

(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2013-53347

(P2013-53347A)

(43) 公開日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(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>B 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>L</b>	<b>4 K 0 1 8</b>
<b>H 0 1 B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 B</b>	<b>5/00</b>	<b>H</b>	<b>4 K 0 5 8</b>
<b>C 2 5 C</b>	<b>1/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 2 5 C</b>	<b>1/12</b>		<b>5 G 3 0 7</b>

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-192600 (P2011-192600)	(71) 出願人	000006183
(22) 出願日	平成23年9月5日 (2011.9.5)		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	110000707
			特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
		(72) 発明者	藤本 卓
			広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
		(72) 発明者	三輪 昌宏
			広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
		(72) 発明者	脇森 康成
			広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内

最終頁に続く

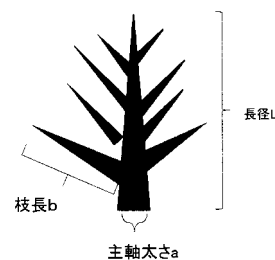
(54) 【発明の名称】 デンドライト状銅粉

## (57) 【要約】

【課題】主軸から伸びる樹枝をさらに発達させて従来以上にデンドライトを成長させて、導通性がより一層優れた新たなデンドライト状銅粉を提供する。

【解決手段】走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて銅粉粒子を観察した際、一本の軸から複数の枝が伸びてなるデンドライト状を呈し、かつ、軸の太さ  $a$  が  $0.3 \sim 5.0 \mu\text{m}$  であり、一本の軸から伸びた枝の中で最も長い枝の長さ  $b$  が  $0.6 \sim 10.0 \mu\text{m}$  である銅粉粒子を主として含有するデンドライト状銅粉を提案する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される比表面積（「球形近似比表面積」と称する）に対する BET 一点法で測定される比表面積（「BET 比表面積」と称する）の比率（BET 比表面積 / 球形近似比表面積）が  $6.0 \sim 11.0$  であることを特徴とするデンドライト状銅粉。

## 【請求項 2】

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて銅粉粒子を観察した際、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長したデンドライト状を呈し、かつ、主軸の太さ  $a$  が  $0.3 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  であり、主軸から伸びた枝の中で最も長い枝の長さ  $b$  が  $0.6 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  であるデンドライト状を呈する銅粉粒子を含有する請求項 1 記載のデンドライト状銅粉。

10

## 【請求項 3】

上記のデンドライト状を呈する銅粉粒子において、主軸の長径  $L$  に対する枝の分岐本数（枝本数 / 長径  $L$ ） $0.5 \text{ 本} / \mu\text{m} \sim 4.0 \text{ 本} / \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 2 記載のデンドライト状銅粉。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、導電性ペーストなどの材料として好適に用いることができる銅粉、特にデンドライト状を呈する銅粉粒子を含有するデンドライト状銅粉に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

導電性ペーストは、樹脂系バインダ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て導通が確保される樹脂硬化型と、焼成によって有機成分が揮発して導電性フィラーが焼結して導通が確保される焼成型とがある。

30

## 【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  $100^\circ\text{C}$  から精々  $200^\circ\text{C}$  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主に使用されている。

## 【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、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$  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。

40

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

50

イラーとして、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。

#### 【0007】

ところで、電解法によって得られる電解銅粉粒子は、デンドライト状を呈することが知られている。銅粉粒子がデンドライト状を呈していれば、球状粒子などに比べて、粒子同士の接点の数が多くなるため、導電性ペーストの導電材として用いると、導電材の量を少なくしても導電特性を高めることができる。よって、例えば半導体デバイスの製造において配線接続孔内などを導電性ペーストで埋め込む場合などでは、電気信号を伝達することができる導通がとれば足りるため、より少ない量の導電材料でも導通がとれるデンドライト状銅粉粒子は特に有効であることが期待される。

10

#### 【0008】

このようなデンドライト状銅粉に関しては、例えば特許文献1において、半田付け可能な導電性塗料用銅粉として、粒子形状の樹枝状銅粉を解砕してえられた棒状であって、吸油量(JIS K5101)が20ml/100g以下、最大粒径が44μm以下でかつその平均粒径が10μm以下、水素還元減量が0.5%以下であることを特徴とする銅粉が開示されている。

#### 【0009】

特許文献2には、平均粒径20~35μm、嵩密度0.5~0.8g/cm<sup>3</sup>の樹枝状電解銅粉に油脂を添加、混合し、該電解銅粉表面に油脂を被覆した後、衝突板方式ジェットミルによって粉砕、微粉化することを特徴とする微小銅粉の製造方法が開示されている。

20

#### 【0010】

特許文献3及び特許文献4には、ヒートパイプ構成原料として、デンドライト状を呈する電解銅粉粒子が開示されている。

#### 【0011】

特許文献5には、電解銅粉の樹枝を必要以上に発達させることなく、従来の電解銅粉よりも成形性が向上した高い強度に成形できる電解銅粉を得るために、電解液に電流を流すことによって電解銅粉を析出させる電解銅粉の製造方法において、前記電解液が硫酸銅水溶液中にタングステン酸塩、モリブデン酸塩及び硫黄含有有機化合物から選択される一種又は二種以上を添加する方法が開示されている。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0012】

【特許文献1】特開平06-158103号公報

【特許文献2】特開2000-80408号公報

【特許文献3】特開2008-122030号公報

【特許文献4】特開2009-047383号公報

【特許文献5】特開2011-58027号公報

#### 【発明の概要】

40

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明は、導通性がより一層優れた新たなデンドライト状銅粉を提供せんとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

本発明は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される比表面積(「球形近似比表面積」と称する)に対するBET一点法で測定される比表面積(「BET比表面積」と称する)の比率(BET比表面積/球形近似比表面積)が6.0~11.0であることを特徴とするデンドライト状銅粉を提案する。

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明が提案するデンドライト状銅粉は、デンドライト状銅粉の中でも特に異形状、すなわち、より一層成長したデンドライト状を呈するデンドライト状銅粉粒子を主として含むものであり、より一層優れた導通性を得ることができることが分かった。よって、本発明が提案するデンドライト状銅粉は、導電性ペーストなどの材料、例えば半導体デバイスを製造する際に配線接続孔内などに埋め込む導電性ペーストなどの材料として特に有効に用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

【図1】本発明のデンドライト状銅粉を構成する銅粉粒子の粒子形状のモデル図である。

【図2】実施例1で得られた電解銅粉から任意に選択した一部の粉末を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて12、000倍の倍率で観察した際のSEM写真である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

以下、本発明の実施形態について詳述するが、本発明の範囲が以下の実施形態に限定されるものではない。

## 【0018】

本実施形態に係る銅粉（「本銅粉」と称する）は、デンドライト状銅粉粒子（「本銅粉粒子」と称する）を含有する銅粉である。

ここで、「デンドライト状銅粉粒子」とは、図1のモデル図に示されるように、電子顕微鏡（500～20、000倍）で観察した際に、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して、二次元的或いは三次元的に成長した形状を呈する銅粉粒子を意味し、幅広の葉が集まって松ぼっくり状を呈するものや、多数の針状部が放射状に伸長してなる形状のものは含まない。

## 【0019】

（BET比表面積／球形近似比表面積）

本銅粉に関しては、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される比表面積（「球形近似比表面積」と称する）に対するBET一点法で測定されるBET比表面積（「BET比表面積」と称する）の比率（BET比表面積／球形近似比表面積）が6.0～11.0であることが重要である。

BET比表面積／球形近似比表面積は、本銅粉粒子が球形からどれだけ離れた異形状であるかを示す指標であり、当該比率が6.0～11.0の範囲内であれば、デンドライト状銅粉の中でも特に優れた導通性を得ることができることが分かった。

よって、かかる観点から、BET比表面積／球形近似比表面積は6.0～11.0であることが重要であり、中でも6.5以上或いは10.5以下、その中でも7.0以上或いは10.0以下であるのが好ましい。

## 【0020】

（BET比表面積）

本銅粉のBET比表面積（SSA）は、上記BET比表面積／球形近似比表面積の比率範囲に入るようであれば特に限定するものではなく、例えば0.30～1.50 m<sup>2</sup>/gであるのが好ましい。0.30 m<sup>2</sup>/gより著しく小さいと、枝が発達しておらず、松ぼっくり～球状に近づくため、本発明が規定するデンドライト状を呈することができなくなる。他方、1.50 m<sup>2</sup>/gよりも著しく大きくなると、デンドライトの枝が細くなりすぎて、ペースト加工工程で枝が折れるなどの不具合が発生して、目的とする導電性を確保することができない可能性がある。

よって、本銅粉のBET一点法で測定される比表面積は0.30～1.50 m<sup>2</sup>/gであるのが好しく、中でも0.40 m<sup>2</sup>/g以上或いは1.40 m<sup>2</sup>/g以下、その中でも特に1.00 m<sup>2</sup>/g以下であるのがさらに好ましい。

## 【0021】

(球形近似比表面積)

本銅粉の球形近似比表面積は、上記 B E T 比表面積 / 球形近似比表面積の比率範囲に入るようであれば特に限定するものではなく、例えば  $0.02 \sim 0.20 \text{ m}^2/\text{g}$  であるのが好ましい。 $0.02 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であれば、デンドライト形状が十分に発達しており、導電性に優れるから好ましい。 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であれば、ペースト加工時の溶剤が少なく済むため経済的、環境的に好ましい。

よって、本銅粉の球形近似比表面積は  $0.02 \sim 0.20 \text{ m}^2/\text{g}$  であるのが好しく、中でも  $0.03 \text{ m}^2/\text{g}$  以上或いは  $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であるのがさらに好ましい。

【0022】

(粒子形状)

本銅粉粒子は、デンドライト状銅粉粒子の中でも、電子顕微鏡 (500 ~ 20,000 倍) で観察した際、次のような所定の特徴を有するデンドライト状を呈する銅粉粒子であるのが好ましい。

・主軸の太さ  $a$  は  $0.3 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  であることが重要であり、中でも  $0.4 \mu\text{m}$  以上或いは  $4.5 \mu\text{m}$  以下、中でも特に  $0.5 \mu\text{m}$  以上或いは  $4.0 \mu\text{m}$  以下であるのがさらに好ましい。デンドライトにおける主軸の太さ  $a$  が  $0.3 \mu\text{m}$  以下では、主軸がしっかりとしていないために枝が成長し難い一方、 $5.0 \mu\text{m}$  よりも太くなると、粒子が凝集し易くなり、松ぼっくり状になりやすくなってしまふ。

・主軸から伸びた枝の中で最も長い枝の長さ  $b$  (「枝長  $b$ 」と称する) は、デンドライトの成長度合いを示しており、 $0.6 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  であることが重要であり、中でも  $0.7 \mu\text{m}$  以上或いは  $9.0 \mu\text{m}$  以下、その中でも  $0.8 \mu\text{m}$  以上或いは  $8.0 \mu\text{m}$  以下であるのがさらに好ましい。枝長  $b$  が  $0.6 \mu\text{m}$  未満では、デンドライトが十分に成長しているとは言えない。一方、枝長  $b$  が  $10.0 \mu\text{m}$  を超えると、銅粉の流動性が低下して取り扱いが難しくなるようになる。

・主軸の長径  $L$  に対する枝の本数 (枝本数 / 長径  $L$ ) は、デンドライトの枝の多さを示しており、 $0.5 \text{ 本}/\mu\text{m} \sim 4.0 \text{ 本}/\mu\text{m}$  であるのが好ましく、中でも  $0.6 \text{ 本}/\mu\text{m}$  以上或いは  $3.5 \text{ 本}/\mu\text{m}$  以下、その中でも特に  $0.8 \text{ 本}/\mu\text{m}$  以上或いは  $3.0 \text{ 本}/\mu\text{m}$  以下であるのがさらに好ましい。枝本数 / 長径  $L$  が  $0.5 \text{ 本}/\mu\text{m}$  以上であれば、枝の数は十分に多く、接点を十分に確保できる一方、枝本数 / 長径  $L$  が  $4.0 \text{ 本}/\mu\text{m}$  以下であれば、枝の数が多過ぎて銅粉の流動性が劣るようになることを防ぐことができる。

【0023】

但し、電子顕微鏡 (500 ~ 20,000 倍) で観察した際、多くが上記の如きデンドライト状粒子で占められていれば、それ以外の形状の粒子が混じっていても、上記の如きデンドライト状粒子のみからなる銅粉と同様の効果を得ることができる。よって、かかる観点から、本銀被覆銅粉は、電子顕微鏡 (500 ~ 20,000 倍) で観察した際、上記の如き本銅粉粒子が全銅粉粒子のうちの 80% 以上、好ましくは 90% 以上を占めていれば、上記の如きデンドライト状とは認められない非デンドライト状の銅粉粒子が含まれていてもよい。

【0024】

(酸素濃度)

本銅粉粒子の酸素濃度が 0.20 質量% 以下であれば、導電性を良好に維持することができる。よって、本銅粉粒子の酸素濃度は、0.20 質量% 以下であるのが好ましく、中でも 0.18 質量% 以下、その中でも 0.17 質量% 以下、その中でも特に 0.15 質量% 以下であるのがさらに好ましい。

本銅粉粒子の酸素濃度を 0.20 質量% 以下とするためには、乾燥雰囲気中の酸素濃度、乾燥温度を制御すればよい。

【0025】

(D50)

本銅粉の中心粒径 (D50)、すなわちレーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積累積粒径 D50 は、 $5.0 \mu\text{m} \sim 50.0 \mu\text{m}$  であるのが好ましく、中で

10

20

30

40

50

も  $8.0\text{ }\mu\text{m}$  以上或いは  $45.0\text{ }\mu\text{m}$  以下、その中でも  $10.0\text{ }\mu\text{m}$  以上或いは  $40.0\text{ }\mu\text{m}$  以下、その中でも特に  $25.0\text{ }\mu\text{m}$  以下であるのがより一層好ましい。D50 が  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  以上であれば粘度調整が容易であり、他方、 $50.0\text{ }\mu\text{m}$  以下であれば様々な導電性ペーストに適用可能となり、好ましい。

#### 【0026】

##### (製造方法)

本銅粉は、所定の電解法によって製造することができる。

電解法としては、例えば、銅イオンを含む硫酸酸性の電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状に銅を析出させ、機械的又は電気的方法により掻き落として回収し、洗浄し、乾燥し、必要に応じて篩別工程などを経て電解銅粉を製造する方法を例示できる。

10

#### 【0027】

電解法で銅粉を製造する場合、銅の析出に伴って電解液中の銅イオンが消費されるため、電極板付近の電解液の銅イオン濃度は薄くなり、そのままでは電解効率が低下してしまう。そのため、通常は電解効率を高めるために、電解槽内の電解液の循環を行って電極間の電解液の銅イオン濃度が薄くならないようにする。

しかし、各銅粉粒子のデンドライトを発達させるためには、言い換えれば主軸から伸びる枝の成長を促すためには、電極付近の電解液の銅イオン濃度が低い方が好ましいことが分かってきた。そこで、本銅粉の製造においては、電解槽の大きさ、電極枚数、電極間距離及び電解液の循環量を調整し、電極付近の電解液の銅イオン濃度を低く調整する、少なくとも電解槽の底部の電解液の銅イオン濃度よりも、電極間の電解液の銅イオン濃度が常に薄くなるように調整するのが好ましい。

20

#### 【0028】

ここで、一つのモデルケースを紹介すると、電解槽の大きさが  $2\text{ m}^3 \sim 10\text{ m}^3$  で、電極枚数が  $10 \sim 40$  枚で、電極間距離が  $5\text{ cm} \sim 50\text{ cm}$  である場合に、銅イオン濃度  $1\text{ g/L} \sim 50\text{ g/L}$  の電解液の循環量を  $10 \sim 100\text{ L/分}$  に調整することにより、デンドライトを発達させることができ、本銅粉を得ることができる。

#### 【0029】

デンドライト状銅粉粒子の粒子径を調整するには、上記条件の範囲内で技術常識に基づいて適宜条件を設定すればよい。例えば、大きな粒径のデンドライト状銅粉粒子を得ようとするならば、銅濃度は上記好ましい範囲内で比較的高い濃度に設定するのが好ましく、電流密度は、上記好ましい範囲内で比較的低い密度に設定するのが好ましく、電解時間は、上記好ましい範囲内で比較的最長い時間に設定するのが好ましい。小さな粒径のデンドライト状銅粉粒子を得ようとするならば、前記の逆の考え方で各条件を設定するのが好ましい。一例としては銅濃度を  $1\text{ g/L} \sim 10\text{ g/L}$  とし、電流密度を  $100\text{ A/m}^2 \sim 1000\text{ A/m}^2$  とし、電解時間を  $5\text{ 分} \sim 3\text{ 時間}$  とすればよい。

30

#### 【0030】

電解銅粉粒子の表面は、必要に応じて、有機物を用いて耐酸化処理を施し、銅粉粒子表面に有機物層を形成するようにしてもよい。必ずしも有機物層を形成する必要はないが、銅粉粒子表面の酸化による経時変化を考慮すると形成した方がより好ましい。

40

この耐酸化処理に用いる有機物は、特にその種類を限定するものではなく、例えば、ゼラチン、有機脂肪酸、カップリング剤等を挙げることができる。

耐酸化処理の方法、すなわち有機物層の形成方法は、乾式法でも湿式法でもよい。乾式法であれば有機物と芯材をV型混合器等で混合する方法、湿式法であれば水-芯材スラリーに有機物を添加し表面に吸着させる方法等を挙げることができる。但し、これらに限ったものではない。例えば、電解銅粉析出後のスラリーを洗浄した後、銅粉ケーキ及び所望の有機物を含んだ水溶液と、有機溶媒とを混合して、銅粉表面に有機物を付着させる方法は好ましい一例である。

#### 【0031】

##### (用途)

50

本銅粉は導電特性に優れているため、本銅粉を用いて導電性ペーストや導電性接着剤などの導電性樹脂組成物、さらには導電性塗料など、各種導電性材料の主要構成材料として好適に用いることができる。

#### 【0032】

例えば導電性ペーストを作製するには、本銅粉をバインダ及び溶剤、さらに必要に応じて硬化剤やカップリング剤、腐食抑制剤などと混合して導電性ペーストを作製することができる。

この際、バインダとしては、液状のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

溶剤としては、テルピネオール、エチルカルビトール、カルビトールアセテート、ブチルセロソルブ等が挙げることができる。

硬化剤としては、2エチル4メチルイミダゾールなどを挙げることができる。

腐食抑制剤としては、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。

#### 【0033】

導電性ペーストは、これを用いて基板上に回路パターンを形成して各種電気回路を形成することができる。例えば焼成済み基板或いは未焼成基板に塗布又は印刷し、加熱し、必要に応じて加圧して焼き付けることでプリント配線板や各種電子部品の電気回路や外部電極などを形成することができる。

特に本銅粉の銅粉粒子はデンドライトが特に発達しており、粒子同士の接点の数が多くなり、導電性粉末の含有量を少なくしても優れた導電特性を得ることができるため、例えば半導体デバイスを製造する際に配線接続孔内などを埋め込む用途に用いる導電性ペースト材料として好適である。

#### 【0034】

半導体デバイスを製造する際、素子間を接続する配線溝（トレンチ）や、多層配線間を電氣的に接続する配線接続孔（ビアホール或いはコンタクトホール）が多数設けられる。これら配線溝や配線接続孔内に埋め込む導電性材料として、従来、アルミニウムが使用されてきたが、半導体デバイスの高集積化、微細化に伴い、これまでのアルミニウムに代わり、電気抵抗率が低く、エレクトロマイグレーション耐性にも優れた銅が注目され実用化が進められており、電材として銅粉を含む導電性ペーストが配線接続孔内などに埋め込むために用いられている。この種の用途では、大量の電流を通電する必要はなく、電気信号を通電することができれば十分であるため、特に本銅粉には好適である。

#### 【0035】

（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）と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくはXより大きい」の意を包含し、「Y以下」（Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0037】

<粒子形状の観察>

走査型電子顕微鏡（5，000倍）にて、任意の100視野において、それぞれ500個の粒子の形状を観察し、主軸の太さa（「主軸太さa」）、主軸から伸びた枝の中で最も長い枝の長さb（「枝長b」）、主軸の長径に対する枝の本数（「枝本数/長径L」）を測定し、その平均値を表1に示した。

10

20

30

40

50

## 【0038】

## &lt; 粒度測定 &gt;

測定サンプル（銅粉）を少量ビーカーに取り、3%トリトンX溶液（関東化学製）を2、3滴添加し、粉末になじませてから、0.1%SNディスペーサント41溶液（サンノブコ製）50mLを添加し、その後、超音波分散器TIP 20（日本精機製作所製）を用いて2分間分散処理して測定用サンプルを調製した。

この測定用サンプルを、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置MT3300（日機装製）を用いて体積累積基準D50及び比表面積を測定し、それぞれ「D50」及び「球形近似比表面積」として表1に示した。

## 【0039】

## &lt; BET比表面積の測定 &gt;

比表面積は、ユアサイオニクス社製モノソープにて、BET一点法で測定し、BET比表面積として表1に示した。

## 【0040】

## &lt; 酸素濃度の測定 &gt;

実施例・比較例で得た銅粉（試料）を、堀場製作所社製「EMGA-820ST」を用いてHe雰囲気中で加熱溶解し、酸素濃度（wt%）を測定し、表1に示した。

## 【0041】

## &lt; 実施例1 &gt;

2.5m×1.1m×1.5mの大きさ（約4m<sup>3</sup>）の電解槽内に、それぞれ大きさ（1.0m×1.0m）9枚の銅陰極板と銅陽極板とを電極間距離5cmとなるように吊設し、電解液としての硫酸銅溶液を30L/分で循環させて、この電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状の銅を析出させた。

この際、循環させる電解液のCu濃度を5g/L、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）濃度を100g/L、電流密度を80A/m<sup>2</sup>に調整して1時間電解を実施した。

電解中、電解槽の底部の電解液の銅イオン濃度よりも、電極間の電解液の銅イオン濃度が常に薄く維持されていた。

## 【0042】

そして、陰極表面に析出した銅を、機械的に掻き落として回収し、その後、洗浄し、銅粉1kg相当の含水銅粉ケーキを得た。このケーキを水3Lに分散させ、工業用ゼラチン（：新田ゼラチン社製）10g/Lの水溶液1Lを加えて10分間攪拌した後、プフナー漏斗で濾過し、洗浄後、減圧状態（1×10<sup>-3</sup>Pa）で80、6時間乾燥させ、電解銅粉を得た。

こうして得られた電解銅粉を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察したところ、少なくとも90%以上の銅粉粒子は、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して三次元的に成長したデンドライト状を呈していることを確認できた。

## 【0043】

## &lt; 実施例2 &gt;

電解時間を40分、循環液量を20L/分とした以外は、実施例1と同様にして電解銅粉を得た。

得られた電解銅粉を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察したところ、少なくとも90%以上の銅粉粒子は、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して三次元的に成長したデンドライト状を呈していることを確認できた。

## 【0044】

## &lt; 実施例3 &gt;

電解時間を40分、電解液のCu濃度を1g/L、循環液量を10L/分とした以外は、実施例1と同様にして電解銅粉を得た。

得られた電解銅粉を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察したところ、少なくとも90%以上の銅粉粒子は、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して三次元的に成長したデンドライト状を呈していることを確認できた。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 5 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

5 . 0 m × 1 . 1 m × 1 . 5 m の大きさ ( 約 8 m<sup>3</sup> ) の電解槽内に、それぞれ大きさ ( 1 . 0 m × 1 . 0 m ) 1 9 枚の銅陰極板と銅陽極板とを電極間距離 1 0 c m となるように吊設し、電解液としての硫酸銅溶液を 4 0 L / 分で循環させて、この電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状の銅を析出させた。

この際、循環させる電解液の C u 濃度を 5 g / L、硫酸 ( H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> ) 濃度を 2 0 0 g / L、電流密度を 1 5 0 A / m<sup>2</sup> に調整して 1 時間電解を実施した。

電解中、電解槽の底部の電解液の銅イオン濃度よりも、電極間の電解液の銅イオン濃度が常に薄く維持されていた。

10

## 【 0 0 4 6 】

陰極表面に析出した銅を、機械的に掻き落として回収し、その後、洗浄し、銅粉 1 k g 相当の含水銅粉ケーキを得た。このケーキを水 6 L に分散させ、工業用ゼラチン ( : 新田ゼラチン社製 ) 1 0 g / L の水溶液 2 L を加えて 1 0 分間攪拌した後、プフナー漏斗で濾過し、洗浄後、減圧状態 ( 1 × 1 0<sup>-3</sup> P a ) で 8 0 、 6 時間乾燥させて電解銅粉を得た。

得られた電解銅粉を、走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を用いて観察したところ、少なくとも 9 0 % 以上の銅粉粒子は、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して三次元的に成長したデンドライト状を呈していることを確認できた。

20

## 【 0 0 4 7 】

## &lt; 実施例 5 &gt;

C u 濃度を 1 g / L、電解時間を 3 0 分、循環液量を 2 0 L / 分とした以外は、実施例 4 と同様にして電解銅粉を得た。

得られた電解銅粉を、走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を用いて観察したところ、少なくとも 9 0 % 以上の銅粉粒子は、一本の主軸を備えており、該主軸から複数の枝が斜めに分岐して三次元的に成長したデンドライト状を呈していることを確認できた。

## 【 0 0 4 8 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

2 . 5 m × 1 . 1 m × 1 . 5 m の大きさ ( 約 4 m<sup>3</sup> ) の電解槽内に、それぞれ大きさ ( 1 . 0 m × 1 . 0 m ) 9 枚の銅陰極板と銅陽極板とを電極間距離 5 c m となるように吊設し、電解液としての硫酸銅溶液を 2 L / 分で循環させて、この電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状の銅を析出させた。

30

この際、循環させる電解液の C u 濃度を 1 0 0 g / L、硫酸 ( H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> ) 濃度を 1 0 0 g / L、電流密度を 8 0 A / m<sup>2</sup> に調整して 5 時間電解を実施した。

電解中、電極間の電解液の銅イオン濃度は電解槽の底部の電解液の銅イオン濃度よりも、常に濃い状況であった。

## 【 0 0 4 9 】

陰極表面に析出した銅を、機械的に掻き落として回収し、その後、洗浄し、銅粉 1 k g 相当の含水銅粉ケーキを得た。このケーキを水 3 L に分散させ、工業用ゼラチン ( : 新田ゼラチン社製 ) 1 0 g / L の水溶液 1 L を加えて 1 0 分間攪拌した後、プフナー漏斗で濾過し、洗浄後大気雰囲気にて 1 0 0 、 6 時間乾燥させて電解銅粉を得た。得られた電解銅粉の粒子形状は松ぼっくり状であり、主軸太さ、枝長、枝本数 / 長径 L の測定は出来なかった。

40

## 【 0 0 5 0 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

5 . 0 m × 1 . 1 m × 1 . 5 m の大きさ ( 約 8 m<sup>3</sup> ) の電解槽内に、それぞれ大きさ ( 1 . 0 m × 1 . 0 m ) 1 9 枚の銅陰極板と銅陽極板とを電極間距離 1 0 c m となるように吊設し、電解液としての硫酸銅溶液を 1 5 0 L / 分で循環させて、この電解液に陽極と陰極を浸漬し、これに直流電流を流して電気分解を行い、陰極表面に粉末状の銅を析出させ

50

た。

この際、循環させる電解液のCu濃度を70 g/L、硫酸( $H_2SO_4$ )濃度を200 g/L、電流密度を90 A/m<sup>2</sup>に調整して6時間電解を実施した。

電解中、電極間の電解液の銅イオン濃度は電解槽の底部の電解液の銅イオン濃度と同等であった。

#### 【0051】

陰極表面に析出した銅を、機械的に掻き落として回収し、その後、洗浄し、銅粉1 kg相当の含水銅粉ケーキを得た。このケーキを水6 Lに分散させ、工業用ゼラチン(：新田ゼラチン社製)10 g/Lの水溶液2 Lを加えて10分間攪拌した後、プフナー漏斗で濾過し、洗浄後大気雰囲気にて120℃、5時間乾燥させて電解銅粉を得た。得られた電解銅粉の粒子形状は松ぼっくり状であり、主軸太さ、枝長、枝本数/長径Lの測定は出来なかった。

10

#### 【0052】

##### 【表1】

	D50	球形近似比表面積	BET比表面積	BET比表面積／ 球形近似比表面積	主軸太さa	枝長b	枝本数／長径L	酸素濃度
	um	m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g		um	um	本/um	wt%
実施例1	17.6	0.038	0.34	8.9	2.0	4.4	1.0	0.10
実施例2	15.2	0.044	0.31	7.0	1.6	2.9	1.6	0.12
実施例3	5.9	0.114	1.11	9.7	0.8	1.9	3.4	0.19
実施例4	13.3	0.051	0.47	9.3	1.6	3.5	2.0	0.15
実施例5	6.3	0.108	0.81	7.5	1.0	1.9	2.9	0.17
比較例1	25.5	0.026	0.08	3.0	—	—	—	0.33
比較例2	32.2	0.011	0.03	2.8	—	—	—	0.44

20

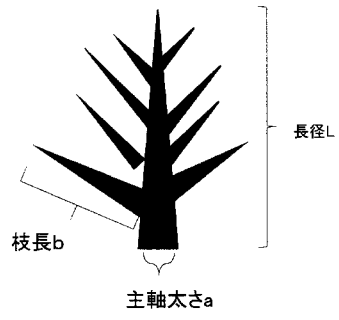
#### 【0053】

30

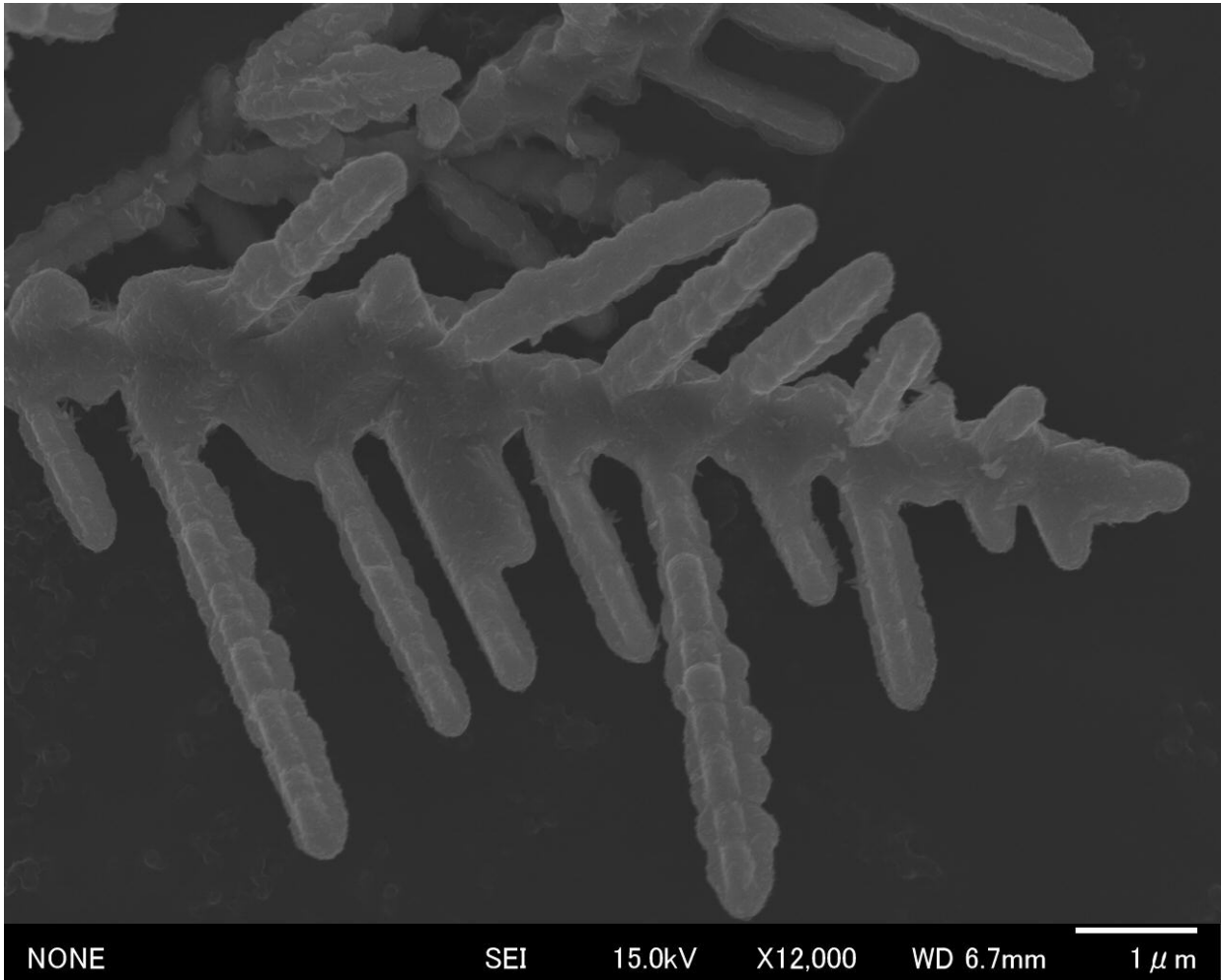
##### (考察)

上記実施例とこれまで行った試験結果を総合的に考えると、デンドライト状銅粉の中でも、BET比表面積/球形近似比表面積が6.0～11.0であるデンドライト状銅粉は、デンドライトがより一層成長しており、特に異形状のデンドライト状銅粉粒子を主として含むものであり、より一層優れた導通性を得ることができることが分かった。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 林 富雄

広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内

Fターム(参考) 4K018 BA02 BB01 BB04 BD04 KA33

4K058 AA01 AA04 BA21 BB04 CA04 CA16 CA22 EB02 EB13 FA04

5G307 AA08