(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
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/179524 A1

(51) 国際特許分類:
*B22F 1/02* (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
*B22F 1/00* (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
*B22F 9/08* (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
*H01B 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014638

(22) 国際出願日: 2017 年 4 月 10 日(10.04.2017)

(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 2016-079577 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016) JP

(71) 出願人: ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井上　健一(INOUE Kenichi); 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 江原　厚志(EBARA Atsushi); 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 吉田　昌弘(YOSHIDA Masahiro); 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 増田　恭三(MASUDA Kyoso); 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 山田　雄大(YAMADA Takahiro); 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 尾木　孝造(OGI Kozo); 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１　ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大川　浩一(OKAWA Koichi); 〒1040032 東京都中央区八丁堀２－１４－６　青柳ビル　大川国際特許事務所 Tokyo (JP).

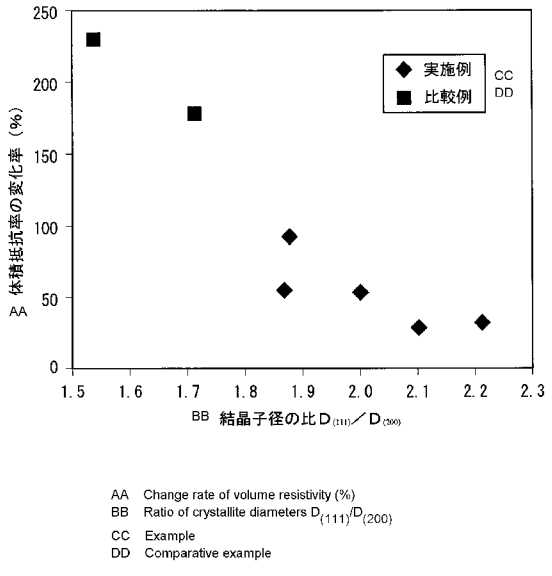
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

(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,

[続葉有]

(54) **Title**: SILVER-COATED COPPER POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 銀被覆銅粉およびその製造方法




AA Change rate of volume resistivity (%)
BB Ratio of crystallite diameters $D_{(111)}/D_{(200)}$
CC Example
DD Comparative example

(57) **Abstract**: Provided are: a silver-coated copper powder which enables the production of a conductive paste that is suitable for the production of a conductive film having low volume resistivity and excellent storage stability (reliability); and a method for producing this silver-coated copper powder. This silver-coated copper powder is obtained by covering a copper powder with a silver-containing layer (a layer that is formed from silver or a silver compound), said copper powder being obtained by holding a slurry of a copper powder, which is obtained through quenching solidification by spraying high-pressure water to a dripping melt that is obtained by heating and melting copper, in the presence of a non-oxidizing gas such as a nitrogen gas and then subjecting the slurry to solid-liquid separation.

(57) 要約: 体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた導電膜の製造に適した導電性ペーストを製造することができる、銀被覆銅粉およびその製造方法を提供する。銅を加熱して溶解した溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固して得られた銅粉のスラリーを窒素ガスなどの非酸化性ガスの存在下で保持した後、固液分離して得られた銅粉を銀含有層（銀または銀化合物からなる層）で被覆して銀被覆銅粉を得る。

WO 2017/179524 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

規則 4.17 に規定する申立て:

— 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))

— 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則 4.17(iii))

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 ： 銀被覆銅粉およびその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、銀被覆銅粉およびその製造方法に関し、特に、導電性ペーストなどに使用する銀被覆銅粉およびその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、印刷法などにより電子部品の電極や配線を形成するために、銀粉や銅粉などの導電性の金属粉末に溶剤、樹脂、分散剤などを配合して作製した導電性ペーストが使用されている。

[0003] しかし、銀粉は、体積抵抗率が極めて小さく、良好な導電性物質であるが、貴金属の粉末であるため、コストが高くなる。一方、銅粉は、体積抵抗率が低く、良好な導電性物質であり、安価であるが、酸化され易いため、銀粉に比べて保存安定性（信頼性）に劣っている。

[0004] これらの問題を解消するために、導電性ペーストに使用する金属粉末として、銅粉の表面を銀で被覆した銀被覆銅粉が提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－１７４３１１号公報（段落番号０００３）
特許文献2：特開２０１０－０７７４９５号公報（段落番号０００６）

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献１～２の銀被覆銅粉では、導電性ペーストに使用して導電膜を作製したときに、導電膜の体積抵抗率が高くなったり、保存安定性（信頼性）が不十分な場合があった。

[0007] したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた導電膜の製造に適した導電性ペースト

を製造することができる、銀被覆銅粉およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、銅を加熱して溶解した溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固して得られた銅粉のスラリーを非酸化性ガスの存在下で保持した後、固液分離して得られた銅粉を銀含有層で被覆することにより、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた導電膜の製造に適した導電性ペーストを製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明による銀被覆銅粉は、銅を加熱して溶解した溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固して得られた銅粉のスラリーを非酸化性ガスの存在下で保持した後、固液分離して得られた銅粉を銀含有層で被覆することを特徴とする。

[0010] この銀被覆銅粉の製造方法において、スラリー中とスラリーを収容する容器内との少なくとも一方に非酸化性ガスを吹き込みながら保持することによって、スラリーを非酸化性ガスの存在下で保持するのが好ましい。また、銅粉のレーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積５０％粒子径（$D_{50}$径）が０．１～１５μｍであるのが好ましい。また、高圧水がアルカリ水溶液であるのが好ましく、溶湯にリンを添加するのが好ましい。

[0011] また、本発明による銀被覆銅粉は、銅粉の表面が銀含有層で被覆された銀被覆銅粉であって、Ｃｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$が１．８以上であり且つＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$が１．０９５以下であることを特徴とする。

[0012] この銀被覆銅粉において、銀被覆銅粉のＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(220)}$が１．９０以上であるのが好ましい。また、銀被覆銅粉のレ

ーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積５０％粒子径（$D_{50}$径）が０．１～１５μｍであるのが好ましい。また、銀被覆銅粉中のリン含有量が１０～１０００ｐｐｍであるのが好ましい。

[0013] さらに、本発明による導電性ペーストは、導電性粉末として上記の銀被覆銅粉を含むことを特徴とする。

[0014] なお、本明細書中において、「銀被覆銅粉のＣｕの（ｈｋｌ）面における結晶子径$D_{(hkl)}$」とは、銀被覆銅粉のＸ線回折パターンのＣｕの（ｈｋｌ）ピークの半価幅からシェラーの式を用いて算出した結晶子径をいう。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた導電膜の製造に適した導電性ペーストを製造することができる、銀被覆銅粉およびその製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例および比較例の銀被覆銅粉のＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$と、その銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）との関係を示す図である。

[図2]実施例および比較例の銀被覆銅粉のＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$と、その銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）との関係を示す図である。

[図3]実施例および比較例の銀被覆銅粉の銀被覆層の厚さと、その銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）との関係を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0017] 本発明による銀被覆銅粉の製造方法の実施の形態では、銅を加熱して溶解した溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固して得られた銅粉のスラリーを非酸化性ガスの存在下で保持した後、固液分離して得られた銅粉

を銀含有層（銀または銀化合物からなる層）で被覆する。なお、固液分離して得られた銅粉は、必要に応じて、乾燥したり、解砕したり、篩別してもよく、水洗してもよい。

[0018] 銅粉は、銅を溶解温度以上の温度（１１００～１６００℃）に加熱して溶解した溶湯をタンディッシュ下部から落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固させることにより微粉末とする、所謂水アトマイズ法により製造する。水アトマイズ法により銅粉を製造すると、粒子径が小さい銅粉を得ることができるので、そのような銅粉を銀含有層で被覆した銀被覆銅粉を導電性ペーストに使用した際に粒子間の接触点の増加による導電性の向上を図ることができる。また、高圧水として、ｐＨを高くして銅の腐食を防止するために、アルカリ水を使用するのが好ましく、ｐＨ８～１２のアルカリ水を５～５０℃の温度で使用するのがさらに好ましい。このアルカリ水として、純水に水酸化ナトリウムなどのアルカリを溶解したアルカリ水溶液を使用することができる。このように（好ましくはアルカリ水からなる）高圧水を吹き付けて急冷凝固して得られた銅粉のスラリーを非酸化性ガスの存在下で保持した後、固液分離して得られた銅粉を使用することにより、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた導電膜の製造に適した導電性ペーストを製造することができる、銀被覆銅粉を製造することができる。また、高圧水は、水圧３０～１５０ＭＰａで吹き付けられるのが好ましい。

[0019] 非酸化性ガスとして、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス、水素や一酸化炭素などの還元性ガスを使用することができる。これらのガスは、単独で使用してもよいし、所定の割合で混合した混合ガスとして使用してもよい。この非酸化性ガスは、スラリー中に直接吹き込むのが好ましいが、スラリー中に直接吹き込まないでスラリーを収容する（タンクや配管などの）容器内（のスラリー上方の空間）に吹き込んでもよい。このように吹き込む非酸化性ガスの流量は、スラリー中の酸素濃度を十分に低減することができる流量にすればよく、スラリーを収容する（タンクや配管などの）容器内（のスラリー上方の空間）に吹き込む場合には、その（タンクや配管などの）容

器内の雰囲気中の酸素濃度を好ましくは１質量％未満（さらに好ましくは０．１質量％未満）にすることができる流量にすればよい。このようにスラリー中の酸素含有量を低減すると、銅粉の酸化（ＣｕＯや$Ｃｕ_2Ｏ$の生成）を抑制することができる。このように銅粉の酸化を抑制すると、Ｃｕの結晶構造が歪められるのを抑制することができると考えられ、このようにして得られた銅粉を銀被覆層で被覆して銀被覆銅粉を製造すると、銀被覆銅粉のＣｕの所定の結晶面における結晶子径を所望の結晶子径にすることができる。このような銅粉の酸化を抑制するために、非酸化性ガスの流量は、１０～１０００Ｌ／分であるのが好ましく、その吹き込みを保持する時間（スラリー中やスラリーを収容する（タンクや配管などの）容器内に非酸化性ガスを吹き込む時間）は、５～３６０分間であるのが好ましい。

[0020] 銀含有層の被覆量は、銀被覆銅粉に対して１～５０質量％であるのが好ましく、７～５０質量％であるのがさらに好ましく、８～４５質量％であるのがさらに好ましく、９～４０質量％であるのが最も好ましい。銀含有層の被覆量が１質量％未満では、銀被覆銅粉の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。一方、５０質量％を超えると、銀の使用量の増加によってコストが高くなるので好ましくない。

[0021] 銅粉の粒子径は、（ヘロス法によって）レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積５０％粒子径（$Ｄ_{50}$径）が０．１～１５μｍであるのが好ましく、０．３～１０μｍであるのがさらに好ましく、１～５μｍであるのが最も好ましい。累積５０％粒子径（$Ｄ_{50}$径）が０．１μｍ未満では、銀被覆銅粉の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。一方、１５μｍを超えると、銀被覆銅粉を含む導電性ペーストにより微細な配線を形成するのが困難になるので好ましくない。

[0022] また、銅粉中の酸素含有量を低下させるために、溶湯にリンを添加してもよい。このリンの添加量は、溶湯中のリンの濃度が１０～２０００ｐｐｍになる量であるのが好ましく、４００～２０００ｐｐｍになる量であるのがさらに好ましい。溶湯にリンを添加するために、溶湯にリン銅合金を添加して

もよい。このように溶湯にリンを添加すると、スラリー中の酸素含有量を低減することができ、銅粉の酸化（ＣｕＯやＣｕ$_2$Ｏの生成）を抑制することができる。このように銅粉の酸化を抑制すると、Ｃｕの結晶構造が歪められるのを抑制することができると考えられ、このようにして得られた銅粉を銀被覆層で被覆して銀被覆銅粉を製造すると、銀被覆銅粉のＣｕの所定の結晶面における結晶子径を所望の結晶子径にすることができる。

[0023] 銅粉を銀含有層で被覆する方法として、銅と銀の置換反応を利用した置換法や、還元剤を用いる還元法により、銅粉の表面に銀または銀化合物を析出させる方法を使用することができ、例えば、溶媒中に銅粉と銀または銀化合物を含む溶液を攪拌しながら銅粉の表面に銀または銀化合物を析出させる方法や、溶媒中に銅粉および有機物を含む溶液と溶媒中に銀または銀化合物および有機物を含む溶液とを混合して攪拌しながら銅粉の表面に銀または銀化合物を析出させる方法などを使用することができる。なお、このように銅粉を銀含有層で被覆する工程は、銅粉の酸化を抑制するために、窒素雰囲気などの非酸化性雰囲気で行うのが好ましい。

[0024] この溶媒としては、水、有機溶媒またはこれらを混合した溶媒を使用することができる。水と有機溶媒を混合した溶媒を使用する場合には、室温（２０～３０℃）において液体になる有機溶媒を使用する必要があるが、水と有機溶媒の混合比率は、使用する有機溶媒により適宜調整することができる。また、溶媒として使用する水は、不純物が混入するおそれがなければ、蒸留水、イオン交換水、工業用水などを使用することができる。

[0025] 銀含有層の原料として、銀イオンを溶液中に存在させる必要があるため、水や多くの有機溶媒に対して高い溶解度を有する硝酸銀を使用するのが好ましい。また、銅粉を銀含有層で被覆する反応（銀被覆反応）をできるだけ均一に行うために、固体の硝酸銀ではなく、硝酸銀を溶媒（水、有機溶媒またはこれらを混合した溶媒）に溶解した硝酸銀溶液を使用するのが好ましい。なお、使用する硝酸銀溶液の量、硝酸銀溶液中の硝酸銀の濃度および有機溶媒の量は、目的とする銀含有層の量に応じて決定することができる。

[0026] 銀含有層をより均一に形成するために、溶液中にキレート化剤を添加してもよい。キレート化剤としては、銀イオンと金属銅との置換反応により副生する銅イオンなどが再析出しないように、銅イオンなどに対して錯安定度定数が高いキレート化剤を使用するのが好ましい。特に、銀被覆銅粉のコアとなる銅粉は主構成要素が銅であるので、銅との錯安定度定数に留意してキレート化剤を選択するのが好ましい。具体的には、キレート化剤として、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、イミノジ酢酸、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンおよびこれらの塩からなる群から選ばれたキレート化剤を使用することができる。

[0027] 銀被覆反応を安定かつ安全に行うために、溶液中にｐＨ緩衝剤を添加してもよい。このｐＨ緩衝剤として、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水、炭酸水素ナトリウムなどを使用することができる。

[0028] 銀被覆反応の際には、銀塩を添加する前に溶液中に銅粉を入れて攪拌し、銅粉が溶液中に十分に分散している状態で、銀塩を含む溶液を添加するのが好ましい。この銀被覆反応の際の反応温度は、反応液が凝固または蒸発する温度でなければよいが、好ましくは１０～４０℃、さらに好ましくは１５～３５℃の範囲で設定する。また、反応時間は、銀または銀化合物の被覆量や反応温度によって異なるが、１分～５時間の範囲で設定することができる。

[0029] また、銀含有層で被覆した銅粉を表面処理剤で表面処理するのが好ましく、この表面処理剤が脂肪酸であるのが好ましい。この脂肪酸として、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、エイコサジエン酸、エイコサトリエン酸、エイコサテトラエン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などを使用することができるが、パルミチン酸、ステアリン酸またはオレイン酸を使用するのが好ましい。

[0030] 上述した銀被覆銅粉の製造方法の実施の形態により、本発明による銀被覆

銅粉を製造することができる。

[0031] 本発明による銀被覆銅粉では、銅粉の表面が銀含有層で被覆され、Ｃｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$が１．８以上であり且つＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$が１．０９５以下（好ましくは１．０９以下）である。このような銀被覆銅粉により、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた導電膜の製造に適した導電性ペーストを製造することができる。

[0032] また、銀被覆銅粉を含む導電性ペーストから製造される導電膜の体積抵抗率および信頼性の観点から、上記の銀被覆銅粉のＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(220)}$が１．９０以上であるのが好ましい。

[0033] なお、銀被覆銅粉のＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$は、１００～１６０ｎｍであるのが好ましく、１１０～１５０ｎｍであるのがさらに好ましい。また、銀被覆銅粉のＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$は、４０～９０ｎｍであるのが好ましく、５０～８０ｎｍであるのがさらに好ましい。さらに、銀被覆銅粉のＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$は、４０～９０ｎｍであるのが好ましく、５０～８０ｎｍであるのがさらに好ましい。

[0034] また、銀含有層が銀または銀化合物からなる層であるのが好ましく、銀含有層の被覆量は、銀被覆銅粉に対して１～５０質量％であるのが好ましく、７～５０質量％であるのがさらに好ましく、８～４５質量％であるのがさらに好ましく、９～４０質量％であるのが最も好ましい。銀含有層の被覆量が１質量％未満では、銀被覆銅粉の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。一方、５０質量％を超えると、銀の使用量の増加によってコストが高くなるので好ましくない。なお、必ずしも銅粉の表面全体が銀含有層で被覆されている必要はない。

[0035] 銀被覆銅粉の粒子径は、（ヘロス法によって）レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積５０％粒子径（$D_{50}$径）が０．１～１５μｍであるのが好ましく、０．３～１０μｍであるのがさらに好ましく、１～５μｍであるのが最も好ましい。累積５０％粒子径（$D_{50}$径）が０．１μｍ未満では、銀被覆銅粉の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。一方、１５μｍを超えると、銀被覆銅粉を含む導電性ペーストにより微細な配線を形成するのが困難になるので好ましくない。

[0036] 銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は、銀被覆銅粉の導電性の観点から、０．１～４$m^2$／ｇであるのが好ましく、０．２～３$m^2$／ｇであるのがさらに好ましい。銀被覆銅粉のタップ密度は、銀被覆銅粉の充填性の観点から、４～７．５ｇ／ｃ$m^3$であるのが好ましく、４．５～７ｇ／ｃ$m^3$であるのがさらに好ましい。銀被覆銅粉中の酸素含有量は、銀被覆銅粉の導電性の観点から、０．４質量％以下であるのが好ましく、０．３質量％以下であるのがさらに好ましい。銀被覆銅粉中の炭素含有量は、銀被覆銅粉を含む導電性ペーストとその導電性ペーストを塗布する基板との密着性の観点から、０．３質量％以下であるのが好ましく、０．２質量％以下であるのが好ましい。銀被覆銅粉中のリン含有量は、銀被覆銅粉を含む導電性ペーストから製造される導電膜の体積抵抗率および信頼性の観点から、１０～１０００ｐｐｍであるのが好ましく、２００～５００ｐｐｍであるのがさらに好ましい。銀被覆銅粉の形状は、水アトマイズ法により製造された形状である略球状でもよいが、機械的に変形させてフレーク状にしてもよい。

[0037] 本発明による銀被覆銅粉の実施の形態は、（銀被覆銅粉を有機成分中に分散させた）導電性ペーストの材料などに使用することができる。導電性ペーストの構成要素として、銀被覆銅粉、（エチルセルロース樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂などの）バインダー樹脂またはこのバインダー樹脂を有機溶剤に溶解したビヒクル、ガラスフリット、無機酸化物、（飽和または不飽和脂肪族炭化水素類、ケトン類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、エステル類、アルコール類などの）有

機溶剤、分散剤、硬化剤などが含まれる。このような導電性ペーストは、各構成要素を計量して所定の容器に入れ、らいかい機、万能攪拌機、ニーダーなどを用いて予備混練した後、３本ロールで本混練することによって作製することができる。また、必要に応じて、その後、溶剤を添加して、粘度調整を行ってもよい。また、ガラスフリットや無機酸化物とビヒクルのみを本混練して粒度を下げた後、最後に銀被覆銅粉を追加して本混練してもよい。なお、導電性ペーストの導電性粉末として、他の金属粉末を配合してもよい。この導電性ペーストをディッピングや印刷などにより所定パターンに形成した後に焼成して導電膜を形成することができる。

[0038] 本発明による銀被覆銅粉の実施の形態を含む導電性ペーストから得られた導電膜の体積抵抗率は、２０～５５μΩ・ｃｍであるのが好ましく、２０～４５μΩ・ｃｍであるのがさらに好ましい。また、この導電膜を一定温度（１５０℃）に保たれた（大気雰囲気の）試験室内において６週間保存した後の導電膜の体積抵抗率の変化率は、１２０％以下であるのが好ましく、１００％以下であるのがさらに好ましい。

## 実施例

[0039] 以下、本発明による銀被覆銅粉およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

[0040] ［実施例１］

無酸素銅１５ｋｇを加熱して溶解した１３００℃の溶湯中に（１５質量％のリンを含む）リン銅合金を（溶湯中の）リン濃度が９３０ｐｐｍになるように添加して撹拌し、混合することにより作製したリン含有銅溶湯をタンディッシュ下部から落下させながら、水アトマイズ装置により大気中において水圧１５０ＭＰａで高圧水を吹き付けて急冷凝固させ、得られたスラリーをタンク内に収容し、スラリー中に５００Ｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込んで３０分間保持した後、固液分離し、固形物を水洗し、１１０℃で１０時間乾燥し、解砕し、風力分級して、少量のリンを含む銅粉を得た。なお、窒素ガスを吹き込んで保持したときのタンク内の雰囲気中の酸素濃度は０．１質

量％未満であった。また、高圧水として、高圧ポンプに給水するタンク中の純水に水酸化ナトリウムを添加して得られたｐＨ１０．３のアルカリ水溶液を使用した。

[0041] また、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物１６７ｇと炭酸アンモニウム１６７ｇを純水１９３６ｇに溶解した溶液（溶液１）と、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物３６７ｇと炭酸アンモニウム１８４ｇを純水１４６４ｇに溶解した溶液に、硝酸銀６１ｇを純水１８９ｇに溶解した溶液を加えて得られた溶液（溶液２）を用意した。

[0042] 次に、窒素雰囲気下において、得られた銅粉３５０ｇを溶液１に加えて、攪拌しながら２５℃まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液２を加えて２０分間撹拌することにより、銀により被覆された銅粉を含むスラリーを得た。

[0043] 次に、得られたスラリーに、表面処理剤としてパルミチン酸をアルコールに溶解させて得られた（３質量％のパルミチン酸を含む）溶液３５ｇを添加し、４０分間撹拌した後、濾過し、水洗し、真空雰囲気中において７０℃で乾燥し、得られた乾燥粉末８０ｇをミル（メリタジャパン株式会社製のセレクトグラインドＭＪ－５１８）に入れ、２０秒間の粉砕処理を２回行って解砕し、篩別して、銀被覆銅粉末を得た。

[0044] このようにして得られた銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めた。また、銀被覆前の銅粉の平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0045] 銀被覆前の銅粉の平均粒径として、レーザー回折式粒度分布測定装置（ＳＹＭＰＡＴＥＣ社製のヘロス粒度分布測定装置（ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ（気流式の乾燥モジュール））により分散圧５ｂａｒで測定した体積基準の累積５０％粒子径（$D_{50}$径）を求めたところ、２．０μｍであった。

[0046] 銀被覆前の銅粉のＢＥＴ比表面積は、測定器内に１０５℃で２０分間窒素ガスを流して脱気した後、ＢＥＴ比表面積測定器（ユアサアイオニクス株式

会社製の４ソーブＵＳ）を使用してＢＥＴ１点法により測定した。その結果、ＢＥＴ比表面積は０．５８$m^2$／ｇであった。

[0047] 銀被覆前の銅粉中の酸素含有量は、酸素・窒素分析装置（株式会社堀場製作所製のＥＭＧＡ－９２０）により測定した。その結果、酸素含有量は０．２４質量％であった。

[0048] 銀被覆前の銅粉中のリン含有量は、ＩＣＰ発光分光分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製のＳＰＳ３５２０Ｖ）により測定した。その結果、リン含有量は４７０ｐｐｍであった。

[0049] 銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は、銀被覆前の銅粉のＢＥＴ比表面積と同様の方法により求めた。その結果、ＢＥＴ比表面積は０．４３$m^2$／ｇであった。

[0050] 銀被覆銅粉のタップ密度（ＴＡＰ）は、特開２００７－２６３８６０号公報に記載された方法と同様に、銀被覆銅粉０．５ｇを内径６ｍｍの有底円筒形のダイに充填して銀被覆銅粉層を形成し、この銀被覆銅粉層の上面に０．１６０Ｎ／$m^2$の圧力を均一に加えた後、銀被覆銅粉層の高さを測定し、この銀被覆銅粉層の高さの測定値と、充填された銀被覆銅粉の重量とから、銀被覆銅粉の密度を求めて、銀被覆銅粉のタップ密度とした。その結果、タップ密度は５．８ｇ／$cm^3$であった。

[0051] 銀被覆銅粉の銀の被覆量は、銀被覆銅粉（約２．５ｇ）を塩化ビニル製リング（内径３．２ｃｍ×厚さ４ｍｍ）内に敷き詰めた後、錠剤型成型圧縮機（株式会社前川試験製作所製の型番ＢＲＥ－５０）により１００ｋＮの荷重をかけて銀被覆銅粉のペレットを作製し、このペレットをサンプルホルダー（開口径３．０ｃｍ）に入れて蛍光Ｘ線分析装置（株式会社リガク製のＲＩＸ２０００）内の測定位置にセットし、測定雰囲気を減圧下（８．０Ｐａ）とし、Ｘ線出力を５０ｋＶ、５０ｍＡとした条件で測定した結果から、装置に付属のソフトウェアで自動計算することによって求めた。その結果、銀被覆銅粉中の銀の被覆量は１０．３質量％であった。

[0052] 銀被覆層の厚さは、銀被覆層の厚さ（ｎｍ）＝｛銀の被覆量（質量％）×

１０｝／｛ＢＥＴ比表面積（$m^2$／ｇ）×１０．４９｝から求めた。その結果、銀被覆層の厚さは３０ｎｍであった。

[0053] 銀被覆銅粉中の酸素含有量は、酸素・窒素分析装置（株式会社堀場製作所製のＥＭＧＡ－９２０）により測定した。その結果、酸素含有量は０．１３質量％であった。

[0054] 銀被覆銅粉中の炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置（株式会社堀場製作所製のＥＭＩＡ－２２０Ｖ）により測定した。その結果、炭素含有量は０．１８質量％であった。

[0055] 銀被覆銅粉中のリン含有量は、銀被覆前の銅粉のリン含有量と同様の方法により求めた。その結果、リン含有量は３８０ｐｐｍであった。

[0056] 銀被覆銅粉の粒度分布として、銅被覆前の銅粉の平均粒径を測定したレーザー回折式粒度分布測定装置と同様のレーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）および累積９０％粒子径（$D_{90}$径）を求めた。その結果、累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は０．６μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は２．０μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は３．９μｍであった。

[0057] また、得られた銀被覆銅粉について、Ｘ線回折装置（株式会社リガク製のＲＩＮＴ Ｕｌｔｉｍａ ｌｌｌ）によりＣｏ線源（４０ｋＶ／３０ｍＡ）で、Ｃｕの（１１１）面については４９～５３°／２θの範囲、Ｃｕの（２００）面については５８～６１°／２θの範囲、Ｃｕの（２２０）面については８７～９１°／２θの範囲を測定して、Ｘ線回折（ＸＲＤ）の評価を行った。このＸ線回折パターンから得られたＣｕの（１１１）面の半価幅βを用いて、Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式Ｄ＝（Ｋ・λ）／（β・ｃｏｓθ）からＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$を算出したところ、結晶子径$D_{(111)}$は１４２ｎｍであった。なお、Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式において、Ｄは結晶子径（ｎｍ）、λは測定Ｘ線波長（ｎｍ）、βは結晶子による回折幅の広がり、θは回折角のブラッグ角、ＫはＳｃｈｅｒｒｅｒ定数を示し、この式中の測定Ｘ線波長λを０．１７９ｎｍ、Ｓｃｈｅｒｒｅｒ定数Ｋを０．９０と

した。同様に、Ｘ線回折パターンから得られたＣｕの（２００）面および（２２０）面のそれぞれの半値幅βを用いて、Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式からＣｕの（２００）面および（２２０）面における結晶子径$D_{(200)}$および$D_{(220)}$を算出したところ、結晶子径$D_{(200)}$は７６ｎｍであり、結晶子径$D_{(220)}$は７０ｎｍであった。これらの結果から、結晶子径$D_{(200)}$に対する結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$は１．８７、結晶子径$D_{(220)}$に対する結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(220)}$は２．０３、結晶子径$D_{(220)}$に対する結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$は１．０９になる。

[0058] 次に、得られた銀被覆銅粉９．３ｇと、熱硬化型樹脂としてビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（株式会社ＡＤＥＫＡ製のアデカレジンＥＰ－４９０１Ｅ）０．８２ｇと、硬化剤として三フッ化ホウ素モノエチルアミン０．０４１ｇと、溶剤としてブチルカルビトールアセテート０．２５ｇと、分散剤としてオレイン酸０．０１ｇとを混練脱泡機で混合した後、三本ロールを５回パスして均一に分散させることによって導電性ペーストを得た。

[0059] この導電性ペーストをスクリーン印刷法によってアルミナ基板上に（線幅５００μｍ、線長３７．５ｍｍのパターンに）印刷した後、大気中において２００℃で４０分間加熱して硬化させることによって導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。

[0060] 導電膜の体積抵抗率は、得られた導電膜のライン抵抗をデジタルマルチメーター（株式会社エーディーシー製のＡＤ７４５１Ａ）により測定し、膜厚を表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製のサーフコム１５００ＤＸ型）により測定して、体積抵抗率（Ω・ｃｍ）＝ライン抵抗（Ω）×膜厚（ｃｍ）×線幅（ｃｍ）／線長（ｃｍ）により算出した。その結果、導電膜の初期の）体積抵抗率は３５μΩ・ｃｍであった。

[0061] 導電膜の保存安定性（信頼性）は、一定温度（１５０℃）に保たれた（大気雰囲気の）試験室内において６週間保存した導電膜の体積抵抗率（６週間保存後の体積抵抗率）を算出し、体積抵抗率の変化率（％）＝｛（６週間保存後の体積抵抗率）－（初期の体積抵抗率）｝×１００／（初期の体積抵抗

率）によって評価した。その結果、６週間保存後の体積抵抗率は５４μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は５４％であった。

[0062] ［実施例２］

ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物１４３ｇと炭酸アンモニウム１４３ｇを純水１６６２ｇに溶解した溶液（溶液１）と、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物４０５ｇと炭酸アンモニウム２０２ｇを純水１６１３ｇに溶解した溶液に、硝酸銀６７ｇを純水２０９ｇに溶解した溶液を加えて得られた溶液（溶液２）を用意した。

[0063] 次に、窒素雰囲気下において、実施例１と同様の方法により得られた銅粉３００ｇを溶液１に加えて、撹拌しながら２５℃まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液２を加えて２０分間撹拌することにより、銀により被覆された銅粉を含むスラリーを得た。

[0064] 次に、得られたスラリーに、表面処理剤としてオレイン酸をアルコールに溶解させて得られた（３質量％のオレイン酸を含む）溶液３０ｇを添加し、４０分間撹拌した後、濾過し、水洗し、真空雰囲気中において７０℃で乾燥し、得られた乾燥粉末８０ｇをミル（メリタジャパン株式会社製のセレクトグラインドＭＪ－５１８）に入れ、２０秒間の粉砕処理を２回行って解砕し、篩別して、銀被覆銅粉末を得た。

[0065] このようにして得られた銀被覆銅粉について、実施例１と同様の方法により、ＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めるとともに、Ｘ線回折の評価を行った。また、銀被覆前の銅粉について、実施例１と同様の方法により、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0066] その結果、銀被覆前の銅粉の平均粒径は２．０μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．５８$m^2$／ｇ、酸素含有量は０．２４質量％、リン含有量は４７０ｐｐｍであった。また、銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は０．４０$m^2$／ｇ、タップ密度は５．７ｇ／$cm^3$、銀の被覆量は１３．２質量％、銀被覆層の厚さは４０ｎ

ｍ、酸素含有量は０．１４質量％、炭素含有量は０．１５質量％、リン含有量は４５０ｐｐｍであった。また、銀被覆銅粉の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は０．７μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は２．１μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は４．０μｍであった。また、結晶子径$D_{(111)}$は１２４ｎｍ、結晶子径$D_{(200)}$は６２ｎｍ、結晶子径$D_{(220)}$は６４ｎｍであり、$D_{(111)}/D_{(200)}$は２．００、$D_{(111)}/D_{(220)}$は１．９４、$D_{(200)}/D_{(220)}$は０．９７であった。

[0067] また、得られた銀被覆銅粉を使用して、実施例１と同様の方法により、導電性ペーストを作製して導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の初期の体積抵抗率は２７μΩ・ｃｍ、６週間保存後の体積抵抗率は４１μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は５２％であった。

[0068] ［実施例３］

溶湯中のリン濃度が９５０ｐｐｍになるようにリン銅合金を添加し、溶湯の温度を１６００℃とし、高圧水として、高圧ポンプに給水するタンク中の純水に水酸化ナトリウムを添加して得られたｐＨ１０．７のアルカリ水溶液を使用した以外は、実施例１と同様の方法により、少量のリンを含む銅粉を得た。

[0069] また、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物１１９ｇと炭酸アンモニウム１１９ｇを純水１３８５ｇに溶解した溶液（溶液１）と、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物５９１ｇと炭酸アンモニウム２９５ｇを純水２３５２ｇに溶解した溶液に、硝酸銀９８ｇを純水３０４ｇに溶解した溶液を加えて得られた溶液（溶液２）を用意した。

[0070] 次に、窒素雰囲気下において、得られた銅粉２５０ｇを溶液１に加えて、攪拌しながら２５℃まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液２を加えて２０分間撹拌することにより、銀により被覆された銅粉を含むスラリーを得た。

[0071] 次に、得られたスラリーに、表面処理剤としてパルミチン酸をアルコール

に溶解させて得られた（３質量％のパルミチン酸を含む）溶液２５ｇを添加し、４０分間撹拌した後、濾過し、水洗し、真空雰囲気中において７０℃で乾燥し、得られた乾燥粉末８０ｇをミル（メリタジャパン株式会社製のセレクトグラインドＭＪ－５１８）に入れ、２０秒間の粉砕処理を２回行って解砕し、篩別して、銀被覆銅粉末を得た。

[0072] このようにして得られた銀被覆銅粉について、実施例１と同様の方法により、ＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めるとともに、Ｘ線回折の評価を行った。また、銀被覆前の銅粉について、実施例１と同様の方法により、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0073] その結果、銀被覆前の銅粉の平均粒径は２．１μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．５９$m^2$／ｇ、酸素含有量は０．３６質量％、リン含有量は３２０ｐｐｍであった。また、銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は０．４５$m^2$／ｇ、タップ密度は５．６ｇ／$cm^3$、銀の被覆量は２１．６質量％、銀被覆層の厚さは７２ｎｍ、酸素含有量は０．２１質量％、炭素含有量は０．１９質量％、リン含有量は２５０ｐｐｍであった。また、銀被覆銅粉の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は０．８μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は２．３μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は４．３μｍであった。また、結晶子径$D_{(111)}$は１４５ｎｍ、結晶子径$D_{(200)}$は６９ｎｍ、結晶子径$D_{(220)}$は６８ｎｍであり、$D_{(111)}$／$D_{(200)}$は２．１０、$D_{(111)}$／$D_{(220)}$は２．１３、$D_{(200)}$／$D_{(220)}$は１．０１であった。

[0074] また、得られた銀被覆銅粉を使用して、実施例１と同様の方法により、導電性ペーストを作製して導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の初期の体積抵抗率は３７μΩ・ｃｍ、６週間保存後の体積抵抗率は４７μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は２７％であった。

[0075] ［実施例４］

高圧水の水圧を１００ＭＰａとした以外は、実施例１と同様の方法により、少量のリンを含む銅粉を得た。

[0076] また、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物１６７ｇと炭酸アンモニウム１６７ｇを純水１９３９ｇに溶解した溶液（溶液１）と、ＥＤＴＡ－２Ｎａ二水和物３６７ｇと炭酸アンモニウム１８４ｇを純水１４６４ｇに溶解した溶液に、硝酸銀６１ｇを純水１８９ｇに溶解した溶液を加えて得られた溶液（溶液２）を用意した。

[0077] 次に、窒素雰囲気下において、得られた銅粉３５０ｇを溶液１に加えて、攪拌しながら２５℃まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液２を加えて２０分間撹拌することにより、銀により被覆された銅粉を含むスラリーを得た。

[0078] 次に、得られたスラリーに、表面処理剤としてオレイン酸をアルコールに溶解させて得られた（３質量％のオレイン酸を含む）溶液３５ｇを添加し、４０分間撹拌した後、濾過し、水洗し、真空雰囲気中において７０℃で乾燥し、得られた乾燥粉末８０ｇをミル（メリタジャパン株式会社製のセレクトグラインドＭＪ－５１８）に入れ、２０秒間の粉砕処理を２回行って解砕し、篩別して、銀被覆銅粉末を得た。

[0079] このようにして得られた銀被覆銅粉について、実施例１と同様の方法により、ＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めるとともに、Ｘ線回折の評価を行った。また、銀被覆前の銅粉について、実施例１と同様の方法により、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0080] その結果、銀被覆前の銅粉の平均粒径は３．８μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．３４$m^2$／ｇ、酸素含有量は０．１９質量％、リン含有量は４７０ｐｐｍであった。また、銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は０．２２$m^2$／ｇ、タップ密度は６．４ｇ／$cm^3$、銀の被覆量は１０．０質量％、銀被覆層の厚さは５４ｎｍ、酸素含有量は０．１１質量％、炭素含有量は０．１２質量％、リン含有

量は３９０ｐｐｍであった。また、銀被覆銅粉の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は１．３μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は３．７μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は７．５μｍであった。また、結晶子径$D_{(111)}$は１１５ｎｍ、結晶子径$D_{(200)}$は５２ｎｍ、結晶子径$D_{(220)}$は６０ｎｍであり、$D_{(111)}/D_{(200)}$は２．２１、$D_{(111)}/D_{(220)}$は１．９２、$D_{(200)}/D_{(220)}$は０．８７であった。

[0081] また、得られた銀被覆銅粉を使用して、実施例１と同様の方法により、導電性ペーストを作製して導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、初期の体積抵抗率は３５μΩ・ｃｍ、６週間保存後の体積抵抗率は４６μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は３１％であった。

[0082] ［実施例５］

銅を加熱して溶解した溶湯中にリン銅合金を添加しなかった以外は、実施例４と同様の方法により、銀被覆銅粉末を得た。

[0083] このようにして得られた銀被覆銅粉について、実施例１と同様の方法により、ＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めるとともに、Ｘ線回折の評価を行った。また、銀被覆前の銅粉について、実施例１と同様の方法により、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0084] その結果、銀被覆前の銅粉の平均粒径は３．７μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．２６$m^2$／ｇ、酸素含有量は０．２９質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満であった。また、銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は０．２５$m^2$／ｇ、タップ密度は５．５ｇ／$cm^3$、銀の被覆量は１０．４質量％、銀被覆層の厚さは５６ｎｍ、酸素含有量は０．１４質量％、炭素含有量は０．１３質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満であった。また、銀被覆銅粉の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は１．４μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は３．７μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は６．５μｍであった。また、結晶子径$D_{(111)}$は１０７

ｎｍ、結晶子径$D_{(200)}$は５７ｎｍ、結晶子径$D_{(220)}$は６０ｎｍであり、$D_{(111)}/D_{(200)}$は１．８８、$D_{(111)}/D_{(220)}$は１．７８、$D_{(200)}/D_{(220)}$は０．９５であった。

[0085] また、得られた銀被覆銅粉を使用して、実施例１と同様の方法により、導電性ペーストを作製して導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の初期の体積抵抗率は４１μΩ・ｃｍ、６週間保存後の体積抵抗率は７９μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は９３％であった。

[0086] ［比較例１］

銅を加熱して溶解した溶湯中にリン銅合金を添加せず、高圧水としてｐＨ５．８の水を使用し、窒素ガスの吹き込みを行わなかった以外は、実施例１と同様の方法により、銀被覆銅粉末を得た。

[0087] このようにして得られた銀被覆銅粉について、実施例１と同様の方法により、ＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めるとともに、Ｘ線回折の評価を行った。また、銀被覆前の銅粉について、実施例１と同様の方法により、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0088] その結果、銀被覆前の銅粉の平均粒径は２．３μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．６０$m^2$／ｇ、酸素含有量は０．２２質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満であった。また、銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は０．４５$m^2$／ｇ、タップ密度は５．８ｇ／$cm^3$、銀の被覆量は１０．６質量％、銀被覆層の厚さは３５ｎｍ、酸素含有量は０．２２質量％、炭素含有量は０．１８質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満であった。また、銀被覆銅粉の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は０．９μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は２．３μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は３．９μｍであった。また、結晶子径$D_{(111)}$は１１３ｎｍ、結晶子径$D_{(200)}$は６６ｎｍ、結晶子径$D_{(220)}$は６０ｎｍであり、$D_{(111)}/D_{(200)}$は１．７１、$D_{(111)}/D_{(220)}$は１．８８、$D_{(200)}/D$

$_{(220)}$は１．１０であった。

[0089] また、得られた銀被覆銅粉を使用して、実施例１と同様の方法により、導電性ペーストを作製して導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、初期の体積抵抗率は４７μΩ・ｃｍ、６週間保存後の体積抵抗率は１３１μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は１７８％であった。

[0090] ［比較例２］

銅を加熱して溶解した溶湯中にリン銅合金を添加せず、窒素ガスの吹き込みを行わなかった以外は、実施例１と同様の方法により、銀被覆銅粉末を得た。

[0091] このようにして得られた銀被覆銅粉について、実施例１と同様の方法により、ＢＥＴ比表面積、タップ密度（ＴＡＰ）、銀の被覆量、銀被覆層の厚さ、酸素含有量、炭素含有量、リン含有量および粒度分布を求めるとともに、Ｘ線回折の評価を行った。また、銀被覆前の銅粉について、実施例１と同様の方法により、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、酸素含有量およびリン含有量を求めた。

[0092] その結果、銀被覆前の銅粉の平均粒径は２．１μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．６１ｍ$^2$／ｇ、酸素含有量は０．２１質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満であった。また、銀被覆銅粉のＢＥＴ比表面積は０．４５ｍ$^2$／ｇ、タップ密度は５．７ｇ／ｃｍ$^3$、銀の被覆量は１０．５質量％、銀被覆層の厚さは３１ｎｍ、酸素含有量は０．２１質量％、炭素含有量は０．１５質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満であった。また、銀被覆銅粉の累積１０％粒子径（$D_{10}$径）は０．８μｍ、累積５０％粒子径（$D_{50}$径）は２．１μｍ、累積９０％粒子径（$D_{90}$径）は３．８μｍであった。また、結晶子径$D_{(111)}$は１０６ｎｍ、結晶子径$D_{(200)}$は６９ｎｍ、結晶子径$D_{(220)}$は６１ｎｍであり、$D_{(111)}$／$D_{(200)}$は１．５４、$D_{(111)}$／$D_{(220)}$は１．７４、$D_{(200)}$／$D_{(220)}$は１．１３であった。

[0093] また、得られた銀被覆銅粉を使用して、実施例１と同様の方法により、導

電性ペーストを作製して導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の初期の体積抵抗率は４８μΩ・ｃｍ、６週間保存後の体積抵抗率は１５８μΩ・ｃｍであり、体積抵抗率の変化率は２２９％であった。

[0094] これらの実施例および比較例の銀被覆銅粉の製造条件および特性を表１～表３に示す。

[0095] [表1]

| | P添加量 (ppm) | 高圧水 (pH) | 窒素ガス吹き込み | 銅粉 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $D_{50}$ (μm) | BET ($m^2/g$) | O (質量%) | P (ppm) |
| 実施例１ | 930 | 10.3 | あり | 2.0 | 0.58 | 0.24 | 470 |
| 実施例２ | 930 | 10.3 | あり | 2.0 | 0.58 | 0.24 | 470 |
| 実施例３ | 950 | 10.7 | あり | 2.1 | 0.59 | 0.36 | 320 |
| 実施例４ | 930 | 10.3 | あり | 3.8 | 0.34 | 0.19 | 470 |
| 実施例５ | — | 10.3 | あり | 3.7 | 0.26 | 0.29 | ＜10 |
| 比較例１ | — | 5.8 | なし | 2.3 | 0.60 | 0.22 | ＜10 |
| 比較例２ | — | 10.3 | なし | 2.1 | 0.61 | 0.21 | ＜10 |

[0096] [表2]

| | 銀被覆銅粉 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BET ($m^2/g$) | TAP ($g/cm^3$) | O (質量%) | C (質量%) | 粒度分布(μm) | | | Ag (質量%) | P (ppm) |
| | | | | | $D_{10}$ | $D_{50}$ | $D_{90}$ | | |
| 実施例１ | 0.43 | 5.8 | 0.13 | 0.18 | 0.6 | 2.0 | 3.9 | 10.3 | 380 |
| 実施例２ | 0.40 | 5.7 | 0.14 | 0.15 | 0.7 | 2.1 | 4.0 | 13.2 | 450 |
| 実施例３ | 0.45 | 5.6 | 0.21 | 0.19 | 0.8 | 2.3 | 4.3 | 21.6 | 250 |
| 実施例４ | 0.22 | 6.4 | 0.11 | 0.12 | 1.3 | 3.7 | 7.5 | 10.0 | 390 |
| 実施例５ | 0.25 | 5.5 | 0.14 | 0.13 | 1.4 | 3.7 | 6.5 | 10.4 | ＜10 |
| 比較例１ | 0.45 | 5.8 | 0.22 | 0.18 | 0.9 | 2.3 | 3.9 | 10.6 | ＜10 |
| 比較例２ | 0.45 | 5.7 | 0.21 | 0.15 | 0.8 | 2.1 | 3.8 | 10.5 | ＜10 |

[0097]

[表3]

| | 銀被覆層の厚さ(nm) | 結晶子径(nm) | | | 結晶子径の比 | | | 導電膜 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $D_{(111)}$ | $D_{(200)}$ | $D_{(220)}$ | $D_{(111)}/D_{(200)}$ | $D_{(111)}/D_{(220)}$ | $D_{(200)}/D_{(220)}$ | 初期抵抗(μΩ・cm) | 抵抗変化率(%) |
| 実施例1 | 30 | 142 | 76 | 70 | 1.87 | 2.03 | 1.09 | 35 | 54 |
| 実施例2 | 40 | 124 | 62 | 64 | 2.00 | 1.94 | 0.97 | 27 | 52 |
| 実施例3 | 72 | 145 | 69 | 68 | 2.10 | 2.13 | 1.01 | 37 | 27 |
| 実施例4 | 54 | 115 | 52 | 60 | 2.21 | 1.92 | 0.87 | 35 | 31 |
| 実施例5 | 56 | 107 | 57 | 60 | 1.88 | 1.78 | 0.95 | 41 | 93 |
| 比較例1 | 35 | 113 | 66 | 60 | 1.71 | 1.88 | 1.10 | 47 | 178 |
| 比較例2 | 31 | 106 | 69 | 61 | 1.54 | 1.74 | 1.13 | 48 | 229 |

[0098] これらの表からわかるように、実施例の銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜は、比較例の銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜と比べて、初期の体積抵抗率が低く、１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）が低くなり、導電膜の保存安定性（信頼性）に優れている。

[0099] また、実施例および比較例の銀被覆銅粉のＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$と、その銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）との関係を図１に示し、実施例および比較例の銀被覆銅粉のＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$と、その銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）との関係を図２に示す。また、実施例および比較例の銀被覆銅粉の銀被覆層の厚さと、その銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）との関係を図３に示す。

[0100] 図１からわかるように、Ｃｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$が１．８以上の銀被覆銅粉（実施例の銀被覆銅粉）は、その比が１．８より低い比較例の銀被覆銅粉と比べて、作製した導電膜を１５０℃で６週間保存し

た後の体積抵抗率の変化率（％）が低くなり、導電膜の保存安定性（信頼性）に優れている。また、図２からわかるように、Ｃｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$が１．１より低い銀被覆銅粉（実施例の銀被覆銅粉）は、その比が１．１以上の比較例の銀被覆銅粉と比べて、作製した導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）が低くなり、導電膜の保存安定性（信頼性）に優れている。さらに、図３からわかるように、実施例の銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜は、比較例の銀被覆銅粉を使用して作製した導電膜と比べて、同じ銀被覆層の厚さでも、導電膜を１５０℃で６週間保存した後の体積抵抗率の変化率（％）が大幅に低くなり、導電膜の保存安定性（信頼性）を大幅に向上させることができる。

## 産業上の利用可能性

[0101] 本発明による銀被覆銅粉は、回路基板の導体パターン、太陽電池などの基板の電極や回路などの電子部品に使用する導電性ペーストの作製に利用することができる。

# 請求の範囲

[請求項1] 銅を加熱して溶解した溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固して得られた銅粉のスラリーを非酸化性ガスの存在下で保持した後、固液分離して得られた銅粉を銀含有層で被覆することを特徴とする、銀被覆銅粉の製造方法。

[請求項2] 前記スラリー中と前記スラリーを収容する容器内との少なくとも一方に前記非酸化性ガスを吹き込みながら保持することによって、前記スラリーを非酸化性ガスの存在下で保持することを特徴とする、請求項１に記載の銀被覆銅粉の製造方法。

[請求項3] 前記銅粉のレーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積５０％粒子径（$D_{50}$径）が０．１～１５μｍであることを特徴とする、請求項１に記載の銀被覆銅粉の製造方法。

[請求項4] 前記高圧水がアルカリ水溶液であることを特徴とする、請求項１に記載の銀被覆銅粉の製造方法。

[請求項5] 前記溶湯にリンを添加することを特徴とする、請求項１に記載の銀被覆銅粉の製造方法。

[請求項6] 銅粉の表面が銀含有層で被覆された銀被覆銅粉であって、Ｃｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(200)}$が１．８以上であり且つＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（２００）面における結晶子径$D_{(200)}$の比$D_{(200)}/D_{(220)}$が１．０９５以下であることを特徴とする、銀被覆銅粉。

[請求項7] 前記銀被覆銅粉のＣｕの（２２０）面における結晶子径$D_{(220)}$に対するＣｕの（１１１）面における結晶子径$D_{(111)}$の比$D_{(111)}/D_{(220)}$が１．９０以上であることを特徴とする、請求項６に記載の銀被覆銅粉。

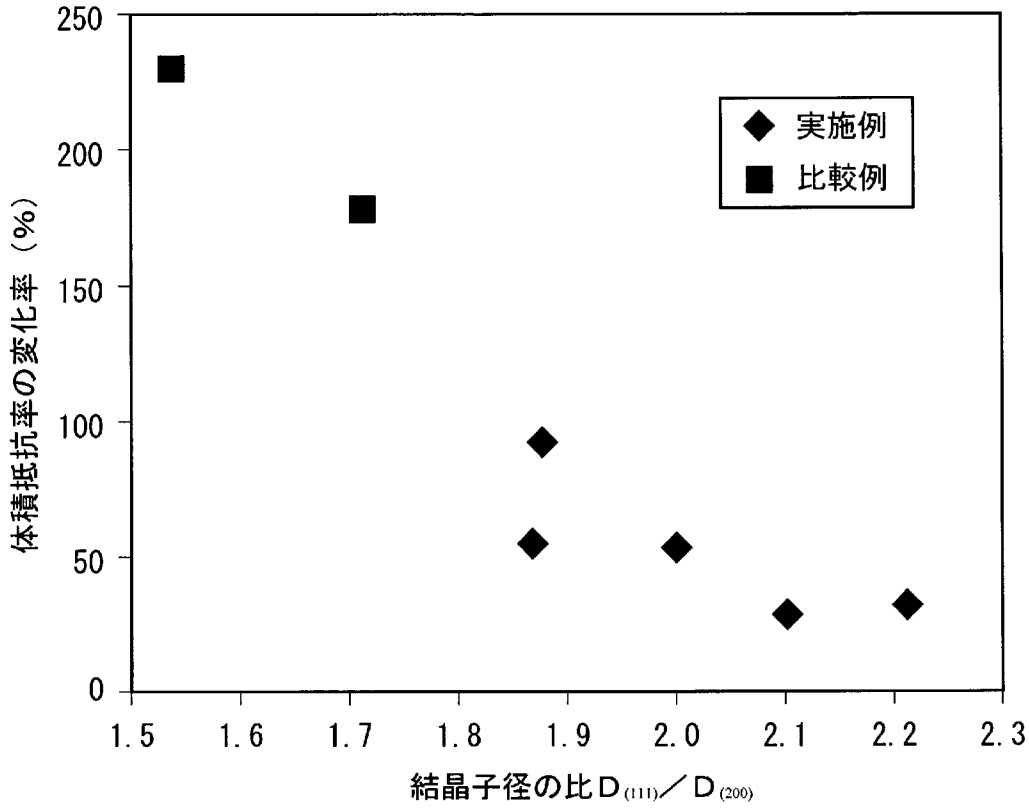
[請求項8] 前記銀被覆銅粉のレーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積５０％粒子径（$D_{50}$径）が０．１～１５μｍであるこ

とを特徴とする、請求項６に記載の銀被覆銅粉。

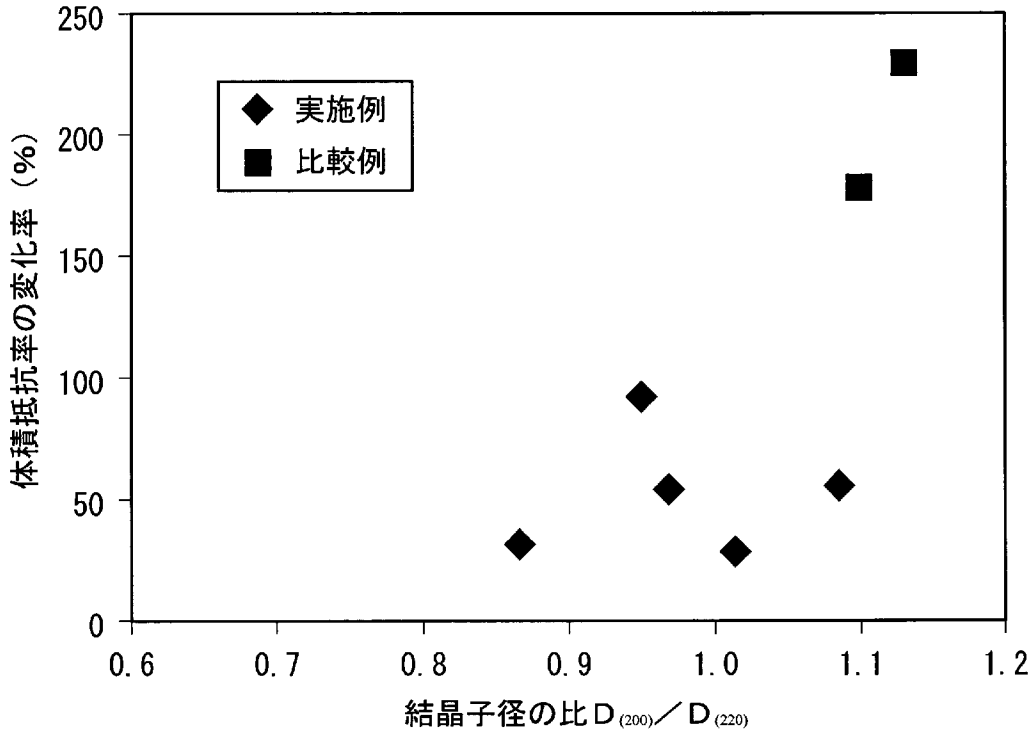
[請求項9] 前記銀被覆銅粉中のリン含有量が１０～１０００ｐｐｍであることを特徴とする、請求項６に記載の銀被覆銅粉。

[請求項10] 導電性粉末として請求項６に記載の銀被覆銅粉を含むことを特徴とする、導電性ペースト。

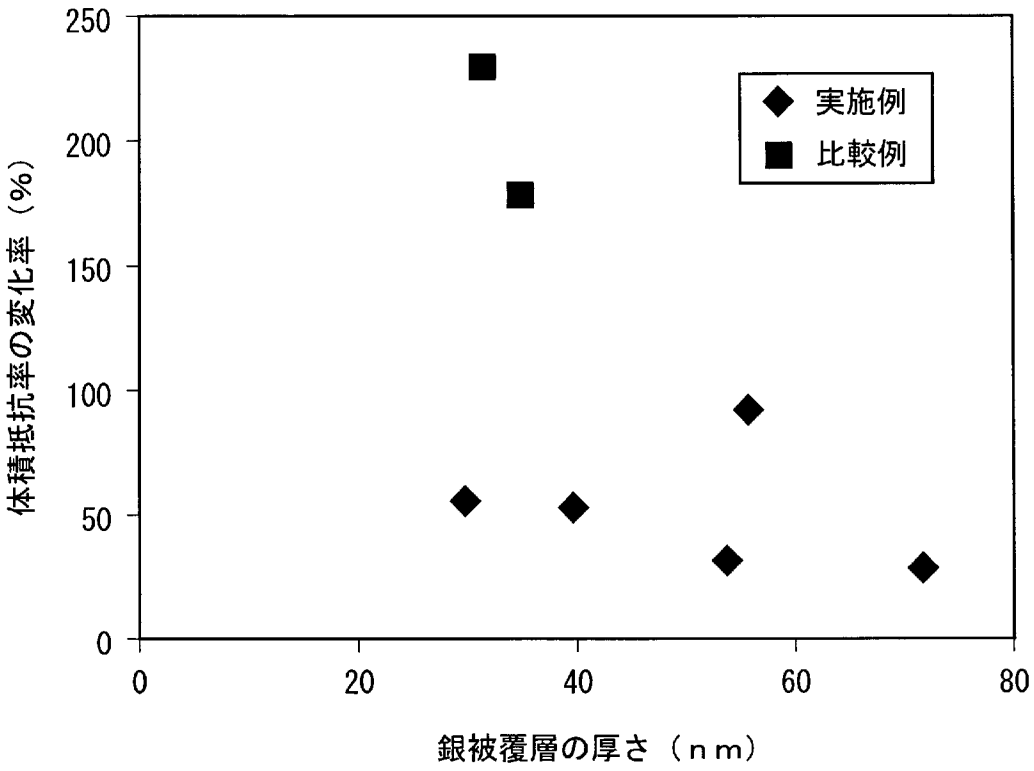
[図1]


250
200
150
100
50
0
体積抵抗率の変化率（%）
実施例
比較例
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3
結晶子径の比D(111)／D(200)

[図2]


250
200
150
100
50
0
体積抵抗率の変化率（%）
実施例
比較例
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
結晶子径の比D(200)／D(220)

[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/014638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B22F1/02*(2006.01)i, *B22F1/00*(2006.01)i, *B22F9/08*(2006.01)i, *H01B1/00*(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)
B22F1/02, B22F1/00, B22F9/08, H01B1/00, 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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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. |
|---|---|---|
| A | JP 2015-21143 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 02 February 2015 (02.02.2015), (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2013-258128 A (Tohoku University), 26 December 2013 (26.12.2013), & US 2015/0136219 A1 & WO 2013/172362 A1 & EP 2851907 A1 & TW 201407638 A & CN 104508759 A | 1-10 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 21 April 2017 (21.04.17) | 16 May 2017 (16.05.17) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１４６３８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, H01B1/00(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.　B22F1/02, B22F1/00, B22F9/08, H01B1/00, 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 | １９７１－２０１７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１７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 |
|---|---|---|
| A | JP 2015-21143 A (ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社) 2015.02.02, (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP 2013-258128 A (国立大学法人東北大学) 2013.12.26, & US 2015/0136219 A1 & WO 2013/172362 A1 & EP 2851907 A1 & TW 201407638 A & CN 104508759 A | 1-10 |

☐　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<br>２１．０４．２０１７ | 国際調査報告の発送日<br>１６．０５．２０１７ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｅ　９２６５<br>坂本　薫昭<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５ |