

(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  
2011 年 11 月 24 日(24.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/145378 A1

- (51) 国際特許分類:  
B22F 1/00 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)  
C22C 9/00 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)  
C22C 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054598
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 1 日(01.03.2011)
- (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 2010-115024 2010 年 5 月 19 日(19.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 織田 晃祐(OTA, Koyu) [JP/JP]; 〒5061196 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 Gifu (JP). 佐々木 卓也(SASAKI, Takuya) [JP/JP]; 〒5061196 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 Gifu (JP). 吉丸 克彦(YOSHIMARU, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 - 1 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所(TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂 2 丁目 1 9 番 8 号 赤坂 2 丁目アネックス 6 階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: COPPER POWDER FOR CONDUCTIVE PASTE, AND CONDUCTIVE PASTE

(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) Abstract: Provided is a novel copper powder for a conductive paste wherein it is possible to fully control the sintering temperature property between the temperature range of 500 to 900°C while maintaining oxidation resistance. Specifically, provided is a copper powder for a conductive paste, which contains Si (silicon) and P (phosphorus), wherein the Si concentration is 0.01 atm % or more and less than 1.2 atm %, and the Si equivalent (Si concentration × D50) calculated by multiplying the Si concentration with D50 (μm) is 3.50 or less.

(57) 要約: 耐酸化性を維持しつつ、焼結温度特性を 500~900°C の範囲で自在にコントロールできる新たな導電性ペースト用銅粉を提供するため、Si (ケイ素) 及び P (リン) を含有する導電性ペースト用銅粉であって、Si 濃度が 0.01 atm % 以上 1.2 atm % 未満であり、且つ、当該 Si 濃度と D50 (μm) との積によって算出される Si 換算量 (Si 濃度 × D50) が 3.50 以下であることを特徴とする導電性ペースト用銅粉を提案する。



WO 2011/145378 A1

## 明 細 書

**発明の名称：**導電性ペースト用銅粉及び導電性ペースト

### 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する。詳しくは、電気回路の形成や、セラミックコンデンサの外部電極の形成などに好適に用いることができる導電性ペースト及びその導電フィラーとして好適な銅粉に関する。

### 背景技術

- [0002] 導電性ペーストは、樹脂系バインダーと溶媒からなるビヒクル中に導電フィラーを分散させた流動性組成物であり、電気回路の形成や、セラミックコンデンサの外部電極の形成などに広く用いられている。
- [0003] この種の導電性ペーストには、樹脂の硬化によって導電性フィラーが圧着され導通を確保する樹脂硬化型と、焼成によって有機成分が揮発し導電性フィラーが焼結して導通を確保する焼成型とがある。
- [0004] 前者の樹脂硬化型導電性ペーストは、一般的に、金属粉末からなる導電フィラーと、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂からなる有機バインダーとを含んだペースト状組成物であって、熱を加えることによって熱硬化型樹脂が導電フィラーとともに硬化収縮して、樹脂を介して導電フィラー同士が圧着され接触状態となり、導通性が確保されるものである。この樹脂硬化型導電性ペーストは100℃から精々200℃までの比較的低温域で処理可能であり、熱ダメージが少ないため、プリント配線基板や熱に弱い樹脂基板などに使用されている。
- [0005] 他方、後者の焼成型導電性ペーストは、一般に導電フィラー（金属粉末）とガラスフリットとを有機ビヒクル中に分散させてなるペースト状組成物であり、400～800℃にて焼成することにより、有機ビヒクルが揮発し、さらに導電フィラーが焼結することによって導通性が確保されるものである。この際、ガラスフリットは、この導電膜を基板に接着させる作用を有し、

有機ビヒクルは、金属粉末およびガラスフリットを印刷可能にするための有機液体媒体として作用する。

焼成型導電性ペーストは、焼成温度が高いため、プリント配線基板や樹脂材料には使用できないが、焼結して金属が一体化することから低抵抗化を実現することができ、例えば積層セラミックコンデンサの外部電極などに使用されている。

[0006] 樹脂硬化型導電性ペースト及び高温焼成型導電性ペーストのいずれにおいても、導電フィラーとして、従来は、銀粉が多用されてきたが、銅粉を用いた方が安価である上、マイグレーションが生じ難く、耐ハンダ性にも優れているため、銅粉を用いた導電性ペーストが汎用化されつつある。しかし、銅粉は、空气中で酸化し易く、銅粉表面の酸化膜は接続抵抗の増大をもたらすという課題を抱えていた。

そこで、導電性ペーストに用いる銅粉に関しては、従来から、銅粉表面の酸化を防止する方法が種々提案されている。

[0007] 例えば特許文献1では、導電性ペースト内に還元作用を有する物質を配合し、銅表面の酸化を抑制することが提案されている。

また、特許文献2では、粒子表面を耐酸化性のある銀でコートすることが提案され、特許文献3では、無機酸化物でコートすることが提案されている。

[0008] 特許文献4には、主成分であるCuに、ZnとSnの少なくともいずれか一方を添加して合金化した銅合金粉であって、当該銅合金粉中のZn及び／又はSnの含有量が0.02～1.2質量%であり、しかも当該銅合金粉が0.005～0.05質量%のPを含有する導電材ペースト用銅合金が開示されている。

[0009] さらにまた、特許文献5には、銅粉粒子内部にSiを0.1atm%～10atm%含有させることにより、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とることができることが開示されている。

**先行技術文献**

## 特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平 8－7 3 7 8 0 号公報  
特許文献2：特開平 1 0－1 5 2 6 3 0 号公報  
特許文献3：特開 2 0 0 5－1 2 9 4 2 4 号公報  
特許文献4：特開 2 0 0 9－9 9 4 4 3 号公報  
特許文献5：特開 2 0 1 0－1 3 7 2 6 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0011] 近年、電気回路などにおいてファインピッチ化が進むのに伴い、導電性ペースト用の銅粉末も微粉化され、銅粉末の比表面積が大きくなってきており、導電性ペースト用の銅粉はさらに酸化し易い状態となってきた。
- [0012] 焼成型導電性ペーストに用いる銅粉は、加熱により焼結膜を形成することで導電性を確保するものである。これの焼結温度は、基板、用途、ペーストの配合組成などにより、5 0 0～9 0 0℃の範囲で自在に調整できるのが理想である。

従来の銅粉は、焼成工程で銅粉が酸化すると焼成を阻害するため、基板、用途、ペーストの配合組成などにより様々に求められる焼結温度特性を満足するようにコントロールすることが難しいという課題を抱えていた。

- [0013] そこで本発明は、耐酸化性を維持しつつも、焼結温度特性を5 0 0～9 0 0℃の範囲で自在にコントロールすることができる、新たな導電性ペースト用銅粉及び導電性ペーストを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0014] 本発明は、S i（ケイ素）及びP（リン）を含有する導電性ペースト用銅粉であって、S i濃度が0. 0 1 a t m%以上1. 2 a t m%未満であり、且つ、当該S i濃度（a t m%）と、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるD 5 0（ $\mu$ m）との積によって算出されるS i換算量（S i濃度×D 5 0）が3. 5 0以下であることを

特徴とする導電性ペースト用銅粉を提案する。

- [0015] 本発明の導電性ペースト用銅粉は、耐酸化性を維持しつつも、焼結温度特性をコントロールすることができる。すなわち、 $\text{Si}$ 濃度が $0.01 \text{ atm}\%$ 以上 $1.2 \text{ atm}\%$ 未満の範囲内において、 $\text{Si}$ 濃度 ( $\text{atm}\%$ ) と  $D50$  ( $\mu\text{m}$ ) との積 ( $\text{Si}$ 濃度  $\times D50$ ) の値を $3.50$ 以下に規定することにより、焼結開始温度を $500 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で調整することができる。よって、基板、用途、ペーストの配合組成などに応じて焼結温度特性をコントロールすることができるから、導電性ペースト用銅粉として優れている。例えば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。

### 発明を実施するための形態

- [0016] 次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明するが、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。
- [0017] <導電性ペースト用銅粉>

本実施形態に係る導電性ペースト用銅粉（以下、「本銅粉」と称する）は、 $\text{Si}$ （ケイ素）及び $\text{P}$ （リン）を含有する導電性ペースト用銅粉である。 $\text{Si}$ （ケイ素）及び $\text{P}$ （リン）を含有する組成の銅粉であればよいから、 $\text{Si}$ （ケイ素）及び $\text{P}$ （リン）以外の金属元素を含有していてもよいが、典型的には $\text{Cu-P-Si}$ 型銅粉である。

- [0018] 本銅粉の特徴は、 $\text{Si}$ 濃度が $0.01 \text{ atm}\%$ 以上 $1.2 \text{ atm}\%$ 未満であり、且つ、当該 $\text{Si}$ 濃度 ( $\text{atm}\%$ ) と、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布による $D50$  ( $\mu\text{m}$ ) との積によって算出される $\text{Si}$ 換算量 ( $\text{Si}$ 濃度  $\times D50$ ) が $3.50$ 以下であることにある。

$\text{P}$ （リン）を含有する銅粉に $\text{Si}$ （ケイ素）を添加すると、 $\text{Si}$ （ケイ素）濃度 $0.01 \text{ atm}\%$ 以上 $1.2 \text{ atm}\%$ 未満の範囲内であれば、 $\text{Si}$ 濃度を高めることにより焼結開始温度を高くすることができる傾向があること

を見出すことができた。また、粒径が小さければ、焼結開始温度が低下する傾向があることも確認することができた。しかし、 $S_i$ （ケイ素）濃度と粒径の何れかを規定するだけでは、焼結性、具体的には焼結開始温度を確実に制御できないことも確認された。そこで、両者の積、すなわち、 $S_i$ 濃度と $D_{50}$ の積（ $S_i$ 濃度 $\times D_{50}$ ）を基準値として検討したところ、少なくとも $S_i$ 濃度が一定範囲内においては焼結開始温度を段階的に制御できることを見出すことができた。

かかる観点から、本銅粉の $S_i$ 濃度 $\times D_{50}$ は、3.50以下であることが重要であり、好ましくは0.001~3.40、特に0.005~3.00、中でも特に0.01~2.80であるのがさらによい。

このような銅粉は、後の製造方法の項目において説明するように、実施例に基づいてアトマイズ条件を調整することにより製造することができる。但し、この方法に限定するものではない。

[0019] 本銅粉、すなわち $S_i$ 濃度 $\times D_{50}$ が3.50以下である銅粉を分析した結果、銅粉粒子の表面に $S_i$ が濃化していることが分かった。より具体的な目安としては、銅粉粒子表面から深さ10nmにおける $S_i$ 濃度に比べて、表面から深さ2nmにおける $S_i$ 濃度が高くなっていることが確認された。

$S_i$ 濃度が極めて低いために定量的に分析することは難しいが、銅粉粒子全体の表面に酸化ケイ素の薄い膜ができるため、内部に酸素が入り難くなり、その結果として焼結性を高めることができ、しかも、耐酸化性も高くなるのではないかと推察することができる。

なお、本銅粉において、表面に $S_i$ が濃化している銅粉粒子（「本銅粉粒子」と称する）が主材料であれば、100%全ての銅粉粒子が表面に $S_i$ が濃化している銅粉粒子でなくても、同様の効果が得られると考えることができる。よって、本銅粉においては、表面に $S_i$ が濃化している銅粉粒子が全体の50wt%以上、好ましくは80wt%以上、特に90wt%以上（100wt%を含む）を占めるのが好ましい。

このように銅粉粒子の表面に $S_i$ を濃化させるためには、後の製造方法の

項目において説明するように、実施例に基づいてアトマイズ条件を調整する方法を挙げることができる。但し、この方法に限定するものではない。

- [0020] 本銅粉粒子のS i 濃度は、0. 0 1 a t m %以上1. 2 a t m %未満の範囲であることが重要である。かかる範囲でS i 濃度を調整することにより、耐酸化性を維持しつつ焼結開始温度を5 0 0 ~ 9 0 0 °Cの範囲でより好ましく調整することができる。

このように耐酸化性維持と焼結開始温度の制御の観点から、本銅粉粒子のS i 濃度は、0. 0 1 a t m %以上1. 0 a t m %未満の範囲であるのが好ましく、特に0. 0 3 a t m %以上、中でも0. 0 5 a t m %以上、或いは、特に0. 2 a t m %未満、中でも0. 1 a t m %未満であるのがより一層好ましい。

- [0021] 本銅粉粒子のP (りん) 濃度は、特に限定するものではないが、P (りん) の含有量は0. 0 1 ~ 0. 3 a t m %、特に0. 0 2 a t m %以上、或いは、0. 1 a t m %以下、その中でも0. 0 2 a t m %以上、或いは、0. 0 6 a t m %以下の割合で含有するのが好ましい。

このような範囲でP (りん) を含有すれば、粒度微細、耐酸化性を有し、導電性を損なわず、形状や粒度のバラツキが小さく、酸素濃度を低くすることができる。

かかる観点から、本銅粉粒子は、粒子内部にP (りん) を0. 0 2 a t m %以上、0. 0 4 a t m %以下の割合で含有するのがより一層好ましい。

- [0022] 本銅粉粒子は、粒状、特に球状を呈するのが好ましい。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. 2 5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。

- [0023] 本銅粉において、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得ら

れる体積基準粒度分布によるD50は、Si濃度と、Si濃度×D50との値からその範囲は規定されるが、中でも0.1 $\mu$ m～10 $\mu$ mであるのが好ましい。

かかる範囲でD50を調整することにより、耐酸化性を維持しつつ焼結開始温度を500～900℃の範囲でより好ましく調整することができる。

耐酸化性維持と焼結開始温度の制御の観点から、本銅粉粒子のD50は、0.1 $\mu$ m～10 $\mu$ mであるのが好ましく、特に0.3 $\mu$ m以上、或いは5 $\mu$ m以下、中でも0.5 $\mu$ m以上、或いは、3 $\mu$ m以下であるのがより一層好ましい。

[0024] 本銅粉の（初期）酸素濃度は、800ppm～5000ppmであるのが好ましい。酸素濃度がかかる範囲であれば、導電性ペーストの導電材料としての導電性及び耐酸化性を良好な範囲にすることができる。

本銅粉粒子は、上述のように、銅粉粒子の表面にSiが濃化しており、銅粉粒子全体の表面に酸化ケイ素の薄い膜ができており、粒子内部に酸素が入り難いため、初期酸素濃度が比較的高くても、表面の酸化ケイ素被膜によって耐酸化性を良好に維持することができるものと考えることができる。

かかる観点から、本銅粉の（初期）酸素濃度は800ppm～5000ppmであるのが好ましく、特に1000ppm以上、或いは4000ppm以下、中でも特に1200ppm以上、或いは3000ppm以下であるのがさらに好ましい。

[0025] 本銅粉の焼結開始温度は500～900℃であるのが好ましい。焼結開始温度をかかる温度範囲内で調整できれば、基板、用途、ペーストの配合組成などに応じて焼結温度特性をコントロールすることができ、極めて便利である。

[0026] なお、本銅粉は、Si（ケイ素）及びP（リン）以外に、例えばNi、Ti、Fe、Co、Cr、Mg、Mn、Mo、W、Ta、In、Zr、Nb、B、Ge、Sn、Zn、Bi等のうちの少なくとも一種以上の元素成分を含有してもよい。

これらを添加することにより、例えば融点を低下させて焼結性を向上させるなど、導電性ペーストに求められる諸特性を調整することができる。

[0027] <製法>

次に、本銅粉の好ましい具体的な製造方法について説明する。

[0028] 本銅粉は、溶融した銅に、S i 成分、さらにその他の添加元素成分を、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することができる。

この種の銅粉は、銅塩を含む溶液など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などにより、製造することが可能である。これらの中でアトマイズ法は、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。

[0029] アトマイズ法としては、水アトマイズ法を好ましく採用することができる。水アトマイズすることにより、粒子表面にS i をより効果的に濃化することができるばかりか、粒子の微細化を図ることもできる。また、水アトマイズする際に、水中の溶存酸素が粒子内に取り込まれるため、酸素濃度が高まる傾向が認められる。

[0030] 水アトマイズ法の中でも、高圧アトマイズ法によれば、粒子を微細かつ均一に製造することができるので好ましい。

高圧アトマイズ法とは、水アトマイズ法においては、50 MPa ~ 150 MPa 程度の水圧力でアトマイズする方法である。

[0031] アトマイズにより得られた銅粉は、還元処理してもよい。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。

。

[0032] このような還元処理としては、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。

上記還元処理は、150～300℃の温度で行うのが好ましく、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。

[0033] 粉体化した後の銅粉は、分級するのが好ましい。

この分級は、適切な分級装置を用いて、目的とする粒度が中心となるように、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。

[0034] (形状加工)

本銅粉は、そのまま利用することも可能であるが、本銅粉を形状加工処理した上で、利用することもできる。

例えば、球状粒子粉末（：80%以上が球状粒子からなる粉末）を、機械的に形状加工して、フレーク状、鱗片状、平板状などの非球状粒子粉末（：80%以上が非球状粒子からなる粉末）に加工することができる。

より具体的には、ビーズミル、ボールミル、アトライター、振動ミルなどを用いて機械的に偏平化加工（圧伸延または展伸）することにより、フレーク状粒子粉末（：80%以上がフレーク状粒子からなる粉末）に形状加工することができる。この際、粒子同士の凝集や結合を防止しながら各粒子を独立した状態で加工するために、例えばステアリン酸などの脂肪酸や、界面活性剤などの助剤を添加するのが好ましい。

そして、このような形状加工処理した銅粉を利用することもできるし、また、形状加工しない元粉とこれとを混合して利用することもできる。

[0035] <用途>

本銅粉は、例えば樹脂硬化型導電性ペースト及び焼成型導電性ペーストのいずれに用いる導電フィラーとしても好適である。

よって、例えばエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂からなる有機バインダーに本銅粉を配合して樹脂硬化型導電性ペーストを調製することもできるし、また、有機ビヒクル中に本銅粉を配合して焼成型導電性ペーストを調製することもできる。

[0036] 本銅粉を導電フィラーとして用いた導電性ペースト用銅粉は、例えば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として好適に使用することができる。

[0037] 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ー等のチップ部品、単板コンデンサ電極、タンタルコンデンサ電極、樹脂多層基板、セラミック（L T C C）多層基板、フレキブルプリント基板（F P C）、アンテナスイッチモジュール、P Aモジュールや高周波アクティブフィルタ等のモジュール、P D P前面板及び背面板やP D Pカラーフィルタ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、E M I シールド、R F - I D、及びP Cキーボード等のメンブレンスイッチ、異方性導電膜（A C F / A C P）等にも使用可能である。

[0038] <語句の説明>

本明細書において「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

## 実施例

[0039] 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。

[0040] (1) 元素含有量

試料を酸で溶解し、ICPにて分析した。

[0041] (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）」）を用いて銅粉（サンプル）の酸素濃度（初期酸素濃度ともいう）を分析した。

[0042] (3) 粒度分布

銅粉（サンプル）0.2 gを純水100 ml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D50を測定した。

[0043] (4) BET比表面積（SSA）

ユアサアイオニクス（株）製のモノソープ（商品名）を用いて、JIS R 1626-1996（ファインセラミックス粉体の気体吸着BET法による比表面積の測定方法）の「6.2流動法の（3.5）一点法」に準拠して、BET比表面積（SSA）の測定を行った。その際、キャリアガスであるヘリウムと、吸着質ガスである窒素の混合ガスを使用した。

[0044] (5) 焼結開始温度及び焼結性の評価

セイコーインスツルメンツ社製の熱機械分析装置（TMA装置）であるTMA/SS6000を用いて焼結開始温度を調べた。

焼結性に関しては、P（リン）を含有した銅よりも適当に焼結が遅れる、すなわちP（リン）を含有した銅の焼結開始温度（490℃前後）よりも焼結開始温度が適当に高い方が本発明の銅粉においては好ましい。そのため、本実施例での「焼結性の評価」は、500～900℃の範囲内のものを「○」、中でも低温領域の500～550℃の範囲のものを「◎」、500～9

00℃の範囲外のものを「×」と評価した。

[0045] <サンプルの調製：実施例・比較例>

電気銅（銅純度：Cu 99.95%）を溶解した溶湯（1350℃）に、純金属としてのSi、さらには銅－りんの母合金（P 15wt%）を添加して十分に攪拌混合して100kgの溶湯を作製した。

次いで、水アトマイズ装置におけるタンディッシュ中に上記溶湯100kgを注入し（保持温度1300℃）、タンディッシュ底部のノズル（口径5mm）から溶湯を落下させながら（流量5kg/min）、フルコーン型のノズル（口径26mm）の噴射孔から水を逆円錐状の水流形状のなるように上記溶湯にジェット噴射（水圧100MPa、水量350L/min）して水アトマイズすることにより銅粉を製造した。

次に、得られた銅粉を、分級装置（日清エンジニアリング株式会社製「ターボクラシファイアー（商品名）TC-25（型番）」により、分級して銅粉（サンプル）を得た。

[0046] なお、実施例6-7については、水アトマイズして得られた銅粉を、分級装置（日清エンジニアリング株式会社製「ターボクラシファイアー（商品名）TC-25（型番）」により、分級して得られた銅粉を、ビーズミルを用いて機械的に偏平化加工した。

[0047]

[表1]

|      | 組成                | P濃度   | Si濃度  | D50   | Si×D50  | BET               | O <sub>2</sub> 濃度 | 焼結開始温度 | 焼結性 |
|------|-------------------|-------|-------|-------|---------|-------------------|-------------------|--------|-----|
|      |                   | atm%  | atm%  | μm    | μm・atm% | m <sup>2</sup> /g | ppm               | °C     |     |
| 実施例1 | Cu-0.054P-0.049Si | 0.054 | 0.029 | 2.16  | 0.063   | 0.48              | 1769              | 524    | ◎   |
| 実施例2 | Cu-0.054P-0.088Si | 0.054 | 0.088 | 2.17  | 0.191   | 0.51              | 1957              | 533    | ◎   |
| 実施例3 | Cu-0.051P-0.133Si | 0.051 | 0.133 | 2.55  | 0.339   | 0.50              | 2105              | 558    | ○   |
| 実施例4 | Cu-0.049P-0.833Si | 0.049 | 0.833 | 2.57  | 2.141   | 0.62              | 2088              | 661    | ○   |
| 実施例5 | Cu-0.049P-1.132Si | 0.049 | 1.132 | 2.58  | 2.921   | 0.68              | 1979              | 817    | ○   |
| 実施例6 | Cu-0.049P-0.038Si | 0.049 | 0.038 | 6.51  | 0.247   | 0.17              | 1826              | 650    | ○   |
| 実施例7 | Cu-0.053P-0.038Si | 0.053 | 0.038 | 6.26  | 0.238   | 0.19              | 1618              | 718    | ○   |
| 比較例1 | Cu-0.053P         | 0.053 | 0.000 | 2.43  | 0.000   | 0.45              | 1955              | 490    | ×   |
| 比較例2 | Cu-0.053P-1.364Si | 0.048 | 1.364 | 2.59  | 3.533   | 0.73              | 2870              | >900   | ×   |
| 比較例3 | Cu-0.048P-1.460Si | 0.050 | 1.459 | 2.41  | 3.516   | 0.80              | 3500              | >900   | ×   |
| 比較例4 | Cu-0.045P-0.104Si | 0.045 | 0.104 | 35.24 | 3.665   | 0.04              | 77.7              | >900   | ×   |
| 比較例5 | Cu-0.045P-1.480Si | 0.050 | 1.500 | 17.75 | 26.625  | 0.05              | 213               | >900   | ×   |

[0048] 実施例1～5で得られた銅粉を電子顕微鏡などで観察し分析した結果、ほ

とんどが球状粒子であり、銅粉粒子表面から深さ10nmにおけるSi濃度に比べて、表面から深さ2nmにおけるSi濃度が高く、Siが表面層に濃化していることが分かった。

また、実施例6-7で得られた銅粉を電子顕微鏡などで観察し分析した結果、ほとんどがフレーク状粒子であり、銅粉粒子表面から深さ10nmにおけるSi濃度に比べて、表面から深さ2nmにおけるSi濃度が高く、Siが表面層に濃化していることが分かった。

[0049] 実施例・比較例を比較検討すると、P（リン）を含有する銅粉にSi（ケイ素）を添加すると、Si（ケイ素）濃度が0.01atm%以上1.2atm%未満の範囲であれば、Si濃度を高めることにより焼結開始温度を高くすることができる傾向が認められた。但し、焼結性の観点からは、実施例1及び2が特に優れているため、かかる観点ではSi（ケイ素）濃度が0.10atm%未満であるのが好ましいと考えることができる。

また、他の試験により、粒径が小さければ、焼結開始温度が低下する傾向があることが確認されている。しかし、Si（ケイ素）濃度と粒径の何れかを規定するだけでは、焼結開始温度を制御できないことが確認された。その一方、Si濃度とD50の積（Si濃度×D50）を基準値として検討したところ、焼結開始温度を500～900℃の範囲で制御できることが判明した。かかる観点から、本銅粉のSi濃度×D50は、3.50以下であることが重要であり、好ましくは0.001～3.40、特に0.005～3.00、中でも特に0.01～2.80であるのがさらによいと考えることができる。

[0050] 本実施例の銅粉のように、焼結温度特性をコントロールすることができる理由に関しては、試験的に確認できている訳ではないが、銅粉粒子表面に存在する微量のSi（ケイ素）が焼成時に優先的に酸化物になる結果、酸化物成分すなわちセラミック成分を偏析させることができ、この偏析の程度によって焼結温度特性を変えることができるものと考えられる。しかもこの際、酸化物成分は焼結後に粒界に偏析するため、導電性を妨げることが

ない点でも優れている。

[0051] 実施例では、D50を固定し、Si濃度を变化させることにより、Si濃度×D50の値を变化させているが、D50を0.1 $\mu$ m～10 $\mu$ m程度の範囲で变化させてSi濃度×D50の値を变化させても同様の効果を得ることができる。

また、このような効果は、P（りん）濃度には影響されないことが確かめられている。P（りん）濃度は、微粒子化や耐酸化性に影響するため、P（りん）の含有量は0.01～0.3atm%の割合で含有するのが好ましいと考えることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1]         $S_i$ （ケイ素）及び $P$ （リン）を含有する導電性ペースト用銅粉であって、
- $S_i$ 濃度が $0.01\text{ at}\%$ 以上 $1.2\text{ at}\%$ 未満であり、且つ、当該 $S_i$ 濃度（ $\text{at}\%$ ）と、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布による $D_{50}$ （ $\mu\text{m}$ ）との積によって算出される $S_i$ 換算量（ $S_i$ 濃度 $\times D_{50}$ ）が $3.50$ 以下であることを特徴とする導電性ペースト用銅粉。
- [請求項2]        銅粉粒子表面から深さ $10\text{ nm}$ における $S_i$ 濃度に比べて、表面から深さ $2\text{ nm}$ における $S_i$ 濃度が高く、 $S_i$ が表面層に濃化してなる銅粉粒子を主材としてな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]         $S_i$ 濃度を $0.01\text{ at}\%$ 以上 $1.2\text{ at}\%$ 未満の範囲で調整することにより、焼結開始温度を $500\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で調整することができることを特徴とする請求項1又は2に記載の導電性ペースト用銅粉。
- [請求項4]        酸素濃度が $800\text{ ppm}\sim 5000\text{ ppm}$ であ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]         $P$ （リン）の含有量が $0.01\sim 0.3\text{ at}\%$ であ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]        水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1～5の何れかに記載の導電性ペースト用銅粉。
- [請求項7]        請求項1～6の何れかに記載の銅粉を、形状加工処理してなる導電性ペースト用銅粉。
- [請求項8]        請求項1～7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。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054598

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, H01B1/24  
(2006.01)i, H01B5/00(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)

B22F1/00, C22C9/00, C22C9/10, H01B1/24, H01B5/00

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2009-079269 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.),<br>16 April 2009 (16.04.2009),<br>claims; paragraphs [0039], [0042]<br>(Family: none) | 1-8                   |
| Y         | JP 10-308120 A (ULVAC Japan Ltd.),<br>17 November 1998 (17.11.1998),<br>paragraph [0010]<br>(Family: none)                                     | 1-8                   |
| Y         | JP 2004-263205 A (Toho Titanium Co., Ltd.),<br>24 September 2004 (24.09.2004),<br>claims; paragraph [0017]<br>& WO 2004/067211 A1              | 1-8                   |



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

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 May, 2011 (23.05.11)

Date of mailing of the international search report  
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/054598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2010/004852 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),<br>14 January 2010 (14.01.2010),<br>claims; paragraph [0023]<br>(Family: none) | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, H01B1/24(2006.01)i, H01B5/00(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（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, C22C9/00, C22C9/10, H01B1/24, H01B5/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2009-079269 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2009.04.16, 特許請求の範囲、第0039段落、第0042段落（ファミリーなし） | 1 - 8          |
| Y               | JP 10-308120 A (日本真空技術株式会社) 1998.11.17, 第0010段落（ファミリーなし）                         | 1 - 8          |
| Y               | JP 2004-263205 A (東邦チタニウム株式会社) 2004.09.24, 特許請求の範囲、第0017段落 & WO 2004/067211 A1   | 1 - 8          |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

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）

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                          |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | W0 2010/004852 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2010.01.14, 特許請求<br>の範囲、第0023段落 (ファミリーなし) | 1 - 8          |