

(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2014-5531
(P2014-5531A)

(43) 公開日 平成26年1月16日(2014.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/02 A	4 K 0 1 8
C 2 2 C 9/04 (2006.01)	C 2 2 C 9/04	5 E 3 4 3
C 2 2 C 9/06 (2006.01)	C 2 2 C 9/06	5 G 3 0 1
C 2 2 C 9/00 (2006.01)	C 2 2 C 9/00	5 G 3 0 7
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 L	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-4185 (P2013-4185)	(71) 出願人	506334182 DOWAエレクトロニクス株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成25年1月15日(2013.1.15)	(74) 代理人	100107548 弁理士 大川 浩一
(31) 優先権主張番号	特願2012-6886 (P2012-6886)	(72) 発明者	井上 健一 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(32) 優先日	平成24年1月17日(2012.1.17)	(72) 発明者	尾木 孝造 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	江原 厚志 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-120360 (P2012-120360)		
(32) 優先日	平成24年5月28日(2012.5.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

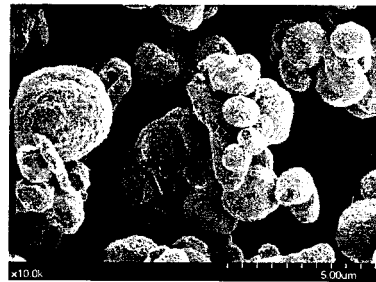
(54) 【発明の名称】 銀被覆銅合金粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 体積抵抗率が低く且つ保存安定性(信頼性)に優れた銀被覆銅合金粉末およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 1~50質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末(好ましくはレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径(D₅₀径)が0.1~15μmである銅合金粉末)を7~50質量%の銀含有層、好ましくは銀または銀化合物からなる層により被覆する。

【選択図】 図1B



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1 ~ 50 質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末が、7 ~ 50 質量%の銀含有層により被覆されていることを特徴とする、銀被覆銅合金粉末。

【請求項 2】

前記銀含有層が銀または銀化合物からなる層であることを特徴とする、請求項 1 に記載の銀被覆銅合金粉末。

【請求項 3】

前記銅合金粉末のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積 50% 粒子径 (D_{50} 径) が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の銀被覆銅合金粉末。

10

【請求項 4】

前記銅合金粉末を大気中において室温 (25) から昇温速度 5 / 分で 300 まで昇温させたときの前記銅合金粉末の重量の増加率が 5% 以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の銀被覆銅合金粉末。

【請求項 5】

前記銀被覆銅合金粉末を温度 85 、湿度 85% の環境下で 1 週間保存した後に 20 kN の荷重をかけたときの前記銀被覆銅合金粉末の体積抵抗率が初期の体積抵抗率の 50% 以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の銀被覆銅合金粉末。

20

【請求項 6】

前記銀含有層が銀からなる層であり、前記銀被覆銅合金粉末の最表面の原子を走査型オージェ電子分光分析装置により定量した結果から算出した前記銀被覆銅合金粉末の表面全体に占める銀含有層の割合が 70 面積% 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の銀被覆銅合金粉末。

【請求項 7】

1 ~ 50 質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末を 7 ~ 50 質量%の銀含有層により被覆することを特徴とする、銀被覆銅合金粉末の製造方法。

【請求項 8】

前記銅合金粉末をアトマイズ法により製造することを特徴とする、請求項 7 に記載の銀被覆銅合金粉末の製造方法。

30

【請求項 9】

前記銀含有層が銀または銀化合物からなる層であることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の銀被覆銅合金粉末の製造方法。

【請求項 10】

前記銅合金粉末のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積 50% 粒子径 (D_{50} 径) が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の銀被覆銅合金粉末の製造方法。

【請求項 11】

溶剤および樹脂を含み、導電性粉体として請求項 1 乃至 6 のいずれかの銀被覆銅合金粉末を含むことを特徴とする、導電ペースト。

40

【請求項 12】

請求項 11 の導電ペーストが硬化して形成されていることを特徴とする、導電膜。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、銀被覆銅合金粉末およびその製造方法に関し、特に、導電ペーストなどに使用する銀被覆銅合金粉末およびその製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

従来、印刷法などにより電子部品の電極や配線を形成するために、銀粉や銅粉などの導電性の金属粉末に溶剤、樹脂、分散剤などを配合して作製した導電ペーストが使用されている。

【0003】

しかし、銀粉は、体積抵抗率が極めて小さく、良好な導電性物質であるが、貴金属の粉末であるため、コストが高くなる。一方、銅粉は、体積抵抗率が低く、良好な導電性物質であるが、酸化され易いため、銀粉に比べて保存安定性（信頼性）に劣っている。

【0004】

これらの問題を解消するために、導電ペーストに使用する金属粉末として、銅粉の表面を銀で被覆した銀被覆銅粉（例えば、特許文献1～2参照）や、銅合金の表面を銀で被覆した銀被覆銅合金粉が提案されている（例えば、特許文献3～4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-174311号公報（段落番号0003）

【特許文献2】特開2010-077495号公報（段落番号0006）

【特許文献3】特開平08-311304号公報（段落番号0006）

【特許文献4】特開平10-152630号公報（段落番号0006）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1～2の銀被覆銅粉では、銅粉の表面に銀で被覆されていない部分が存在すると、その部分から酸化が進行してしまうため、保存安定性（信頼性）が不十分になる。また、特許文献3～4の銀被覆銅合金粉では、体積抵抗率が高く（導電性が低く）なり、保存安定性（信頼性）が非常に低下するという問題がある。

【0007】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅合金粉末およびその製造方法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】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、1～50質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末を7～50質量%の銀含有層により被覆することによって、体積抵抗率が低く且つ保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅合金粉末を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明による銀被覆銅合金粉末は、1～50質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末が、7～50質量%の銀含有層により被覆されていることを特徴とする。

【0010】

この銀被覆銅合金粉末において、銀含有層が銀または銀化合物からなる層であるのが好ましい。また、銅合金粉末のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径（ D_{50} 径）が0.1～15 μm であるのが好ましい。また、銅合金粉末を大気中において室温（25）から昇温速度5 /分で300まで昇温させたときの銅合金粉末の重量の増加率が5%以下であるのが好ましい。また、銀被覆銅合金粉末を温度85、湿度85%の環境下で1週間保存した後に20kNの荷重をかけたときの銀被覆銅合金粉末の体積抵抗率が初期の体積抵抗率の500%以下であるのが好ましい。さらに、銀含有層が銀からなる層であり、銀被覆銅合金粉末の最表面の原子を走査型オージェ電子分光分析

10

20

30

40

50

装置により定量した結果から算出した銀被覆銅合金粉末の表面全体に占める銀含有層の割合が70面積%以上であるのが好ましい。

【0011】

また、本発明による銀被覆銅合金粉末の製造方法は、1～50質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末を7～50質量%の銀含有層により被覆することを特徴とする。

【0012】

この銀被覆銅合金粉末の製造方法において、銅合金粉末をアトマイズ法により製造するのが好ましく、銀含有層が銀または銀化合物からなる層であるのが好ましい。また、銅合金粉末のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径(D_{50} 径)が0.1～15 μm であるのが好ましい。

10

【0013】

さらに、本発明による導電ペーストは、溶剤および樹脂を含み、導電性粉体として上記の銀被覆銅合金粉末を含むことを特徴とする。また、本発明による導電膜は、この導電ペーストが硬化して形成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、体積抵抗率が低く且つ保存安定性(信頼性)に優れた銀被覆銅合金粉末およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0015】

【図1A】実施例8で得られた銀被覆銅合金粉末の初期状態の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図1B】実施例8で得られた銀被覆銅合金粉末を温度85、湿度85%の環境下で1週間保存後のSEM写真である。

【図2A】比較例4で得られた銀被覆銅粉末の初期状態のSEM写真である。

【図2B】比較例4で得られた銀被覆銅粉末を温度85、湿度85%の環境下で1週間保存後のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

30

本発明による銀被覆銅合金粉末の実施の形態では、1～50質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末が、(銀被覆銅合金粉末に対して)7～50質量%の銀含有層により被覆されている。

【0017】

銅合金粉末中のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種の含有量は、1～50質量%であり、3～45質量%であるのが好ましく、5～40質量%であるのがさらに好ましい。ニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種の含有量が1質量%未満では、銅合金粉末中の銅の酸化が著しく、耐酸化性に問題が生じるので好ましくない。一方、50質量%を超えると、銅合金粉末の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。銅合金粉末の形状は、球状でもよいし、薄片状(フレイク状)でもよい。このようなフレイク状の銅合金粉末は、例えば、球状の銅合金粉末をボールミルなどで機械的に塑性変形させて扁平化することにより製造することができる。銅合金粉末の粒子径は、(ヘロス法によって)レーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径(D_{50} 径)が0.1～15 μm であるのが好ましく、0.3～10 μm であるのがさらに好ましく、0.5～5 μm であるのが最も好ましい。

40

【0018】

また、銅合金粉末は、7～50質量%、好ましくは8～45質量%、さらに好ましくは9～40質量%の銀含有層により被覆されている。この銀含有層は、銀または銀化合物からなる層であるのが好ましく、銀含有層が銀からなる層である場合、銀被覆銅合金粉末の最表面の原子を走査型オージェ電子分光分析装置により定量した結果から算出した銀被覆

50

銅合金粉末の表面全体に占める銀含有層の割合が70面積%以上であるのが好ましく、80面積%以上であるのがさらに好ましく、90面積%以上であるのが最も好ましい。銀被覆銅合金粉末の表面全体に占める銀含有層の割合が70面積%未満では、銀被覆銅合金粉末の酸化が進行し易くなり、保存安定性（信頼性）が低下する。

【0019】

本発明による銀被覆銅合金粉末の製造方法の実施の形態では、1～50質量%のニッケルおよび亜鉛の少なくとも一種を含み、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する銅合金粉末を（銀被覆銅合金粉末に対して）7～50質量%の銀含有層（シェル）により被覆する。

【0020】

銅合金粉末は、合金成分を溶解温度以上で溶解し、タンディッシュ下部から落下させながら高圧ガスまたは高圧水を衝突させて急凝固させることにより微粉末とする、所謂アトマイズ法により製造するのが好ましい。特に、高圧水を吹き付ける、所謂水アトマイズ法により製造すると、粒子径が小さい銅合金粉末を得ることができるので、銅合金粉末を導電ペーストに使用した際に粒子間の接触点の増加による導電性の向上を図ることができる。

【0021】

このようにして製造した銅合金粉末の表面に銀含有層（銀または銀化合物からなる被覆層）を形成する。この被覆層を形成する方法として、銅と銀の置換反応を利用した還元法や、還元剤を用いる還元法により、銅合金粉末の表面に銀または銀化合物を析出させる方法を使用することができ、例えば、溶媒中に銅合金粉末と銀または銀化合物を含む溶液を攪拌しながら銅合金粉末の表面に銀または銀化合物を析出させる方法や、溶媒中に銅合金粉末および有機物を含む溶液と溶媒中に銀または銀化合物および有機物を含む溶液とを混合して攪拌しながら銅合金粉末の表面に銀または銀化合物を析出させる方法などを使用することができる。

【0022】

溶媒としては、水、有機溶媒またはこれらを混合した溶媒を使用することができる。水と有機溶媒を混合した溶媒を使用する場合には、室温（20～30）において液体になる有機溶媒を使用する必要があるが、水と有機溶媒の混合比率は、使用する有機溶媒により適宜調整することができる。また、溶媒として使用する水は、不純物が混入するおそれ

【0023】

銀含有層（銀または銀化合物からなる被覆層）の原料として、銀イオンを溶液中に存在させる必要があるため、水や多くの有機溶媒に対して高い溶解度を有する硝酸銀を使用するのが好ましい。また、銀被覆反応をできるだけ均一に行うために、固体の硝酸銀ではなく、硝酸銀を溶媒（水、有機溶媒またはこれらを混合した溶媒）に溶解した硝酸銀溶液を使用するのが好ましい。なお、使用する硝酸銀溶液の量、硝酸銀溶液中の硝酸銀の濃度および有機溶媒の量は、目的とする銀含有層（銀または銀化合物からなる被覆層）の量に応じて決定することができる。

【0024】

銀含有層（銀または銀化合物からなる被覆層）をより均一に形成するために、溶液中にキレート化剤を添加してもよい。キレート化剤としては、銀イオンと金属銅との置換反応により副生成する銅イオンなどが再析出しないように、銅イオンなどに対して錯安定度定数が高いキレート化剤を使用するのが好ましい。特に、銀被覆銅合金粉末のコアとなる銅合金粉末は主構成要素として銅を含んでいるので、銅との錯安定度定数に留意してキレート化剤を選択するのが好ましい。具体的には、キレート化剤として、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、イミノジ酢酸、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンおよびこれらの塩からなる群から選ばれたキレート化剤を使用することができる。

【0025】

銀被覆反応を安定かつ安全に行うために、溶液中にpH緩衝剤を添加してもよい。この

10

20

30

40

50

pH緩衝剤として、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水、炭酸水素ナトリウムなどを使用することができる。

【0026】

銀被覆反応の際には、銀塩を添加する前に溶液中に銅合金粉末を入れて攪拌し、銅合金粉末が溶液中に十分に分散している状態で、銀塩を含む溶液を添加するのが好ましい。この銀被覆反応の際の反応温度は、反応液が凝固または蒸発する温度でなければよいが、好ましくは20～80℃、さらに好ましくは25～75℃、最も好ましくは30～70℃の範囲で設定する。また、反応時間は、銀または銀化合物の被覆量や反応温度によって異なるが、1分～5時間の範囲で設定することができる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明による銀被覆銅合金粉末およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

【0028】

[実施例1]

銅7.2kgとニッケル0.8kgを加熱した溶湯をタンディッシュ下部から落下させながら高圧水を吹付けて急冷凝固させ、得られた合金粉末をろ過し、水洗し、乾燥し、解砕して、銅合金粉末（銅-ニッケル合金粉末）を得た。

【0029】

また、EDTA-2Na二水和物61.9gと炭酸アンモニウム61.9gを純水720gに溶解した溶液（溶液1）と、EDTA-2Na二水和物263.2gと炭酸アンモニウム526.4gを純水2097gに溶解した溶液に、硝酸銀87.7gを純水271gに溶解した溶液を加えて得られた溶液（溶液2）を用意した。

【0030】

次に、窒素雰囲気下において、得られた銅-ニッケル合金粉末130gを溶液1に加えて、攪拌しながら35℃まで昇温させた。この銅-ニッケル合金粉末が分散した溶液に溶液2を加えて1時間攪拌した後、ろ過し、水洗し、乾燥して、銀により被覆された銅-ニッケル合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

【0031】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末の組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、銀被覆銅合金粉末の保存安定性（信頼性）の評価を行った。また、銀被覆前の銅合金粉末の組成および平均粒径を求めるとともに、銀被覆前の銅合金粉末の高温安定性の評価を行った。

【0032】

銀被覆前の銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量は、銀被覆前の銅合金粉末（約2.5g）を塩化ビニル製リング（内径3.2cm×厚さ4mm）内に敷き詰めた後、錠剤型成型圧縮機（株式会社前川試験製作所製の型番BRE-50）により100kNの荷重をかけて銀被覆前の銅合金粉末のペレットを作製し、このペレットをサンプルホルダー（開口径3.0cm）に入れて蛍光X線分析装置（株式会社リガク製のRIX2000）内の測定位置にセットし、測定雰囲気を減圧下（8.0Pa）とし、X線出力を50kV、50mAとした条件で測定した結果から、装置に付属のソフトウェアで自動計算することによって求めた。その結果、銀被覆前の銅合金粉末中の銅の含有量は90.1質量%、ニッケルの含有量は9.9質量%であった。

【0033】

銀被覆前の銅合金粉末の平均粒径として、レーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径（ D_{50} 径）を求めたところ、1.7 μ mであった。

【0034】

銀被覆前の銅合金粉末の高温安定性については、示差熱重量同時測定装置（SIIナノテクノロジー株式会社製のEXATERTG/DTA6300型）により、銅合金粉末を大気中において室温（25℃）から昇温速度5℃/分で300℃まで昇温させて計測さ

10

20

30

40

50

れた重量と加熱前の銅合金粉末の重量の差（加熱により増加した重量）の加熱前の銅合金粉末の重量に対する増加率（％）から、加熱により増加した重量はすべて銅合金粉末の酸化により増加した重量であるとみなして、銅合金粉末の大気中における（酸化に対する）高温安定性を評価した。その結果、銅合金粉末の重量の増加率は 2.6％であった。

【0035】

これらの結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

	銅合金（または銅）粉末						平均 粒径 (μm)	重量 増加率 (%)
	仕込み量(Kg)			組成(質量%)				
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn		
実施例 1~3 比較例 1~3	7.2	0.8	0.0	90.1	9.9	—	1.7	2.6
実施例 4	5.6	2.4	0.0	70.4	29.5	—	1.7	0.3
実施例 5	7.6	0.0	0.4	95.3	—	4.7	2.1	4.2
実施例 6~7	7.2	0.0	0.8	91.9	—	7.1	2.2	2.2
実施例 8	5.6	0.0	2.4	72.8	—	27.1	1.7	0.1
実施例 9	4.0	0.0	4.0	67.5	—	32.2	1.8	0.3
実施例 10	6.4	0.8	0.8	84.5	10.8	4.3	1.9	1.7
実施例 11	7.6	0.0	0.4	95.5	—	4.5	4.7	2.4
実施例 12	7.6	0.0	0.4	95.5	—	4.5	6.1	2.9
比較例 4	8.0	0.0	0.0	100	—	—	2.0	8.8
比較例 5	—	—	—	100	—	—	5.7	3.3

10

20

30

【0037】

銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量と、銀被覆銅合金粉末の銀の被覆量は、銀被覆前の銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量と同様の方法により求めた。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は 58.2 質量％、ニッケルの含有量は 6.6 質量％、銀の被覆量は 34.9 質量％であった。

【0038】

銀被覆銅合金粉末の平均粒径として、レーザー回折式粒度分布装置により測定した累積 50％粒子径（ D_{50} 径）を求めたところ、 $4.5 \mu\text{m}$ であった。

40

【0039】

銀被覆銅合金粉末の圧粉体抵抗として、銀被覆銅合金粉末 6.5 g を粉体抵抗測定システムの測定容器（三菱化学アナリテック株式会社製の MCP-PD51 型）内に詰めた後に加圧を開始して、20 kN の荷重がかかった時点の（圧粉体の）体積抵抗率（初期の体積抵抗率）を測定した。その結果、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $6.7 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であった。

【0040】

銀被覆銅合金粉末の保存安定性（信頼性）は、一定温度（85℃）、一定湿度（85％）に保たれた試験室内においてシャーレ上に満遍なく広げた状態で 1 週間保存した銀被覆銅合金粉末 6.5 g を粉体抵抗測定システムの測定容器（三菱化学アナリテック株式会社

50

製のMCP-PD51型)内に詰めた後に加圧を開始して、20kNの荷重がかかった時点の体積抵抗率(1週間保存後の体積抵抗率)を測定し、体積抵抗率の変化率(%) = { (1週間保存後の体積抵抗率) - (初期の体積抵抗率) } × 100 / (初期の体積抵抗率) によって評価した。その結果、1週間保存後の銀被覆銅合金粉末の体積抵抗率の変化率は226%であり、同様に評価した2週間保存後の銀被覆銅合金粉末の体積抵抗率の変化率は304%であった。

【0041】

これらの結果を表2および表3に示す。

【0042】

【表2】

10

	銀被覆銅合金 (または銅) 粉末				
	組成 (質量%)				平均 粒径 (μm)
	Cu	Ni	Zn	Ag	
実施例 1	58.2	6.6	—	34.9	4.5
実施例 2	69.6	7.9	—	22.4	2.9
実施例 3	47.5	5.6	—	46.8	4.9
実施例 4	45.9	19.7	—	34.3	5.5
実施例 5	63.8	—	2.7	33.3	6.6
実施例 6	66.8	—	4.9	27.6	4.6
実施例 7	83.0	—	5.7	11.0	3.3
実施例 8	49.3	—	13.4	36.9	5.6
実施例 9	46.8	—	17.4	35.7	4.7
実施例 10	56.0	7.0	2.2	34.7	6.1
実施例 11	79.9	—	3.5	16.6	5.6
実施例 12	77.5	—	3.3	19.2	7.2
比較例 1	90.1	9.9	—	0	1.7
比較例 2	87.9	9.9	—	2.2	1.7
比較例 3	85.0	9.5	—	5.5	1.8
比較例 4	72.9	—	—	27.0	4.7
比較例 5	80.4	—	—	19.6	9.1

20

30

40

【0043】

【表 3】

	銀被覆銅合金（または銅）粉末		
	初期の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	体積抵抗率の変化率(%)	
		1 週間目	2 週間目
実施例 1	6.7×10^{-5}	226	304
実施例 2	6.5×10^{-5}	147	202
実施例 3	4.6×10^{-5}	19	14
実施例 4	8.3×10^{-5}	180	412
実施例 5	2.4×10^{-5}	10	4
実施例 6	3.3×10^{-5}	131	78
実施例 7	3.8×10^{-5}	4	24
実施例 8	3.9×10^{-5}	6	-17
実施例 9	3.5×10^{-5}	37	50
実施例 10	4.0×10^{-5}	35	44
実施例 11	2.8×10^{-5}	-27	-5
実施例 12	3.0×10^{-5}	-16	-10
比較例 1	3.3×10^4	-	-
比較例 2	70.0×10^{-5}	419526798	646498597
比較例 3	18.0×10^{-5}	179844	318314
比較例 4	2.9×10^{-5}	912	1709
比較例 5	8.4×10^{-5}	38400900801	24173914178

10

20

30

【0044】

次に、得られた銀被覆銅合金粉末 65.1 g と、フレーク状銀粉（DOWA エレクトロニクス株式会社製の FA-D-6 / 平均粒子径 (D_{50} 径) 8.3 μm) 27.9 g と、熱硬化型樹脂としてビスフェノール F 型エポキシ樹脂（株式会社 ADEKA 製の アデカレジ EP-4901E）8.2 g と、三フッ化ホウ素モノエチルアミン 0.41 g と、溶媒としてブチルカルビトールアセテート 2.5 g と、オレイン酸 0.1 g とを混練脱泡機で混合した後、三本ロールを 5 回パスして均一に分散させることによって導電ペーストを得た。

40

【0045】

この導電ペーストをスクリーン印刷法によってアルミナ基板上に（線幅 500 μm 、線長 37.5 mm のパターンに）印刷した後、大気中において 200 で 40 分間焼成して硬化させることによって導電膜を形成し、得られた導電膜の体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。

【0046】

導電膜の体積抵抗率は、得られた導電膜のライン抵抗を二端子型抵抗率計（日置電機株式会社製の 3540 ミリオームハイテスタ）により測定し、膜厚を表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製の サーフコム 1500DX 型）により測定して、体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = ライン抵抗 () \times 膜厚 (cm) \times 線幅 (cm) / 線長 (cm) により算出した。

50

その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $14.5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であった。

【0047】

導電膜の保存安定性（信頼性）は、一定温度（85）、一定湿度（85%）に保たれた試験室内において1週間保存した導電膜の体積抵抗率（1週間保存後の体積抵抗率）を算出し、体積抵抗率の変化率（%）= {（1週間保存後の体積抵抗率）-（初期の体積抵抗率）} × 100 / （初期の体積抵抗率）によって評価した。その結果、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は -3% であり、同様に評価した2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は -9% であった。

【0048】

これらの結果を表4に示す。

【0049】

【表4】

	導電膜		
	初期の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	体積抵抗率の変化率(%)	
		1週間目	2週間目
実施例1	14.5×10^{-5}	-3	-9
実施例2	12.1×10^{-5}	0	-1
実施例3	13.6×10^{-5}	-4	-4
実施例4	15.5×10^{-5}	-1	-5
実施例5	6.2×10^{-5}	-8	-7
実施例6	10.2×10^{-5}	-6	-2
実施例7	7.9×10^{-5}	1	1
実施例8	7.1×10^{-5}	0	0
実施例9	11.8×10^{-5}	-7	-6
実施例10	8.1×10^{-5}	-3	-5
実施例11	5.1×10^{-5}	2	2
実施例12	6.5×10^{-5}	4	4
比較例1	2146.1×10^{-5}	974	-
比較例2	79.5×10^{-5}	8	15
比較例3	26.0×10^{-5}	4	8
比較例4	13.6×10^{-5}	11	43
比較例5	144.1×10^{-5}	1	-4

【0050】

[実施例2]

実施例1と同様の銅合金粉末（銅-ニッケル合金粉末）を使用するとともに、溶液1として、EDTA-2Na二水和物61.9gと炭酸アンモニウム61.9gを純水720gに溶解した溶液を使用し、溶液2として、EDTA-2Na二水和物307.1gと炭酸アンモニウム153.5gを純水1223gに溶解した溶液に、硝酸銀51.2gを純

水 2 2 2 g に溶解した溶液を加えて得られた溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀により被覆された銅 - ニッケル合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

【 0 0 5 1 】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例 1 と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は 6 9 . 6 質量%、ニッケルの含有量は 7 . 9 質量%、銀の被覆量は 2 2 . 4 質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は 2 . 9 μm であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $6 . 5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 1 4 7 %、2 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 2 0 2 % であった。

10

【 0 0 5 2 】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $1 2 . 1 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は 0 %、2 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 1 % であった。

【 0 0 5 3 】

これらの結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

【 0 0 5 4 】

[実施例 3]

実施例 1 と同様の銅合金粉末（銅 - ニッケル合金粉末）を使用するとともに、溶液 1 として、E D T A - 2 N a 二水和物 1 9 g と炭酸アンモニウム 1 9 g を純水 2 2 2 g に溶解した溶液を使用し、溶液 2 として、E D T A - 2 N a 二水和物 2 5 2 g と炭酸アンモニウム 1 2 6 g を純水 1 0 0 4 g に溶解した溶液に、硝酸銀 4 2 g を純水 1 0 0 g に溶解した溶液を加えて得られた溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀により被覆された銅 - ニッケル合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

20

【 0 0 5 5 】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例 1 と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は 4 7 . 5 質量%、ニッケルの含有量は 5 . 6 質量%、銀の被覆量は 4 6 . 8 質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は 4 . 9 μm であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $4 . 6 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 1 9 %、2 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 1 4 % であった。

30

【 0 0 5 6 】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $1 3 . 6 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 4 %、2 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 4 % であった。

40

【 0 0 5 7 】

これらの結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

【 0 0 5 8 】

[実施例 4]

銅 7 . 2 k g とニッケル 0 . 8 k g の代わりに銅 5 . 6 k g とニッケル 2 . 4 k g を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、銅合金粉末（銅 - ニッケル合金粉末）を得た。

【 0 0 5 9 】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例 1 と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。その結果、銅合金粉末中の銅

50

の含有量は70.4質量%、ニッケルの含有量は29.5質量%であった。また、銅合金粉末の平均粒径は1.7 μ mであった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は0.3%であった。

【0060】

また、得られた銅合金粉末（銅-ニッケル合金粉末）を使用して、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅-ニッケル合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

【0061】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は45.9質量%、ニッケルの含有量は19.7質量%、銀の被覆量は34.3質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は5.5 μ mであった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は 8.3×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は180%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は412%であった。

10

【0062】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は 15.5×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-1%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-5%であった。

20

【0063】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0064】

[実施例5]

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅7.6kgと亜鉛0.4kgを使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銅合金粉末（銅-亜鉛合金粉末）を得た。

【0065】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性（信頼性）の評価を行った。なお、銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は95.3質量%、亜鉛の含有量は4.7質量%であった。また、銅合金粉末の平均粒径は2.1 μ mであった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は4.2%であった。

30

【0066】

また、得られた銅合金粉末（銅-亜鉛合金粉末）を使用して、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅-亜鉛合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

【0067】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。なお、銀被覆銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は63.8質量%、亜鉛の含有量は2.7質量%、銀の被覆量は33.3質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は6.6 μ mであった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は 2.4×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は10%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は4%であった。

40

【0068】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は 6.2×10^{-5} ・cm

50

⁵ ・ c m であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 8 %、2 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 7 % であった。

【 0 0 6 9 】

これらの結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

[実施例 6]

ニッケル 0 . 8 k g の代わりに亜鉛 0 . 8 k g を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、銅合金粉末 (銅 - 亜鉛合金粉末) を得た。

【 0 0 7 1 】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例 1 と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。なお、銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例 1 において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は 9 1 . 9 質量 %、亜鉛の含有量は 7 . 1 質量 % であった。また、銅合金粉末の平均粒径は 2 . 2 μ m であった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は 2 . 2 % であった。

10

【 0 0 7 2 】

また、得られた銅合金粉末 (銅 - 亜鉛合金粉末) を使用して、実施例 1 と同様の方法により、銀により被覆された銅 - 亜鉛合金粉末 (銀被覆銅合金粉末) を得た。

【 0 0 7 3 】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例 1 と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性 (信頼性) の評価を行った。なお、銀被覆銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例 1 において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は 6 6 . 8 質量 %、亜鉛の含有量は 4 . 9 質量 %、銀の被覆量は 2 7 . 6 質量 % であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は 4 . 6 μ m であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $3 . 3 \times 10^{-5}$ ・ c m であり、1 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 1 3 1 %、2 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 7 8 % であった。

20

【 0 0 7 4 】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例 1 と同様の方法により得られた導電膜について、実施例 1 と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性 (信頼性) の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率 (初期の体積抵抗率) は $10 . 2 \times 10^{-5}$ ・ c m であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 6 %、2 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は - 2 % であった。

30

【 0 0 7 5 】

これらの結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

【 0 0 7 6 】

[実施例 7]

実施例 6 と同様の銅合金粉末 (銅 - 亜鉛合金粉末) を使用するとともに、溶液 1 として、E D T A - 2 N a 二水和物 6 1 . 9 g と炭酸アンモニウム 6 1 . 9 g を純水 7 2 0 g に溶解した溶液を使用し、溶液 2 として、E D T A - 2 N a 二水和物 1 3 6 . 5 g と炭酸アンモニウム 6 8 . 2 g を純水 5 4 4 g に溶解した溶液に、硝酸銀 2 2 . 9 g を純水 7 0 g に溶解した溶液を加えて得られた溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀により被覆された銅 - 亜鉛合金粉末 (銀被覆銅合金粉末) を得た。

40

【 0 0 7 7 】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例 1 と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性 (信頼性) の評価を行った。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量 8 3 . 0 質量 %、亜鉛の含有量は 5 . 7 質量 %、銀の被覆量は 1 1 . 0 質量 % であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は 3 . 3 μ m であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $3 . 8 \times$

50

$1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は4%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は24%であった。

【0078】

なお、得られた銀被覆銅合金粉末の最表面（分析深さ数nm）の組成を調べるため、走査型オージェ電子分光法による評価を行った。この評価では、走査型オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社製のJAMP-7800型）を使用して、加速電圧10kV、電流値 $1 \times 10^{-7} \text{ A}$ 、測定範囲 $100 \mu\text{m}$ の条件で、電子のエネルギー分布を測定し、装置に付属する相対感度係数によってAg、Cu、Zn、Niの各々の原子について半定量分析を行った。この半定量分析により得られた各々の原子の分析値から、銀被覆銅合金粉末の表面全体に占める銀層の割合（銀被覆割合）（面積%）（ $= \text{Ag分析値} / (\text{Ag分析値} + \text{Cu分析値} + \text{Zn分析値} + \text{Ni分析値}) \times 100$ ）を算出したところ、73面積%であった。

10

【0079】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $7.9 \times 10^{-5} \text{ cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は1%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は1%であった。

【0080】

これらの結果を表1～表4に示す。

20

【0081】

[実施例8]

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅5.6kgと亜鉛2.4kgを使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銅合金粉末（銅-亜鉛合金粉末）を得た。

【0082】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。なお、銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は72.8質量%、亜鉛の含有量は27.1質量%であった。また、銅合金粉末の平均粒径は $1.7 \mu\text{m}$ であった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は0.1%であった。

30

【0083】

また、得られた銅合金粉末（銅-亜鉛合金粉末）を使用して、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅-亜鉛合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

【0084】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。なお、銀被覆銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は49.3質量%、亜鉛の含有量は13.4質量%、銀の被覆量は36.9質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $5.6 \mu\text{m}$ であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $3.9 \times 10^{-5} \text{ cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は6%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は-17%であった。

40

【0085】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $7.1 \times 10^{-5} \text{ cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は0%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は0%であった。

50

【0086】

これらの結果を表1～表4に示す。また、本実施例で得られた銀被覆銅合金粉末の初期状態および1週間保存後のSEM写真をそれぞれ図1Aおよび図1Bに示す。

【0087】

[実施例9]

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅4.0kgと亜鉛4.0kgを使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銅合金粉末(銅-亜鉛合金粉末)を得た。

【0088】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。なお、銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は67.5質量%、亜鉛の含有量は32.2質量%であった。また、銅合金粉末の平均粒径は1.8μmであった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は0.3%であった。

10

【0089】

また、得られた銅合金粉末(銅-亜鉛合金粉末)を使用して、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅-亜鉛合金粉末(銀被覆銅合金粉末)を得た。

【0090】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性(信頼性)の評価を行った。なお、銀被覆銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅および中の銅の含有量は46.8質量%、亜鉛の含有量は17.4質量%、銀の被覆量は35.7質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は4.7μmであった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は 3.5×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は37%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は50%であった。

20

【0091】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率(初期の体積抵抗率)は 11.8×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-7%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-6%であった。

30

【0092】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0093】

[実施例10]

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅6.4kgとニッケル0.8kgと亜鉛0.8kgを使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銅合金粉末(銅-ニッケル-亜鉛合金粉末)を得た。

40

【0094】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。なお、銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は84.5質量%、ニッケルの含有量は10.8質量%、亜鉛の含有量は4.3質量%であった。また、銅合金粉末の平均粒径は1.9μmであった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は1.7%であった。

【0095】

また、得られた銅合金粉末(銅-ニッケル-亜鉛合金粉末)を使用して、実施例1と同

50

様の方法により、銀により被覆された銅 - ニッケル - 亜鉛合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

【0096】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。なお、銀被覆銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は56.0質量%、ニッケルの含有量は7.0質量%、亜鉛の含有量は2.2質量%、銀の被覆量は34.7質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は6.1 μmであった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は 4.0×10^{-5} Ω・cmであり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は35%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は44%であった。

10

【0097】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は 8.1×10^{-5} Ω・cmであり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-3%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-5%であった。

【0098】

これらの結果を表1～表4に示す。

20

【0099】

[実施例11]

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅7.6kgと亜鉛0.4kgを使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銅合金粉末（銅 - 亜鉛合金粉末）を得た。

【0100】

このようにして得られた銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。なお、銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は95.5質量%、亜鉛の含有量は4.5質量%であった。また、銅合金粉末の平均粒径は4.7 μmであった。さらに、銅合金粉末の重量の増加率は2.4%であった。

30

【0101】

また、EDTA-2Na二水和物61.9gと炭酸アンモニウム61.9gを純水720gに溶解した溶液（溶液1）と、EDTA-2Na二水和物307.1gと炭酸アンモニウム153.5gを純水1223.2gに溶解した溶液に、硝酸銀51.2gを純水158.2gに溶解した溶液を加えて得られた溶液（溶液2）を用意した。

【0102】

次に、窒素雰囲気下において、得られた銅合金粉末（銅 - 亜鉛合金粉末）130gを溶液1に加えて、攪拌しながら35℃まで昇温させた。この銅合金粉末（銅 - 亜鉛合金粉末）が分散した溶液に溶液2を加えて1時間攪拌した後、分散剤としてパルミチン酸0.4gを工業用アルコール（日本アルコール販売株式会社製のソルミックスAP7）12.6gに溶解させた溶液を添加し、さらに40分間攪拌し、その後、ろ過し、水洗し、乾燥し、解砕して、銀により被覆された銅 - 亜鉛合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

40

【0103】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。なお、銀被覆銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は79.9質量%、亜鉛の含有量は3.5質量%、銀の被覆量は16.6質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は5.6

50

μm であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $2.8 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は -27% 、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は -5% であった。なお、実施例7と同様の方法により、銀被覆銅合金粉末の表面全体に占める銀層の割合（銀被覆割合）（面積%）を算出したところ、 95 面積%であった。

【0104】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $5.1 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は 2% 、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は 2% であった。

10

【0105】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0106】

[実施例12]

実施例11と同様の銅合金粉末（銅-亜鉛合金粉末） 353.7g と、直径 1.6mm のステンレスボール 2144.7g と、工業用アルコール（日本アルコール販売株式会社製のソルミックスAP7） 136.3g を湿式メディア攪拌型ミル（タンク容積1リットル、棒状アーム型の攪拌羽根）に投入し、羽根の周速 2.5m/秒 で30分間攪拌し、得られたスラリーをろ過し、乾燥して、フレーク状銅合金粉末（フレーク状の銅-亜鉛合金粉末）を得た。

20

【0107】

このようにして得られたフレーク状銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成および平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行った。なお、フレーク状銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、フレーク状銅合金粉末中の銅の含有量は 95.5 質量%、亜鉛の含有量は 4.5 質量%であった。また、フレーク状銅合金粉末の平均粒径は $6.1\mu\text{m}$ であった。さらに、フレーク状銅合金粉末の重量の増加率は 2.9% であった。

【0108】

また、得られたフレーク状銅合金粉末（銅-亜鉛合金粉末）を使用して、実施例11と同様の方法により、銀により被覆されたフレーク状銅-亜鉛合金粉末（銀被覆フレーク状銅合金粉末）を得た。

30

【0109】

このようにして得られた銀被覆フレーク状銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。なお、銀被覆フレーク状銅合金粉末中の亜鉛の含有量は、実施例1において銀被覆銅合金粉末中の銅およびニッケルの含有量を算出した方法と同様の方法により算出した。その結果、銀被覆フレーク状銅合金粉末中の銅の含有量は 77.5 質量%、亜鉛の含有量は 3.3 質量%、銀の被覆量は 19.2 質量%であった。また、銀被覆フレーク状銅合金粉末の平均粒径は $7.2\mu\text{m}$ であった。さらに、銀被覆フレーク状銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $3.0 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は -16% 、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は -10% であった。なお、実施例7と同様の方法により、銀被覆銅合金粉末の表面全体に占める銀層の割合（銀被覆割合）（面積%）を算出したところ、 88 面積%であった。

40

【0110】

なお、銀被覆フレーク状銅合金粉末のアスペクト比は、銀被覆フレーク状銅合金粉末を樹脂と混ぜてペースト化し、銅板に塗布して乾燥させて塗膜を作り、その塗膜側面を電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（日立製作所製のS-4700型）によって 1000 倍の倍率で観察し、その観察した画面に対して垂直に立っている銀被覆フレーク状銅

50

合金粉末の粒子100個について、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（マウンテック社のMac-View Ver4）を用いて、粒子の最長となる長さを測定し、それらを算術平均することにより求めた平均長径Lと、同じ粒子で最短となる長さを測定し、それらを算術平均することにより求めた平均厚さTを用いて、（平均長径L/平均厚さT）をアスペクト比として求めた。その結果、銀被覆フレーク状銅合金粉末のアスペクト比は9であった。

【0111】

また、得られた銀被覆フレーク状銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $6.5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は4%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は4%であった。

10

【0112】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0113】

[比較例1]

銀による被覆を行わない銅合金粉末として、実施例1と同様の銅合金粉末（銅-ニッケル合金粉末）について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めた。その結果、銅合金粉末中の銅の含有量は90.1質量%、ニッケルの含有量は9.9質量%、銀の被覆量は0質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $1.7 \mu\text{m}$ であった。さらに、銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $3.3 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ であった。

20

【0114】

また、この銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $2146.1 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は974%であった。

【0115】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0116】

[比較例2]

実施例1と同様の銅合金粉末（銅-ニッケル合金粉末）を使用するとともに、溶液1として、EDTA-2Na二水和物 21.4 g と炭酸アンモニウム 21.4 g を純水 249 g に溶解した溶液を使用し、溶液2として、EDTA-2Na二水和物 8.68 g と炭酸アンモニウム 4.34 g を純水 35 g に溶解した溶液に、硝酸銀 1.45 g を純水 4.5 g に溶解した溶液を加えて得られた溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅-ニッケル合金粉末（銀被覆銅合金粉末）を得た。

30

【0117】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は87.9質量%、ニッケルの含有量9.9質量%、銀の被覆量は2.2質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $1.7 \mu\text{m}$ であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $70.0 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は419526798%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は646498597%であった。

40

【0118】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性（信頼性）の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $79.5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は8%、2週間保存後

50

の導電膜の体積抵抗率の変化率は15%であった。

【0119】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0120】

[比較例3]

実施例1と同様の銅合金粉末(銅-ニッケル合金粉末)を使用するとともに、溶液1として、EDTA-2Na二水和物21.4gと炭酸アンモニウム21.4gを純水249gに溶解した溶液を使用し、溶液2として、EDTA-2Na二水和物22.4gと炭酸アンモニウム11.2gを純水89gに溶解した溶液に、硝酸銀3.73gを純水11.5gに溶解した溶液を加えて得られた溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅-ニッケル合金粉末(銀被覆銅合金粉末)を得た。

10

【0121】

このようにして得られた銀被覆銅合金粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、銀被覆銅合金粉末中の銅の含有量は85.0質量%、ニッケルの含有量は9.5質量%、銀の被覆量は5.5質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は1.8 μm であった。さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $1.8 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は179844%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は318314%であった。

20

【0122】

また、得られた銀被覆銅合金粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率(初期の体積抵抗率)は $26.0 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は4%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は8%であった。

【0123】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0124】

[比較例4]

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅8.0kgを使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銅粉末を得た。

30

【0125】

このようにして得られた銅粉末について、実施例1と同様の方法により、平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行ったところ、平均粒径は2.0 μm であり、銅粉末の重量の増加率は8.8%であった。

【0126】

また、得られた銅粉末を使用して、実施例1と同様の方法により、銀により被覆された銅粉末(銀被覆銅粉末)を得た。

【0127】

このようにして得られた銀被覆銅粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、銀被覆銅粉末中の銅の含有量は72.9質量%、銀の被覆量は27.0質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は4.7 μm であった。さらに、銀被覆銅粉末の初期の体積抵抗率は $2.9 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は912%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は1709%であった。

40

【0128】

また、得られた銀被覆銅粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率(初期の体積抵抗率)は 13.6×10^{-5}

50

・cmであり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は11%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は43%であった。

【0129】

これらの結果を表1～表4に示す。また、本比較例で得られた銀被覆銅粉末の初期状態および1週間保存後のSEM写真をそれぞれ図2Aおよび図2Bに示す。

【0130】

[比較例5]

アトマイズ法で作製された市販の球状銅粉(日本アトマイズ加工株式会社製のSF-Cu)について、実施例1と同様の方法により、平均粒径を求めるとともに、高温安定性の評価を行ったところ、平均粒径は5.7μmであり、銅粉の重量の増加率は3.3%であった。

10

【0131】

この球状銅粉120gを2質量%の希塩酸に加えて5分間攪拌させることによって銅粉の表面の酸化物を除去した後、ろ過し、水洗した。このようにして表面の酸化物を除去した球状銅粉を、408.7gの純水と32.7gのAgCNと30.7gのNaCNを含む溶液に加えて60分間攪拌した後、ろ過し、水洗し、乾燥して、銀により被覆された銅粉を得た。

【0132】

このようにして得られた銀被覆銅粉96gと直径5mmのジルコニアボール720gをボールミルの容器(容積400mL、直径7.5cm)内に投入し、回転数116rpmで330分間回転させて形状を変形させることにより、銀により被覆されたフレーク状銅粉末(銀被覆フレーク状銅粉末)を得た。

20

【0133】

このようにして得られた銀被覆フレーク状銅粉末について、実施例1と同様の方法により、組成、銀の被覆量、平均粒径および圧粉体抵抗を求めるとともに、保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、銀被覆フレーク状銅粉末中の銅の含有量は80.4質量%、銀の被覆量は19.6質量%であった。また、銀被覆フレーク状銅合金粉末の平均粒径は9.1μmであった。さらに、銀被覆銅粉末の初期の体積抵抗率は 8.4×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は38400900801%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は24173914178%であった。なお、実施例7と同様の方法により、銀被覆フレーク状銅粉末の表面全体に占める銀層の割合(銀被覆割合)(面積%)を算出したところ、31面積%であった。また、実施例12と同様の方法により、銀被覆フレーク状銅粉末のアスペクト比を求めたところ、銀被覆フレーク状銅粉末のアスペクト比は7であった。

30

【0134】

また、得られた銀被覆フレーク状銅粉末を使用して、実施例1と同様の方法により得られた導電膜について、実施例1と同様の方法により、体積抵抗率の算出と保存安定性(信頼性)の評価を行った。その結果、導電膜の体積抵抗率(初期の体積抵抗率)は 144.1×10^{-5} ・cmであり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は1%、2週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-4%であった。

40

【0135】

これらの結果を表1～表4に示す。

【0136】

表1～表4からわかるように、実施例1～12および比較例1～3および5で使用した銅合金粉末は、大気中において300℃に加熱した際の重量の増加率は5%以下と低く、大気中における(酸化に対する)高温安定性が良好であったが、比較例4で使用した銅粉末は、大気中において300℃に加熱した際の重量の増加率は8.8%と高く、大気中における(酸化に対する)高温安定性が良好でなかった。

【0137】

また、実施例1～12で得られた銀被覆銅合金粉末は、圧粉体の初期の体積抵抗率が9

50

$\times 10^{-5}$ ・cm以下と低く、1週間保存後の体積抵抗率の変化率が500%以下と低かったが、比較例2～3で得られた銀被覆銅合金粉末は、圧粉体の初期の体積抵抗率が非常に高く、1週間保存後の体積抵抗率の変化率も極めて高かった。また、比較例4および5で得られた銀被覆銅粉末は、圧粉体の初期の体積抵抗率が低いものの、1週間保存後の体積抵抗率の変化率が高かった。

【0138】

さらに、実施例1～12で得られた銀被覆銅合金粉末を使用した導電ペーストから得られた導電膜は、初期の体積抵抗率が 16×10^{-5} ・cm以下と低く、1週間保存後の体積抵抗率の変化率が-8%～4%と低かったが、比較例1～3および5で得られた銀被覆銅合金粉末を使用した導電ペーストから得られた導電膜は、初期の体積抵抗率が高く、1週間保存後の体積抵抗率も高かった。

10

【0139】

また、図1A～図1Bからわかるように、実施例8で得られた銀被覆銅合金粉末は、1週間保存後でも、表面の平滑性が保たれていたが、比較例4で得られた銀被覆銅粉末は、1週間保存後に、表面の平滑性が失われており、実施例8で得られた銀被覆銅合金粉末の方が保存安定性に優れていた。

【0140】

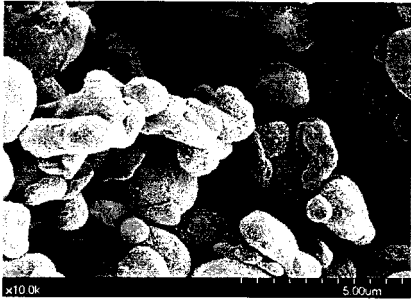
これらの結果から、実施例1～12で得られた銀被覆銅合金粉末は、体積抵抗率が低く且つ保存安定性(信頼性)に優れた銀被覆銅合金粉末であることがわかった。

【0141】

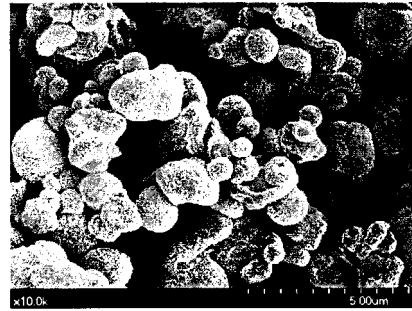
なお、参考例として、70質量%の銅と30質量%の錫の合金粉末を10質量%の銀で被覆した銀被覆銅合金粉末と、90質量%の銅と10質量%のアルミニウムの合金粉末を30質量%の銀で被覆した銀被覆銅合金粉末をSEM写真により観察したところ、これらの銀被覆銅合金粉末では、初期状態でも表面が滑らかでなく、表面に斑模様があることがわかった。組成分析からこれらの合金粉末に銀が存在することが確認されたので、これらの合金粉末には、粒子の表面を被覆する銀が斑に存在することがわかった。

20

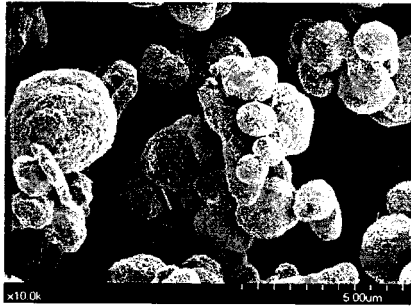
【 図 1 A 】



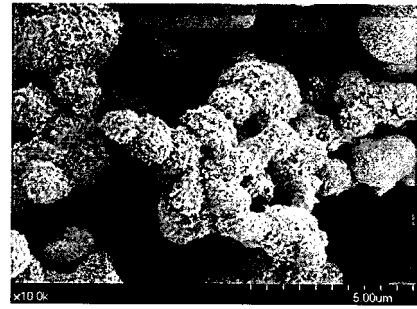
【 図 2 A 】



【 図 1 B 】



【 図 2 B 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>C</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>5 0 1 Z</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>C</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>B</i>
			<i>H 0 5 K</i>	<i>3/12</i>	<i>6 1 0 G</i>

(72)発明者 檜山 優斗
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 山田 雄大
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 上山 俊彦
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

Fターム(参考) 4K018 BA02 BB01 BB04 BC22 BD04 KA33
5E343 AA02 AA22 BB24 BB25 BB44 BB72 DD03 GG13 GG20
5G301 DA03 DA06 DA10 DA29 DA42 DA57 DD01 DE01
5G307 AA02 GA02 GC02