(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4078410号
(P4078410)
(45)発行日　平成20年4月23日(2008.4.23)　(24)登録日　平成20年2月15日(2008.2.15)

(51)Int.Cl.			F I		
B22F	1/00	(2006.01)	B22F	1/00	R
B22F	1/02	(2006.01)	B22F	1/02	A
B22F	9/24	(2006.01)	B22F	9/24	B

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-178892
(22)出願日　平成11年6月24日(1999.6.24)
(65)公開番号　特開2001-11502(P2001-11502A)
(43)公開日　平成13年1月16日(2001.1.16)
審査請求日　平成18年3月29日(2006.3.29)

(73)特許権者　506334182
ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
(74)代理人　100076130
弁理士　和田　憲治
(74)代理人　100129470
弁理士　小松　高
(72)発明者　佐野　和司
東京都千代田区丸の内１丁目８番２号　同和鉱業株式会社内
(72)発明者　岡田　美洋
東京都千代田区丸の内１丁目８番２号　同和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銀拡散銅粉の製法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
銅塩水溶液とアルカリ剤を反応させて水酸化銅を析出させた懸濁液に還元剤を添加して亜酸化銅にまで中間還元し、該亜酸化銅の懸濁液に酸素含有ガスを吹き込んで酸化処理したあと、抱水ヒドラジンまたは有機系還元剤を添加して金属銅粉にまで水中で最終還元し、得られた該還元剤と金属銅粉を含む液に硝酸銀を添加して銀被着銅粉を製造し、得られた銀被着銅粉を非酸化性雰囲気中１５０～６００℃の温度で熱処理する銀拡散銅粉の製法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は導電フィラー等に好適な銀拡散銅粉の製法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
導電ペーストや塗料は，樹脂バインダーやビヒクル中に金属粉を導電フィラーとして分散させることによって得られるが，導電フィラーとしては銅粉や銀粉が通常使用されている。銅粉は銀粉に比べて安価であるが，耐酸化性に劣り，また温度が１１０℃以上では酸化膜が発生し易いので導電塗料の熱安定性を劣化させるという問題がある。一方，銀粉の場合は耐酸化性も耐久性も良好であるが，マイグレーションが発生しやすいことや価格が高いことなどの問題がある。

【０００３】
このようなことから銅粉の粒子表面に銀を被着または被覆する方法が種々提案されている。例えば特開昭５３－１３４７５９号公報や特開昭６０－２４３２７７号公報には銀錯塩溶液を用いて銅粉の粒子表面に金属銀を置換析出させる方法が記載され，特開平１－１１９６０２号公報にはキレート剤としてのＥＤＴＡ中に銅粉を分散させ，その表面に銀を還元被覆させる方法が記載されている。また，特に銀によるマイグレーションを抑制するものとして，特開昭６１－６７７０２号公報では銅粒子の表面に銀とチタネートカップリング剤を被覆すること，また特公平６－７２２４２号公報ではＣｕとＡｇの融液を不活性ガス気流中で急冷凝固することによって粉体化し，これによって内部から表面にむけて銀濃度が次第に増加する領域をもつ粒子とすることを開示している。

【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
銀錯塩溶液やＥＤＴＡを用いて銀を銅粒子表面に析出させたものでは，粒子表面は実質的に金属銀そのものの性質を示すので，銅粉に比べるとマイグレーションは著しく発生しやすくなる。このため，銅粉に比べて電導性や耐酸化性が改善されたとしても，マイグレーションの点では導電フイラーとしては問題となる。特開昭６１－６７７０２号公報のようにチタネートカップリング剤を用いると銀によるマイグレーションの抑制が図れるかも知れないが，チタネートカップリング剤が表面に存在する分，導電性が低下するうえ，別途に製造工程と薬品を必要としてコスト高とならざるを得ない。特公平６－７２２４２号公報のようにアトマイズ法で銀含有の銅粉末を製造する場合には，融点以上の高温設備を必要とするうえ，粒径制御が困難であるという問題がある。

【０００５】
したがって，本発明は前記のような従来技術の問題を解消し，銅粒子に銀を含ませることによる導電性や耐酸化性の向上効果を享受したうえ，さらにマイグレーションが発生しがたい銀含有銅粉を得ることを目的としたものである。

【０００６】
【課題を解決するための手段】
前記の目的を達成せんとしてなされた本発明によれば，表面に銀を被着した銅粒子からなる銀被着銅粉を非酸化性雰囲気中１５０～６００℃の温度で熱処理する銀拡散銅粉の製法を提供する。該熱処理に供する銀被着銅粉は，銅粒子の表面に金属銀の単体が点状または島状に被着した粒子からなることができ，このような銀被着銅粉は金属銅粉と硝酸銀を還元剤が溶存する水溶液中で反応させることによって得られる。また，熱処理に供する銀被着銅粉は，銅粒子の表面に金属銀の膜が一様に被着した粒子であってもよく，このような銀被着銅粉は錯塩水溶液中で銅粉に銀イオンを作用させることによって得られる。いずれにしても，これらの銀被着銅粉を当該熱処理に供することにより，銅粒子の表面に存在した金属銀は単体としては粒子表面に存在せず粒子中に拡散した状態となり，これによって，銀に由来するマイグレーション現象が抑制される。

【０００７】
したがって，本発明によれば，Ａｇ：０．５～１０重量％，残部がＣｕおよび不可避的不純物からなる組成を有し，金属銀の単体が粒子表面に実質上存在せず且つ平均粒径が１０μｍ以下の銀拡散銅粉が提供され，またＡｇ：０．５～１０重量％，残部がＣｕおよび不可避的不純物からなる組成を有し，金属銀の単体が粒子表面に実質上存在せず且つ平均粒径が１０μｍ以下の銀拡散銅粉を導電フイラーとして用いた導電ペーストが提供される。

【０００８】
【発明の実施の形態】
図５に見られるように，銅と銀は平衡状態図的には実質的に固溶し合わず，共晶点温度７７９℃においてもＣｕ中にＡｇが最大５at.%程度しか固溶せず，温度が下がるにしたがってその固溶限は少なくなり，常温では殆んど固溶しない。このように平衡論的にはＣｕ中にＡｇは固溶しない筈であるが，径の小さな銅粒子の表面に単体の金属銀が被着した状態で，これを非酸化性雰囲気中，好ましくは弱還元性雰囲気中で１５０～６００℃の適切な

温度範囲で熱処理すると，表面に被着していた金属銀が銅粒子の内部に拡散することがわかった。すなわち，表面に単体として存在した金属銀が銅中にあたかも固溶するような現象が生じ，表面に存在した銀はもはや電子顕微鏡観察（ＳＥＭ）では見えなくなるのである。この現象を説明の都合上「銀の拡散現象」と呼び，この現象によって銅粒子中に銀が拡散した粉体を「銀拡散銅粉」と呼ぶことにする。この銀の拡散現象は母体の銅が微細粒子であることに起因し，微粒子であるが故の表面エネルギーが関与しているものと考えられる。なお，銅粒子の表面に金属銀が単体状で被着している粉体を「銀被着銅粉」と呼ぶ。

【０００９】

その熱処理に供する温度は，銅粒子の粒径，銅粒子に付着している銀量割合，銀の付着形態（点在しているか，島状に存在しているか，膜状に被着しているか等）によって適切に選定されるが，１５０℃より低いと十分に銀が拡散せず，６００℃を超えると粒子同士が焼結するおそれがあるので，１５０～６００℃の範囲で選定されねばならない。好ましい熱処理温度は２００～５５０℃，さらに好ましくは２５０～５００℃の範囲である。その温度での保持時間も粒子形態に応じて適切に選定されねばならないが，通常は５～２００分の範囲，好ましくは１００～１５０分でよい。熱処理に供する雰囲気は非酸化性雰囲気であることが必要であり，不活性ガス雰囲気（例えば窒素ガス雰囲気），好ましくは弱還元性雰囲気（例えば窒素ガス＋２０vol.％以下の水素ガス）であるのがよい。

【００１０】

導電フイラーとして適する金属粉の粒径は一般に０.１～１０μｍ程度であるが，本発明においても，このような粒径の銀被着銅粒子粉体を熱処理することにより，ほぼ同径の銀が銅中に拡散した銀拡散銅粉が得られる。本発明に従う銀拡散銅粉の組成は，Ａｇ：０.５～１０重量％，残部がＣｕおよび不可避的不純物であり，好ましくはＡｇが１.０～５.０重量％である。Ａｇが０.５重量％以下では，銅に銀を添加することによる耐酸化性の向上効果が得られず，１０重量％以上では耐酸化性向上効果が飽和し価格も高価となるので望ましくない。

【００１１】

金属銀が銅粒子の表面に単体として被着している「銀被着銅粉」の場合には，これをフイラーとした導電ペーストにマイグレーションが発生しやすいが，本発明によって得られる「銀拡散銅粉」の場合には，これをフイラーとした導電ペーストにマイグレーションが発生し難くなることがわかった。前者では，銀に起因するマイグレーションを誘発するのに対し，後者では銀よりも銅の性質が粉体表面で優位となってマイグレーションを抑制するものと考えられる。

【００１２】

本発明に従う「銀拡散銅粉」を得るには，湿式法で得た「銀被着銅粉」を熱処理に供するのがよい。湿式法によれば，粒径や粒度分布・さらには形状（板状・球状等）および銀の付着状態等を制御することが容易で，設備も比較的簡単である。とくに，本発明者らは，粒径・粒度分布・形状・銀付着形態・等の制御が容易な銀被着銅粉の製法として，銅塩水溶液とアルカリ剤を反応させて水酸化銅を析出させた懸濁液に還元剤を添加して亜酸化銅にまで中間還元し，該亜酸化銅の懸濁液に酸素含有ガスを吹き込んで酸化処理したあと，抱水ヒドラジンまたは有機系還元剤を添加して金属銅粉にまで水中で最終還元し，得られた該還元剤と金属銅粉を含む液に硝酸銀を添加することを特徴とする銀被着銅粉の製造法を開発し，これを特願平１１－０５４９８１号に提案した。この方法によると，その条件設定により，ほぼ球形の銅粒子の表面に金属銀が点状または島状に被着した「銀被着銅粉」が得られ（例えば後記の図１），この「銀被着銅粉」を熱処理すると球形粒子からなる「銀拡散銅粉」が得られる（後記の図２）。

【００１３】

特願平１１－０５４９８１号で提案した銀被着銅粉の製法は，金属銅粉と硝酸銀を還元剤が溶存する水溶液（還元電位が－２００ｍＶ以下）中で反応させる点を一つの特徴とし，銅粉の湿式製造法の最終工程の液に硝酸銀を添加することによって，前記の金属銅粉と硝

酸銀を還元剤が溶存する水溶液を得る点を一つの特徴とし，銅粉の湿式製造法として亜酸化銅への一次還元と，金属銅への最終還元の間に，酸化工程を挿入した点を一つの特徴としている。これらの特徴点は特願平１１－０５４９８１号に記載のとおりであるが，要するに，粒径・粒度分布・形状・銀付着形態・銀付着量などが制御性よく操作でき，導電ペーストに適した銀被着銅粉が得られるので，この方法で得られた銀被着銅粉を本発明に従う熱処理に供して銀拡散銅粉を得ることが好ましい。

【００１４】

もっとも，従来から公知の方法によって製造された銀被着銅粉に対しても，本発明は適用でき，例えば錯塩水溶液中で銅粉に銀イオンを作用させて銀被着銅粉を得たり，ＥＤＴＡ法で銅粉の表面に銀を還元被着させて，銅粒子の表面に一様に薄い銀膜を形成した銀被着銅粉（後記の図３）を得て，本発明に従う熱処理を適用しても銀拡散銅粉（後記の図４）を得ることができる。

【００１５】

いずれにして，湿式還元法で銅粉を製造し，その銅粉に湿式法で銀を被着させて銀被着銅粉を製造し，これを本発明に従う熱処理に供することによって，銀と銅の有利な性質を兼備した銀拡散銅粉を得ることができる。この銀拡散銅粉の粒径は導電フイラーとして適する０．１～１０μｍであることができ，粒子形状は表面が滑らかな球状である。そして銀を含有するにも拘わらず，この銀拡散銅粉を用いた導電ペーストは後記の実施例に示すように，マイグレーションが起き難いという特徴がある。したがって，この銀拡散銅粉を含有する導電ペーストを用いると品質のよいプリント電子回路用導線が得られる。

【００１６】

【実施例】

〔実施例１〕

濃度４８％のＮａＯＨ水溶液５３９ｇに純水４１５８ｇを加えてなる温度２７℃のアルカリ水溶液と，純水２２００ｇに硫酸銅（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）６６２．５ｇを溶解した温度２９℃の硫酸銅水溶液とを混合（ｐＨは１３．７であり，液中の銅に対して苛性ソーダの当量比が１．２５である）し，撹拌して水酸化銅が析出した懸濁液を得る。この懸濁液全量に対し，ブドウ糖９９３．５ｇを純水４１４０ｇに溶かしたブドウ糖水溶液全量を添加し，添加後３０分間で液の温度を７０℃まで昇温した後，１５分間保持する。ここまでの処理操作は全て窒素雰囲気下で行う。ついで，この液中に６２ｍｌ／分の流量で２００分間にわたって空気をバブリングさせる。これにより，液のｐＨは６．２となる。

【００１７】

この懸濁液を窒素雰囲気中で２日間静置したあと，上澄液（ｐＨ７．０１）を除去し，沈殿をほぼ全量採取し，この沈殿物に純水７００ｇを追加する。この懸濁液全量に対し，抱水ヒドラジン６５ｇを添加する。発熱反応により液の温度は５０℃に昇温し，最終的に８０℃まで昇温して反応が終了する。反応が終了した液は，抱水ヒドラジンが溶存した水溶液中に金属銅粉が含まれる液である。

【００１８】

このようにして得られた，抱水ヒドラジンが溶存した水溶液中に金属銅粉が懸濁した液は，還元電位が－４００ｍＶであり，液中の金属銅粉は当初の硫酸銅のモル比に実質的に等しく，ほぼ２６０ｇである。この銅量のほぼ３重量％に相当する銀量となるように硝酸銀１２．７ｇを純水７５ｇに溶解し，この硝酸銀水溶液の全量を，チューブポンプを用いて６０分かけて少量づづ連続的に，５０℃に維持した該金属銅粉の懸濁液に，撹拌しながら，添加した。反応終了後の懸濁液をろ過し，水洗し乾燥して銀被着銅粉を得た。

【００１９】

得られた銀被着銅粉の電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）を図１に示した。図１に見られるように，各銅粒子の表面には銀が単体として点在しており（粒子表面に白く光ってみえる多数の小さなつぶつぶ），銅の表面に銀単体金属の粒が被着している状況がわかる。なお，図１の右上に見える一番大きな粒子の径は約５μｍであるが，この粉体全体の平均粒径は４μｍである。

【００２０】
このようにして得た銀被着銅粉１００ｇを，窒素と水素の混合ガス流量（窒素９０Ｌ／ｍｉｎ＋水素１０Ｌ／ｍｉｎ）に雰囲気制御してある静置式熱処理炉に装入し，５００℃で１２０分間の熱処理を行なった。得られた熱処理品の電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）を図２に示した。図２に見られるように，熱処理前の図１のものに見られた粒子表面の白点（金属銀の単体）は消失し，粒子表面は全体として角がとれて滑らかな状況になっているのがわかる。すなわち，熱処理によって銅表面に点在した金属銀は銅粒子内に拡散し，最外表面には金属銀の単体は実質的に存在していない銀拡散銅粉が得られた。
【００２１】
図１の銀被着銅粉と，図２の銀拡散銅粉を次の電気抵抗とマイグレーションの試験に供した。試験結果を表１に示した。なお，表１には平均粒径がほぼ同じ銅粉と銀粉についてのマイグレーション試験結果も参考例として併記した。
〔電気抵抗の測定〕
試料粉３０ｇをフエノール系樹脂７．５ｇと混練してペーストを作成し，これをガラス基板上に厚さ３０μｍで塗膜化し，乾燥後，その体積抵抗値（Ω・ｃｍ）を測定した。
〔マイグレーションの測定〕
試料粉：フエノール樹脂：ＢＣＡ＝８．４：１．６：０．４の割合で混練してペーストを作成し（ＢＣＡはブチルカルビトールアセテートを示す），ガラス基板上で，幅１ｍｍの線状パターン２本を間隙０．３ｍｍを開けて同一直線上に形成し，大気循環式乾燥機中で１５０℃×１５分間乾燥する。該間隙に純水１滴を垂らし，該間隙の両側のパターン間に電圧（７．５Ｖ）を印加し，該間隙が導通状態になる迄の時間（絶縁時間）を測定する。導通状態の判断は電源回路に組み込んだ電圧計によって行う。
【００２２】
【表１】

試料粉		写真	電気抵抗（Ω・cm）	ﾏｲｸﾞﾚｰｼｮﾝ絶縁時間・秒
熱処理前の銀被着銅粉		図１	3.86×10^{-3}	50.2
熱処理後の銀拡散銅粉		図２	3.82×10^{-3}	86.3
参考例	銅　粉		2.90×10^{-2}	100.9
	銀　粉		—	4.9

【００２３】
表１の結果から，熱処理後の銀拡散銅粉では，熱処理前の銀被着銅粉に比べてマイグレーション絶縁時間が３６秒増え，どちらかと言えば銅粉に近いところまでマイグレーションが抑制されたことがわかる。なお，両者の電導性については有意差は見られない。
【００２４】
〔実施例２〕
ＥＤＴＡ（エチレンジアミンテトラ酢酸塩）２４．４ｇと炭酸アンモニウム１２．０ｇを純水２８８．６ｇに溶解した溶液に，硝酸銀１２．７を純水７５ｇに溶解した硝酸銀溶液を添加して，ＥＤＴＡ－Ａｇ溶液を調製した。次にＥＤＴＡ４１．２ｇと炭酸アンモニウム４１．２９ｇを純水１４３８ｇに溶かし，平均粒径５μｍの銅粉２６０ｇを分散させた銅粉パルプを調製し，前記のＥＤＴＡ－Ａｇ溶液と混合し，３０分間攪拌した。その後，ろ過・洗浄・乾燥し，銀が３重量％で残部が銅からなる銀被着銅粉を得た。得られた銀被着銅粉の電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）を図３に示した。図３の粒子は表面が平滑であり，図１のものの様に銀は点在していない。すなわち，本例で得られた図３の銀被着銅粉は銅粒子

の表面に薄い金属銀が膜状に被着したものである。図３の中央の粒子は粒径がほぼ６μｍである。

【００２５】

この銀被着銅粉を，実施例１の場合と同じ条件で熱処理した。得られた熱処理品（銀拡散銅粉）の電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）を図４に示した。図４の粒子も図２のものと同様に表面の銀が内部に拡散し，表面は全体として角がとれて滑らかな状況になっている。すなわち，熱処理によって銅粒子の表面の金属銀の被膜は銅粒子内に拡散し，最外表面には金属銀の単体は実質的に存在していない銀拡散銅粉が得られた。

【００２６】

この銀拡散銅粉を，実施例１の場合と同じ電気抵抗とマイグレーションの試験に供した。試験結果を表２に示した。なお，表２には平均粒径がほぼ同じ銅粉と銀粉についてのマイグレーション試験結果も参考例として併記した。

【００２７】

【表２】

試料粉		写真	電気抵抗（Ω・cm）	ﾏｲｸﾞﾚｰｼｮﾝ絶縁時間・秒
熱処理前の銀被着銅粉		図３	2.03×10^{-4}	45.1
熱処理後の銀拡散銅粉		図４	1.97×10^{-4}	76.4
参考例	銅　　粉		2.90×10^{-2}	100.9
	銀　　粉		—	4.9

【００２８】

表２の結果から，本例で得られた銀拡散銅粉も，マイグレーション時間が熱処理前の銀被着銅粉に比べて３０秒長くなっており，マイグレーションが抑制されていることがわかる。なお，導電性については，金属銀が膜状に被着した銀被着銅粉の方が熱処理拡散銅粉より若干良好である。

【００２９】

【発明の効果】

以上説明したように，銅粉に銀を含有させて耐酸化性や導電性を改善させる場合に，この粉体を用いた導電ペーストはマイグレーションが起きやすいという問題があったが，本発明によると該粉体を簡単な処法でマイグレーションの起き難い形態に改質することができ，導電ペースト用のフイラーとして好適な銀含有銅粉が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　熱処理前の銀被着銅粉の例を示す電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）である。

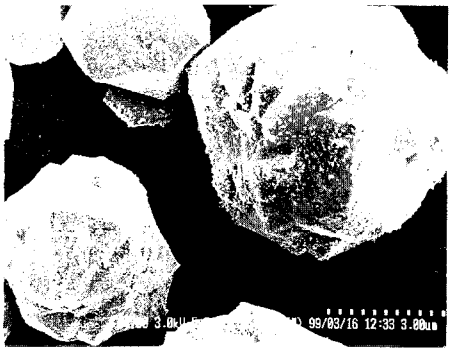
【図２】　図１の銀被着銅粉を熱処理した銀拡散銅粉の例を示す電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）である。

【図３】　熱処理前の銀被着銅粉の他の例を示す電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）である。

【図４】　図３の銀被着銅粉を熱処理した銀拡散銅粉の例を示す電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）である。

【図５】　銅と銀の二元平衡状態図である。

【図１】



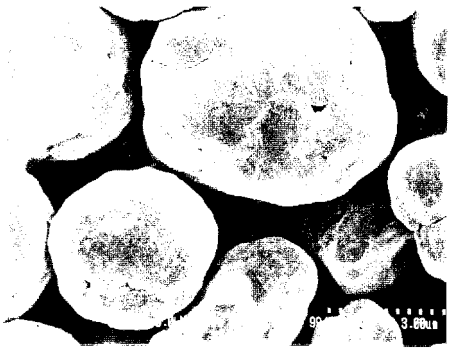
【図２】



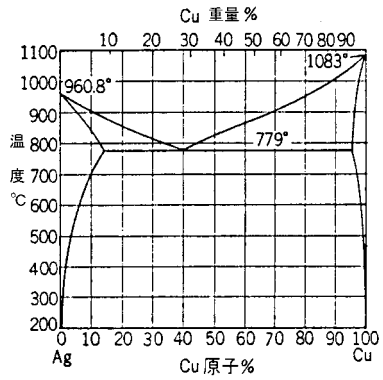
【図３】



【図４】



【図５】


Cu 重量%
10 20 30 40 50 60 70 80 90
1100
1000
900
温 800
度 700
℃ 600
500
400
300
200
960.8°
1083°
779°
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Ag
Cu
Cu 原子%

フロントページの続き

(72)発明者　三好　宏昌
東京都千代田区丸の内１丁目８番２号　同和鉱業株式会社内
(72)発明者　高田　賢臣
東京都千代田区丸の内１丁目８番２号　同和鉱業株式会社内

審査官　佐藤　陽一

(56)参考文献　特開昭６０－２４３２７７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０９２８０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１１９６０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B22F　1/00-1/02
B22F　9/24-9/26