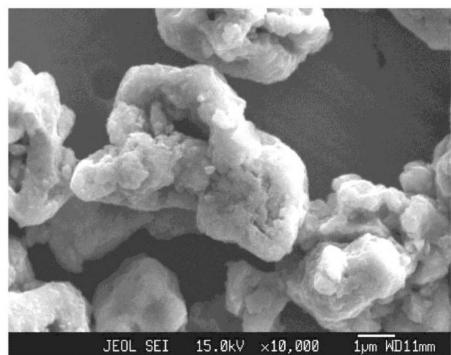
도면11



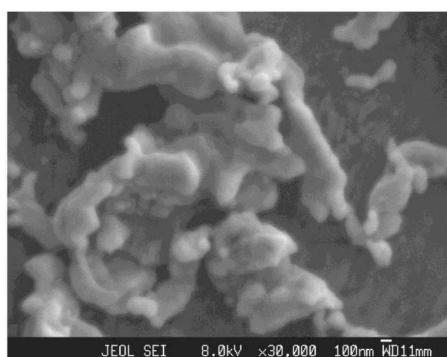
도면12



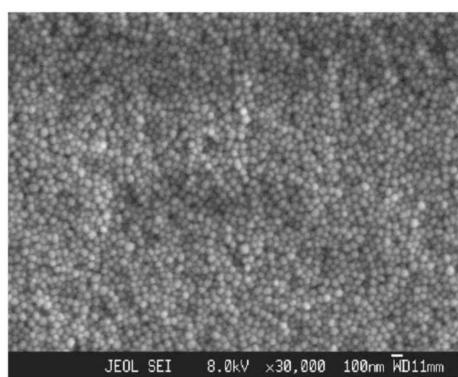
도면13



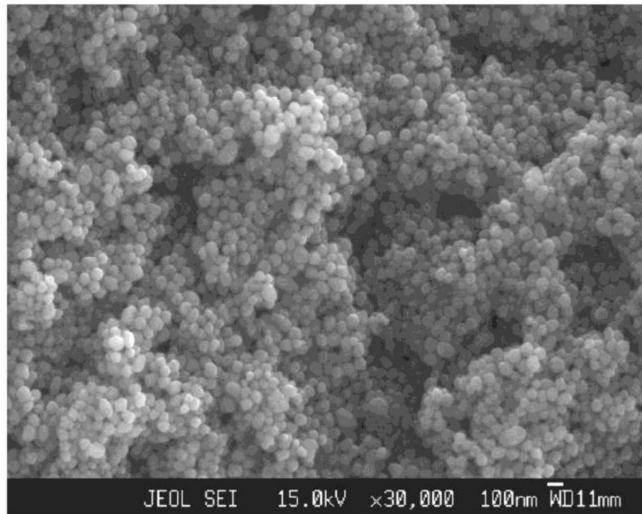
도면14



도면15

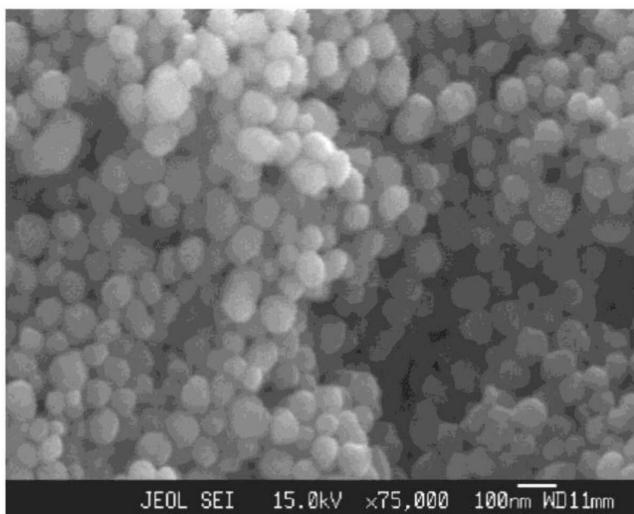


도면16a



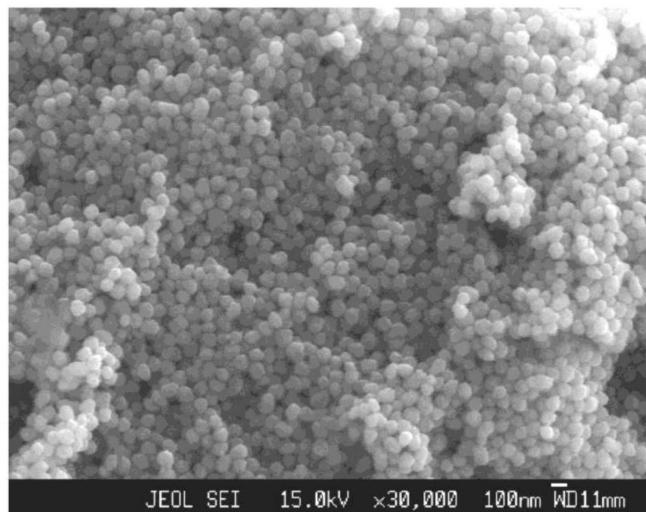
JEOL SEI 15.0kV $\times 30,000$ 100nm WD11mm

도면16b



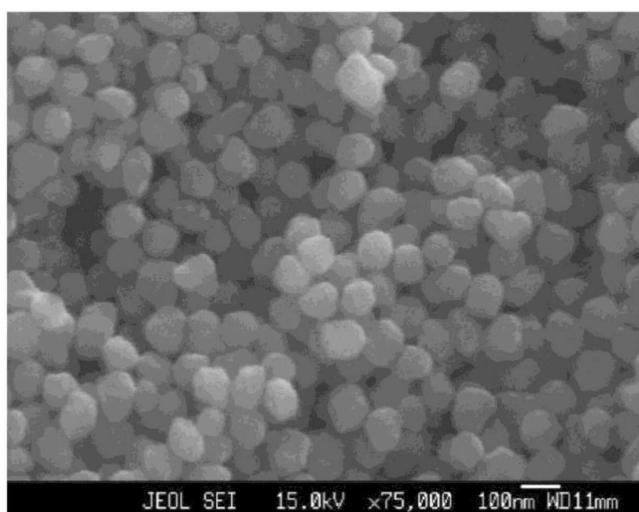
JEOL SEI 15.0kV $\times 75,000$ 100nm WD11mm

도면17a



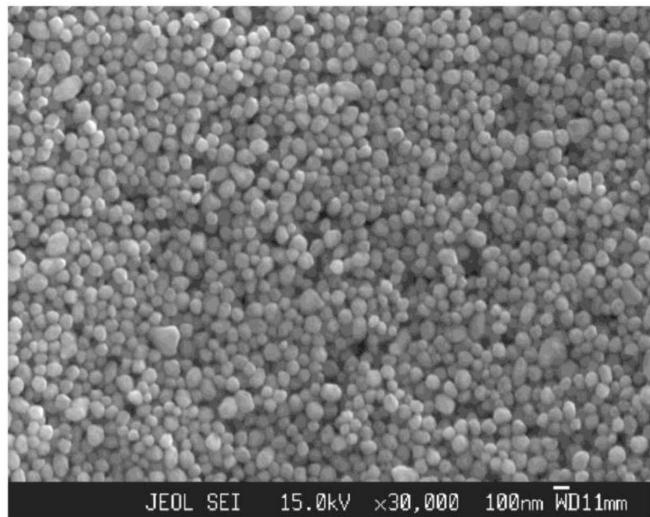
JEOL SEI 15.0kV ×30,000 100nm WD11mm

도면17b



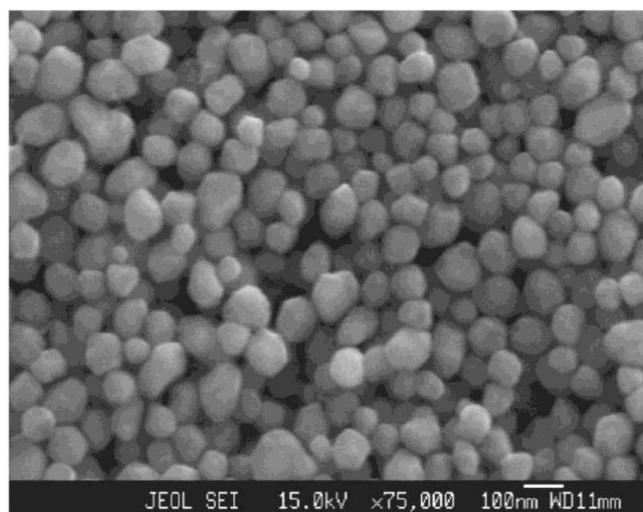
JEOL SEI 15.0kV ×75,000 100nm WD11mm

도면18a



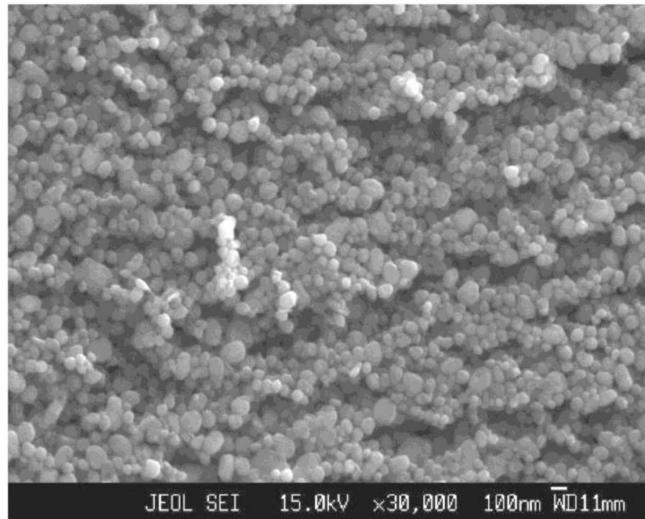
JEOL SEI 15.0kV ×30,000 100nm WD11mm

도면18b



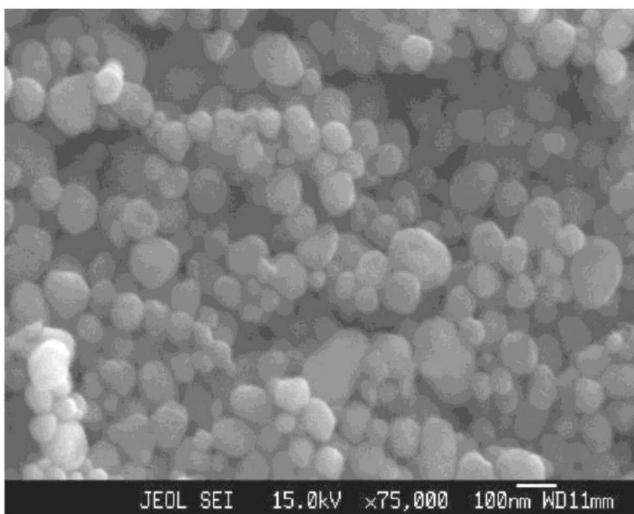
JEOL SEI 15.0kV ×75,000 100nm WD11mm

도면19a



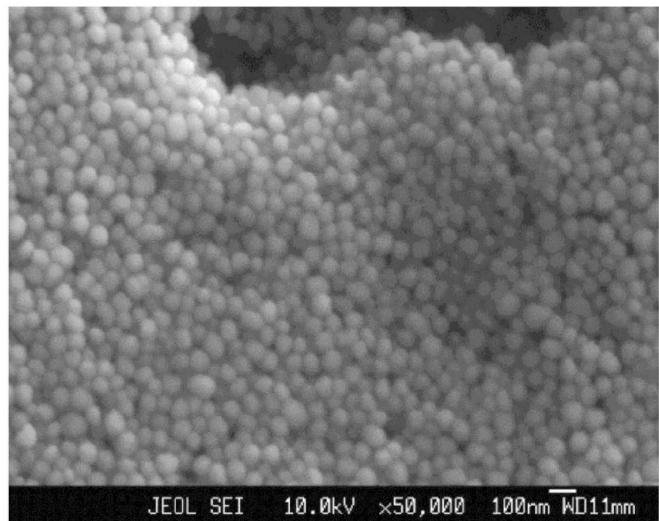
JEOL SEI 15.0kV ×30,000 100nm WD11mm

도면19b

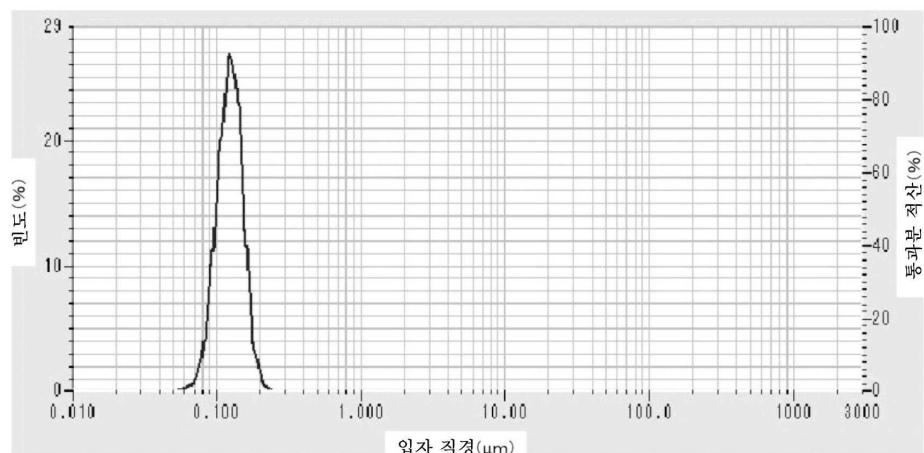


JEOL SEI 15.0kV ×75,000 100nm WD11mm

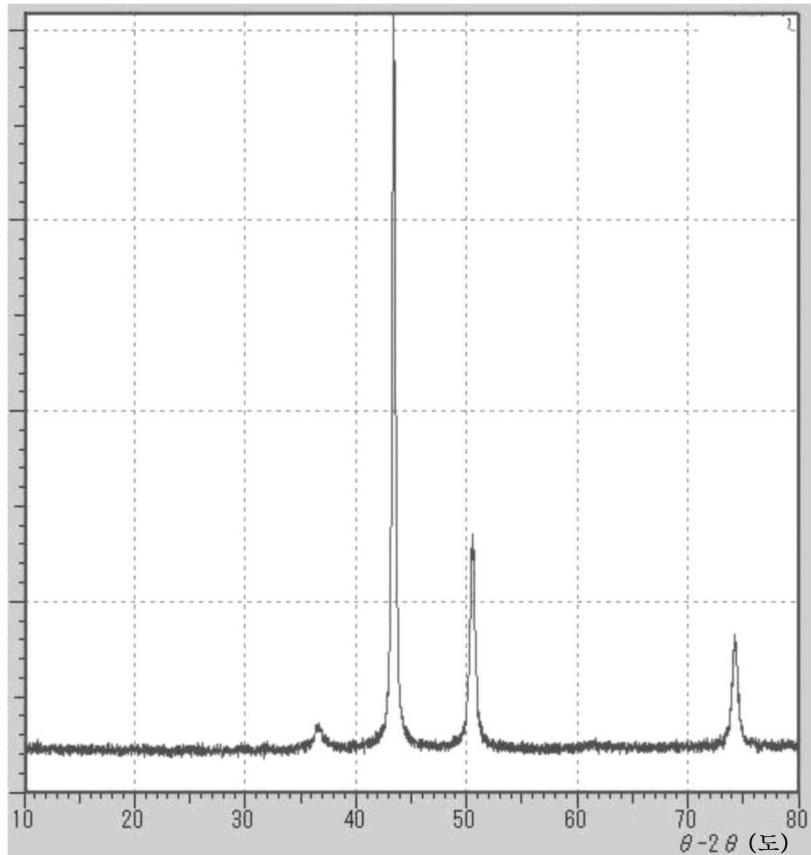
도면20a



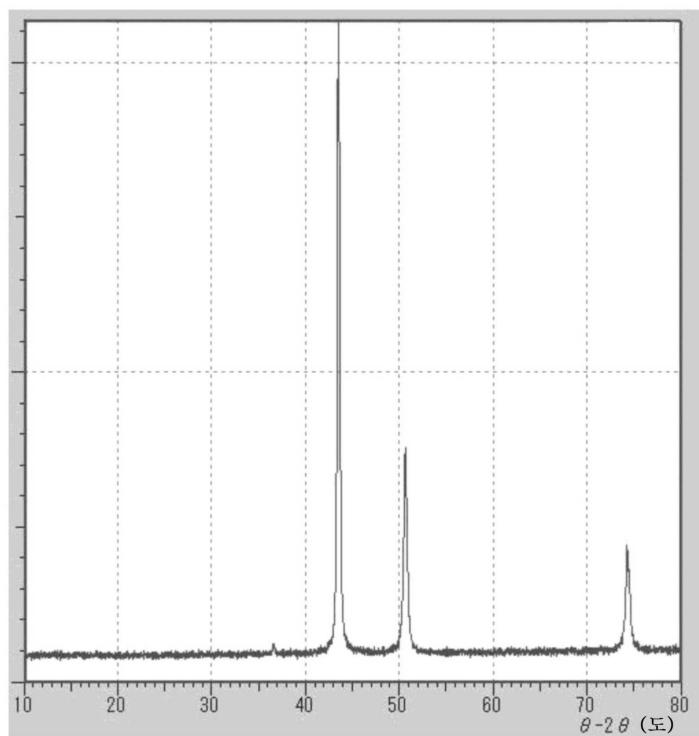
도면20b



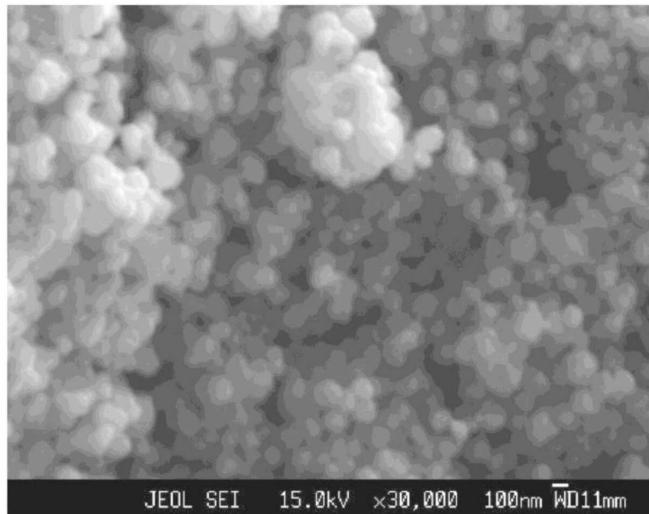
도면21



도면22

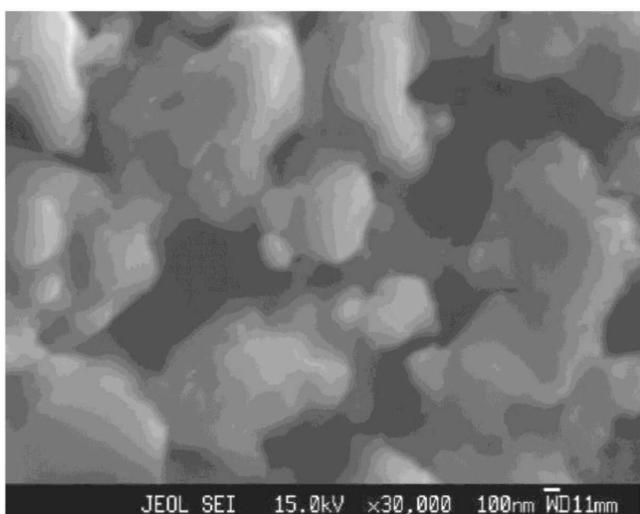


도면23a



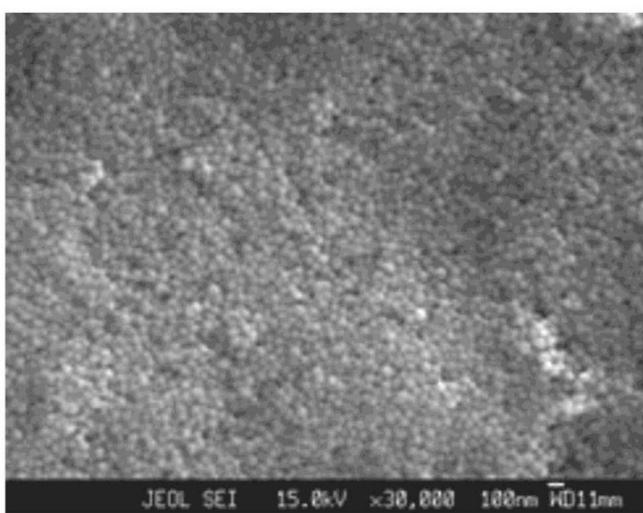
JEOL SEI 15.0kV ×30,000 100nm WD11mm

도면23b



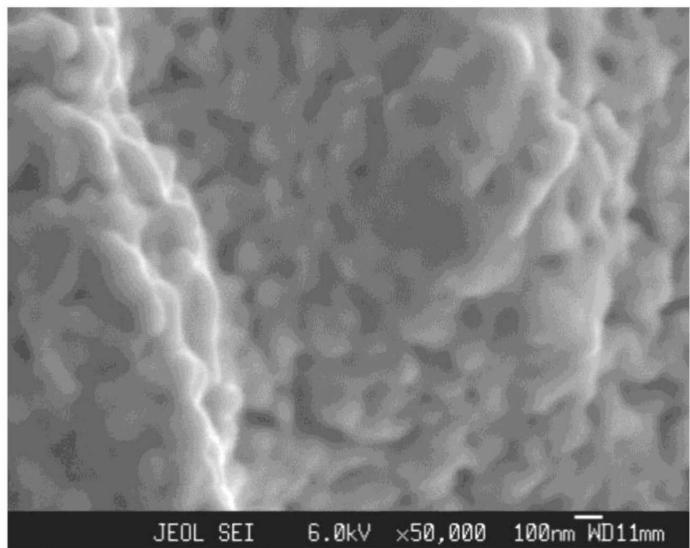
JEOL SEI 15.0kV ×30,000 100nm WD11mm

도면24a

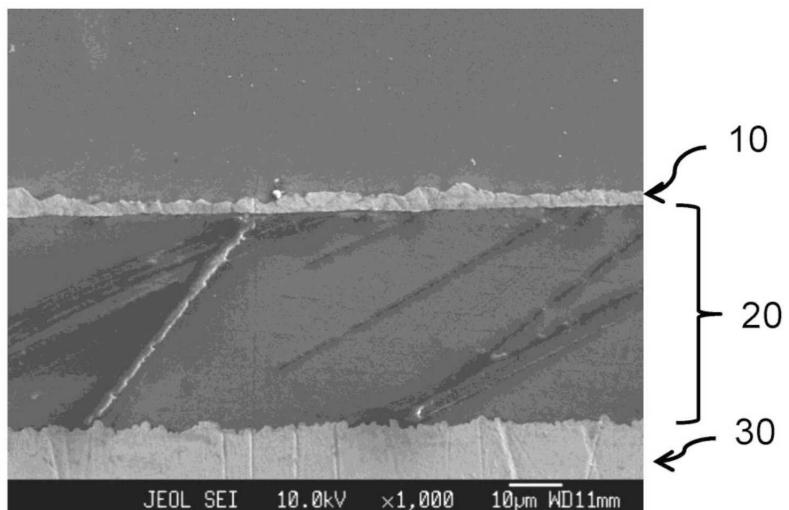


JEOL SEI 15.0kV ×30,000 100nm WD11mm

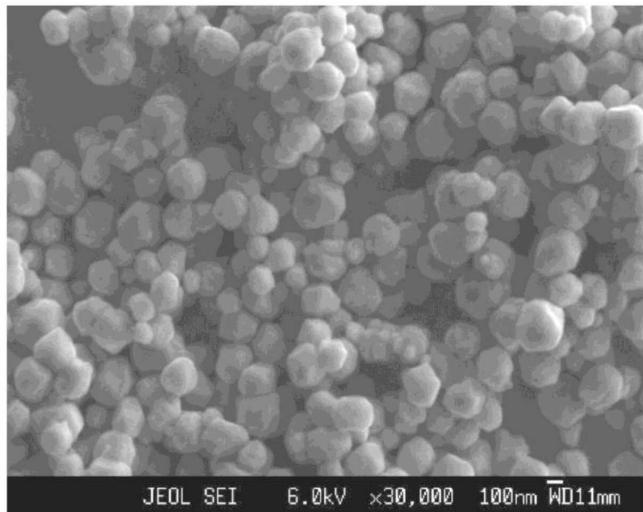
도면24b



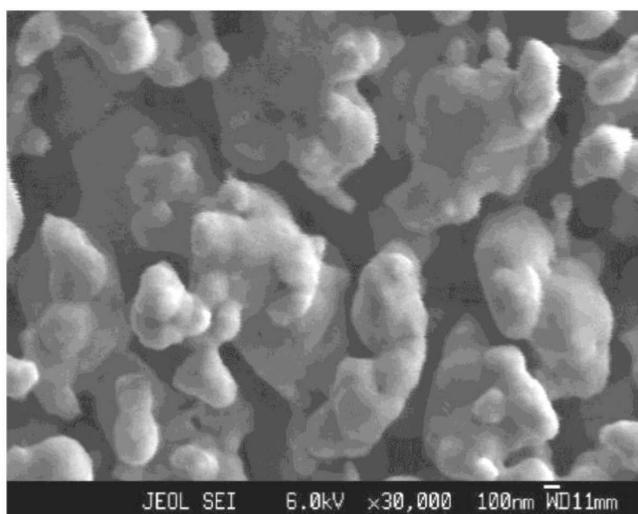
도면25



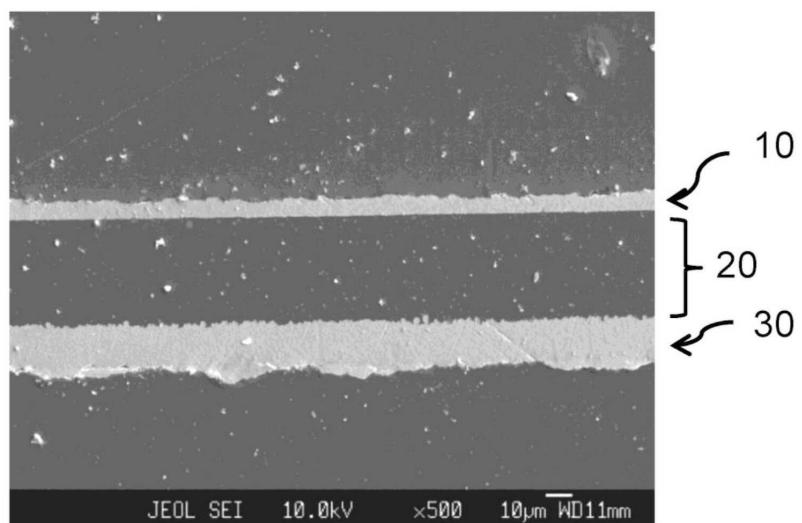
도면26a



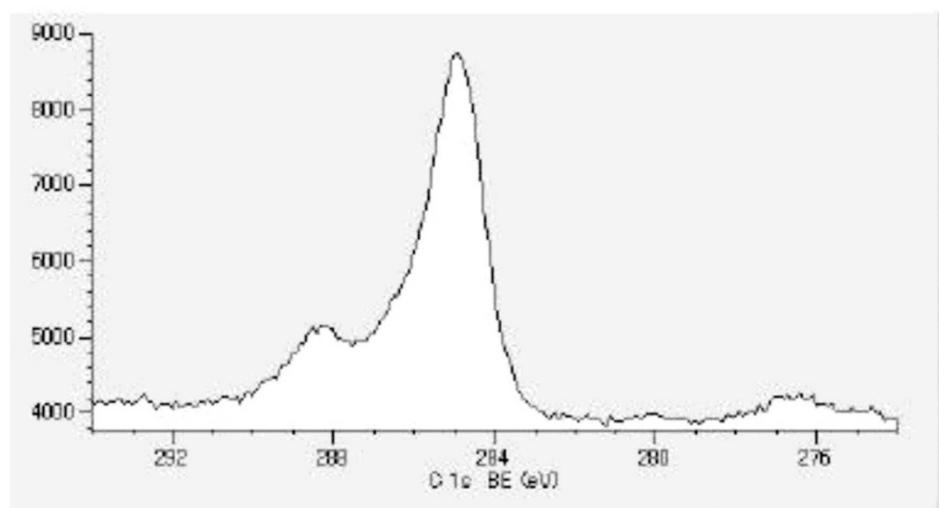
도면26b



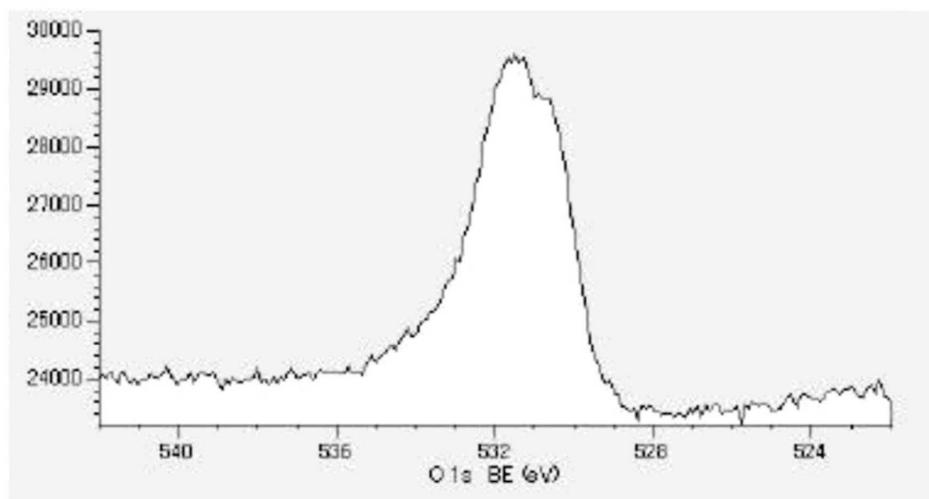
도면27



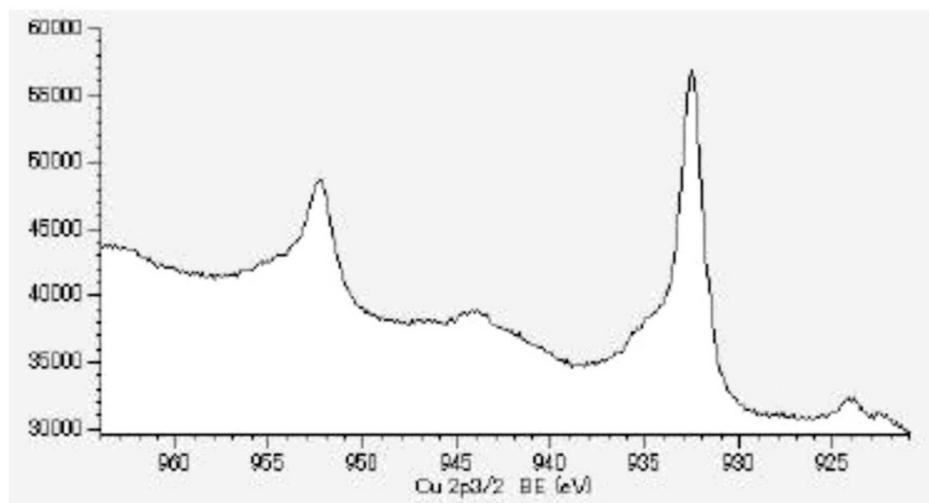
도면28a



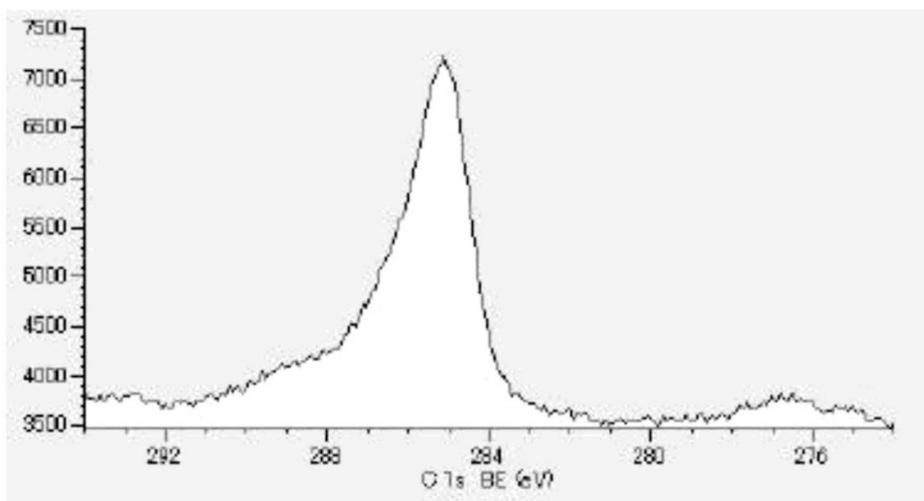
도면28b



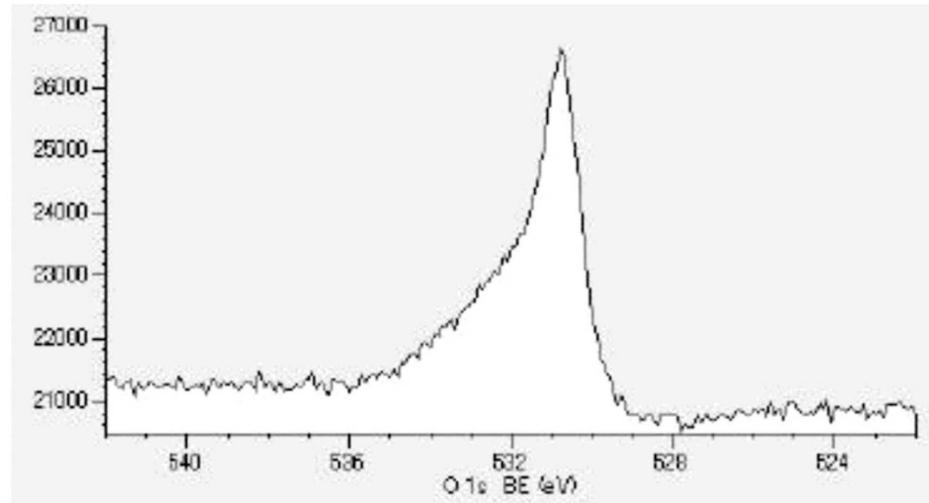
도면28c



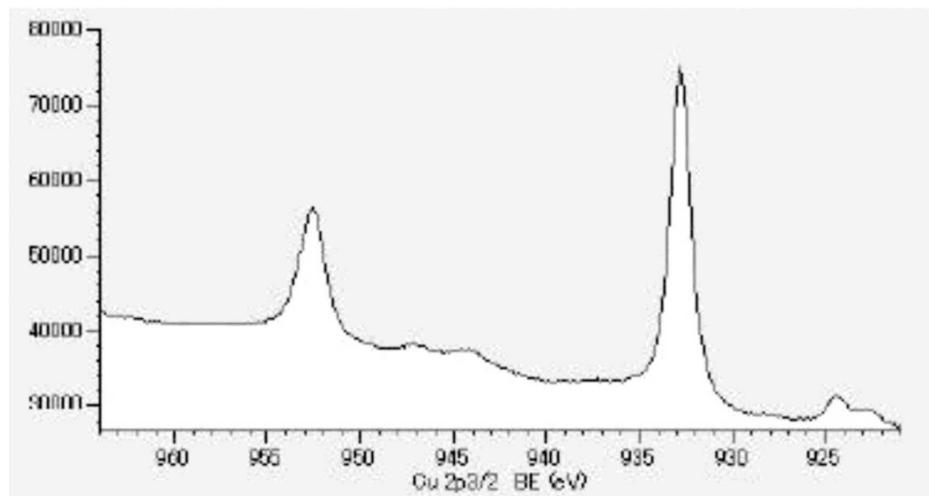
도면29a



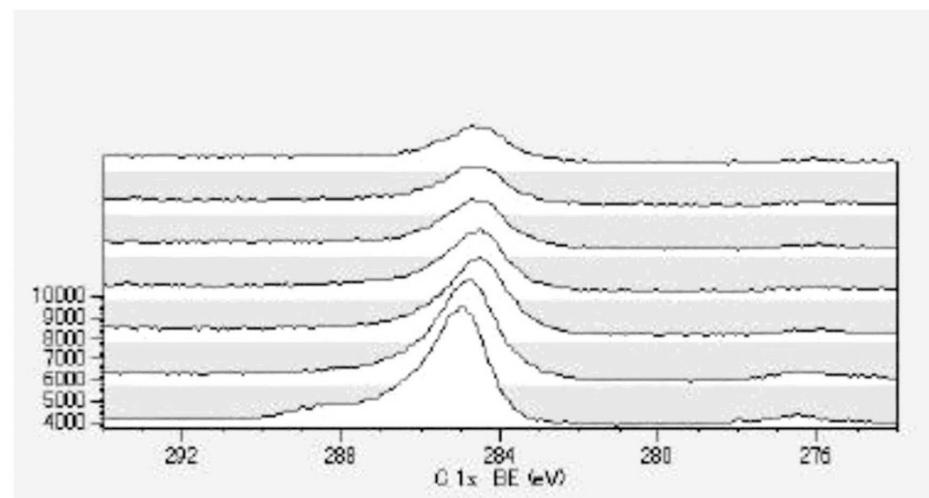
도면29b



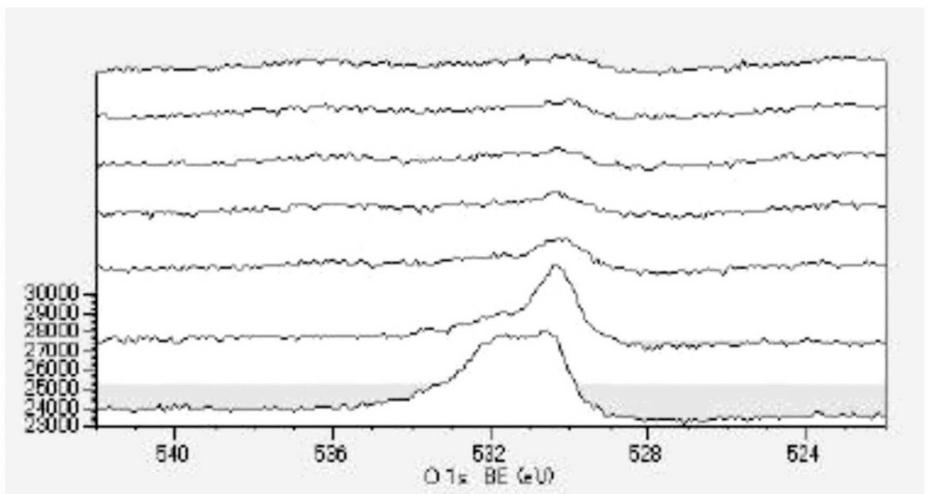
도면29c



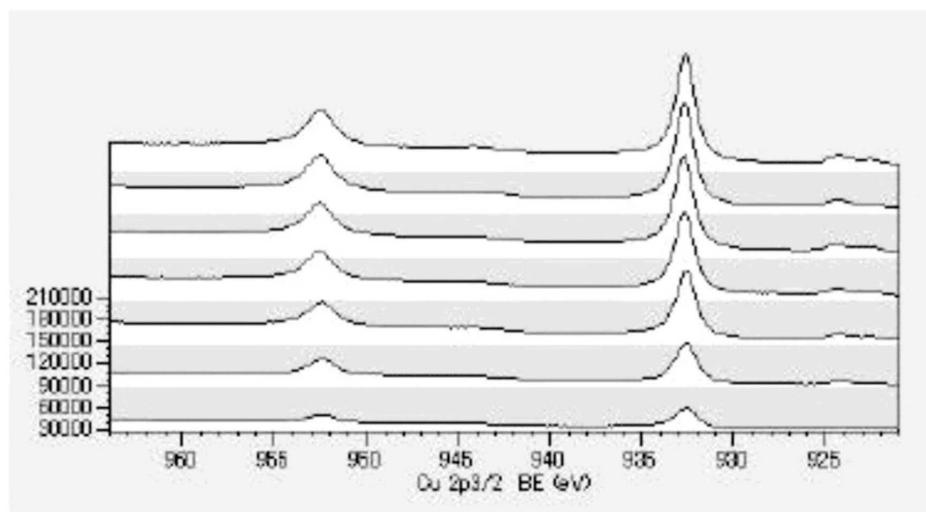
도면30a



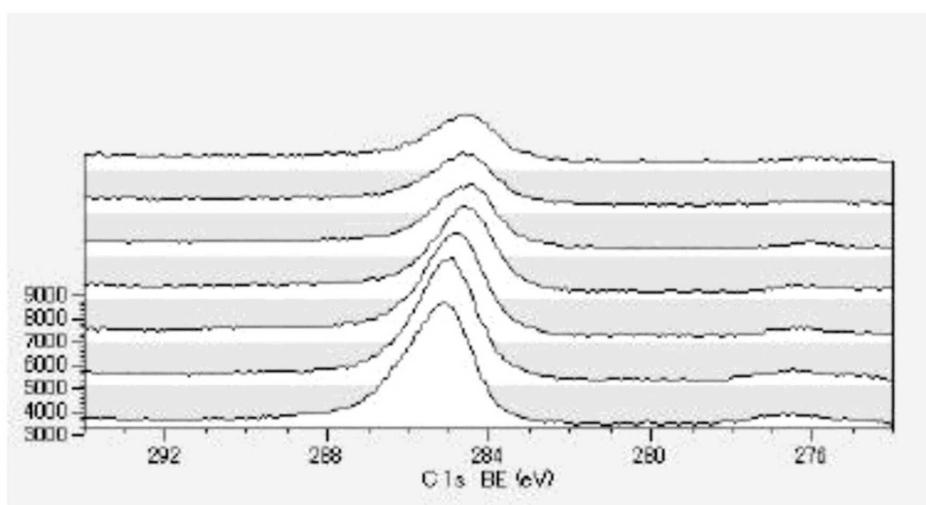
도면30b



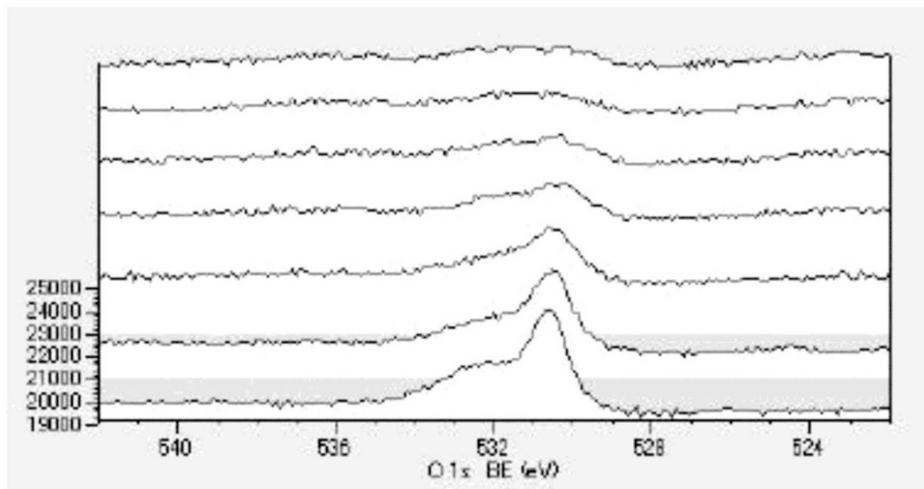
도면30c



도면31a



도면31b



도면31c

