

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4614101号
(P4614101)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 F 1/00 (2006.01)

B 2 2 F 1/00 K

B 2 2 F 9/04 (2006.01)

B 2 2 F 9/04 Z

B 2 3 K 35/22 (2006.01)

B 2 3 K 35/22 3 1 O A

H O 1 B 5/00 (2006.01)

H O 1 B 5/00 A

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2006-126243 (P2006-126243)
 (22) 出願日 平成18年4月28日(2006.4.28)
 (65) 公開番号 特開2007-297671 (P2007-297671A)
 (43) 公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)
 審査請求日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(73) 特許権者 000166443
 戸田工業株式会社
 広島県大竹市明治新開1番4
 (72) 発明者 柿原 康男
 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株
 式会社大竹創造センター内
 審査官 浅井 雅弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀粉及びその製造方法、該銀粉を含有する導電性ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀ナノ粒子から構成される銀粉であって、銀ナノ粒子の一次粒子の平均粒径が200nm以下であり、銀粉が銀ナノ粒子の1次粒子の形骸を有したシート状の構造体であることを特徴とする銀粉。

【請求項2】

銀ナノ粒子が金、白金、パラジウム貴金属との合金構造を有している請求項1の銀粉。

【請求項3】

請求項1又は2記載の銀粉を含有した導電性ペースト。

【請求項4】

粒子径の良くそろった銀ナノ粒子と炭酸塩結晶粒子とを混合・粉碎した後焼成し、酸により炭酸塩結晶粒子を除去し、銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉を得ることを特徴とする請求項1記載の銀粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品の実装や回路形成に好適な導電性材料用銀粉およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子材料市場の方向性としては低温加熱において低抵抗値が得られる導電性ペーストが要求されている。ここで、導電性ペーストとは加熱により溶剤、分散剤を分解・飛散させ導電性粉末同士を焼結させる高温焼成タイプの導電性ペーストと、ポリマー中に導電性粉末を混合し、より低温の加熱によりポリマーを硬化させるとともに導電性粉末同士を接触させることで導電性を得る加熱硬化タイプの導電性ペーストのことである。加熱硬化タイプの導電性ペーストは導電性接着剤としても利用され、はんだ接合と同様な接合方法として開発が進められている。

低温加熱により低抵抗値を得るという要求に対して金属ナノ粒子を含有した上記の導電性ペーストが検討されている。特に銀ナノ粒子は銀のバルクの抵抗値が他の金属に比べて低く、またナノメートルサイズにより生じる融点降下現象により低温での焼結が可能なため、様々に検討されている。

【0003】

銀ナノ粒子を原料に用いて導電性ペーストを調製し、回路配線や導電性薄膜を作製する方法例としては特開2002-299833号公報、特開2002-334618号公報、特開2004-273205号公報などが開示されている。

【0004】

ところで、導電性ペーストに使用される金属ナノ粒子は、通常は金属ナノ粒子の分散安定性を確保するために有機物の分散剤が付与されている。この分散剤により金属ナノ粒子は、高濃度においても長期にわたって粒子成長や焼結を起こすことなく溶液中で分散安定性を保つことが可能になる。

【0005】

しかしながら、この安定性を確保する分散剤は低温加熱においては金属ナノ粒子表面や金属中に残留して、焼結を妨げたり抵抗値を上げる要因となってしまう。金属ナノ粒子が分散した状態で、この分散剤を化学的処理や加熱などの物理的処理により取り除こうとすると、金属ナノ粒子は速やかに粒子成長や他の粒子と焼結をおこし、低温焼結性などの金属ナノ粒子の特徴を失ってしまう。そのため、金属ナノ粒子、特に、銀ナノ粒子を使った導電性ペーストでは、ナノメートルサイズによる融点降下現象というナノ粒子の特徴を十分に生かしつつ、分散剤が低温焼成時にすみやかに飛散・分解することで、銀中に残留して抵抗値を上げたり、焼結を妨げることもない銀ナノ粒子が要求されている。

【0006】

【特許文献1】特開2002-299833号公報

【特許文献2】特開2002-334618号公報

【特許文献3】特開2004-273205号公報

【特許文献4】特開2005-146408号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

低温加熱において低抵抗値が得られる金属ナノ粒子、特に銀ナノ粒子を用いた導電性ペーストが要求されている。しかし、上述した分散安定性に寄与する分散剤が低温加熱時に銀中に残留して焼結を妨げたり抵抗値をあげる要因となってしまう。

【0008】

そこで、加熱時に分散剤と化学反応を起こして分散剤を除去する作用のある補足物質を導電性ペースト中に含有する方法が開示されている（特許文献1：特開2002-299833号公報、特許文献2：特開2002-334618号公報）。この手法では低温加熱において金属ナノ粒子表面から分散剤を取り除くという点では優れているが、反応後の物質や未分解の補足物質が残存し抵抗値を上げる要因になってしまう。

導電性ペースト中に補足物質を加えず、分散剤の脱離を促す高沸点の有機溶媒を加えることで低温焼結性を向上する方法も開示されている（特許文献3：特開2004-273

10

20

30

40

50

205号公報)。この場合、低温で分散剤を除去・飛散させる点で優れてはいるが、高沸点溶媒が含まれているため、加熱硬化タイプの導電性ペーストとして用いた場合には、加熱後、ペースト中に高沸点溶剤が残存してしまうことが懸念される。

【0009】

また、大きな銀粉の表面に銀ナノ粒子を析出した構造が開示されている（特許文献4：特開2005-146408号公報）。この手法では有機物量を大幅に減量することが可能である。しかし、この銀粉を導電性ペーストとして用いた場合、加熱時に銀粉同士が接近し、析出した銀ナノ粒子が他の銀粉表面により広い面積で接触する必要があるが、同手法に開示されている模式断面図では銀ナノ粒子は芯材となる銀粉の表面に点在しており、接触面積を広げ通電性を向上させるには十分とは言い難い構造をしている。

10

本発明は上記の課題を解決する、銀ナノ粒子の特性を生かしながら分散剤などの有機物を大幅に減量した導電性ペーストの材料として好適な導電性材料である銀粉を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは銀ナノ粒子の分散剤を除去する過程を誠心誠意検討した結果、銀ナノ粒子を無機物の担体表面で自己組織化させた状態で、熱処理の過程で分散剤を徐々に取り除くことにより、従来の分散剤の除去法のように粒子同士が塊状に凝集することなく、結晶成長しつつも一次粒子の形骸を残しつつ、分散剤が除去され、最後に無機物の担体を化学的処理により取り除くことで、銀ナノ粒子が一次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉が得られることを見出した。

20

より詳しくは、粒度の良くそろった銀ナノ粒子の分散溶液と炭酸塩とを混合・粉碎した後焼成し、酸により炭酸塩を除去することで、従来の銀粉製造技術では得ることができない、銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉を得ることが出来、上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

即ち、本発明は、銀ナノ粒子から構成される銀粉であって、銀ナノ粒子の一次粒子の平均粒径が200nm以下であり、銀粉が銀ナノ粒子の1次粒子の形骸を有したシート状の構造体であることを特徴とする銀粉である（本発明1）。

【0012】

30

また、本発明は、銀ナノ粒子が金、白金、パラジウム貴金属との合金構造を有している前記銀粉である（本発明2）。

【0013】

また、本発明は、前記銀粉を含有した導電性ペーストである（本発明3）。

【0014】

また、本発明は、粒子径の良くそろった銀ナノ粒子と炭酸塩結晶粒子とを混合・粉碎した後焼成し、酸により炭酸塩結晶粒子を除去し、銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉を得ることを特徴とする前記銀粉の製造方法である（本発明4）。

【発明の効果】

【0015】

40

本発明で得られた銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉は、銀ナノ粒子の低温焼結性という特徴を維持したまま、従来の銀ナノ粒子に比べて残存有機物が少ないので、導電性ペーストの導電性材料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次のとおりである。

【0017】

本発明に係る銀粉は、粒子径が200nm以下の銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を維持したシート状の銀粉である。シート状の銀粉が積層構造を有していても良い。焼結が進行し、一次粒子の形骸がない構造体の場合には、銀ナノ粒子の低温焼結性が失われてしまうの

50

で、本発明の目的とする効果が得られない。しかし、一次粒子径の形骸の見られない構造体は通常のフレーク状の銀粉と変わらないため、本発明の目的とする効果を極端に阻害する量なければ同時に存在していても問題はない。

【0018】

本発明に係る銀粉は、銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を有するものであるが、銀ナノ粒子が焼結して200nm以下の一次粒子を形成して、シート状に形成されたものである。

【0019】

本発明の銀粉の調製時にシート状の構造体が崩れた構造体も得られるが、銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を有した物であれば、本質的に銀ナノ粒子の特徴を有しているので、目的の特性を得ることが出来る。

10

【0020】

残存する有機物量（分散剤）は銀粉に対して3%以下である。このましくは2%以下である。より好ましくは1%以下である。

【0021】

次に、本発明に係る銀粉の製造方法について述べる。

【0022】

粒度の良くそろった銀ナノ粒子の分散溶液と炭酸塩の結晶粒子とを溶剤を徐々に気化させながら混合すると、銀ナノ粒子は炭酸塩の結晶粒子表面で自己組織化膜を形成しながら付着していく。このようにして出来た銀ナノ粒子被覆炭酸塩粒子を加熱焼成していくと、自己組織化膜構造を維持しながら焼結が進んだ銀の膜が形成される。その後、塩酸などの無機酸、またはギ酸、酢酸などの有機酸により炭酸塩を炭酸ガスの発泡を伴いながら溶解させていくと、炭酸塩粒子表面に形成された銀の膜が剥離し、得られた銀の膜は銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造をしている。

20

【0023】

本発明における銀ナノ粒子は炭酸塩の結晶粒子表面で自己組織化膜を形成する銀ナノ粒子とその分散溶液であれば、特にその銀ナノ粒子の構造や分散剤、製造方法は限定されない。好ましくは400以下で溶剤および分散剤などの有機物が蒸発、分解・飛散する銀ナノ粒子の分散溶液を用いるのが良い。例えば、特開2005-36309号公報に記載の方法に従って調製された銀ナノ粒子の50%トルエン溶液を用いることが出来る。本銀ナノ粒子は公報の図にあるように自己組織化するほど粒子径が揃っている。

30

【0024】

本発明の銀粉の製造に用いる銀ナノ粒子の一次粒子は、平均粒子径が3nm~50nmが好ましい。一次粒子の平均粒子径が50nmを超える場合、銀ナノ粒子が自己組織化後の加熱過程において互いに低温焼結し、シート状の構造を取ることが難しい。好ましくは3nm~30nmである。

【0025】

また、銀ナノ粒子は合金構造をとっていても良い。特に耐マイグレーション特性をかね揃えたパラジウムや白金との銀合金ナノ粒子も用いることが出来る。

【0026】

本発明の炭酸塩は酸により容易に溶解するものであれば特に限定されない。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウムなどである。

40

【0027】

炭酸塩粒子は、銀ナノ粒子が炭酸塩粒子の粒子表面に被覆し自己組織化する比表面積を有するものであれば特に限定されるものではないが、炭酸塩粒子の平均粒子径は10μm以上が好ましく、より好ましくは100μm以上である。

【0028】

銀ナノ粒子と炭酸塩の結晶粒子との混合方法は特に限定されず、炭酸塩の結晶粒子表面に自己組織膜を形成するような条件で混合されることが好ましい。溶剤としては例えば、トルエン、ベンゼン、ヘキサンなどが適当である。

50

【0029】

また、銀ナノ粒子分散溶液と炭酸塩結晶粒子を混合した後、噴霧しながら溶剤の乾燥と銀ナノ粒子の炭酸塩結晶粒子表面への被着を行っても良い。

【0030】

銀ナノ粒子と炭酸塩の結晶粒子との重量混合比率は1：1～1：1000である。好ましくは1：10～1：1000であり、更に好ましくは1：10～1：100である。

【0031】

銀ナノ粒子が被覆された炭酸塩の結晶粒子を焼成する条件は、銀ナノ粒子が自己組織化膜をある程度維持しながら粒子成長と粒子同士の焼結が生じる条件下で行う。この条件は用いる銀ナノ粒子によって温度と焼成時間の最適な条件が異なるため、その都度焼結状態を確認しながら適切な条件を用いれば良い。例えば、特開2005-36309号公報に記載の方法に従って調製された銀ナノ粒子の50%トルエン溶液と炭酸水素ナトリウムを用いた場合は、200～300で大気中30分～1時間の加熱により目的の銀ナノ粒子の1次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉を得ることが出来る。

10

【0032】

焼成後の炭酸塩の結晶粒子の除去には、塩酸などの無機酸またはギ酸、酢酸などの有機酸を加えることで除去できる。続いて銀粉を洗浄、濾過、乾燥などの常法に従って回収することで銀ナノ粒子の1次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉を得ることが出来る。

【0033】

得られた銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造の銀粉は、通常用いられるポリマーバインダー、溶剤と混合してペースト化することで容易に導電性ペーストを調製することが出来る。

20

ポリマーバインダーとしては、エポキシアクリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリ酢酸ビニルなどを用いることが出来る。溶剤としてはピチルセロソルブアセテート、ベンジルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ブチルカルピトールなどを用いることが出来る。

また、得られた銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状の銀粉は通常の球形状の銀粉あるいはフレーク状の銀粉と混合して用いることが出来る。通常の球形状の銀粉あるいはフレーク状の銀粉と本発明で得られる銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状の銀粉との混合比は0.1～1000：10である。好ましくは10～100である。

30

本発明の銀粉を導電性ペーストにした場合、低温焼結性に優れるとともに銀粉同士の接触面積も増え、有機物成分の残存による抵抗値の上昇要因が少ないため、導電性ペーストの原料として好適である。

【実施例】

【0034】

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる事例に限定されるものではない。

【0035】

実施例1

銀ナノ粒子のトルエン分散溶液を特開2005-36309号公報に記載の方法を参考に調製した。

40

即ち、ビーカーに硝酸銀(4.0g)、トルエン(50mL)、オレイルアミン(9.4g)を取り、室温で攪拌した。続いて、アスコルビン酸(8.3g)を加えて2時間攪拌した。反応溶液の色は黒みがあった黄色を呈していた。続いて、アセトンとメタノール-水混合溶液を用いて、銀ナノ粒子を凝集沈殿させ、上澄み溶液をデカンテーションにより取り除くことで余分な塩やアミンを取り除いた。精製操作を3回繰り返した後、凝集物を減圧乾燥させた。続いてトルエン(1.96g)を加えて銀ナノ粒子の50%分散溶液を調製した。透過型電子顕微鏡(50万倍)で観察したところ、銀ナノ粒子は平均粒子径8nmであった。

【0036】

50

上記の方法で得られた銀ナノ粒子の50%トルエン溶液(0.4g)と炭酸水素ナトリウム(2g)とを乳鉢を用いて混合した。溶剤のトルエンは混合時に揮発させた。続いて、混合物を大気中250℃に設定した電気炉の中に投入し、30分加熱焼成した。室温まで冷却後、30%酢酸水溶液の中に投入し、炭酸水素ナトリウムを中和溶解させた。得られた粉末を通常の水洗・濾過を行い余分な塩を取り除いた。

得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒子径が50~200nmの銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造を持つ銀粉であることが分かった(図1、図2)。

【0037】

熱分析の結果有機物量は1%以下であった。(図3)

10

【0038】

実施例2

炭酸塩結晶粒子として炭酸ナトリウムを用い以外は実施例1と同様に銀粉を調製した。得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒子径が50~200nmの銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造を持つ銀粉であることが分かった(図4)。

【0039】

比較例1

炭酸塩結晶粒子を用いしないで、銀ナノ粒子のみを大気中250℃に設定した電気炉の中に投入し、30分加熱焼成した。得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀ナノ粒子の1次粒子の形骸を残したシート状構造を持つ銀粉は得られなかった(図5)。

20

【0040】

比較例2

炭酸塩結晶粒子のかわりに塩化ナトリウムを用いて実施例1と同様に銀粉を調製した。得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀ナノ粒子の一次粒子の形骸を残したシート状構造を持つ銀粉は得られなかった(図6、7)。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明で得られた銀ナノ粒子の1次粒子の形骸を残したシート状構造を持つ銀粉は、従来の銀ナノ粒子に比べて有機物量(分散剤)が少なく、大きな粒子と混合した場合も粒子間の導電パスの拡大に寄与し、導電性ペーストまたは導電性接着剤組成物の原料として好適である。

30

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】実施例1で得られた銀粉の電子顕微鏡写真(倍率5000倍)である。

【図2】実施例1で得られた銀粉の電子顕微鏡写真(倍率50000倍)である。

【図3】実施例1で得られた銀粉の熱分析の結果を示すグラフである。

【図4】実施例2で得られた銀粉の電子顕微鏡写真(倍率20000倍)である。

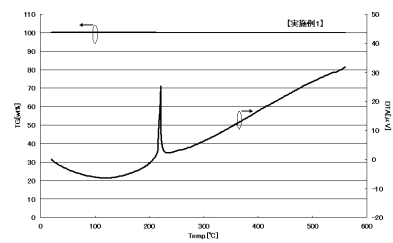
【図5】比較例1で得られた銀粉の電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

【図6】比較例1で得られた銀粉の電子顕微鏡写真(倍率10000倍)である。

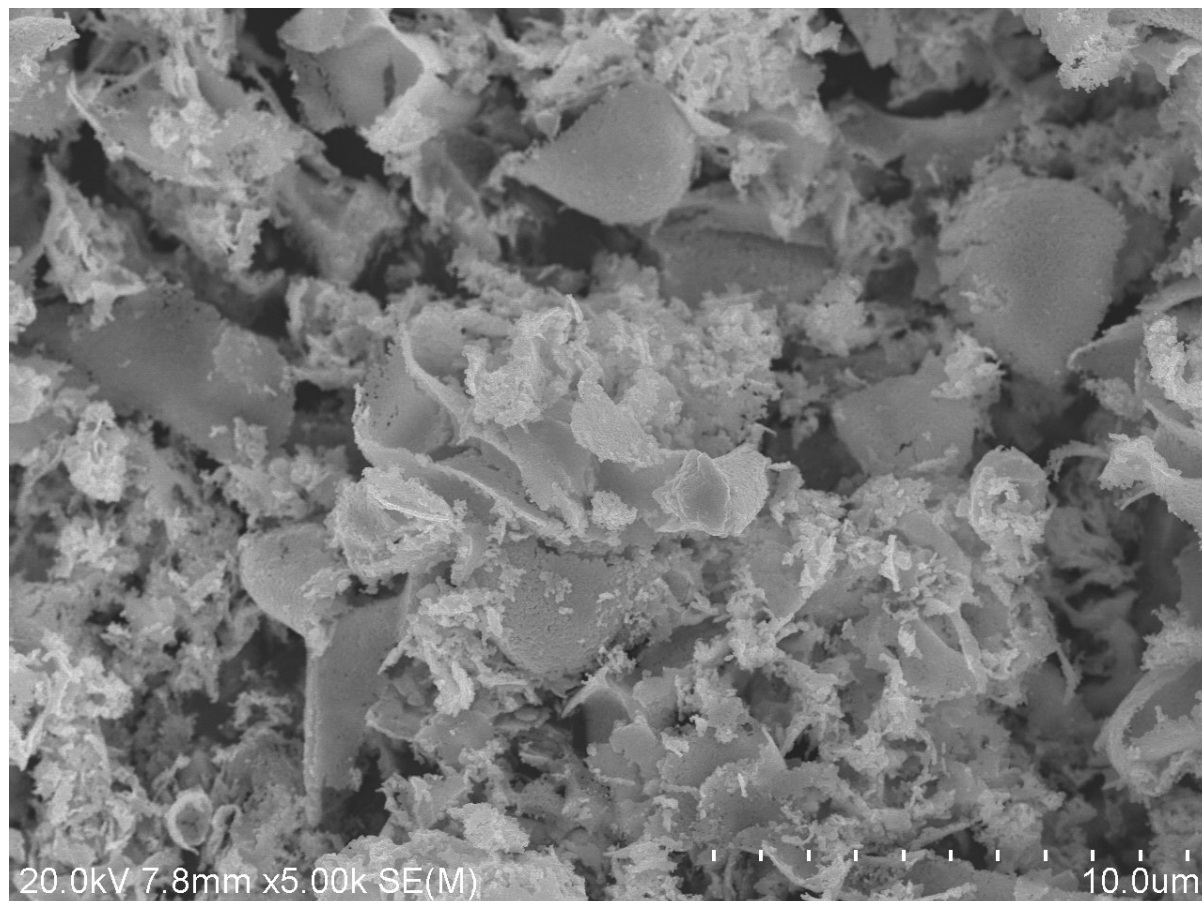
【図7】比較例2で得られた銀粉の電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

40

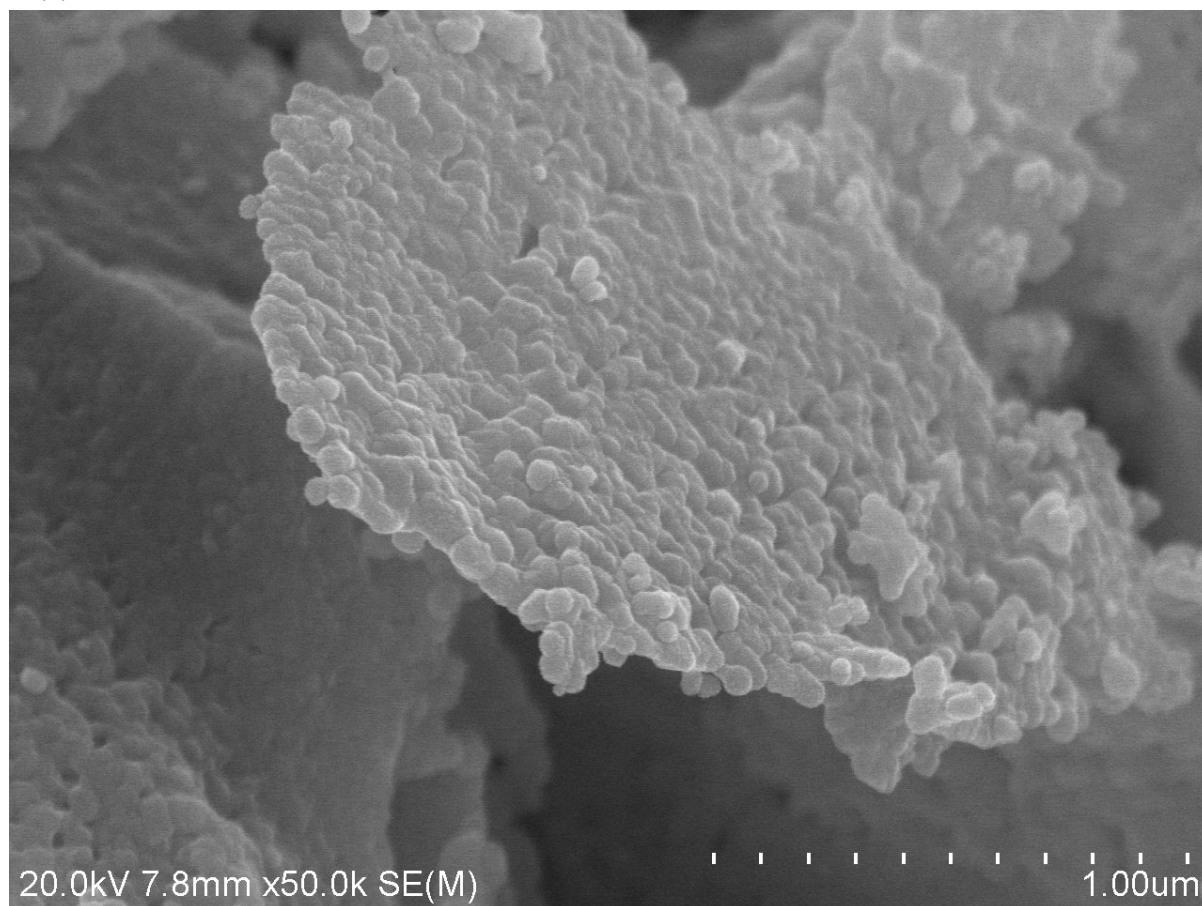
【図 3】



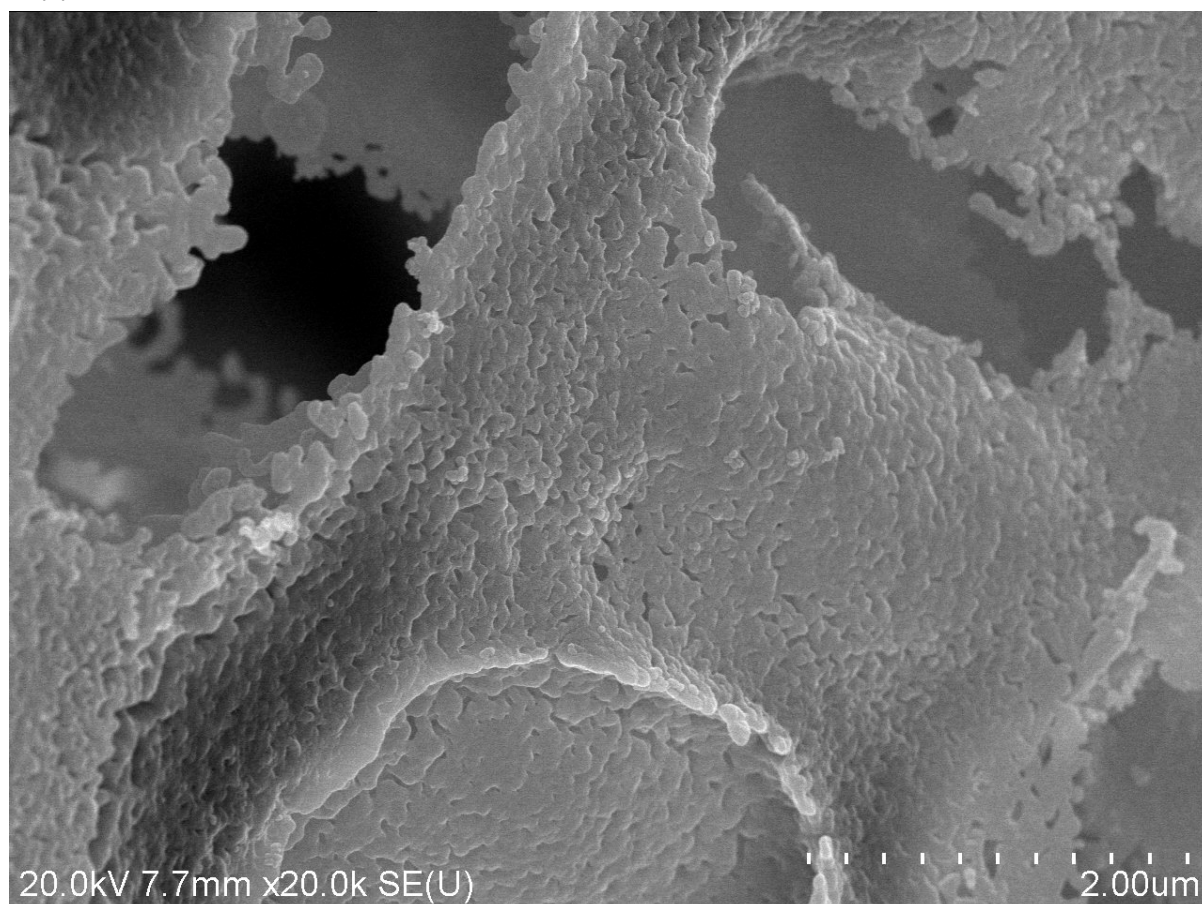
【図 1】



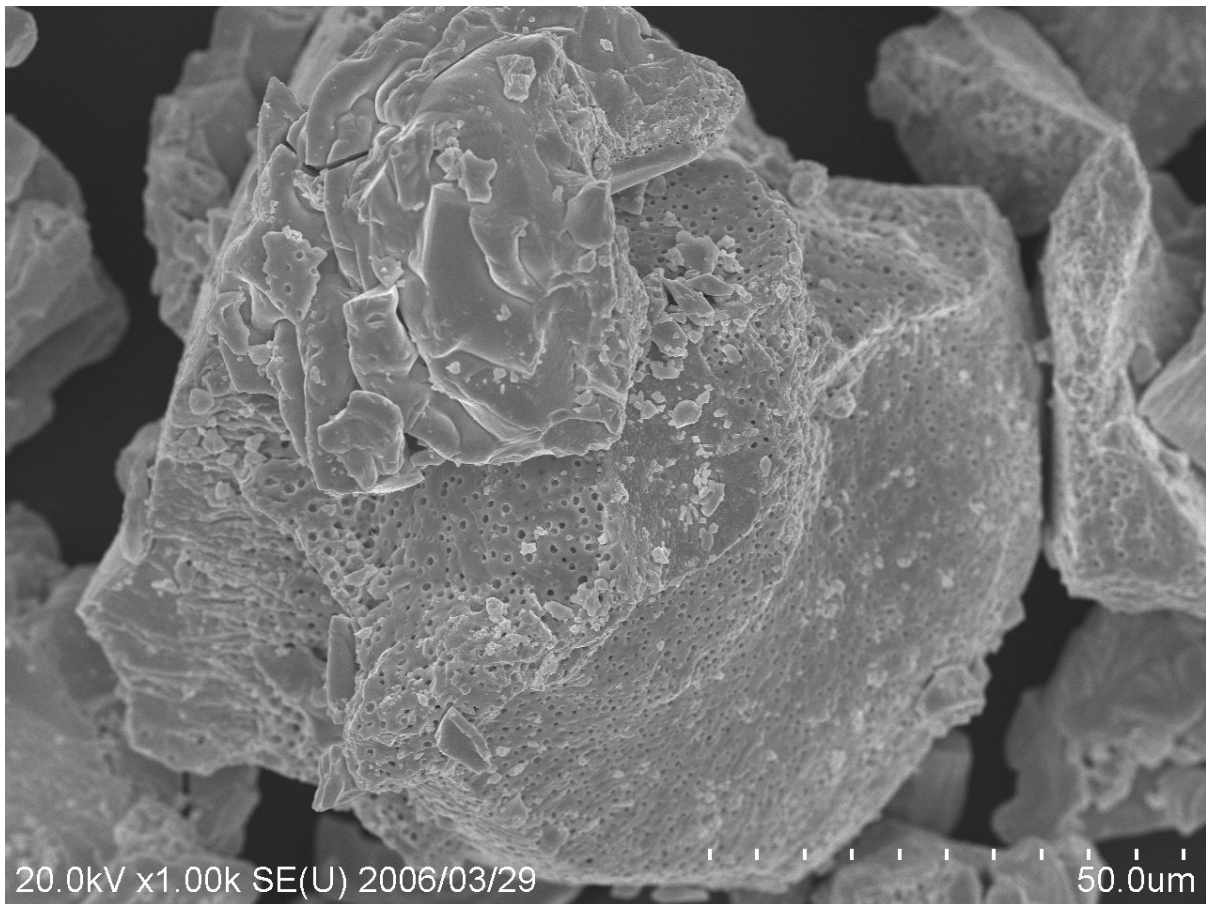
【図 2】



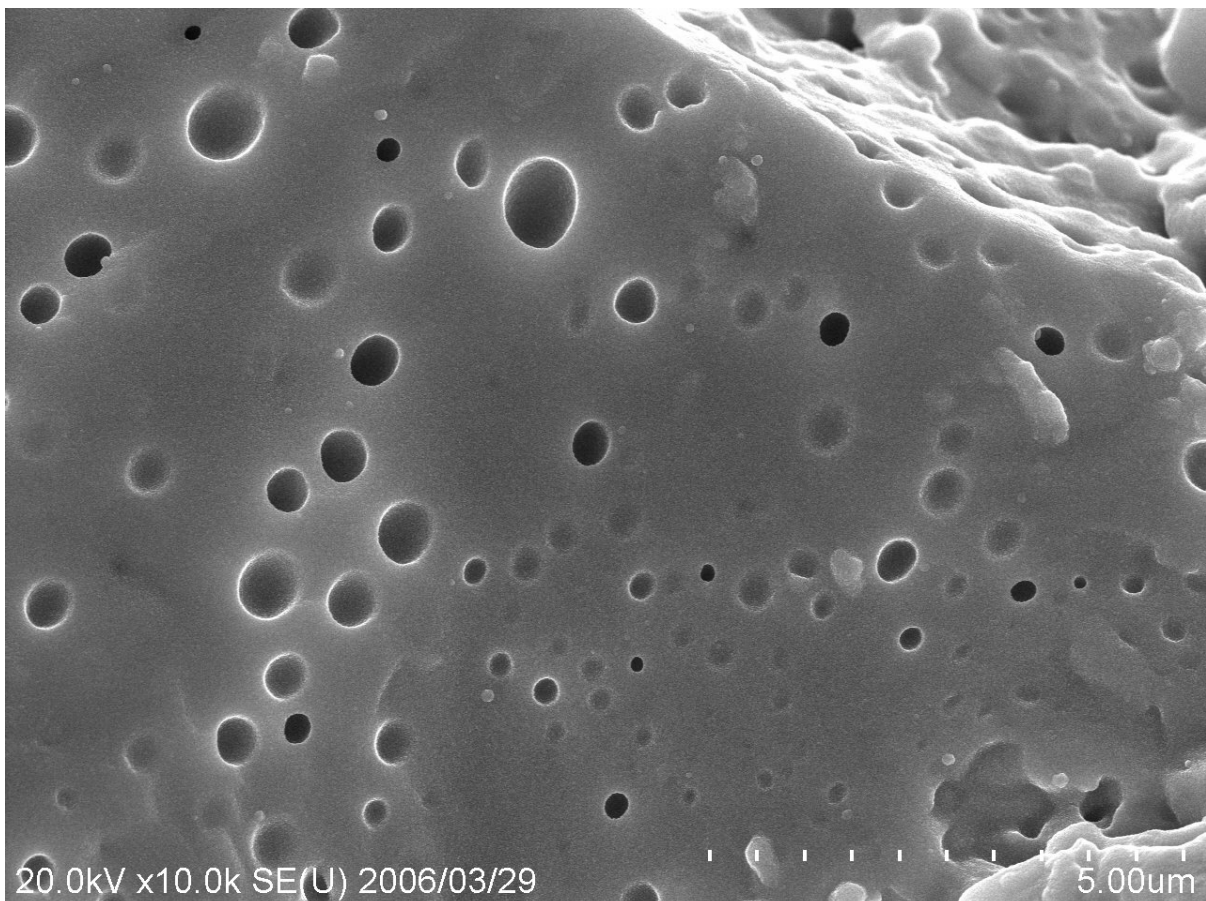
【図 4】



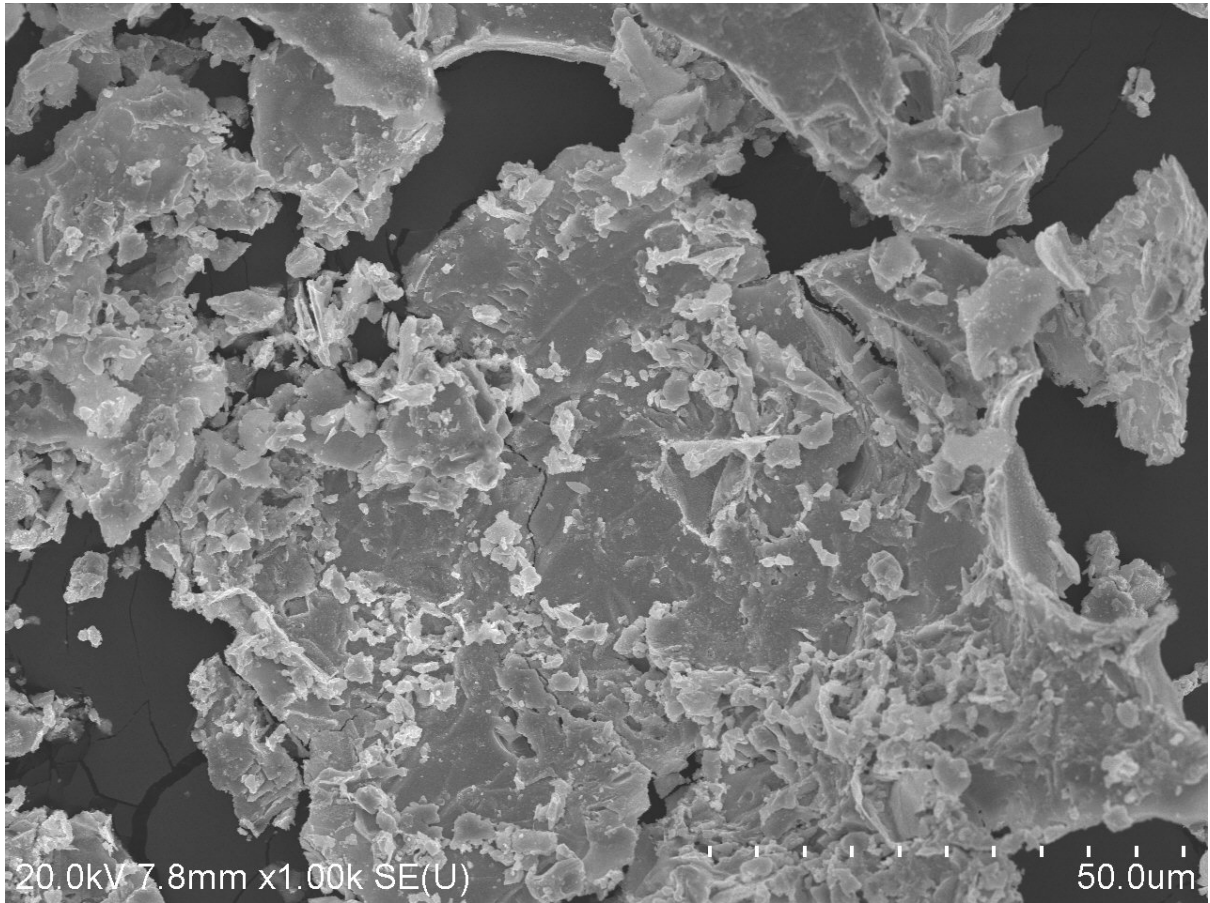
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 9 3 3 0 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 9 7 5 9 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 3 4 6 1 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 2 2 3 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0
C 2 2 C 1 / 0 4 , 1 / 0 5
C 2 2 C 3 3 / 0 2