

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-196105

(P2010-196105A)

(43) 公開日 平成22年9月9日(2010.9.9)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
<b>B 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 F	1/00	L	4 K 0 1 8	
<b>C 2 2 C</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	9/00		5 G 3 0 1	
<b>H O 1 B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 B	5/00	F	5 G 3 0 7	
<b>H O 1 B</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 B	1/22	A		
			H O 1 B	1/22			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-41559 (P2009-41559)  
 (22) 出願日 平成21年2月24日 (2009.2.24)

(71) 出願人 000006183  
 三井金属鉱業株式会社  
 東京都品川区大崎1丁目11番1号  
 (74) 代理人 100101236  
 弁理士 栗原 浩之  
 (74) 代理人 100128532  
 弁理士 村中 克年  
 (72) 発明者 織田 晃祐  
 岐阜県飛騨市神岡町鹿間1-1 神岡鉱業  
 株式会社金属粉工場内  
 (72) 発明者 関口 誠  
 岐阜県飛騨市神岡町鹿間1-1 神岡鉱業  
 株式会社金属粉工場内

最終頁に続く

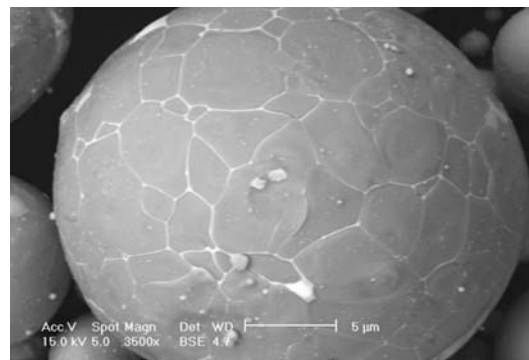
(54) 【発明の名称】 導電性ペースト用銅粉及び導電性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 粒度微細ながら耐酸化性、導電性のバランス共に損なわない銅粉、さらには形状や粒度のパラツキが小さく、低含有酸素濃度である導電性ペースト用銅粉を提供する。

【解決手段】 粒子内部にBiを0.05atm%~10atm%含有する導電性ペースト用銅粉とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粒子内部に Bi を 0.05 atm% ~ 10 atm% 含有することを特徴とする導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 2】

粒子内部に P (りん) を 0.01 atm% ~ 0.3 atm% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 3】

Bi / P (atm比) が 4 ~ 200 であることを特徴とする請求項 2 に記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 4】

粒子内部に Ag を 0.1 atm% ~ 10 atm% 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 5】

粒子内部に Si を 0.1 atm% ~ 10 atm% 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 6】

粒子内部に In を 0.1 atm% ~ 10 atm% 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 7】

アトマイズ法により製造されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 8】

240 及び 600 での重量変化率 (Tg (%)) / 比表面積 (SSA) の差が 1% / m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup> ~ 30% / m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup> であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉を含有することを特徴とする導電性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、導電性ペースト用銅粉及びそれを用いた導電性ペーストに関し、特に、スクリーン印刷アディティブ法による導体回路形成用や積層セラミックコンデンサの外部電極用等の各種電氣的接点部材用の導電性ペーストの導電材料等に好適な銅粉とそれを用いた導電性ペーストに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

銅粉は、その取り扱いの容易性から、スクリーン印刷アディティブ法による導体回路形成用や、積層セラミックコンデンサの外部電極用等の各種電氣的接点部材用の導電性ペーストの導電材料等として従来から広く利用されている。

## 【0003】

上記導電性ペーストは、例えば、銅粉にエポキシ樹脂等の樹脂及びその硬化剤等の各種添加剤を配合して混練することにより得ることができる。このときに使用される銅粉は、銅塩を含む溶液等から還元剤により析出させる湿式還元法や、銅塩を加熱気化させて気相中で還元させる気相還元法や、溶融した銅地金を不活性ガスや水等の冷媒で急冷して粉末化するアトマイズ法等により、製造することができる。

## 【0004】

上述したような銅粉の製造方法のうち、アトマイズ法は、一般的に広く利用されている湿式還元法に比べて、得られる銅粉中の不純物の残留濃度を小さくすることができると共

10

20

30

40

50

に、得られる銅粉の粒子の表面から内部に至る細孔を少なくすることができるという利点を有している。このため、アトマイズ法により製造された銅粉は、導電性ペーストの導電材料に使用した場合、ペースト硬化時のガス発生量を少なくできると共に、酸化の進行を大幅に抑制できるという利点を有している。

【0005】

しかし、銅粉は、その導電性の高さゆえ、導電性ペーストの導電材料に好適であるが、粒度が微細になるにつれ、耐酸化性に劣ることとなり、それを改善するために粒子表面を耐酸化性のある銀でコートする（特許文献1参照）、無機酸化物でコートする（特許文献2参照）等の方策が採られていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平10-152630号公報

【特許文献2】特開2005-129424号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

昨今は導電性ペースト等による回路形成に際して、より微細化が求められ、必然的に導電性ペースト用に用いられる導電粉の粒度も微細化が求められている。それと同時に、ペースト特性の安定性、信頼性を確保する上で、形状や粒度のバラツキが小さく、かつ導電性を損なわないものでなければならない。そして耐酸化性改善のみ捉えれば、特許文献1ないし2等の技術で対応が可能となった。

【0008】

しかし、特許文献1ないし2等の技術では、被覆技術に依存するため、銅以外の導電性を損なう成分を多く要すこととなるのみならず、芯材である銅粉粒子からの剥離の問題が生じる。また、形状や粒度のバラツキを小さくする上でも、構成する粒子が一様に均質であり、なおかつ低含有酸素濃度であることが望まれているが、かかる銅粉については未だ満足のものも見出されていない。

【0009】

本発明は、粒度微細ながら耐酸化性、導電性のバランス共に損なわない銅粉、さらには形状や粒度のバラツキが小さく、低含有酸素濃度である導電性ペースト用銅粉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】

【0010】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、銅粉の粒子内部に特定量のBiを含有させると、上記課題が解決することを見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明の導電性ペースト用銅粉は、粒子内部にBiを0.05atm%~10atm%含有することを特徴とする。

さらに、粒子内部にP(りん)を0.01atm%~0.3atm%含有してもよく、Bi/P(atm比)が4~200であることが好ましい。

また、粒子内部にAgを0.1atm%~10atm%含有していてもよく、粒子内部にSiを0.1atm%~10atm%含有していてもよく、また、粒子内部にInを0.1atm%~10atm%含有していてもよい。

そして、アトマイズ法により製造されたものであることが好ましい。

また、240及び600での重量変化率(Tg(%))/比表面積(SSA)の差が1%/m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>~30%/m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。

本発明の他の態様は、上記導電性ペースト用銅粉を含有する導電性ペーストにある。

【発明の効果】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の導電性ペースト用銅粉は粒度微細ながら耐酸化性に優れ、かつ導電性のバランスも取れている。さらには形状や粒度のバラツキが小さく、低含有酸素濃度であるので、スクリーン印刷アディティブ法による導体回路形成用や、積層セラミックコンデンサの外部電極用等の各種電氣的接点部材用の導電性ペーストの導電材料等に極めて良好に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例2のSEM観察結果を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

本発明による導電性ペースト用銅粉の実施の形態を説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0015】

本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、粒子内部にBiを0.05atm%~10atm%含有することを特徴とする。

【0016】

ここで重要なのは、単にBiを含有しているというのではなく、特定量を粒子内部に含有することにある。

【0017】

20

すなわち、上記特許文献等、代表的な従来技術に開示されている、銅より導電性に劣る各種物質、あるいは化合物が、芯材である銅粉粒子表面に被覆、あるいは付着している銅粉では、耐酸化性改善には効果はあるものの、本発明が求める、導電性を損なうことなく、粒度微細で、耐酸化性に優れた銅粉を得ることが出来ない。

【0018】

なお、本発明に係る導電性ペースト用銅粉に含まれるBi成分は、Cuの結晶粒界、特に粒子表面の結晶粒界に存在していることが多く観察され、粒子の微細化との相関性も推測される。

【0019】

30

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉のBi含有量は0.05atm%~10atm%であり、好ましくは0.5atm%~5atm%であり、より好ましくは0.5atm%~3atm%である。この含有量が0.05atm%未満では、本発明の求める効果が期待できない。また、10atm%を超える場合、導電性が損なわれるのみならず、添加に見合った効果が得られない。

【0020】

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、個数平均粒径を0.5 $\mu$ m~50 $\mu$ mにすることができ、微細な前記導体回路形成用の導電性ペーストの導電材料等に好適である。

【0021】

40

Bi成分を銅粉粒子に含有させた場合、殊に粒子を微細化させる効果が著しい。たとえば、Bi含有量が0.05atm%~3.0atm%程度とすると、ガスアトマイズ法により得られる銅粉のD<sub>50</sub>は5 $\mu$ m~25 $\mu$ m程度とすることができる。また水アトマイズ法で得られる銅粉のD<sub>50</sub>は1 $\mu$ m~5 $\mu$ m程度とすることができる。かかるBi含有量の銅粉であれば、後述するように、使用時の導電性を損なうこともない。なお、D<sub>50</sub>はレーザ回折散乱式粒度分布測定装置等により測定される体積累積粒径である。

【0022】

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、単に粒子の微細化に効果があるばかりでなく、狭い粒度分布であること、粗粒が少ないこと等の特徴を有することが好ましい。

【0023】

具体的には、粒度分布は、D<sub>50</sub>及び標準偏差値SDとから求められる変動係数(SD/D<sub>50</sub>)が0.2~0.6程度とすることが可能である。このような銅粉であれば、導

50

電性ペーストの導電材料等に使用した場合のペースト中での分散性を向上させることができるので、非常に好ましい。また、粗粒はガスアトマイズ法により得られる銅粉の $D_{50}$ を $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 程度とした場合、 $D_{90}$ で $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 程度とすることが可能である。また水アトマイズ法により得られる銅粉の $D_{50}$ を $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 程度とした場合、 $D_{90}$ で $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度とすることが可能である。このような銅粉であれば、導電性ペーストの導電材料等に使用した場合の微細回路の信頼性に優れ、非常に好ましい。

**【0024】**

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、Biの他、粒子内部にP(りん)を好ましくは $0.01\text{atm}\% \sim 0.3\text{atm}\%$ 、より好ましくは $0.02\text{atm}\% \sim 0.1\text{atm}\%$ 含有すると良い。Bi及びPが銅粉中に共存し、このような特定量の範囲にあれば、粒度微細で、耐酸化性を有し、導電性を損なわないこともさることながら、さらに形状や粒度のバラツキが小さく、低含有酸素濃度である特徴が向上する。なお、Pは、粒子内部の金属相中に一様に分布していることが好ましい。

10

**【0025】**

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、Bi/P(atm比)が好ましくは $4 \sim 200$ 、より好ましくは $10 \sim 100$ である。Bi/Pの比がこのような範囲であると、粒度微細、耐酸化性、高導電性、形状や粒度のバラツキが小、低含有酸素濃度であるという特徴のバランスが取りやすい。

**【0026】**

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、粒子内部にAgを好ましくは $0.1\text{atm}\% \sim 10\text{atm}\%$ 、より好ましくは $0.5\text{atm}\% \sim 5\text{atm}\%$ 、最も好ましくは $0.5\text{atm}\% \sim 3\text{atm}\%$ 含有するとよい。このような特定量の範囲であれば、導電性ペースト用銅粉の耐酸化を維持したまま、より導電性を向上させることができ、かつコストも抑えられる。なお、Agは、粒子内部の金属相中に一様に分布していることが好ましい。

20

**【0027】**

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、粒子内部にSiを好ましくは $0.1\text{atm}\% \sim 10\text{atm}\%$ 、より好ましくは $0.5\text{atm}\% \sim 5\text{atm}\%$ 、最も好ましくは $0.5\text{atm}\% \sim 3\text{atm}\%$ 含有するとよい。このような特定量の範囲であれば、銅粉の耐酸化性をさらに向上させることができる。なお、Siは、粒子内部の金属相中に一様に分布していることが好ましい。

30

**【0028】**

そして、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、粒子内部にInを好ましくは $0.1\text{atm}\% \sim 10\text{atm}\%$ 、より好ましくは $0.2\text{atm}\% \sim 8\text{atm}\%$ 、最も好ましくは $1\text{atm}\% \sim 3\text{atm}\%$ 含有するとよい。このような特定量の範囲であれば、銅粉の耐酸化性をさらに向上させることができる。なお、Inは、粒子内部の金属相中に分布していることが好ましい。

**【0029】**

そして、Bi、Ag、Si、P及びIn何れも含む場合、粒度微細ながら形状や粒度のバラツキが小さく、飛躍的に耐酸化性に優れていることに加え、より導電性に優れた導電性ペースト用銅粉となる。

40

**【0030】**

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、湿式還元法で得られるものであってもそれなりの効果を期待できるが、粒子形状が均整で、導電ペーストとして用いられる際にガス発生が少ない等の利点を考慮すると、アトマイズ法により製造されたものであると好ましい。

**【0031】**

アトマイズ法については、ガスアトマイズ法と水アトマイズ法があるが、粒子形状の均整化を図るならばガスアトマイズ法を、粒子の微細化を図るならば水アトマイズ法を選択すれば良い。また、アトマイズ法の内、高圧アトマイズ法により製造されたものであると

50

好ましい。このような高圧アトマイズ法により得られた銅粉は、粒子がより均整、あるいはより微細であり、好ましい。ちなみに、高圧アトマイズ法とは、水アトマイズ法においては、50MPa～150MPa程度の水圧力でアトマイズする方法であり、ガスアトマイズ法においては、1.5MPa～3MPa程度のガス圧力でアトマイズする方法である。

#### 【0032】

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、熱重量・示差熱分析装置による240及び600での重量変化率(Tg(%)) / 比表面積(SSA)の差(以下、(TG/SSA)と称す)が好ましくは1%/m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>～30%/m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>、より好ましくは1%/m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>～25%/m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。

10

#### 【0033】

この(TG/SSA)という特性値によれば、銅粉の耐酸化性をみることができる。また、240～600という温度領域は、例えば、セラミックコンデンサの外部電極焼成用導電ペースト等、主な導電性ペースト使用の際の加熱温度領域であり、この領域で耐酸化性を有することは非常に重要である。この(TG/SSA)が上記の好ましい範囲であると、耐酸化性が十分発揮され、高導電性を確保するにも好適である。

#### 【0034】

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、さらにNi、Al、Ti、Fe、Co、Cr、Mn、Mo、W、Ta、Zr、Nb、B、Ge、Sn、Zn等のうちの少なくとも一種以上の元素成分を加えることにより、融点を低下させて焼結性を向上させること等をはじめとする、導電性ペーストに求められる諸特性向上効果を上げることができる。これら元素の銅に対する添加量は、添加する元素の種類に応じた導電特性やその他の各種特性等から適宜設定されるが、通常、0.001質量%～2質量%程度である。

20

#### 【0035】

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、その形状が、粒状をなしていると好ましく、特に、球状をなしているとさらに好ましい。ここで、粒状とは、アスペクト比(平均長径を平均短径で除した値)が1～1.25程度で揃っている形状をいい、アスペクト比が1～1.1程度で揃っている形状を特に球状という。なお、形状が揃っていない状態は、不定形状という。このような粒状をなす銅粉は、相互のからみが少なくなり、導電性ペーストの導電材料等に使用した場合、ペースト中での分散性が向上するので、非常に好ましい。

30

#### 【0036】

また、本発明に係る導電性ペースト用銅粉は、含有酸素濃度を30ppm～2500ppmとすることにより、導電性を確実に確保することができ、導電性ペーストの導電材料等に好適なものとなる。

#### 【0037】

次に、本発明に係る導電性ペースト用銅粉の好ましい具体的な製造方法について説明する。

#### 【0038】

本発明の導電性ペースト用銅粉は、溶融した銅にBi成分を母合金、又は化合物等の形態で、所定量添加した後、所定のアトマイズ法により粉体化することにより製造可能である。

40

#### 【0039】

上記製造方法によれば、粒度微細ながら耐酸化性、導電性のバランス共に損なわない銅粉、さらには形状や粒度のパラッキが小さく、低含有酸素濃度である銅粉を製造することができる。

#### 【0040】

この理由は定かではないが、溶融した銅または銅合金に添加したBiが、導電性を損なわない程度で、生成銅粉粒子中の酸素を捉えて酸化を抑制するものと推測される。

#### 【0041】

50

さらに、B i 成分に加え、P 成分が加わると、アトマイズ時の溶湯の表面張力を小さくすることができ、粒子形状の均整化や溶湯中の脱酸素化が有効に行えるものと推測される。P 成分の添加は、B i 成分と同様、溶融した銅に P 成分を母合金、又は化合物の形態で、所定量添加すれば良い。

【0042】

また、B i 成分に加え、A g 成分を含有させることにより、銅粉の耐酸化性を確保しつつ、更に導電性を向上させることができる。

【0043】

また、B i 成分に加え、S i 成分や I n 成分を含有させることにより、銅粉の耐酸化性をさらに向上させることができる。

【0044】

また、上記製造方法においては、先に説明した理由から、高圧アトマイズ法を採用することが好ましい。ただし、ガスアトマイズ法に比して、水アトマイズ法では銅以外の添加成分の含有歩留まりが低い場合があるので、目的とする銅粉中の正味量に対し、B i の場合 1 ~ 10 倍量、P の場合 1 ~ 100 倍量、A g の場合 1 ~ 10 倍量、S i の場合 1 ~ 10 倍量、I n の場合 1 ~ 10 倍量を添加する必要がある。

【0045】

また、上記製造方法においては、アトマイズした後、還元処理しても良い。この還元処理により、酸化の進行しやすい銅粉の表面の酸素濃度をさらに低減することができる。ここで、上記還元処理は、作業性の観点から、ガスによる還元が好ましい。この還元処理用ガスは、特に限定されることはないが、例えば、水素ガス、アンモニアガス、ブタンガス等を挙げることができる。

【0046】

さらに、上記還元処理は、150 ~ 300 の温度で行うと好ましく、特に、170 ~ 210 の温度で行うとより好ましい。なぜなら、上記温度が 150 未満であると、還元速度が遅くなってしまい、処理効果を十分に発現することができず、上記温度が 300 を超えると、銅粉の凝集や焼結を引き起こしてしまうおそれがあり、上記温度が 170 ~ 210 であると、酸素濃度の効率のよい低減化を図りながらも、銅粉の凝集や焼結を確実に抑制することができるからである。

【0047】

また、上記製造方法においては、粉体化した後、分級すると好ましい。この分級は、目的とする粒度が中心となるように、適切な分級装置を用いて、得られた銅粉から粗粉や微粉を分離することにより容易に実施することができる。ここで、先に説明した変動係数 ( $SD/D_{50}$ ) が 0.2 ~ 0.6 となるように分級することが望ましい。

【0048】

以上説明したような銅粉に、例えば、エポキシ樹脂等の樹脂及びその硬化剤等の各種添加剤を配合して混練するなどして製造した本発明の導電性ペースト用銅粉を含有した導電性ペーストは、当該銅粉が、粒度微細ながら耐酸化性、導電性のバランスが取れており、形状のバラツキが少なく、かつ含有酸素濃度が低いので、スクリーン印刷アディティブ法による導体回路形成用や、積層セラミックコンデンサの外部電極用等の各種電氣的接点部材用の導電性ペーストの導電材料等に極めて良好に適用することができる。

【0049】

その他、本発明の導電性ペースト用銅粉は、積層セラミックコンデンサの内部電極、インダクタやレジスタ等のチップ部品、単板コンデンサー電極、タンタルコンデンサー電極、樹脂多層基板、セラミック (LTC) 多層基板、フレキブルプリント基板 (FPC)、アンテナスイッチモジュール、PAモジュールや高周波アクティブフィルター等のモジュール、PDP前面板及び背面板やPDPカラーフィルター用電磁遮蔽フィルム、結晶型太陽電池表面電極及び背面引き出し電極、導電性接着剤、EMIシールド、RF-ID、及びPCキーボード等のメンブレンスイッチ、異方性導電膜 (ACF/ACP) 等にも使用可能である。

10

20

30

40

50

## 【0050】

以下、本発明を下記実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。

## (実施例1)

ガスアトマイズ装置(日新技研(株)製、NEVA-GP2型)のチャンバ及び原料溶解室内を窒素ガスで充填した後、溶解室内にあるカーボン坩堝で原料を加熱溶解して溶融物とした(電気銅を溶解した溶湯中に、金属ビスマス $2.62\text{g}$ 添加して、 $800\text{g}$ の溶湯とし、十分に攪拌混合)。その後、溶湯を口径 $1.5\text{mm}$ のノズルから $1250$ 、 $3.0\text{MPa}$ で噴霧して、ビスマスを粒子内部に含む銅粉を得た。しかる後、 $53\mu\text{m}$ テストシブで篩い、篩下品を最終的な銅粉とした。得られた銅粉の特徴を表2に示す。

## 【0051】

## (実施例2~4)

金属ビスマス添加量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様の操作を行って、銅粉を得た。

## 【0052】

## (実施例5~11)

金属ビスマスに加え、銅-リン母合金(リン品位 $15\%$ )も表1に示すように添加した以外は実施例1と同様の操作を行って、銅粉を得た。

## 【0053】

## (実施例12および13)

金属ビスマスや銅-リン母合金以外に、電気銀を表1に示すように添加した以外は実施例1と同様の操作を行って、銅粉を得た。

## 【0054】

## (実施例14)

金属ビスマスや銅-リン母合金以外に、金属ケイ素(日本金属化学工業(株)製NIK SIL)を表1に示すように添加した以外は実施例1と同様の操作を行って、銅粉を得た。

## 【0055】

## (実施例15)

金属ビスマス以外に、金属インジウムを表1に示すように添加した以外は実施例1と同様の操作を行って、銅粉を得た。

## 【0056】

## (比較例1~4)

金属ビスマスおよび/または銅-リン母合金の添加量を表1に示すように添加した以外は実施例1と同様の操作を行って、銅粉を得た。

## 【0057】

10

20

30



【表 1】

	P-Cu母合金 添加量 (g)	Bi添加量 (g)	Ag添加量 (g)	Si添加量 (g)	In添加量 (g)
実施例1	—	2.62	—	—	—
実施例2	—	13.04	—	—	—
実施例3	—	50.31	—	—	—
実施例4	—	214.4	—	—	—
実施例5	1.30	13.04	—	—	—
実施例6	1.30	25.73	—	—	—
実施例7	1.30	50.32	—	—	—
実施例8	1.30	73.84	—	—	—
実施例9	1.30	214.2	—	—	—
実施例10	0.26	13.01	—	—	—
実施例11	0.26	50.32	—	—	—
実施例12	—	12.96	6.70	—	—
実施例13	1.30	12.97	6.70	—	—
実施例14	1.30	26.01	—	7.07	—
実施例15	—	6.50	—	—	3.60
比較例1	—	—	—	—	—
比較例2	1.30	—	—	—	—
比較例3	—	0.26	—	—	—
比較例4	1.30	0.26	—	—	—

10

20

30

40

50

## 【0058】

各実施例および比較例で得られた銅粉に関して、以下に示す方法で諸特性を評価した。その結果を表2～6に示す。また、実施例2で得られた銅粉について、3500倍の走査電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、図1に示すように、ピスマスは粒子表面の銅の結晶粒界に存在していた。なお、実施例及び比較例の銅粉は、Ag、Si、PやInについては、それぞれ、粒子内部に含んでいた。

## (1) ピスマス、リン、銀、ケイ素含有量

試料を酸で溶解し、ICPにて分析した。

## (2) 酸素濃度

酸素・窒素分析装置（堀場製作所株式会社製「EMGA-520（型番）」）により分析した。その結果を表2に示す。なお、経時的な耐酸化性劣化を評価するために、山陽精工製のSK-8000を用いてAir流量8L/分でそれぞれ10 /分で200 まで昇温し、その後1時間保持した試料の酸素濃度も測定した。その結果を表5に示す。

## (3) (TG/SSA)

40 ~ 600 でのTg (%)を示差熱重量同時測定装置（TG/DTA）（SII製、TG/DTA6300高温型）（昇温速度：10 /分、Air流量：200mL /分）で測定し、240 ~ 600 での重量変化率の差を求めた。一方、比表面積は粒度測定装置（日機装製、マイクロトラックMT-3000型）で測定した粒度分布から求め、両者の数値から算術的に求めた。なお、各温度におけるTG/SSA (% / m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>)を表3に、該TG/SSAを比較例1の純銅粉のTG/SSA（表中[TG/SSA]<sub>Cu</sub>と記載）で除した結果を表4に示す。

## (4) 粒子形状

走査型電子顕微鏡にて観察した。

(5) D<sub>50</sub>、SD、SD/D<sub>50</sub>

試料（0.2g）を純水（100mL）中に入れて超音波を照射して（3分間）分散させた後、粒度分布測定装置（日機装株式会社製「マイクロトラック（商品名）FRA（型

番) 」) により、体積累積粒径  $D_{50}$  及び標準偏差値  $S D$  並びに変動係数 ( $S D / D_{50}$ ) をそれぞれ求めた。

(6) 粉体抵抗

試料 15 g を筒状容器に入れプレス圧  $40 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $408 \text{ kgf/cm}^2$ ) で圧縮成形した測定サンプルを形成し、ロレスタ AP 及びロレスタ PD - 41 型 (いずれも三菱化学 (株) 社製) により測定を行った。

【0059】

【 表 2 】

	含有量 (atm%)					Bi/P (atm比)	$\Delta$ (TG/SSA) (%/m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	酸素濃度 (ppm)	粒子形状	D <sub>5.0</sub> ( $\mu$ m)	SD ( $\mu$ m)	SD/D <sub>5.0</sub>	D <sub>9.0</sub> ( $\mu$ m)
	P	Bi	Ag	Si	In								
実施例1	—	0.07	—	—	—	—	23.32	143.6	球状	24.73	12.61	0.51	39.32
実施例2	—	0.49	—	—	—	—	20.55	199.2	球状	20.90	10.87	0.52	37.15
実施例3	—	1.99	—	—	—	—	21.10	241.9	球状	13.59	6.93	0.51	23.28
実施例4	—	9.95	—	—	—	—	12.82	446.7	球状	10.46	5.23	0.50	18.98
実施例5	0.048	0.51	—	—	—	10.6	21.38	201.5	球状	21.58	10.57	0.49	36.15
実施例6	0.050	1.04	—	—	—	20.0	20.94	260.5	球状	18.25	9.49	0.52	32.91
実施例7	0.049	1.97	—	—	—	38.8	22.56	252.7	球状	17.42	8.71	0.50	30.37
実施例8	0.052	3.01	—	—	—	59.6	20.99	288.0	球状	14.20	6.96	0.49	24.87
実施例9	0.051	9.98	—	—	—	200.0	12.15	444.2	球状	10.20	4.79	0.47	17.36
実施例10	0.010	0.50	—	—	—	50.0	27.52	166.2	球状	20.33	10.37	0.51	35.47
実施例11	0.009	1.99	—	—	—	221.1	23.14	263.7	球状	15.21	7.91	0.52	26.29
実施例12	—	0.49	0.51	—	—	—	25.87	178.1	球状	20.88	10.86	0.52	37.22
実施例13	0.048	0.49	0.51	—	—	10.2	26.39	154.7	球状	21.47	10.31	0.48	37.75
実施例14	0.047	1.02	—	2.04	—	21.7	20.17	228.0	球状	17.28	8.29	0.48	29.74
実施例15	—	0.25	—	—	0.25	—	22.05	149.2	球状	21.61	10.81	0.50	38.84
比較例1	—	—	—	—	—	—	39.93	113.4	球状に不定 形状が混在	33.66	21.38	0.64	59.39
比較例2	0.050	—	—	—	—	—	32.64	78.8	球状	28.51	14.74	0.52	49.31
比較例3	—	0.01	—	—	—	—	31.19	115.9	球状に不定 形状が混在	32.53	21.22	0.65	53.89
比較例4	0.047	0.01	—	—	—	0.2	31.03	90.1	球状	30.19	21.09	0.70	51.72

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	TG/SSA (%/m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )					
	200℃	240℃	300℃	400℃	500℃	600℃
実施例1	0.205	0.405	1.408	4.901	9.681	23.726
実施例2	0.178	0.329	1.048	3.783	8.460	20.880
実施例3	0.292	0.644	1.907	6.478	12.471	21.739
実施例4	0.269	0.726	2.492	6.440	10.834	13.542
実施例5	0.197	0.535	1.710	4.958	10.281	21.916
実施例6	0.230	0.646	1.958	5.531	11.641	21.582
実施例7	0.291	0.727	2.187	6.756	13.290	23.288
実施例8	0.300	0.716	2.154	7.127	13.244	21.705
実施例9	0.303	0.851	2.330	6.689	10.635	12.998
実施例10	0.375	0.764	2.065	7.311	15.237	28.280
実施例11	0.349	0.656	1.872	6.441	12.806	23.795
実施例12	0.333	0.568	1.524	4.885	11.181	26.442
実施例13	0.290	0.638	1.705	5.152	11.707	27.032
実施例14	0.359	0.545	1.096	4.305	11.676	20.717
実施例15	0.165	0.434	1.488	4.017	9.075	22.486
比較例1	0.239	0.926	4.324	15.838	28.166	39.854
比較例2	0.560	1.173	2.093	4.644	11.582	33.811
比較例3	0.521	1.254	4.693	15.810	23.853	32.439
比較例4	0.631	1.228	2.103	4.718	12.233	32.255

10

20

【 0 0 6 1 】

【表 4】

	[TG/SSA] / [TG/SSA] <sub>cu</sub>					
	200℃	240℃	300℃	400℃	500℃	600℃
実施例1	0.850	0.437	0.323	0.309	0.344	0.594
実施例2	0.732	0.354	0.241	0.239	0.300	0.525
実施例3	0.213	0.694	0.437	0.408	0.443	0.545
実施例4	0.751	0.790	0.706	0.445	0.400	0.354
実施例5	0.827	0.586	0.394	0.313	0.364	0.549
実施例6	0.965	0.707	0.451	0.349	0.413	0.541
実施例7	1.222	0.796	0.504	0.426	0.471	0.583
実施例8	1.260	0.784	0.496	0.449	0.469	0.544
実施例9	0.847	0.927	0.660	0.463	0.393	0.339
実施例10	1.574	0.837	0.476	0.461	0.540	0.708
実施例11	1.465	0.719	0.431	0.406	0.454	0.596
実施例12	1.398	0.622	0.351	0.308	0.396	0.662
実施例13	1.216	0.698	0.393	0.325	0.415	0.677
実施例14	1.504	0.596	0.254	0.272	0.415	0.519
実施例15	0.689	0.475	0.344	0.254	0.322	0.564
比較例1	1	1	1	1	1	1
比較例2	2.347	1.166	0.484	0.293	0.411	0.848
比較例3	2.125	1.326	1.081	0.991	0.847	0.811
比較例4	2.589	1.319	0.485	0.296	0.433	0.807

10

20

## 【0062】

表2～4に示すように、実施例の銅粉は、ビスマスを含有しない、あるいはビスマス及びりんを含有しない比較例と比較して耐酸化性に優れ、特に240～600の温度領域において優れていることが分かった。

## 【0063】

さらに、表2に示すように、実施例の銅粉は形状が球状でばらつきがなく、また、大きさも微細であった。特に、ビスマスの含有量が多くなるほど、得られた銅粉は微粒化していた。

30

## 【0064】

また、表5に示すように、実施例の銅粉は、酸化し易い環境下に長時間保持した場合、比較例の銅粉と比較して、経時的な耐酸化性が顕著に優れていた。

## 【0065】

## 【表5】

	含有量 (atm%)					粉末酸素量 (ppm)	
	P	Bi	Ag	Si	In	昇温前	1時間保持後
実施例2	—	0.49	—	—	—	199.2	980.2
実施例5	0.048	0.51	—	—	—	201.5	964.0
実施例12	—	0.49	0.51	—	—	178.1	1166.2
実施例13	0.048	0.49	0.51	—	—	154.7	1060.0
実施例14	0.047	1.02	—	2.04	—	228.0	790.0
実施例15	—	0.25	—	—	0.25	149.2	658.0
比較例1	—	—	—	—	—	113.4	3690.9
比較例2	0.050	—	—	—	—	78.8	3095.6

40

## 【0066】

また、表6に示すように、実施例の銅粉は、比較例の銅粉と比較して、体積抵抗率にあ

50

まり変化がみられず、良好な導電性を有していることが確認された。

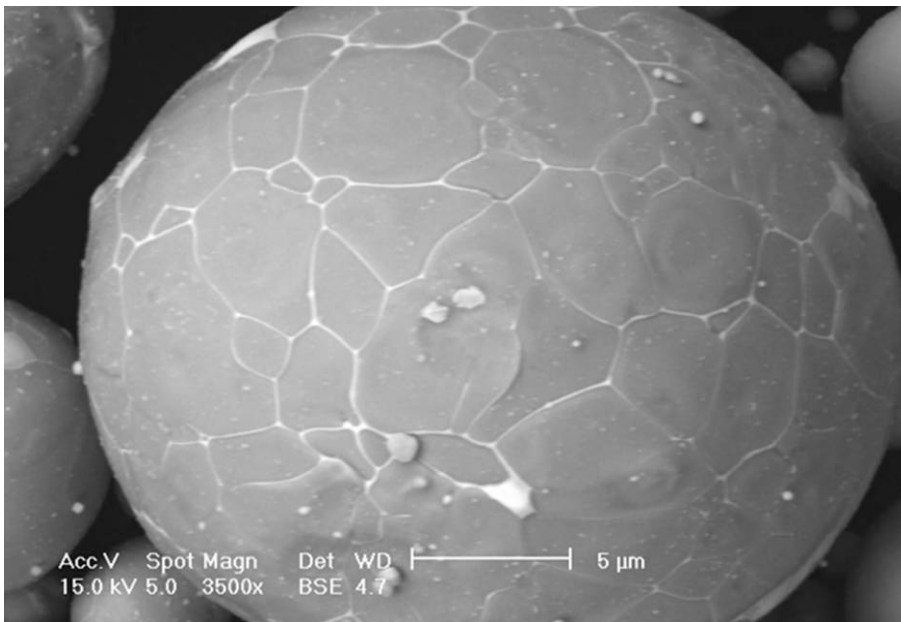
【 0 0 6 7 】

【 表 6 】

	含有量 (atm%)					体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
	P	B i	A g	S i	I n	
実施例2	—	0.51	—	—	—	$2.1 \times 10^{-3}$
実施例5	0.048	0.49	—	—	—	$3.0 \times 10^{-3}$
実施例12	—	0.49	0.51	—	—	$1.4 \times 10^{-3}$
実施例13	0.048	0.49	0.51	—	—	$2.0 \times 10^{-3}$
実施例14	0.047	1.02	—	2.04	—	$4.0 \times 10^{-3}$
実施例15	—	0.25	—	—	0.25	$3.5 \times 10^{-3}$
比較例1	—	—	—	—	—	$0.9 \times 10^{-3}$
比較例2	0.050	—	—	—	—	$0.9 \times 10^{-3}$

10

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 吉丸 克彦

東京都品川区大崎一丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内

Fターム(参考) 4K018 BA02 BB04 BD04

5G301 DA03 DA06 DA57 DD01

5G307 AA08