

明 細 書

発明の名称：銅粉

技術分野

[0001] この明細書は、銅粉に関する技術を開示するものである。

背景技術

[0002] 近年は、銅粉をインクないしペースト等に混ぜ合わせて導電性塗布材料とし、この導電性塗布材料を塗布した後に加熱して銅粉を焼結させることにより、導電膜を形成することが注目されている。これによれば、比較的低いコストにて、所望のパターン状の導電膜を迅速に形成することができる。

[0003] この方法で微細なパターンの導電膜を形成するには、導電性塗布材料に含ませる銅粉として微細なものが用いられる。但し、微細な銅粉は、表面活性が高いことに起因して、導電性塗布材料中で銅粉を構成する銅粒子どうしの凝集が起こりやすく、導電性塗布材料の製造の歩留まりを低下させる。

[0004] これに関連して、特許文献1には、「粒径バラツキが少なく単分散性に優れた銅粉末を得ることができる銅粉末の製造方法を提供しようとする」ことを目的として、「銅含有溶液と錯化剤とから銅錯イオン溶液を作製した後、銅錯イオン溶液中に還元剤を添加して金属銅を析出させることを特徴とする銅粉末の製造方法」が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-241709号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、歩留まり向上等の観点から、導電性塗布材料中で凝集が起こり難く分散しやすい銅粉が求められる。特許文献1に記載された方法で製造される銅粉は、分散性が十分に高いものであるとはいえない。

[0007] この明細書では、分散性に優れた銅粉を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] この明細書で開示する銅粉は、平均反射率 ΔY が0.3%以上であるというものである。

発明の効果

[0009] 上記の銅粉は、分散性に優れたものである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例2と比較例1の銅粉の平均反射率 ΔY を測定した際における吸引濾過後のメンブレンフィルタの写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、上述した銅粉の実施の形態について詳細に説明する。

一の実施形態の銅粉は、平均反射率 ΔY が0.3%以上である。これは、理由は必ずしも明らかではないが、平均反射率 ΔY が0.3%以上と高い場合に、導電性塗布材料中での銅粉の分散性が良好になることが新たな知見として得られたことに基づくものである。

[0012] (組成)

銅粉は、銅(Cu)を含有するものであり、多くの場合、大部分が銅で構成されている。銅粉が銅を含有することは、X線回折法(XRD)により確認可能である。

[0013] 銅粉の酸化銅を除く銅含有量は、たとえば98質量%以上であり、典型的には99.5質量%以上である場合がある。銅含有量は、X線回折法(XRD)により測定する。

[0014] 銅粉は、クエン酸($C_6H_8O_7$)を含有することがある。たとえば製造時にクエン酸が添加されたこと等によってクエン酸を含む銅粉は、形状が球状に近づく傾向があり、銅粒子同士の接触面積が小さくなることに伴い凝集が抑制されやすくなる。

[0015] 銅粉がクエン酸を含有することは、液体クロマトグラフィーOrbitrap質量分析計(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、LC-O

Orbitrap MS、LC: Vanquish分析精製LCシステム、Orbitrap MS: Orbitrap Exploris 240質量分析計)を用いた同定により確認することができる。測定条件は次のとおりである。10 mmol/Lの酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルとを混合した溶液(体積比で1:1)に銅粉を入れ(銅粉1 gに対して混合溶液4 mL)、振とう機および超音波洗浄機による抽出操作を行い、遠心分離で銅粉と抽出液とに分離し、シリンジフィルター濾過(メルクミリポア社製、Millex (登録商標)-LCR、材質:親水性PTFE、ポアサイズ:0.45 μ m)により抽出液を採取する。この抽出液を上述の液体クロマトグラフィーOrbitrap質量分析計にて測定する。カラムには、Hypersil GOLD (C18)を用い、移動相は10 mmol/Lの酢酸アンモニウム水溶液からアセトニトリルへと変化させるように導入し、カラム温度は40℃とすることができる。Negativeイオン検出モードにおいて、 m/z 値191.0192(クエン酸に相当する化学式からプロトンが脱離した、 $[C_6H_8O_7-H]^-$ のMonoisotopic mass)に近い値(± 0.5)を検出した場合に、銅粉がクエン酸を含有していると言える。

[0016] (平均反射率)

銅粉は、平均反射率 ΔY が0.3%以上である。銅粉の平均反射率 ΔY が0.3%以上であれば、導電性塗布材料中で銅粉が凝集しにくくなって十分に分散する。平均反射率 ΔY は、分散性向上の観点から大きいほうが望ましく、好ましくは0.7%以上、より好ましくは1.8%以上である。銅粉の平均反射率 ΔY は、20%以下になる場合がある。

[0017] 銅粉の平均反射率 ΔY は、次のようにして測定する。

はじめに試料を作製する。より詳細には、銅粉を水と混合してスラリーとし、そのスラリーの含水率を94質量%~97質量%に調整する。このとき、銅粉を含むスラリーが入った容器を振って、スラリーを均一にする。より詳細には、円筒状の100 mLの蓋つきポリ容器にスラリーを50 g~80

g 入れ、蓋を閉めて当該容器を 10 秒間に 25 回以上の回数で上下に振ることを 3 分～5 分行う。次いで、銅粉を含むスラリーを用いて、Merck 社の直径 47 mm、穴径 0.025 μ m、MF-ミリポアメンブレンフィルタで、当該フィルタ上の銅粉が 0.3 g $\pm$ 0.05 g になるように吸引濾過を行う。吸引濾過の際は、フィルタ上に、スラリーを液だまりができるように滴下し、吸引ポンプ (ULVAC DTU-20) を用いて、液体が引くまで触らず吸引する。このとき、目視で液体が確認できなくなるまで吸引を行う。これにより、銅粉をフィルタ上に偏りなく均一に堆積させる。そして、吸引濾過後のフィルタを大気中で 3 時間以上乾燥させる。これにより、フィルタ上に銅粉の堆積層が得られる。このフィルタを平坦なガラス板に、浮き上がりが生じないように貼り付けて、これを試料とする。

[0018] その後、上記の試料について、反射率 Y 値の測定を行う。測定装置としては、SQ7700 (日本電色工業株式会社) を使用することができる。ここでは、該測定装置の測定部の穴が完全に塞がるように試料を裏向きにして設置した状態で測定を行う。なお、このように試料を裏向きにしているのは、上記測定装置では光が下方側から上方側に照射される構造であるためである。それにより、反射率 Y 値を計測することができる。詳細な条件を以下に示す。

校正 : SQ7700 (日本電色工業株式会社) に付属している白色標準板を使用

照明・受光条件 : JIS Z8722 準拠 di : 8° 及び de : 8°

光源 : D65

視野角 : 10°

測定径 : ϕ 18 mm

表色系 : 反射率 Y 値を計測

[0019] 正反射光を含む SCI 方式と正反射光を除く SCE 方式のそれぞれの方式における XYZ 表色系の各 Y 値 (分光反射率) を、上記の方法により測定し、 $\Delta Y = (\text{SCI 方式の Y 値}) - (\text{SCE 方式の Y 値})$ から、平均反射率 Δ

Yを算出する。

[0020] (BET比表面積)

銅粉のBET比表面積は、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。BET比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合は、ある程度低い温度の加熱では銅粉が焼結しないことや、導電膜による配線の微細化を実現できないことが懸念される。一方、BET比表面積が $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合は、銅粉の耐酸化性を担保することが難しくなり、また吸湿等により、導電性塗布材料の特性に影響を及ぼすことが懸念される。

[0021] このような観点から、銅粉のBET比表面積は、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに $3.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより一層好ましい。

[0022] 銅粉のBET比表面積の測定は、JIS Z 8830:2013に準拠し、たとえばマイクロトラック・ベル社のBELSORP-mini IIを用いて行うことができる。より詳細には、銅粉の3gのサンプルについて絶対圧 10 Pa 以下の真空中にて 70°C の温度で5時間にわたって脱気した後、静的容量法にて窒素吸着等温線を測定し、それにより得られた結果をBET法で解析することで、BET比表面積が算出される。

[0023] (堆積層の粗さ)

銅粉を含むスラリーを乾燥させて銅粉の堆積層を形成したとき、その堆積層の表面における算術平均粗さ R_a は、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この算術平均粗さ R_a が $2.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、分散性が十分に高い銅粉であり、そのような銅粉を用いて得られる導電性塗布材料は、銅粉が有効に分散したものになりやすい傾向があると考えている。

[0024] 更なる分散性向上の観点から、銅粉の堆積層の算術平均粗さ R_a は、更に $1.5 \mu\text{m}$ 以下、特に $1.2 \mu\text{m}$ 以下であることが好適である。なお、この算術平均粗さ R_a が小さすぎる場合の不利益は特にはないが、製造上、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上となることもある。

[0025] また、算術平均粗さ R_a と同様の理由で、銅粉の堆積層の最大高さ R_z は

、 $10\mu\text{m}$ 以下、さらに $8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上になることがある。

[0026] 上記の算術平均粗さ R_a や最大高さ R_z を測定するには、先述した平均反射率 ΔY の測定時と同様にして、スラリーの調整、吸引濾過及び乾燥を行い、銅粉の堆積層が形成されたフィルタをガラス板に貼り付けて、試料を作製する。この試料に対し、JIS B0601:2001に準拠して表面性状を測定し、その算術平均粗さ R_a や最大高さ R_z を求める。測定装置としては、OPTELICS HYBRID（レーザーテック株式会社、「OPTELICS」は登録商標）を使用することができる。以下の測定条件で3箇所測定し、その平均値を測定結果とする。

解析ソフト：LMeye7

レンズ名：TU Plan Apo 50x/0.80A（Nikon株式会社）

倍率：50x

分解能： $0.07\mu\text{m}$

光路：コンフォーカル

スキャンレート：標準

動作モード：標準

拡大率：100%

ゲイン：200

露光時間：標準

室温： $20\sim 25^{\circ}\text{C}$

λ_s ： 0.0025mm

λ_c ： 0.8000mm

λ_f ： 2.500mm

L_c ： 0.8mm

傾き補正：自動

取り込み面積： $296.532\mu\text{m}\times 296.532\mu\text{m}$ （1024pi

x e l × 1 0 2 4 p i x e l)

解析範囲：200 μm × 200 μm (690 pixel × 690 pixel)

[0027] (製造方法)

銅粉を製造するには、化学還元法や不均化法等の液相法その他の種々の手法を採用することができるが、たとえば液相法の場合、クエン酸を所定量添加し、所定の時期におけるクエン酸の添加量を調整することが重要である。以下に、化学還元法を採用する場合の製造方法の具体例について詳説する。

[0028] 化学還元法では、硫酸銅等の銅塩、還元剤及びアルカリを液中で混合して反応させることにより、銅粒子を生成させ、銅粒子を含む銅スラリーを得る。還元剤としては、ヒドラジンや、ヒドラジン－水和物、1, 1－ジメチルヒドラジン、1, 2－ジメチルヒドラジン、亜硫酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、アスコルビン酸、シュウ酸、ギ酸、ホルムアルデヒド等が挙げられる。また、アルカリとしては、水酸化ナトリウムや、アンモニア、水酸化カリウム等が挙げられる。また、必要に応じて、希硫酸やクエン酸等のpH調整剤を用いることもある。

[0029] より詳細な一例としては、硫酸銅水溶液を、適切な反応温度に昇温した後、水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア水溶液でpHを調整した後、ヒドラジン水溶液を一気に添加して反応を行い、硫酸銅を粒径100 nm程度の亜酸化銅粒子へ還元する。そして、亜酸化銅粒子を含む亜酸化銅スラリーを反応温度に昇温した後、水酸化ナトリウムとヒドラジンとを含む水溶液を滴下し、さらにその後にヒドラジン水溶液を滴下することで亜酸化銅粒子を銅粒子へ還元させる。

[0030] ここで、上記の方法において、亜酸化銅粒子を生成させる際に、クエン酸を、最終的に製造する銅粉50 g当たり20 g～30 g添加することが好ましい。また、銅粒子の核が生成した後、その核の生成を停止させる際にもクエン酸を添加し、その添加量を、最終的に製造する銅粉50 g当たり2 g～

5 gとすることが好適である。いずれの時期に添加するクエン酸の添加量についても、少なすぎると、光沢がなく平均反射率 ΔY が小さい銅粉になる傾向がある。この一方で、少なくとも一方の時期のクエン酸の添加量が多すぎると、銅まで還元しない可能性がある。その場合、最終的に製造される銅粉に亜酸化銅あるいは水酸化銅が含まれることになり、光沢がなく平均反射率 ΔY が小さい銅粉になる可能性がある。加えて、クエン酸の添加量増加に伴い銅まで還元させるためにヒドラジンや水酸化ナトリウム等のアルカリの量を増やすと、廃液処理に要するコストが嵩む。また、水酸化ナトリウムの量を増やした場合は、銅粉のナトリウム含有量が増大し、そのような銅粉を用いて微細な配線を形成したときに短絡が生じやすくなる。

[0031] 上記のようにして銅粒子を含む銅スラリーを得た後は、フィルタープレスやデカンテーション等により洗浄して固液分離を行い、乾燥させて解砕することにより、銅粉を製造することができる。

実施例

[0032] 次に、上述した銅粉を試作し、その効果を確認したので、以下に説明する。但し、ここでの説明は単なる例示を目的としたものであり、これに限定されることを意図するものではない。

[0033] (実施例1)

硫酸銅五水和物200 g、クエン酸25 gを水725 gに溶解させ、液温を50℃以上にした。これに、10 wt %の水酸化ナトリウム水溶液800 g、水100 g、ヒドラジノー水和物12 gの混合液を添加した。これにより、亜酸化銅粒子が生成したと考えられる。次いで、10 wt %の水酸化ナトリウム水溶液20 gとヒドラジノー水和物6 gの混合液を添加した。そして、10 wt %の水酸化ナトリウム水溶液を10.8 g添加した。このとき、銅粒子の核が生成したと考えられる。その後、クエン酸2.5 gを水20 gに溶解させたものを添加した。これによって、銅粒子の核の生成が停止したと推測される。さらにその後、ヒドラジノー水和物6 gと水100 gの水溶液を添加し、2時間にわたって攪拌し、銅粒子の核の成長を試みた。反応

終了後、デカンテーションを繰り返し水洗し、銅粉を得た。

[0034] (実施例2)

硫酸銅五水和物200g、クエン酸25gを水725gに溶解させ、液温を50℃以上にした。これに、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液800g、水100g、ヒドラジーン水和物12gの混合液を添加した。そして、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液20gとヒドラジーン水和物6gの混合液を添加した。そして、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液を10.6g添加した。その後、クエン酸2.5gを水20gに溶解させたものを添加した。さらにその後、ヒドラジーン水和物6gと水100gの水溶液を添加し、2時間にわたって攪拌した。反応終了後、デカンテーションを繰り返し水洗し、銅粉を得た。

[0035] (実施例3)

硫酸銅五水和物200g、クエン酸25gを水725gに溶解させ、液温を50℃以上にした。これに、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液820g、水100g、ヒドラジーン水和物18gの混合液を添加した。その後、クエン酸2.5gを水20gに溶解させたものを添加した。さらにその後、ヒドラジーン水和物6gと水100gの水溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。反応終了後、デカンテーションを繰り返し水洗し、銅粉を得た。

[0036] (実施例4)

実施例1の製造方法をベースとして亜酸化銅から銅粉へと還元させるまでの還元剤、pH調整剤、攪拌時間を変更して銅粉を製造した。

[0037] (比較例1)

硫酸銅五水和物200g、クエン酸2.5gを水725gに溶解させ、液温を50℃にした。
これに、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液450gを添加した。その後、水100g、ヒドラジーン水和物12gの混合液を添加した。添加後、液温を50℃以上に上げ、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液210gとヒドラジーン水和物1.2gの混合液を添加した。そして、10wt%の水酸

化ナトリウム水溶液を40.0g添加した。その後、クエン酸2.5gを水20gに溶解させたものを添加した。さらにその後、ヒドラジーン水和物6gと水100gの水溶液を添加し、3時間にわたって攪拌した。反応終了後、デカンテーションを繰り返し水洗し、銅粉を得た。

[0038] (比較例2)

硫酸銅五水和物200g、クエン酸2.5gを水725gに溶解させ、液温を50℃にした。

これに、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液450g、水100g、ヒドラジーン水和物12gの混合液を添加し、添加後10分攪拌した。攪拌後、液温を70℃に上げた。その後、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液210gとヒドラジーン水和物6gの混合液を添加し、添加後5分攪拌した。そして、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液を35.0g添加し、添加後5分攪拌した。攪拌後、クエン酸2.5gを水20gに溶解させたものを添加し、添加後5分攪拌した。さらにその後、ヒドラジーン水和物6gと水100gの水溶液を2分30秒で添加し、1時間にわたって攪拌した。

[0039] (評価)

実施例1～4並びに比較例1及び2で得られた各銅粉について、先述した方法に従い、BET比表面積、平均反射率 ΔY 及び、堆積層の算術平均粗さ R_a をそれぞれ測定した。それらの結果を表1に示す。表1中、BET径は、BET比表面積SSA及び真密度 ρ を用いて、次式： $BET径 = 6 / (\rho \times SSA)$ より計算した。 ρ は $8.96 g/cm^3$ とした。また、粗さ R_z は、堆積層の算術平均粗さ R_a の先述した測定方法と同様の方法で、最大高さについて求めた値である。

[0040] 比較例1及び2で得られた銅粉は、亜酸化銅粒子を生成させた際におけるクエン酸添加量が少ないことに起因して、実施例1～4で得られた銅粉よりも平均反射率 ΔY が小さくなったと考えられる。

[0041] なお参考として、実施例2と比較例1の銅粉の平均反射率 ΔY を測定した際における吸引濾過後のメンブレンフィルタの写真を、図1に示す。図1よ

り、実施例2の銅粉は金属特有の光沢を有しているのに対し、比較例1の銅粉は金属特有の光沢を有していないことがわかる。また、写真の掲載は省略するが、実施例1、3及び4の銅粉は、実施例2の銅粉のように、金属特有の光沢を有していたのに対し、比較例2の銅粉は、比較例1の銅粉のように、金属特有の光沢を有していなかった。

[0042] また、実施例1～4並びに比較例1及び2の各銅粉を用いて導電性塗布材料を作製し、その粘度を確認した。具体的には次のとおりである。

[0043] 実施例1及び2並びに比較例1では、 α -テルピネオール（80.5g）、オレイン酸（6.5g）、エチルセルロース（49%エトキシ）10（13.0g）を自転公転ミキサーで混合し、これをビヒクルとした。このビヒクル（2.0g）と銅粉（8.0g）を自転公転ミキサーで混合し、導電性塗布材料を得た。

[0044] 実施例3及び比較例2では、 α -テルピネオール（80.5g）、オレイン酸（6.5g）、エチルセルロース（49%エトキシ）10（13.0g）を自転公転ミキサーで混合し、これをビヒクルとした。このビヒクル（2.0g）と銅粉（8.0g）と α -テルピネオール（0.6g）を100mL容器に入れて自転公転ミキサー（THNKY、ARE-310）で5分間、2000rpmで混合し、導電性塗布材料を得た。

[0045] 上記のようにして作製した導電性塗布材料について、Anton Paar社製の回転式粘度計MCR102を用いて、その粘度を測定した。より詳細には、設定温度を25℃とした恒温プレートに導電性塗布材料を載せ、コーン角度2°のコーンプレート（型番：CP25-2）を測定治具に使用し、測定位置のギャップ設定を0.1mmとし、コーンプレートを導電性塗布材料に押し付け、その後、コーンプレートからはみ出した導電性塗布材料を除去した。測定プログラムは、392秒の時間をかけ、せん断速度0から1000s⁻¹まで徐々に上げていった。これにより、各せん断速度におけるペースト粘度を測定した。せん断速度が1s⁻¹のときと10s⁻¹のときの粘度を、表1に示す。

[0046] [表1]

	BET [m ² /g]	BET径 [nm]	平均反射率 Δ Y [%]	粗さ Ra[μ m]	粗さ Rz[μ m]	粘度[Pa・s]	
						1[1/s]	10[1/s]
実施例 1	4.4	152	9.60	0.90	4.00	373	190
実施例 2	3.2	209	1.96	0.43	2.43	311	154
実施例 3	6.81	98	6.20	1.00	4.64	374	156
実施例 4	10.2	66	0.40	1.16	7.31	測定不可	
比較例 1	2.04	328	0.02	4.51	19.89	1833	786
比較例 2	5.75	117	0.02	6.99	31.35	995	396

[0047] 表 1 より、実施例 1～4 の銅粉はいずれも、比較例 1 及び 2 の銅粉に比して、平均反射率 Δ Y が大きく、銅粉の堆積層の粗さ R a（及び R z）が同程度に小さいことがわかる。このことから、平均反射率 Δ Y が大きいほど、粗さが小さくなる傾向があるといえる。

[0048] また、平均反射率 Δ Y が大きい実施例 1～3 の銅粉では、比較例 1 及び 2 の銅粉に比して、導電性塗布材料の粘度が低くなっている。それにより、平均反射率 Δ Y が大きいほど、換言すれば銅粉の堆積層の粗さが小さいほど、導電性塗布材料の粘度が低くなると考えられる。ここで、導電性塗布材料の粘度が低いということは、導電性塗布材料中での銅粉の分散性が高いことを表している。したがって、実施例 1～4 の銅粉は、比較例 1 及び 2 の銅粉よりも高い分散性を有するものであるといえる。

[0049] なお、実施例 4 の銅粉は、B E T 径が小さかったことにより、導電性塗布材料の作製時に、酸化して発熱したことに起因して凝集し、導電性分散体を作製することができず、それによって粘度を測定することができなかった。但し、これは取り扱いの問題であって、たとえば不活性雰囲気（例えば窒素雰囲気）下で作業する等といったような対策を講じると、導電性塗布材料を作製できると考えられる。また、実施例 4 の銅粉は、比較例 1 及び 2 の銅粉に比べて、粗さ R a 及び R z が十分に低く、一つの指標である粗さ R a 2.0 μ m 以下も達成している。そのため、実施例 4 の銅粉を用いた導電性塗布材料の粘度も十分に低くなる蓋然性が高い。具体的には、実施例 4 の銅粉を

用いて作製した導電性塗布材料の粘度は、比較例 2 と実施例 1 の間の粘度であって、比較例 2 よりも実施例 1 に近い粘度となることが予想される。

[0050] 以上より、上述した銅粉は、分散性に優れたものである可能性が示唆された。

請求の範囲

- [請求項1] 平均反射率 ΔY が0.3%以上である銅粉。
- [請求項2] BET比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g} \sim 15.0\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載の銅粉。
- [請求項3] 当該銅粉を含むスラリーを乾燥させて得られる当該銅粉の堆積層の算術平均粗さ R_a が、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2に記載の銅粉。
- [請求項4] クエン酸を含有する請求項1又は2に記載の銅粉。