

(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2016-113699

(P2016-113699A)

(43) 公開日 平成28年6月23日(2016.6.23)

(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	
H O 1 B	5/00	(2006.01)	H O 1 B	5/00	C	5 G 3 0 1	
H O 1 B	13/00	(2006.01)	H O 1 B	5/00	E	5 G 3 0 7	
H O 1 B	1/22	(2006.01)	H O 1 B	13/00	5 0 3 Z	5 G 3 2 3	
H O 1 B	1/00	(2006.01)	H O 1 B	1/22	A		
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く							

(21) 出願番号	特願2015-243169 (P2015-243169)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社
(22) 出願日	平成27年12月14日 (2015.12.14)		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(31) 優先権主張番号	特願2014-252839 (P2014-252839)	(74) 代理人	110002170 特許業務法人翔和国际特許事務所
(32) 優先日	平成26年12月15日 (2014.12.15)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100101292 弁理士 松嶋 善之
		(74) 代理人	100107205 弁理士 前田 秀一
		(74) 代理人	100112818 弁理士 岩本 昭久
		(74) 代理人	100155206 弁理士 成瀬 源一
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 複合銅粉及びそれを含む導電性組成物

(57) 【要約】

【課題】導電性組成物から形成された導電体の導電性を高くし得る、銅を母材とする粉を提供すること。

【解決手段】本発明の複合銅粉は、母材銅粒子と、該母材銅粒子の表面に存在する銀含有錯化合物とを含む複合銅粒子を有する。母材銅粒子は、銅の芯材粒子、及び該芯材粒子の表面に存在する銀の被覆層を有する銀コート銅粒子を有する。銀含有錯化合物は、銀のカルボン酸塩とアミン化合物との錯化合物を有する。銀含有錯化合物は、1以上5以下の炭素数の銀のカルボン酸塩と、飽和又は不飽和脂肪族アミンとの錯化合物からなることが好適である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

母材銅粒子と、該母材銅粒子の表面に存在する銀含有錯化合物とを含む複合銅粒子を有する複合銅粉であって、

前記母材銅粒子は、銅の芯材粒子、及び該芯材粒子の表面に存在する銀の被覆層を有する銀コート銅粒子を含み、

前記銀含有錯化合物が、銀のカルボン酸塩とアミン化合物との錯化合物を有する、複合銅粉。

【請求項 2】

前記銀含有錯化合物が、1以上5以下の炭素数の銀のカルボン酸塩と、飽和又は不飽和脂肪族アミンとの錯化合物を有する請求項1に記載の複合銅粉。

10

【請求項 3】

前記母材銅粒子における銀の含有割合が1.0質量%以上20.0質量%以下である請求項1又は2に記載の複合銅粉。

【請求項 4】

前記複合銅粉における前記銀含有錯化合物の含有割合が、該銀含有錯化合物中の銀の質量換算で、1.0質量%以上20.0質量%以下である請求項1ないし3のいずれか一項に記載の複合銅粉。

【請求項 5】

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} が0.1 μm 以上10 μm 以下である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の複合銅粉。

20

【請求項 6】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の複合銅粉と、バインダ樹脂と、有機溶媒とを含む導電性組成物。

【請求項 7】

請求項6に記載の導電性組成物を基材の表面に施し、次いで150以上300以下の温度に加熱する工程を有する導電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、銅を母材とする複合銅粉及びそれを含む導電性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

銀化合物とアミンとの錯体を用いた導電体の製造に関する従来技術としては、例えば特許文献1及び2に記載のものが知られている。特許文献1には、炭素数が6以上のアルキルアミンと、炭素数が5以下であるアルキルアミンとを含むアミン混合液と、銀を含む金属化合物を混合して、該銀化合物とアミンを含む錯化合物を生成させ、該錯化合物を加熱分解して銀微粒子を生成させる方法が記載されている。この方法で製造された銀微粒子は、低温においても円滑に焼結が可能であると、同文献には記載されている。

40

【0003】

特許文献2には、加熱分解して金属銀を生成し得る銀化合物と、アルキルアミンと、水溶性のアルコール化合物とを混合して、該銀化合物とアルキルアミンを含む錯化合物を生成させ、該錯化合物を加熱分解して、アルキルアミンを含む保護膜で被覆された銀微粒子を生成させる方法が記載されている。この方法によれば、アルキルアミンの種類を問わず銀微粒子を効率よく生成し得ると、同文献には記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-162767号公報

50

【特許文献2】特開2014-031542号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1及び2に記載の銀微粒子を用いて導電性組成物を調製し、該導電性組成物の塗布体を加熱して導電体を製造すると、銀微粒子が微粒であることに起因して加熱時の塗布体の体積変化(収縮)が非常に大きくなり、生成する導電体の寸法制御が困難になる。一方で、粒径が大きな銀粒子の塗布体を加熱すると粒子間どうしの隙間が生じ抵抗値が高くなってしまふ。

【0006】

そこで、本発明は、前記課題を解消し得る、母材粒子に微粒銀粒子が被覆した銀含有複合粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、母材銅粒子と、該母材銅粒子の表面に存在する銀含有錯化合物とを含む複合銅粒子を有する複合銅粉であつて、

前記母材銅粒子は、銅の芯材粒子、及び該芯材粒子の表面に存在する銀の被覆層を有する銀コート銅粒子を含み、

前記銀含有錯化合物が、銀のカルボン酸塩とアミン化合物との錯化合物を有する、複合銅粉を提供するものである。

【0008】

また本発明は、前記の複合銅粉と、バインダ樹脂と、有機溶媒とを含む導電性組成物を提供するものである。

【0009】

更に本発明は、前記の導電性組成物を基材の表面に施し、次いで150 以上300 以下の温度に加熱する工程を有する導電体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の複合銅粉によれば、これを原料として調製された導電性組成物から形成された導電体の導電性を高くすることが容易にできる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の複合銅粉は、複合銅粒子の集合体から構成されるものである。この複合銅粒子は、母材銅粒子と、該母材銅粒子の表面に存在する銀含有錯化合物とを含むものである。本発明の複合銅粉は、複合銅粒子のみから実質的になるが、不可避不純物を含有することは許容される。また、必要に応じ、本発明の複合銅粉に、それ以外の粉体等を含有させてもよい。

【0012】

母材銅粒子は、銅の芯材粒子、及び該芯材粒子の表面に存在する銀の被覆層(以下「銀コート層」とも言う。)を有する銀コート銅粒子を有する。この母材銅粒子は銀コート銅粒子のみからなつていてもよい。銀コート銅粒子において、銀コート層は、銅を有する芯材粒子の表面を連続して被覆している。銀コート銅粒子は、その表面の全域が銀のみからなり、下地である銅は銀コート銅粒子の表面に一切露出していない状態になっていることが好ましいが、本発明の効果が損なわれない限り、銅の一部が銀コート銅粒子の表面に露出していることは妨げられない。また芯材粒子は不可避不純物を含有することは許容され、また銅のみからなつていてもよい。この母材粒子表面に、銀のカルボン酸塩とアミン化合物との錯化合物である銀含有錯化合物が存在している。後述するとおり、この銀含有錯化合物を加熱することで熱分解して銀(0価の銀)が生成する。生成した銀は母材銅粒子どうしの導電パスを形成させることで、導電体に更なる導電性を付与する。

【0013】

10

20

30

40

50

母材銅粒子はその形状が、例えば球形、扁平形（鱗片形とも言われる）、樹枝形、不定形等であり得る。あるいは、これらの形状を2種以上組み合わせたものであってもよい。また、母材銅粒子は、その粒径が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} で表して、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが更に一層好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。母材銅粒子の粒径がこの範囲内であると、目的とする導電体の密度が高まり、また導電体製造時の寸法安定性が良好なものになる。

【0014】

粒径 D_{50} は例えば次の方法で測定される。 0.1g の試料を、SNディスプレイサント5468の 0.1 質量%水溶液（サンノブコ社製）と混合した後、超音波ホモジナイザ（日本精機製作所製US-300T）で5分間分散させる。そしてレーザー回折散乱式粒度分布測定装置Micro Trac HRA 9320-X100型（Leeds + Northrup社製）を用いて粒度分布を測定する。以下、 D_{50} と言うときには、この方法で測定された値のことである。

【0015】

本発明においては、母材銅粒子に占める銀の含有割合を、 1.0 質量%以上 20.0 質量%以下、特に 1.0 質量%以上 10.0 質量%以下、とりわけ 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下という低割合とすることが好ましい。本発明者の検討の結果、銅そのものからなる母材銅粒子の表面を前記の銀含有錯化合物で被覆してなる複合銅粉を用いた場合には、該複合銅粉から生成する導電膜の導電性を高める効果は認められず（後述する比較例1参照）、母材銅粒子として銀コート銅粒子を用いることが必須であることが判明した。しかも、銀コート銅粒子における粒子表面に、少量の銀を存在させるだけで、導電膜の導電性が極めて高まることも判明した。銀コート銅粒子に占める銀の含有割合は、それが高くなるほど導電膜の導電性の向上に寄与するが、ある割合以上に銀が含有されると導電性向上の効果は飽和していき、経済的に有利でなくなる。そこで本発明においては、銅を有する芯材粒子の表面に少量の銀を存在させることで、本発明の複合銅粉の技術的及び経済的優位性を確保している。

【0016】

銀コート銅粒子に占める銀の割合は例えば、本発明の複合銅粉を有機溶媒で洗浄して、母材銅粒子、すなわち銀コート銅粒子と銀含有錯化合物とを分離し、分離後の銀コート銅粒子を酸性溶液に溶解して水溶液となし、この水溶液を対象として、ICP発光分析によって銀及び銅を定量分析することで求められる。

【0017】

銀コート銅粒子を構成する銅の芯材粒子は、種々の方法で製造することができる。例えば、ヒドラジン等の各種の還元剤を用い、酢酸銅や硫酸銅などの銅化合物を湿式で還元することで芯材粒子を得ることができる。あるいは、銅の溶湯を用い、アトマイズ法によって芯材粒子を得ることができる。更に、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る電解法によっても芯材粒子を得ることができる。

【0018】

銅の芯材粒子の表面に銀コート層を形成して銀コート粒子を得るためには、例えば水中で銀イオンを還元し、芯材粒子の表面に析出させる方法を採用することができる。水中での銀イオンの還元には、(i)銀と銅のイオン化傾向の差を利用した置換反応によって銀を析出させる方法、(ii)還元剤を用いて銀イオンを還元析出させる方法、(iii)(i)と(ii)を複合化した方法などが知られている。

【0019】

(i)の方法を採用する場合には、例えば銀イオンと、銅を有する芯材粒子とを水中で接触させて置換めつきを行い、該芯材粒子の表面に銀を析出させればよい。なお、芯材粒

10

20

30

40

50

子の製造方法については上述したとおりである。銀イオンは、銀源となる銀化合物から生成させる。銀化合物としては、例えば硝酸銀等の水溶性銀化合物を用いることができる。水中における銀イオンの濃度は、 $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ 、特に $0.04 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ に設定することが、望ましい量の銀を芯材粒子の表面に析出させ得る観点から好ましい。

【0020】

一方、水中における芯材粒子の量は、 $1 \sim 1000 \text{ g/L}$ 、特に $50 \sim 500 \text{ g/L}$ とすることが、やはり望ましい量の銀を芯材粒子の表面に析出させ得る観点から好ましい。

【0021】

芯材粒子と銀イオンとの添加の順序に特に制限はない。例えば芯材粒子と銀イオンとを同時に水中に添加することができる。置換めっきによる銀の析出のコントロールのしやすさの観点からは、水中に芯材粒子を予め分散させてスラリーを調製し、このスラリーに金属銀の供給源となる銀化合物を添加することが好ましい。この場合、スラリーは常温でもよく、あるいは 0 以上 80 以下の温度範囲でもよい。また、銀化合物の添加に先立ち、スラリー中にエチレンジアミン四酢酸、トリエチレンジアミン、イミノ二酢酸、クエン酸若しくは酒石酸、又はそれらの塩等の錯化剤を添加しておき、銀の還元をコントロールするようにしてもよい。

10

【0022】

銀化合物の添加は、水溶液の状態で行うことが好ましい。この水溶液は、スラリー中に一括添加することもでき、あるいは所定の時間にわたって連続的に又は不連続に添加することもできる。置換めっきの反応を制御しやすい点から、銀化合物の水溶液は、所定の時間にわたってスラリーに添加することが好ましい。

20

【0023】

以上の方法によって得られた母材銅粒子の表面に存在させる銀含有錯化合物は、銀のカルボン酸塩とアミン化合物との錯化合物である。銀含有錯化合物は、母材銅粒子どうしを接合させ、導電体に導電性を付与するために用いられる。先に背景技術の項で挙げた特許文献1及び2においては、銀含有錯化合物そのものから銀微粒子を生成させて、生成した銀微粒子から導電体を形成している。これとは対照的に、本発明においては母材銅粒子と銀含有錯化合物とを複合化した複合銅粒子を有する複合銅粉を用いて導電体を形成している。この相違に起因して、本発明によれば、特許文献1及び2に記載の技術では達成し得ない有利な効果が奏される。

30

【0024】

銀含有錯化合物は、これを加熱することで熱分解して銀(0価の銀)が生成する。銀含有錯化合物から銀が生成する温度は、極力低いことが好ましい。この理由は、本発明の複合銅粉を含む導電性組成物を加熱して導電体を形成するときの加熱温度を極力低くして、母材銅粒子中の銅と銀とが相互に熱拡散することを防止するためである。銅と銀とが相互に拡散すると、母材銅粒子の導電性が低下するからである。また、加熱温度を極力低くすることは、本発明の複合銅粉を含む導電性組成物から導電体を製造するときの寸法安定性を高める点からも有利である。この観点から、銀含有錯化合物から銀を生成する温度は、 300 以下であることが好ましく、 250 以下であることが更に好ましく、 200 以下であることが一層好ましい。銀含有錯化合物から銅が生成する温度の下限は、銀含有錯化合物の熱的安定性の観点から 150 以上であることが好ましく、 200 以上であることが更に好ましく、 250 以上であることが一層好ましい。

40

【0025】

銀含有錯化合物を構成する銀のカルボン酸塩としては、例えばギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、安息香酸、フタル酸などの有機カルボン酸の塩が挙げられる。特に有機多価カルボン酸の塩を用いることが好ましい。とりわけ1以上5以下の炭素数のカルボン酸の塩を用いることが好ましく、更にシュウ酸の塩を用いることが微粒の銀粒子の生成の点から特に好ましい。

【0026】

50

銀のカルボン酸塩は、水中で、水溶性銀化合物とカルボン酸とを反応させることで生成させることができる。例えばカルボン酸としてシュウ酸を用いる場合には、水溶性銀化合物としての硝酸銀とシュウ酸とを水中で反応させる。これによって水不溶性の塩であるシュウ酸銀 ($\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) が生成する。

【0027】

銀のカルボン酸塩とともに銀含有錯化合物を形成するアミン化合物としては、例えば脂肪族アミンを用いることができる。脂肪族アミンとしては、一価のアミン及び多価のアミンのいずれを用いてもよいが、一価のアミンを用いることが好適である。一価のアミンとしては、例えば第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミンなどを好適に用いることができる。これらの脂肪族アミンのうち、特に第一級アミン及び第二級アミンを用いると、アミノ基中の窒素原子が有する非共有電子対によって銀との配位結合が生じやすく、銀含有錯化合物が容易に生成するので好ましい。

10

【0028】

アミン化合物として前記の脂肪族アミンを用いる場合、該脂肪族アミンとしては、飽和又は不飽和の脂肪族アミンが挙げられる。飽和又は不飽和の脂肪族基としては、炭素原子数が1以上18以下のもの、特に1以上5以下のものを用いることが、銀微粒子を首尾よく生成し得る点から好ましい。そのような脂肪族基は直鎖のものでもよく、あるいは分岐鎖のものでもよい。また、アミン化合物は一価のアミンであることが好ましい。

【0029】

特に好ましいアミン化合物としては、例えば飽和脂肪族アミンであるアミルアミン、2-エトキシエチルアミン、4-メトキシブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン及びイソプロピルアミンや、不飽和脂肪族アミンであるオレイルアミン及びステアリルアミンなどが挙げられる。

20

【0030】

上述した銀のカルボン酸塩とアミン化合物とから銀含有錯化合物を生成させるには、例えば銀のカルボン酸塩をアミン化合物に溶解させればよい。銀のカルボン酸塩は、無水物や水和物であってもよい。アミン化合物の使用量は、銀のカルボン酸塩に対して当モル量ないし過剰量とすることが好ましい。例えば1当モルの銀のカルボン酸塩に対して好ましくは1~20当モルのアミン化合物を用いることが好ましい。銀含有錯化合物を生成させる場合は、使用するアミン化合物の種類に応じて反応系を加熱してもよい。例えば室温(20)において固体であるアミン化合物を用いる場合には、それが溶解する温度まで加熱することが好ましい。加熱温度は例えば30以上80以下とすることが好ましく、40以上60以下とすることが更に好ましい。なお、銀含有錯化合物を得た後、例えば洗浄等により過剰に存在しているアミン化合物を除去することで、アミン化合物による影響を最小化することができ、本発明の複合銅粉を含む導電性組成物を安定製造することが可能となる。

30

【0031】

銀含有錯化合物を母材銅粒子と複合化するには、例えば、母材銅粒子と銀含有錯化合物とを混合攪拌して、母材銅粒子の表面に銀含有錯化合物を付着させればよい。この場合、銀含有錯化合物を、これが可溶性有機溶媒に溶解させるか、不溶である場合には分散させて溶液又は分散液を調製し、これらの液を母材銅粒子と混合することが好ましい。こうすることで、溶液又は分散液中の銀含有錯化合物の濃度を容易に調整することができ、そのことに起因して、複合銅粉に占める銀含有錯化合物の含有割合を容易に調整することができる。溶液又は分散液を調製するために用いられる有機溶媒としては、例えばメタノール及びアセトンなどが挙げられる。銀含有錯化合物と母材銅粒子とが複合化された状態においては、銀含有錯化合物による母材銅粒子表面の被覆は連続的でもよく、あるいは不連続でもよい。

40

【0032】

本発明の複合銅粉に占める銀含有錯化合物の含有割合は、銀含有錯化合物中の銀の質量換算で、1.0質量%以上20.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上

50

5.0質量%以下であることが更に好ましい。この範囲の割合で銀含有錯化合物を含有させることで、本発明の複合銅粉を含む導電性組成物の加熱によって導電体を形成するとき、複合銅粒子に生じる体積変化を極力抑制しつつ、銀含有錯化合物から銀を生成させ、生成した銀によって複合銅粒子間を接合させることができる。本発明の複合銅粉に占める銀含有錯化合物の含有割合は例えば、本発明の複合銅粉を有機溶媒で洗浄して、母材銅粒子と銀含有錯化合物とを分離し、分離後の銀含有錯化合物を所定の手段によって溶液となし、この溶液を対象として、ICP発光分析によって銀を定量分析することで求められる。

【0033】

本発明の複合銅粉を構成する複合銅粒子は、先に述べた母材銅粒子、すなわち銀コート銅粉に、上述の割合で銀含有錯化合物が複合化されたものである。複合銅粒子に占める銀含有錯化合物の割合は上述のとおり少量なので、母材銅粒子の粒径と、該母材粒子に銀含有錯化合物を複合化した複合銅粒子の粒径との間に大きな相違はない。母材銅粒子の粒径 D_{50} は上述したとおりであるところ、複合銅粒子の粒径 D_{50} に関しては、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが更に一層好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。複合銅粒子の粒径がこの範囲内であると、目的とする導電体の密度が高まり、また導電体製造時の寸法安定性が良好なものになる。

【0034】

本発明の複合銅粉は、これをそのまま用いることができるが、好適には他の成分と混合した導電性組成物として用いることが有利である。導電性組成物を構成する複合銅粉以外の成分としては、例えばバインダ樹脂や有機溶媒などが挙げられる。

【0035】

導電性組成物に含まれるバインダ樹脂としては、例えば熱硬化性樹脂を用いることが好適である。熱硬化性樹脂は、目的とする導電体と基材との密着性を向上させたり、導電体の強度を向上させたりする目的で配合される。導電性組成物中において、熱硬化性樹脂は、硬化前の状態で存在している。熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを用いることができる。例えばエポキシ樹脂やフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などを用いることができる。これらの樹脂は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

導電性組成物には、上述した成分に加えて、例えば硬化剤及び有機溶媒や、更に必要に応じ粘度調整剤及び表面張力調整剤などの他の成分を配合し得る。これら他の成分は、本発明の導電性組成物に含まれる熱硬化性樹脂のゲルタイムに影響を及ぼすものである。そこで、以下の説明においては、導電性組成物に含まれる成分のうち、本発明の複合銅粉を除いた成分を総称して、「熱硬化性樹脂成分」と呼ぶこととする。熱硬化性樹脂成分は、熱硬化性樹脂を包含し、更に必要に応じて硬化剤、有機溶剤、粘度調整剤及び表面張力調整剤なども包含する。そして、熱硬化性樹脂成分（硬化前の熱硬化性樹脂成分）は、上述した銀含有錯化合物の熱分解後にゲル化するものであることが好ましい。つまり、熱硬化性樹脂を含む熱硬化性樹脂成分は、導電性組成物の熱処理温度において、銀含有錯化合物の熱分解終了時間よりも、ゲルタイムが長いものであることが好ましい。この理由は、目的とする導電体中に気泡が残存することを防止するためである。気泡の残存は、銀含有錯化合物の熱分解によって発生するガスに起因している。このガスが発生した時点で、熱硬化性樹脂成分がゲル化しておらず該樹脂成分が流動することができればガスは系外に放出され、その後の樹脂成分の流動及び収縮等で緻密な導電体となり気泡が残存しづらくなる。これに対して、ガスが発生した時点で熱硬化性樹脂成分のゲル化が終了していた場合、該樹脂成分が流動することができずガスが系外に放出されづらくなるばかりでなく、発生したガスの圧力によって導電体が破損することがある。本明細書において、銀含有錯化合

10

20

30

40

50

物の熱分解終了時間は、窒素雰囲気中での熱重量 (TG) 測定において次のとおり定義する。導電性組成物を熱処理温度まで 50 / min で昇温し、その後、該熱処理温度に達した時点を初期時間 (0 分) とし、そのときの質量を初期質量 (W_0) とする。その温度を 30 分間維持し、30 分間経過した時点を飽和熱質量減少点とし、そのときの質量を W_{30} とする。そして、熱質量減少分 ($W_0 - W_{30}$) 値に対して、導電性組成物の質量が 99% まで減少するまでに要した時間を、熱分解が終了した時間とみなし熱分解終了時間とする。

【0037】

熱硬化性樹脂成分のゲルタイムは、所定温度における該熱硬化性樹脂成分の流動、タック性がなくなった時点の時間と定義され、例えばゲル化評価機等により測定できる。例えば株式会社井元製作所製のものをを用いることができる。測定条件は井元製作所製ゲル化試験機 (熱板中央部凹型仕様) を用い、中央凹部に熱硬化性成分を滴下し、熱硬化性樹脂成分の大気中の熱処理温度でのゲル化時間を測定したものである。

10

【0038】

本発明においては、上述した熱硬化性樹脂成分だけでなく、導電性組成物も、該導電性組成物の熱処理温度において、銀含有錯化合物の熱分解後にゲル化するものであることが好ましい。つまり、導電性組成物は、該導電性組成物の熱処理温度において、銀含有錯化合物の熱分解終了時間よりも、ゲルタイムが長いものであることが好ましい。導電性組成物がこのような特性を有することで、目的とする導電体に気泡が残留することが一層効果的に防止される。導電性組成物のゲルタイムは、上述した熱硬化性樹脂成分のゲルタイムと同様の方法で測定される。

20

【0039】

熱硬化性樹脂は、本発明の導電性組成物中に 1 質量% 以上 50 質量% 以下の割合で含まれていることが好ましく、2 質量% 以上 45 質量% 以下の割合で含まれていることが更に好ましく、3 質量% 以上 40 質量% 以下の割合で含まれていることが一層好ましい。

【0040】

また熱硬化性樹脂の配合量は、本発明の複合銅粉の配合量との関係で、複合銅粉の質量を基準とした熱硬化性樹脂の質量比が 1 質量% 以上 55 質量% 以下であることが好ましく、3 質量% 以上 50 質量% 以下であることが更に好ましく、5 質量% 以上 45 質量% 以下であることが一層好ましい。

30

【0041】

導電性組成物には、前記の熱硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤を含有させることが好ましい。硬化剤としては、熱硬化性樹脂の種類に応じて適切なものが用いられる。熱硬化性樹脂が例えばエポキシ樹脂である場合、その硬化剤としては、例えばフェノール樹脂、アミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類及びポリスルフィド樹脂などを用いることができる。

【0042】

導電性組成物に配合される有機溶剤としては、常圧での沸点が 100 以上 300 以下であるアルコール類やグリコール類を用いることができる。アルコール類としては、例えば 1 - プロパノール、1 - ブタノール、1 - ペタノール、1 - ヘキサノール、シクロヘキサノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、1 - ノナノール、1 - デカノール、グリシドール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、2 - メチル 1 - ブタノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、4 - メチル - 2 - ペタノール、イソプロピルアルコール、2 - エチルブタノール、2 - エチルヘキサノール、2 - オクタノール、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - プロポキシエタノール、2 - n - ブトキシエタノール、2 - フェノキシエタノール、カルビトール、エチルカルビトール、n - ブチルカルビトール、ジアセトンアルコール、ジメチルカルビトール、ジエチルカルビトールなどが挙げられる。グリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレン

40

50

グリコール、トリプロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコールなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、導電性組成物の粘度や表面張力が所定の範囲内となるように、適切な量が配合される。

【0043】

本発明の導電性組成物は、上述した複合銅粉と、バインダ樹脂と、有機溶媒等とを混合して得ることができる他、上述した銀コート銅粒子からなる母材銅粒子と、上述した銀含有化合物と、バインダ樹脂と、有機溶媒等とを混合して得ることもできる。この場合には、これらの成分の混合過程において、銀含有化合物が母材銅粒子の表面に存在することになる。

10

【0044】

本発明においては、導電性組成物を基材の表面に塗布することで塗布体を形成し、該塗布体を加熱することで導電体を形成することが好ましい。基材としては、金属材料及び非金属材料の双方を用いることができる。例えば樹脂、紙、ガラス、シリコン系半導体、化合物半導体、金属酸化物、金属窒化物、木材、これら二種以上の複合基材などが挙げられる。樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、セルロース誘導体等が挙げられる。紙としては、例えば非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙（アート紙、コート紙）、特殊印刷用紙、コピー用紙（PPC用紙）、未晒包装紙（重袋用両更クラフト紙、両更クラフト紙）、晒包装紙（晒クラフト紙、純白ロール紙）、コートボール、チップボール、段ボール等が挙げられる。ガラスとしては、例えばソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、シリカガラス、石英ガラス等が挙げられる。シリコン系半導体としては、例えば単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、ポリシリコン等が挙げられる。化合物半導体としては、例えばCdS、CdTe、GaAs等が例示される。金属酸化物としては、例えばアルミナ、サファイア、ジルコニア、チタニア、酸化イットリウム、酸化インジウム、インジウム錫酸化物、インジウム亜鉛酸化物、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫、フッ素ドープ酸化錫、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛等が挙げられる。金属窒化物としては、例えば窒化アルミニウム、窒化珪素等が挙げられる。

20

30

【0045】

基材上に導電性組成物を塗布する方法としては、例えばスクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレー塗布法、スピンコーティング法、インクジェット法、ディスペンサーでの塗布法等が挙げられる。また、プリント配線基板のビアやスルーホール、溝といった凹部を包埋し得る塗布方法を採用することもできる。

【0046】

基材上に導電性組成物を塗布して塗布体を形成したら、この塗布体を加熱する。本発明においては、銀含有錯化合物の熱分解によって生成する銀を利用して、母材銅粒子間の接合を確保しているので、加熱雰囲気は還元雰囲気及び非還元雰囲気、酸化雰囲気のいずれを採用しても、目的とする導電体を形成することができる。安全性の観点からは、非還元雰囲気を用いることが好ましい。

40

【0047】

加熱温度は、銀含有錯化合物の熱分解温度以上とすればよく、好ましくは150 以上300 以下、更に好ましくは200 以上250 以下とする。この温度範囲において、加熱時間は10分以上120分以下とすることが好ましく、30分以上60分以下とすることが更に好ましい。銀含有錯化合物の熱分解温度は50 / min、N₂フロー下での示差熱分析(DTA)測定によるピーク温度により定義される。

【0048】

加熱に用いられる熱源としては、例えば抵抗炉、赤外炉、レーザー、キセノンフラッシュ

50

ユランプ等既知のものを使用することができる。

【0049】

塗布体の加熱によって、該塗布体中の銀含有錯化合物が熱分解して微粒の銀が生成する。この微粒の銀は、例えばサブミクロンサイズないしナノサイズのものである。生成した微粒の銀は、微粒であるがゆえに更なる加熱によって溶融し母材銅粒子間にバルクの銀を有する導通部位が生じる。このバルクの銀を有する導電部位を介して母材銅粒子間が接合する。このとき、母材銅粒子の体積変化（つまり熱収縮）は、次に述べるとおり極力抑制されることが好ましく、それによって導電体の体積変化を最小限にとどめることができる。

【0050】

塗布体の加熱は、銀含有錯化合物の熱分解温度以上とすることに加えて、母材銅粒子の熱収縮開始温度以下で行うことも好ましい。こうすることで、母材銅粒子の熱収縮を抑制し、導電体製造時の寸法安定性を高くすることができる。また、導電体の密度を高めることができる。母材銅粒子の熱収縮開始温度とは、N2フロー下、昇温速度10 /minでの圧縮荷重法熱機械分析（TMA）測定による外挿開始温度で定義される温度である。

【0051】

塗布体の加熱において、熱硬化性樹脂として、銀含有錯化合物の熱分解温度以上の温度で粘度上昇が開始するものを用いると、銀含有錯化合物が熱分解している間は、熱硬化性樹脂の流動性が高い状態が保たれているので、分解ガスが系外に放出されやすくなり、気泡の残留が抑制される。また母材銅粒子間に形成された空間に、熱硬化性樹脂が流動して充填されやすくなる。そして、加熱温度が熱硬化温度にまで到達すると、熱硬化性樹脂の硬化が起こり、導電体と基材との密着性が強固なものとなる。また、導電体の強度が向上する。

【0052】

以上のとおり、本発明の複合銅粉を含む導電性組成物を用いることで、これまでよりも低温で導電体を形成することができる。また、基材の種類によらず密着性を向上させることができる。しかも、導電体の導電性を十分に高くすることができる。その上、導電体製造時の寸法安定性が高いものとなる。したがって本発明の複合銅粉を含む導電性組成物は、例えばプリント配線基板の配線補修用材料、プリント配線基板のビアやスルーホール of 包埋用材料、導電性接着剤、はんだ代替材料などとして有用なものである。

【実施例】

【0053】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

【0054】

〔実施例1〕

(1) シュウ酸銀の準備

硝酸銀（関東化学、一級）とシュウ酸二水和物（関東化学、特級）とを水中で反応させ、シュウ酸銀の水不溶性白色沈殿を得た。この沈殿を濾過により分離し、水洗、乾燥させて、シュウ酸銀を得た。

【0055】

(2) シュウ酸銀 - アミン錯体の合成

(1) で得られたシュウ酸銀と、オレイルアミン（花王（株）製、ファーミンO）とを混合し、加温することでシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体を得た。このシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体は、シュウ酸銀とオレイルアミンとが1:1で結合したものであった。

【0056】

(3) 母材銅粒子の合成

粒径 D_{50} が $4.2 \mu\text{m}$ の球状をした湿式銅粉（三井金属鉱業（株）製）900gと、純水4500mLとを混ぜて銅スラリーを得た。次いで、スラリーに、エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウムを40g添加し5分間攪拌した。このスラリーに硝酸銀水溶液を全

10

20

30

40

50

量添加した。硝酸銀水溶液は、硝酸銀 320 g を 2160 mL の純水に溶解して調製したものである。この操作によって、銀の置換めっきを行った。このようにして、銀コート銅粒子を有する母材銅粒子を得た。母材銅粒子における銀の含有割合は 1.5% であった。母材銅粒子の粒径 D_{50} は $4.2 \mu\text{m}$ であった。母材銅粒子の熱収縮開始温度は 400 であった。

【0057】

(4) 複合銅粉の合成

(2) で得られたシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の溶液と母材銅粒子とを混合攪拌した。次いで、固液分離して固形分を回収し、液体分を除去することで、目的とする複合銅粉を得た。複合銅粉に対するシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の含有割合は、シュウ酸銀 - オレイルアミン錯体中の銀の質量換算で 1.1% であった。

10

【0058】

(5) 熱硬化性樹脂成分及び導電性組成物の調製

熱硬化性樹脂として、エポキシ系樹脂 (EPICLON 850) を用いた。硬化剤としてフェノール樹脂 (PHENNOLITE TD-2093) を用いた。硬化剤は、ブチルカルビトールと 1:1 の質量比で混合し、この混合液をエポキシ系樹脂と混合した。エポキシ樹脂とフェノール樹脂との質量比は 2:1.8 とした。これらを攪拌脱泡機で混合して目的とする熱硬化性樹脂成分を得た。

前記の熱硬化性樹脂成分に、(4) で得られた複合銅粉を混合することで目的とする導電性組成物を得た。複合銅粉とエポキシ樹脂との質量比は 90:10 とした。

20

【0059】

(6) 導電体の製造

前記で得られた導電性組成物を、ガラスエポキシ樹脂板の表面にアプリケーションを用いて塗工して塗布体を形成した。塗布体は、約 $75 \mu\text{m}$ の厚みとなるように形成した。窒素雰囲気下に、この塗布体を 200 で 30 分間加熱して、導電体を形成した。このようにして得られた導電体の体積抵抗率を、25%、60% RH 下に、三菱化学株式会社製ロレスタ GP を用い、四端子法に従い測定した。更に、導電体の外観を 50 倍の実態顕微鏡観察で評価した。実態顕微鏡観察でクラックの発生が見られないものを良好とし (○) とし、クラックの発生が若干観察されたものをやや良 (△) とし、クラックの発生が多数観察されたものを不良 (×) とした。これらの結果を以下の表 1 に示す。

30

【0060】

〔実施例 2 ないし 3〕

実施例 1 において、(2) で得られたシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の 1.0% 溶液を調製して複合銅粉を得た (実施例 2)。また実施例 1 において、(2) で得られたシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の 5% 溶液を調製して複合銅粉を得た (実施例 3)。これら以外は実施例 1 と同様にして導電性組成物を調製し、その評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】

〔実施例 4 ないし 6〕

実施例 1 において、(2) のシュウ酸銀 - アミン錯体の合成を、シュウ酸銀とオレイルアミンとのモル比が 1:2 となるように行った。このようにして得られたシュウ酸銀 - アミン錯体の 0.1% 溶液を調製して複合銅粉を得た (実施例 4)。また実施例 4 において、シュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の 1% 溶液を調製して複合銅粉を得た (実施例 5)。更に実施例 4 において、シュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の 5% 溶液を調製して複合銅粉を得た (実施例 6)。これら以外は実施例 1 と同様にして導電性組成物を調製し、その評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0062】

〔実施例 7 ないし 9〕

実施例 1 において、(2) のシュウ酸銀 - アミン錯体の合成を、シュウ酸銀とオレイルアミンとのモル比が 1:3 となるように行った。このようにして得られたシュウ酸銀 - ア

50

ミン錯体の 0.1% 溶液を調製して複合銅粉を得た（実施例 7）。また実施例 7 において、シュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の 1% 溶液を調製して複合銅粉を得た（実施例 8）。更に実施例 7 において、シュウ酸銀 - オレイルアミン錯体の 5% 溶液を調製して複合銅粉を得た（実施例 9）。これら以外は実施例 1 と同様にして導電性組成物を調製し、その評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

〔実施例 10 ないし 14〕

銀含有錯化合物として表 1 に示すものを用いた。この銀含有錯化合物を表 1 に示す濃度で用い、実施例 1 と同様にして複合銅粉を得た。このとき、複合銅粉に対する銀含有錯化合物の含有割合は、銀含有錯化合物中の銀の質量換算で、表 1 に示す値となるようにした。これら以外は実施例 1 と同様にして導電性組成物を調製し、その評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 6 4 】

〔比較例 1〕

本比較例では、母材銅粒子の種類を変更した。実施例 1 において、(4) の複合銅粉の合成で用いた銀コート銅粒子を有する母材銅粒子に代えて、銀コート層を形成しなかった銅粒子をそのまま用いた。これ以外は実施例 1 と同様にして、銅粒子と、該銅粒子の表面に存在するシュウ酸銀 - オレイルアミン錯体とを含む複合銅粒子を得た。この複合銅粒子を用い実施例 1 と同様にして導電性組成物を調製し、その評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 6 5 】

【表 1】

	母材銅粒子	銀含有錯化合物		複合銅粉			導電体		
		種類	濃度(%)	粒径D50 (μm)	Ag (%)	圧粉抵抗 (μΩ・cm)	Ag (%)	体積抵抗率 (Ω・cm)	外觀
実施例1	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	0.1	4.2	1.1	6.50E-04	1.2	7.36E-03	○
実施例2	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	1.0	4.2	1.4	1.10E-03	1.5	4.38E-03	○
実施例3	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.3	2.8	9.90E-04	2.8	1.93E-03	○
実施例4	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:2)	0.1	4.3	1.1	7.10E-04	1.1	5.12E-03	○
実施例5	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:2)	1.0	4.3	1.3	8.50E-04	1.4	3.25E-03	○
実施例6	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:2)	5.0	4.3	2.3	7.70E-04	2.3	1.56E-03	○
実施例7	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:3)	0.1	4.2	1.1	7.10E-04	1.0	6.21E-03	○
実施例8	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:3)	1.0	4.2	1.3	7.70E-04	1.2	4.60E-03	○
実施例9	1.5%Agコート銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:3)	5.0	4.3	2.1	6.10E-04	2.0	2.35E-03	○
実施例10	1.5%Agコート銅粒子	キ酸銀-ステアリンアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.3	2.6	1.50E-03	2.6	3.20E-03	○
実施例11	1.5%Agコート銅粒子	酢酸銀-アミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.2	2.4	1.20E-03	2.5	2.60E-03	○
実施例12	1.5%Agコート銅粒子	マロン酸銀-オクテイルアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.7	2.2	1.30E-03	2.1	4.20E-03	○
実施例13	1.5%Agコート銅粒子	安息香酸銀-ジエチルアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.9	2.1	2.10E-03	2.1	5.40E-03	○
実施例14	1.5%Agコート銅粒子	フタル酸銀-ステアリンアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.4	2.3	2.30E-03	2.2	5.80E-03	○
比較例1	銅粒子	シュウ酸銀-オレイルアミン錯体(Ag:アミン=1:1)	5.0	4.2	1.5	3.09E+06	1.4	5.48E+03	○

【0066】

表1に示す結果から明らかとなり、各実施例で得られた複合銅粉を用いて調製された導電性組成物から得られた導電体は、比較例の導電体に比べて導電性の高いものであることが判る。更に、各実施例で得られた導電体は、クラック等の欠陥が観察されないものであることが判る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	H 0 1 B 1/00	C
	H 0 1 B 1/00	E
	B 2 2 F 1/00	L
	B 2 2 F 1/02	B

(72)発明者 森 裕輝
 山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号 彦島製錬株式会社内

(72)発明者 佐々木 宣宏
 山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号 彦島製錬株式会社内

(72)発明者 重谷 力
 山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号 彦島製錬株式会社内

(72)発明者 箕輪 光
 山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号 彦島製錬株式会社内

(72)発明者 青木 慎司
 山口県下関市彦島西山町1丁目1番1号 彦島製錬株式会社内

Fターム(参考) 4K018 BA02 BB01 BB03 BB04 BC01 BC22 BC29 BD04 BD10 KA33
 5G301 DA03 DA06 DA51 DA55 DA57 DD01 DD02 DD03 DE01
 5G307 AA02
 5G323 AA03