

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5912663号
(P5912663)

(45) 発行日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 2 F 1/02 (2006. 01)

B 2 2 F 1/02 A

B 2 2 F 1/00 (2006. 01)

B 2 2 F 1/00 L

B 2 2 F 9/00 (2006. 01)

B 2 2 F 9/00 B

H O 1 B 5/00 (2006. 01)

H O 1 B 5/00 C

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 1 Z

請求項の数 8 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-43508 (P2012-43508)
 (22) 出願日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)
 (65) 公開番号 特開2013-181177 (P2013-181177A)
 (43) 公開日 平成25年9月12日 (2013. 9. 12)
 審査請求日 平成26年9月30日 (2014. 9. 30)

前置審査

(73) 特許権者 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 黒澤 俊雄
 茨城県日立市白銀町3丁目3番地1号 J
 X 日鉱日石金属株式会社 日立事業所 銅
 箔製造部内

審査官 田中 永一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルトめっき銅微粉及びコバルトめっき銅微粉を用いて製造した導電ペースト並びにコバルトめっき銅微粉の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅微粉の表面にコバルト層を備え、焼結して使用する導電ペースト用コバルト被覆銅微粉であって、

前記コバルト被覆銅微粉の平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、

焼結開始温度 (TMA 値) が 400 以上であることを特徴とする、コバルト被覆銅微粉。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のコバルト被覆銅微粉の製造方法であって、亜酸化銅の不均化反応により銅微粉を形成し、この銅微粉に無電解置換めっきにより、パラジウム (Pd) をめっきし、その上に無電解めっきによりコバルトを被覆することを特徴とするコバルト被覆銅微粉の製造方法。

【請求項 3】

表面にコバルトめっき層を有する銅微粉の製造方法であって、

前記銅微粉は、焼結して使用する導電ペースト用の銅微粉であり、

前記方法は、

前記めっき層を銅微粉の表面に形成するためのめっき浴に、前記めっき層形成前の銅微粉を、浸漬する工程と、及び、

前記工程後に、前記めっき浴に還元剤を含む液を噴霧する工程とを含み、

コバルト被覆後の銅微粉の平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、
コバルト被覆後の銅微粉の焼結開始温度 (TMA 値) が 400 以上である、
製造方法。

【請求項 4】

前記噴霧する工程が、2 流体ノズルを用いて行われる請求項 3 に記載の銅微粉の製造方法。

【請求項 5】

前記還元剤を含む液の液滴の体積は $1 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ である請求項 3
又は 4 に記載の銅微粉の製造方法。

【請求項 6】

前記還元剤を含む液の液滴の直径は $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 3 ~ 5 のいずれか一項
に記載の銅微粉の製造方法。

【請求項 7】

前記還元剤がヒドラジンである請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の銅微粉の製造方法
。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のコバルトめっき銅微粉を含む導電ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼結によって厚みの薄い電極を形成する用途、例えば積層セラミックコンデ
ンサーの内部電極作製などに用いられる銅粉及びその製造方法に関するものであり、特に
、不均化反応によって形成された銅微粉上に均一性に優れたコバルトめっき層を備えたコ
バルトめっき銅微粉及びその製造方法並びにコバルトめっき銅微粉を用いて製造した導電
ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の積層セラミックスコンデンサーの内部電極用としては Pd や Ag / Pd などの電
極ペーストなどが用いられてきた。積層セラミックコンデンサーの高性能化に伴い、高周
波特性の向上・高出力化が求められ、電極材料としてはより比抵抗の小さい材料として Ni
や Cu などの材料へのシフトが進んでいる。

【0003】

また、コンデンサーのサイズを小型化するために、その内部電極は数 μm ~ 数十 μm 厚
みの電極とセラミックの誘電体が交互に積層されて形成されている。

このため、内部電極を構成するための焼結用ペースト中の導電体粒子の粒子径は、積層
された電極間での短絡を防止するために $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ オーダーであることが要求
される。

【0004】

積層セラミックコンデンサーは電極と誘電体を交互に積載し $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 前後
の高温で同時焼結することで形成される。金属粒子は、その粒径が小さくなると、単位体
積あたりの表面積の割合が増大して、その表皮効果によってバルク材料の融点よりも低い
温度で粒子同士の熔融が進行するという現象が起きる。Cu の場合、融点 (T_m) は 1085°C
であるにもかかわらず、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ サイズの粒子では、焼結開始温度
(TMA 値) が 300°C 台程度の温度に低下してしまう。

【0005】

したがって、Cu 粒子を用いてセラミックとの同時焼成によってコンデンサーの内部電
極を形成するためするためには、より高い TMA 値が求められる。

銅粉の耐熱性改善に関する技術としては、下記特許文献を挙げることができる。しかし
ながら、この文献 1 は、銅粒子へのニッケルめっきが発明の内容であり、ニッケル合金め
っきとして、副次的に Co を合金元素として含有させることが記載されているのみである

10

20

30

40

50

。

【 0 0 0 6 】

また、焼結性の評価に関しては、得られた銅粉をペーストにし、これを焼結形成した電極の表面観察評価のみであり、焼結開始温度の評価については一切触られていない。以上から、セラミックコンデンサーの内部電極用銅微粉として適用するには十分でないと言える。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 1 8 2 2 3 4 号

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

積層セラミックコンデンサーの高性能化に伴い高周波特性の向上・高出力化が求められているが、本発明は、上記の問題点を解決することを目的とし、電極材料として、より比抵抗の小さい材料を提供するものであり、特に、内部電極を構成するための焼結用ペースト中の導電体粒子の粒子径を、積層された電極間での短絡を防止するために $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ オーダーとすることが可能であり、また、積層セラミックコンデンサーは電極と誘電体を交互に積載し、高温で同時焼結することができるための、より高い TMA 値を持つ銅微粉を得ることを課題とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、銅微粉の表面にコバルト被覆層を形成することが、有効であるとの知見を得た。

【 0 0 1 0 】

これらの知見に基づき、本発明は

1) 不均化反応により形成された銅微粉の表面にコバルト層を備えることを特徴とするコバルト被覆銅微粉、を提供する。

【 0 0 1 1 】

2) また、本発明は、平均粒径が $0.01 \sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記 1) 記載のコバルト被覆銅微粉

30

3) コバルト層が無電解コバルトめっき層であることを特徴とする上記 1) ~ 2) のいずれか一項に記載のコバルト被覆銅微粉

4) 焼結開始温度 (TMA 値) が 400°C 以上であることを特徴とする上記 1) ~ 3) のいずれか一項に記載のコバルト被覆銅微粉、を提供する。

【 0 0 1 2 】

5) さらに、本発明は、コバルト被覆銅微粉の製造方法であって、亜酸化銅の不均化反応により銅微粉を形成し、この銅微粉に無電解置換めっきにより、パラジウム (Pd) をめっきし、その上に無電解めっきによりコバルトを被覆することを特徴とするコバルト被覆銅微粉の製造方法、を提供する。

40

【 0 0 1 3 】

6) さらに、本発明は、上記 1) ~ 4) のいずれか一項に記載のコバルトめっき銅微粉を用いて製造した導電ペースト、を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

積層セラミックコンデンサーの高性能化に伴い高周波特性の向上・高出力化が求められているが、本発明は、電極材料として、より比抵抗の小さい材料を提供するものであり、特に、内部電極を構成するための焼結用ペースト中の導電体粒子の粒子径を、積層された電極間での短絡を防止するために $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ オーダーとすることが可能であり、また、積層セラミックコンデンサーは電極と誘電体を交互に積載し、高温で同時焼結

50

することができるための、より高いTMA値を持つ銅微粉を得ることができるという優れた効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のコバルト被覆銅微粉に使用する銅粉は、通常の銅粉を使用することができる。このように銅粉の製造方法に、特に制限はないが、不均化反応により形成された銅微粉を使用することもできる。

不均化反応により銅微粉を製造する場合には、通常亜酸化銅粒子を使用する。不均化反応で銅の微粉を製造する方法は、既に特許第4868329号公報として公知であるが、概略を下記に説明する。

亜酸化銅粒子は、銅塩水溶液から塩化第一銅を経由するなどの公知の方法で製造されたものを使用することができる。酸は、通常硫酸を使用するが、硝酸、りん酸、酢酸を用いることもできる。特に酸の種類を特定する必要はない。硫酸を使用した場合、不均化反応は次の反応式により、硫酸銅水溶液と金属銅粒子が生成する。
$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

【0016】

亜酸化銅に対する酸の添加比率を大きくすれば反応系のpHが低くなり、逆の場合にはpHが高くなるので、酸又は亜酸化銅の添加比率により、pHを制御することができる。反応中に不純物沈殿が生成するのを避け、また、亜酸化銅が残留せず反応を迅速に進行させるためにはpHを2.5以下に、望ましくは1.0付近に維持する。

【0017】

このような、亜酸化銅の不均化反応による銅微粉の製造に際し、天然樹脂、多糖類又はその誘導体の添加剤(保護コロイド)を含む水性媒体中で、酸による不均化反応を行う。この添加剤(保護コロイド)は、粒子成長を抑制する働きがあり、また粒子同志の接触頻度を低減する作用を行う。したがって、微細粒子の製造に有効である。

【0018】

銅粉への添加剤としては、特に天然ゴム類又はゼラチン類が有効である。さらに具体的には、添加剤として、松脂、ゼラチン、にかわ、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、カゼインを使用することができる。

特に、アラビアゴムを使用した場合は、平均粒径を1μm程度の微粉化が可能であり、凝集抑制効果を有する。また、にかわ、ゼラチンは、やや凝集の問題はあるが、平均粒径0.5μm以下の微粉化が可能である。

【0019】

反応中の液温は、金属銅微粒子を製造する場合には、50℃以下、好ましくは25～30℃とする。液温が50℃を超える場合、金属銅微粒子同志が凝集連結する傾向があるからである。

特に、微細化を図るためには、不均化反応開始温度を10℃以下とすることが望ましい。この反応温度を低下させることにより、粒子成長を効果的に抑制することができ、より微粉化が可能となる。この10℃以下の温度は、可能ならば反応終了まで持続させると、より効果的である。

【0020】

反応温度が50℃を越える温度にすることも可能である。この場合は、金属銅粒子同志が凝集連結する事実に着目し、特殊な粒形のもを得ようとするものである。このように、反応温度により、生成する金属銅粒子の粒形および粒度を制御することができる。

【0021】

また、亜酸化銅の酸による不均化反応を行って銅微粉を製造する際に、該不均化反応の酸の添加を180分以内とし、加速させることができる。この酸の添加速度を速めることにより、核発生を粒子成長よりも優勢にし、銅粉をより微細化させる。但し、急速な酸添加は急激な温度上昇を引き起こすため、適度なバランスを保つ必要がある。このように反応温度の幅が広がると、粒度分布が広くなり、また凝集が大きくなる懸念がある。

【0022】

回分式に反応を行わせる場合には、亜酸化銅粒子スラリーに酸を添加してもよく、逆に酸溶液に亜酸化銅粒子あるいは亜酸化銅粒子スラリーを添加しても良い。

いずれの場合も、得られる金属銅粒子は高純度であり、かつ表面活性に富んでいる。

【0023】

次に、このスラリー中の銅微粉の表面にコバルト層を形成する。銅微粉の表面に、融点の高いコバルト層 ($T_m = 1495^\circ\text{C}$) を形成することにより、銅微細粉のTMAを上昇させることができる。コバルト層を形成する際には、銅微粉に、予め無電解置換めっきにより、パラジウム (Pd) をめっきし、その上に無電解めっきによりコバルトを被覆するのが良い。

10

パラジウム (Pd) めっきは、コバルトめっきの均一性を高める効果を有する。パラジウム処理しない場合には、特に粒径の小さな粒子にはコバルトめっきがされ難く、均一性が劣る傾向がある。

【0024】

逆に、このようにコバルトめっきが不均一な場合には、同じTMA値を上昇させる効果を得るために、より厚いコバルトめっきが必要となる。これは、生産効率を低下させ、高価なコバルトの使用量が増加するので、得策と言えない。

いずれにしても、コバルト層を含めコバルト被覆銅微粉の平均粒径を $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細な銅粉を得ることが、本願の目的を達成する上では、より望ましいと言える。

20

【0025】

パラジウム (Pd) めっきは、一例として、塩化パラジウム: 0.001M 、スルファミン酸: 0.01M 、液量: 150mL の条件で建浴した液を、銅粉スラリー: $20\text{g} / 150\text{mL}$ に添加して、 $90^\circ\text{C} \cdot 30$ 分間攪拌処理後、上澄みを除去して行う。このパラジウム無電解めっき方法は、特許第4669982号に記載されているように、既に公知であり、本公知文献に記載する条件のみならず、パラジウムを銅微粒子表面に均一に付与することが可能であれば、任意の方法を適用することができる。

【0026】

このように、パラジウムを無電解めっきした後、無電解コバルトめっきを行う。この条件は、次の通りである。

30

(1) 無電解コバルトめっき液組成 (銅微粉 20g 当たり)

1) めっき液:

酒石酸ナトリウムカリウム・四水和物: 0.2M

塩化コバルト・六水和物: 0.05M

液量: 450mL

温度 60°C 以上 (望ましくは 70°C 以上)

2) 還元剤溶液:

ヒドラジン・一水和物: 0.0135mol

純水: 80mL

(2) 処理方法

40

銅微粉スラリー中にめっき液を添加し、加温・攪拌する。めっき液中に銅粒子が十分に分散した後、ヒドラジン溶液を噴霧により添加していく。

【0027】

添加に際してはヒドラジン溶液を噴霧などの方法で、極微量ずつ添加する必要がある。

めっき浴中に初めからヒドラジン溶液を添加しておいて加温したところにスラリーを添加するのは、めっき開始のタイミングを同一にする添加方法が難しく、結果として均一なめっき厚みが得られない。

【0028】

めっき浴中にヒドラジン溶液を添加して、さらに常温でスラリーを添加して充分攪拌した後、昇温すれば、めっき開始のタイミングを合わせることが可能であるが、反応温度に到

50

達したときに、急激に還元反応が進行して大量のガスが発生し、銅微粉を含んだめっき液の体積が増大して、場合によっては容器から溢れてしまう。容器が充分大きくて液 - 粒子が溢れない場合でも、液面上部に発生した泡の中に銅粒子が取り込まれてしまい、結果として粒子表面に生成されるめっき層の厚みは不均一となる。温度上昇速度を充分管理すればガス発生量をコントロールすることは可能であるが、攪拌している溶液中に目に見えてガスが発生している条件では、還元反応の副反応としてヒドラジンの自己分解が生じてアンモニアが生成する。

【 0 0 2 9 】

めっき液 + スラリーの液中に還元剤溶液を添加する場合で、添加する還元剤液の添加速度をある程度抑えた場合でも、例えば約 4 mm^3 (直径約 2 mm) 程度の液滴で添加した場合、一度に大量の気泡が生じるようなガス発生の方は抑制されて、穏やかな還元反応が進行するが、めっき終了後得られる銅粉は粒子同士の凝集が生じ、結果として得られるめっき銅微粉は粗粒粉となってしまう。

10

【 0 0 3 0 】

様々なめっき方法の検討を実施した結果、発明者は還元剤液を極微細な液滴としてめっき液 - 銅微粉スラリー中へ添加することにより均一なめっき層および凝集のないめっき銅微粉を得ることが可能になることを見出した。

具体的には、噴霧によってめっき液 + スラリーの液中に還元剤溶液を添加する場合に、粒子同士の結合による凝集を発生させず、且つ均一なコバルトめっき層を銅微粉の表面に施すことが可能となることを見出した。

20

【 0 0 3 1 】

このとき液滴の体積は $1 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ (直径約 $10 \sim 50 \mu\text{m}$) 程度である。噴霧によって凝集回避が可能な理由は明確ではないが、還元剤を含んだ液滴がめっき液中に入った際、液滴の粒径が大きいと双方が均一に混合するまでに時間を要するため、混合が充分進まないうちにめっき液と還元剤を含んだ液滴の界面に銅微粉が集合 (吸着) し、2次元の領域で還元反応が進行してしまうことにより、粒子同士が隣接した状態でめっき反応が進行し、結果として容易に凝集してしまうものと推察される。

そして、液滴の大きさが十分に小さい場合は、2つの液の混合がより速やかに進むため、銅粒子は2次元ではなく3次元の液中でめっき反応が進行することから、粒子同士の凝集が発生しにくいものと推察される。

30

【 0 0 3 2 】

コバルト源としての塩化コバルトの濃度は浴中にコバルトイオンが安定に存在し得る量があれば良く、 $0.01 \sim 0.1 \text{ M}$ 程度あればよい。少ないと一定のめっき厚みを確保するのに繰り返しめっき操作が必要になり、多いと次に述べる錯化剤の添加量と相まって浴中に沈澱を生じてしまうため不適である。

またコバルトの原料としては、アルカリ性の水溶液中で溶解する塩であれば、硫酸塩や硝酸塩でも良い。水酸化コバルトや酸化コバルトなど、酸性で溶解するがアルカリ性では溶解しない塩は、一度塩酸等の酸で液を酸性にした状態で塩を溶解し、その後アルカリ性に調整する必要があるため、処理の手順が増えるため適さない。

【 0 0 3 3 】

40

錯化剤である酒石酸ナトリウムカリウムは強アルカリ性の浴中にコバルトイオンを浴中に安定に存在させるために必要で、浴中コバルト濃度の2倍から5倍程度存在すれば良く、濃度が低いと水酸化コバルトの沈澱を生じ、高いと酒石酸ナトリウムカリウムの沈澱を生成する。なお錯化剤としては他のカルボキシル基を有する有機酸塩を用いることも可能であり、例えばグリシン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) やクエン酸 ($\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) などを用いても良い。

【 0 0 3 4 】

還元剤はヒドラジンに限定されず、他の一般に知られている無電解めっきに用いられる還元剤を使用することができる。例えばテトラヒドロほう酸 (NaBH_4) やジメチルアミンボラン ($(\text{CH}_3)_2\text{-NH-BH}_3$)、あるいはフォスフィン酸ナトリウム (NaH

50

PO_2) などの水溶液を用いることができる。

しかしながら、これらホウ素 (B) やリン (P) を含む還元剤を用いた場合、リンやホウ素といった第 2 元素が必然的に取り込まれることでコバルト層の熔融温度が低下するため、結果として粉末の焼結温度が低下することから、純コバルトのめっき層を形成することが可能なヒドラジンを用いることが望ましい。

めっき終了後、洗浄・濾過・乾燥してコバルトめっき銅微粉を得る。

【0035】

めっき液の pH は 10 ~ 13、望ましくは 11.5 ~ 12.5 に調整する。pH が低すぎる場合は浴中でコバルトが水酸化物を形成しめっき液中に沈澱を生じたり、あるいは還元反応時の水酸化イオンの不足による反応速度の低下や副反応としてのアンモニアの生成を生ずる。一方 pH が 13 を越えて高すぎる場合は、ヒドラジンの酸化反応がガス発生を伴って活発に進み浴の分解が生じてしまう。pH の調整には強アルカリの試薬、具体的には水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用いることができる。

10

【0036】

めっき液の温度は 60 ~ 90、望ましくは 70 ~ 80 に調整する。温度が低すぎる場合はめっき液成分の濃度によっては浴中に晶出したり、あるいは添加剤をめっき液中に添加しても還元反応が開始せず、銅微粉表面へのめっきがなされない。一方、90 を越えて高すぎる場合は、液温の維持・管理が問題となってくる。

【0037】

前記特許文献 1 (特許第 4182234 号) の実施例 10 には、クエン酸 - ヒドラジン浴による Ni - Co めっきの例が示されている。しかしながら、還元剤の添加の仕方については添加時間についての記述があるだけで詳細な説明がなされておらず、また 0.7 μm 未満の微細粉に関しては検討もなされていない。

20

還元液 (B 液) の添加方法によっては、粒子同士の凝集が進行し、特に 0.5 μm 以下の微細粉表面に処理をした場合、添加方法に配慮しないと得られる粉末は平均粒径数 μm の凝集粉となる虞がある。

【0038】

また、この特許文献 1 には、焼結温度に関する記述は一切記載がない。しかも、段落 0019 に Co めっきの場合も同様に適用できるというような記載があるが、それを具体的に示すものはなく、単に推測をしているだけで裏付けが一切ない。したがって、この特許文献に開示されている技術を本願発明には適用できないと言うべきである。

30

【0039】

以上により、製造した本願発明のコバルト被覆銅微粉は、焼結開始温度 (TMA 値) が 400 °C 以上、480 °C 以上、さらには 500 °C 以上を達成することができる。そして、本発明は、これらのコバルトめっき銅微粉を用いて導電ペーストを提供することができる。

【0040】

TMA 値評価方法を、以下に示す。

測定条件：装置：TMA - 50 (島津製作所製)

昇温速度：5 °C / 分

測定雰囲気：2 vol % H_2 - N_2 (300 cc / 分)

荷重：- 98.0 mN

40

【0041】

TMA 値測定用の圧粉体成型条件を、以下に示す。

圧粉体サイズ：7 mm × 5 mm 高さ

成型圧力：1 Ton / cm^2

(潤滑剤として 0.5 wt % のステアリン酸亜鉛を添加)

【0042】

平均粒度 (D_{50}) 評価方法を、以下に示す。

測定方式：レーザー回折式粒度分布測定

50

装置：S A L D - 2 1 0 0 (島津製作所製)

【 0 0 4 3 】

T G 値 (酸化開始温度) 評価方法を、以下に示す。

装置：D T G - 5 0 / 5 0 H (島津製作所製)

昇温速度：1 0 ° C / 分

測定雰囲気：大気下

サンプル：粉末試料 (0 . 0 1 g)

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

次に実施例に基づいて本発明を説明する。以下に示す実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、これらの実施例によって本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく変形及び他の実施例は、本発明に含まれるものである。また、実施例中のめっき厚みは、めっき浴中のコバルトイオン全量が、原料粉の平均粒径の粒子に析出した際の換算厚みで示した。

10

【 0 0 4 5 】

(実施例 1)

不均化反応による銅微細粉の製造は、前記段落 [0 0 1 5] ~ [0 0 2 2] に示す方法で実施した。

次に、置換反応により、次の条件で、パラジウムをめっきした。

パラジウム処理条件 (特許第 4 6 6 9 9 8 2 号より)

20

P d C l ₂ 0 . 0 0 1 M

スルファミン酸 (3 7 %) 0 . 0 1 M

液量 1 5 0 m L

銅微粉スラリー量 2 0 g / 1 5 0 m L

銅微粉スラリーの入った容器にパラジウム液を添加し攪拌しながらウォーターバスで 9 0 に昇温し 3 0 分間保持する。処理後静置して沈降するのを待ち、上澄みを除去し、得たスラリーを次工程の無電解めっきへ供する。

【 0 0 4 6 】

次に、パラジウムめっきした銅微細粉上に、次の条件で、コバルトを 1 回めっきした。めっき厚みは 0 . 8 n m である。以下の 2 つの溶液を作製する。

30

めっき液：

酒石酸ナトリウムカリウム・四水和物：0 . 2 M

塩化コバルト・六水和物：0 . 0 5 M

液量：0 . 4 5 L

p H：1 2 . 1 (水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで調整)

温度：7 0 ° C

【 0 0 4 7 】

還元剤液：

ヒドラジン・一水和物：0 . 0 1 3 5 m o l

液量：純水で 8 0 m L に溶解

40

銅微粉スラリーを容器に取り、そこにめっき液を添加する。1 5 分程度攪拌して容器の底のスラリーが無くなり、銅微粉が溶液内に充分に分散した後、還元剤液をビーカー内の溶液に噴霧する。

【 0 0 4 8 】

還元剤液の噴霧条件

ノズル：スプレーイングシステムズジャパン (株) 製 2 流体エアアトマイジングノズル B 1 / 8 J J - S S + S U J 1 A - S S

噴霧方式：サイフォン / 重力給水式

スプレーパターン・角度：円形・1 8 °

ガス成分、供給圧力：窒素ガス、0 . 0 2 M P a 以下

50

還元剤流量：約 5 mL / 分

【 0 0 4 9 】

1 L ビーカーにめっき液および銅微粉約 20 g を含んだスラリーを取り、70 °C に加温・連続攪拌して銅微粒子が充分液中で分散した後、ヒドラジン溶液を添加していく。ヒドラジン溶液を全量添加後、およそ 30 分程度攪拌を継続する。

その後、容器を室温に置きおよそ 30 分程度静置して、容器底に粉末が沈降するのを待つ。粉末沈降後デカンテーションして上澄みを除去して、500 mL・pH = 11 の水酸化ナトリウム水溶液を加えて 30 分間攪拌・洗浄する。

【 0 0 5 0 】

粉末沈降後デカンテーションして上澄みを除去し、純水 500 mL を加えて 30 分間攪拌・洗浄後デカンテーションして上澄みを除去し、再度純水 500 mL を加えて 30 分間攪拌・洗浄後、5 C 濾紙（アドバンテック社製）で濾過し、濾紙ごと乾燥機内で 70 °C・1 時間乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎し、150 メッシュの試験用ふるい（東京スクリーン社製）で篩別して、Co めっき銅微粉を得た。

【 0 0 5 1 】

以上のコバルト被覆微細銅粉の粒子径（ D_{50} ）は、0.35 μm となった。また、TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 508 °C となり、TG 値は 205 °C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

以上の結果を、表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

10

20

【表 1】

	Co塩	酒石酸 NaK	液量	pH	液温	還元剤 量	めっき 回数	めっき 厚み	平均粒径 D ₅₀		TMA値	TG値
									原料粉	めっき後		
	M	M	mL		°C	mol	回	nm	μm	μm	°C	°C
実施例1	0.05	0.2	450	12.1	70	0.0135	1	0.8	0.29	0.35	508	205
実施例2	0.05	0.2	900	12.0	70	0.027	1	1.2	0.22	0.38	521	209
実施例3	0.05	0.2	900	11.8~12.3	68~71	0.027	5	5.8	0.21	0.45	682	244
実施例4	0.1	0.4	900	11.8~12.3	68~71	0.054	1	1.0	0.09	0.15	525	202
比較例1	—	—	—	—	—	—	0	0	0.22	—	385	めっき無し
比較例2	0.05	0.2	900	11.8~12.3	68~70	0.027	5	5.8	0.21	3.9	688	液滴
比較例3	0.05	0.2	900	12.2	71	0.027	1	0.6	0.12	1.1	515	液滴

(実施例 2)

実施例 1 と同様の条件で銅微粉を作製・パラジウムを付与した後、めっき液量および添加還元剤液量を 2 倍としてコバルトめっき銅微粉を作製した。

【0054】

以上のコバルト被覆微細銅粉の粒子径 (D_{50}) は、 $0.38 \mu\text{m}$ となった。TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 521°C となり、TG 値は 209°C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

以上の結果を、同様に表 1 に示す。

【0055】

(実施例 3)

実施例 1 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与し、実施例 2 と同一の条件で、無電解めっきをしたのち、静置して銅微粉を沈降させた。銅微粉沈降後、上澄みを除去してこれをスラリーとしてめっき液を添加して無電解めっきを再度行った。これを 4 回繰り返して、合計 5 回の無電解コバルトめっきを実施した。めっき厚みは 5.8 nm である。

【0056】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、 $0.45 \mu\text{m}$ となった。TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 682°C となり、TG 値は 244°C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

以上の結果を、同様に表 1 に示す。

【0057】

(実施例 4)

実施例 1 と同様の方法で銅微粉を作製する際、添加剤量を増加した。得られた銅微粉の平均粒径は $0.09 \mu\text{m}$ となった。この銅微粉に実施例 1 と同様の方法でパラジウム付与後、実施例 2 に対してめっき液中の錯化剤濃度・コバルト塩濃度および還元剤量をいずれも 2 倍とした。めっき厚みは 1.0 nm である。

【0058】

めっき後室温で静置して銅微粉が沈降した後、上澄みを除去して、 $500 \text{ mL} \cdot \text{pH} = 11$ の水酸化ナトリウム水溶液を加えて 30 分間攪拌・洗浄した。粉末沈降後上澄みを除去し、純水 500 mL を加えて 30 分間攪拌・洗浄後上澄みを除去し、再度純水 500 mL を加えて 30 分間攪拌・洗浄後、上澄み液の pH 値を測定したところ、およそ 9.5 であり、アルカリ度が充分下がっていなかった。そこで、更に 2 回水洗を実施して上澄み液の pH 値を再度測定したところ、およそ 7.5 で充分に洗浄できたことがわかった。

【0059】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、 $0.15 \mu\text{m}$ となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 525°C となり、TG 値は 202°C となった。

以上の結果を、同様に表 1 に示す。

【0060】

(実施例 5)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、コバルトの塩として塩化コバルトに変えて、当量の硫酸コバルト七水和物を用いた。めっき厚みは 0.8 nm である。

【0061】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、 $0.33 \mu\text{m}$ となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 505°C となり、TG 値は 213°C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

以上の結果を、同様に表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

	Co塩			錯化剤			液量		pH	液温	還元剤 量	めっき 回数	めっき 厚み	平均粒径 D ₅₀		TMA値	TG値	
	塩化物	硫酸塩	硝酸塩	酒石酸 NaK	グリシン	クエン 酸	原料粉											
							M	M	M	M	μm	μm						
実施例5	—	0.05	—	0.2	—	—	900	12.3	69	0.027	1	0.8	nm	μm	μm	°C	°C	
実施例6	—	—	0.05	0.2	—	—	900	12.3	69	0.027	1	1.0			0.15	0.33	505	213
実施例7	0.05	—	—	—	0.4	—	900	12.0	71	0.027	1	0.6			0.12	0.31	507	224
実施例8	0.05	—	—	—	—	0.2	900	12.1	70	0.027	1	0.7			0.13	0.30	511	204
																	502	212

(実施例 6)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、コバルトの塩として塩化コバルトに変えて、当量の硝酸コバルト六水和物を用いた。めっき厚みは 1.0 nm である。

【0064】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、0.33 μm となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 507 °C となり、TG 値は 224 °C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

以上の結果を、同様に表 2 に示す。

10

【0065】

(実施例 7)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、錯化剤として酒石酸ナトリウムカリウム四水和物に変えて、当量の 2 倍のグリシンを用いた。めっき厚みは 0.6 nm である。

【0066】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、0.31 μm となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 511 °C となり、TG 値は 204 °C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

20

以上の結果を、同様に表 2 に示す。

【0067】

(実施例 8)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、錯化剤として酒石酸ナトリウムカリウム四水和物に変えて、当量のクエン酸を用いた。めっき厚みは 0.7 nm である。

【0068】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、0.30 μm となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 502 °C となり、TG 値は 212 °C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

30

以上の結果を、同様に表 2 に示す。

【0069】

(実施例 9)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、還元剤としてヒドラジン-水和物に変えて、当量のフォスフィン酸ナトリウムを用いた。めっき厚みは 0.7 nm である。

【0070】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、0.42 μm となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 480 °C となり、TG 値は 222 °C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。以上の結果を表 3 に示す。

40

【0071】

【表 3】

	Co塩 塩化物 M	錯化剤 酒石酸 NaK M	緩衝剤 水ウ酸 M	還元剤	液量 mL	pH	液温 °C	還元剤 量 mol	めっき 回数 回	めっき 厚み nm	平均粒径 D ₅₀		TMA値 °C	TG値 °C
											原料粉	めっき後		
											μm	μm		
実施例9	0.079	0.79	0.79	NaH ₂ PO ₂	450	9	90	0.036	1	0.7	0.16	0.66	480	222
実施例10	0.057	0.23	—	(CH ₃) ₂ NH ₂ BH ₃	450	11.5	72	0.017	1	0.7	0.22	0.55	495	220

(実施例 10)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、還元剤としてヒドラジーン水和物に変えて、当量の水素化ホウ素ナトリウムを用いた。めっき厚みは 0.7 nm である。

【0073】

以上のコバルトめっき銅微粉の粒子径 (D_{50}) は、0.44 μm となった。この微粉の TMA 値と TG 値を評価した結果、TMA 値は 495 °C となり、TG 値は 220 °C となった。下記に示す比較例に比べ、TMA 値と TG 値は高温側に、推移し、良好な結果となった。

以上の結果を表 3 に示す。

10

【0074】

(比較例 1)

不均化反応による銅微細粉は実施例 1 と同様の方法で作製した。本比較例においては、パラジウム及びコバルトめっきを実施していない。

粒子径 (D_{50}) は、0.22 μm となった。この銅微粉を使用して TMA 値と TG 値を評価した。この結果、TMA 値は 385 °C となり、TG 値は 168 °C となった。上記に示す実施例に比べ、TMA 値と TG 値は低い値であった。以上の結果を、表 1 に示す。

【0075】

(比較例 2)

20

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、還元剤液の添加を 2 流体アトマイズノズルによらず、内径 1.6 mm の PVC チューブを用いて、液滴として滴下した。このとき、液滴の大きさはおよそ約 4 mm³ (直径約 2 mm) であった。還元剤液を液滴として滴下する以外は実施例 3 と同一の条件とした。めっき厚みは 5.8 nm である。

【0076】

以上のコバルトめっき銅微粉の TMA 値は 688 °C となり、TG 値は 254 °C と高い値を示したが、粒子径 (D_{50}) は 3.9 μm となり、粒径が増大 (粒子の粗大化) してしまった。以上の結果を、同様に表 1 に示す。

【0077】

30

(比較例 3)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製、パラジウムを付与した。このパラジウム付与銅微粉に無電解コバルトめっきをする際、還元剤液の添加を 2 流体アトマイズノズルによらず、内径 1.6 mm の PVC チューブを用いて、液滴として滴下した。このとき、液滴の大きさはおよそ約 4 mm³ (直径約 2 mm) であった。還元剤液を液滴として滴下する以外は実施例 2 と同一の条件とした。めっき厚みは 0.6 nm である。

【0078】

以上のコバルトめっき銅微粉の TMA 値と TG 値を評価した。その結果、TMA 値は 515 °C となり、TG 値は 202 °C と高い値を示した。しかしながら粒子径 (D_{50}) は、1.1 μm と比較例 2 と同様に粒子の粗大化が生じてしまった。以上の結果を、同様に表 1 に示す。

40

【0079】

(比較例 4)

実施例 2 と同様の条件で銅微粉を作製した。銅微粉の平均粒径は 0.22 μm であった。この銅微粉にコバルトめっきの代わりに、置換銀めっきを施した。

【0080】

銅微粉 20 g に、還元剤として 1% 酒石酸ナトリウムカリウム溶液 100 mL を加えて数分間攪拌し、銅スラリーを形成させた。これに希硫酸又は水酸化カリウム溶液を加えて、銅スラリーの pH を 3.5 ~ 4.5 になるように調整した。

【0081】

50

pHを調整した銅スラリーに発振周波数を40kHzとして超音波照射をしながら、硝酸銀アンモニア溶液40mL（硝酸銀3.5gを水に添加してアンモニア水を加え、40mLとして調整したもの）を、30分間の時間をかけてゆっくりと添加しながら置換反応処理及び還元反応処理を行い、さらに30分間の攪拌をして銀めっき銅微粉のスラリーを得た。

【0082】

上澄み除去後、純水160mLを加えて数分間攪拌後、再び上澄みを除去して純水160mLを加えて数分間攪拌し洗浄した。

その後、吸引ろ過して銀めっき銅微粉と洗浄水とを濾別し、得られた銀めっき銅微粉を90°Cの温度で2時間の乾燥を行った。この銀めっき銅微粉のICP発光分光分析装置で測定した銀の重量比から、めっき厚みは約0.8nmであった。

10

【0083】

以上の銀めっき銅微粉の粒子径(D_{50})は、0.27 μ mとなった。この微粉のTMA値とTG値を評価した結果、TMA値は316°Cとなり、TG値は202°Cとなった。下記に示す比較例に比べ、TG値は高い値となったが、TMA値は向上しない結果となった。以上の結果を表4に示す。

【0084】

【表 4】

	めっき方法	めっき回数 回	めっき厚み nm	平均粒径 D_{50}		TMA値 °C	TG値 °C
				原料粉 μm	めっき後 μm		
比較例 4	置換銀めっき	1	0.8	0.22	0.27	316	202

10

20

30

40

【0085】

銅に比べて銀は酸化しにくいことから、銀めっき銅粉の酸化開始温度は銅微粉に比べて上昇したが、融点が銅よりも低く（960）、また銅中に銀が固溶することで熔融温度を

50

低下させる作用が働いたため、銀めっき銅粉の焼結開始温度は低下したものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明は、電極材料として、より比抵抗の小さい材料を提供するものであり、特に、内部電極を構成するための焼結用ペースト中の導電体粒子の粒子径を、積層された電極間での短絡を防止するために $0.01\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ オーダーとすることが可能であり、また、積層セラミックコンデンサーの電極と誘電体を交互に積載する際、高温での同時焼結を可能とするための、より高いTMA値を持つ銅微粉を得ることができる。本発明の銅微粉は、積層セラミックコンデンサー用電極材料として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 1 B	1/00	(2006.01)	H 0 1 B	1/00	C
H 0 1 B	1/22	(2006.01)	H 0 1 B	1/22	A
C 2 3 C	18/34	(2006.01)	C 2 3 C	18/34	
C 2 3 C	18/52	(2006.01)	C 2 3 C	18/52	B

(56)参考文献 特開2004-162164(JP, A)
 特開2003-013103(JP, A)
 特開2011-214080(JP, A)
 特開昭64-000718(JP, A)
 特開2006-028630(JP, A)
 特開2002-275511(JP, A)
 特開2009-293126(JP, A)
 特開2012-039008(JP, A)
 特開2008-024969(JP, A)
 国際公開第2011/115214(WO, A1)
 特開2000-106035(JP, A)
 特開2004-323962(JP, A)
 特開2010-100899(JP, A)
 特開2011-94236(JP, A)
 特開2010-65277(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0
 H 0 1 B 1 / 0 0
 H 0 1 B 1 / 2 2
 H 0 1 B 5 / 0 0
 H 0 1 B 1 3 / 0 0
 C 2 3 C 1 8 / 3 4
 C 2 3 C 1 8 / 5 2