

明細書

銀被覆銅合金粉末およびその製造方法

5

技術分野

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

10 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。

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、
15 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。

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、特開 2 0 1 0 - 1 7 4 3 1 1 号公報および特開 2 0 1 0 - 0 7 7 4 9 5 号公報参照）や、銅合金の表面を銀で被覆
20 した銀被覆銅合金粉が提案されている（例えば、特開平 0 8 - 3 1 1 3 0 4 号公報および特開平 1 0 - 1 5 2 6 3 0 号公報参照）。

しかし、特開 2 0 1 0 - 1 7 4 3 1 1 号公報および特開 2 0 1 0 - 0 7 7 4 9 5 号公報の銀被覆銅粉では、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、特開平 0 8 - 3 1 1 3 0 4 号公報および特開平 1 0 - 1 5 2 6 3 0
25 号公報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。

発明の開示

したがって、本発明は、上述した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。

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。

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。

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。

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。

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。

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

5 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。

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

10 Fig. 1 Aは、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。

Fig. 1 Bは、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。

Fig. 2 Aは、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

15 ある。

Fig. 2 Bは、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最良の形態

20 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。

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（フレーク状）でも

25

よい。このようなフレー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偏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。

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。

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。

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冷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。

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。

- 5 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がなければ、蒸留水、イオン交換水、工業用水などを使用することができる。
- 10

- 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
- 15
- 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。

- 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
- 20
- 25 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。

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。

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℃、

- 5 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。

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。

10 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。

- 15 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。

- 20 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。

- 25 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。

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リホルダー（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（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。

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、 $1.7\mu m$ であった。

10 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テクノロジーズ株式会社製のEXAТЕРTG/DTA6300型）により、銅合金粉末を大気中において室温（ $25^{\circ}C$ ）から昇温速度 $5^{\circ}C/分$ で $300^{\circ}C$ まで昇温させて計測さ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。

これらの結果を表1に示す。

20

25

表 1

	銅合金（または銅）粉末							重量 増加率 (%)
	仕込み量(Kg)			組成(質量%)			平均 粒径 (μ m)	
	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

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。

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。

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 $6.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

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22.6%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30.4%であった。

これらの結果を表2および表3に示す。

表2

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

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

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) $8.3 \mu\text{m}$) 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 アデカレジジン 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。

- 10 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 $500 \mu\text{m}$ 、線長 37.5mm のパターンに）印刷した後、大気中において 200°C 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。

- 15 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（ Ω ）×膜厚（ cm ）×線幅（ cm ）／線長（ cm ）により算出した。その結果、導電膜の体積抵抗率（初期の体積抵抗率）は $14.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

- 5 導電膜の保存安定性（信頼性）は、一定温度（ 85°C ）、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（ $\%$ ）＝ $\{ (1\text{週間保存後の体積抵抗率}) - (初期の体積抵抗率) \} \times 100 / (初期の体積抵抗率)$ 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。

これらの結果を表4に示す。

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		

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 61.9 g と炭酸アンモニウム 61.9 g を純水 720 g に溶解した溶液を使用し、溶液 2 として、EDTA－2Na 二水和物 307.1 g と炭酸アンモニウム 153.5 g を純水 1223 g に溶解
5 した溶液に、硝酸銀 51.2 g を純水 222 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。

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
10 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 69.6 質量%、ニッケルの含有量は 7.9 質量%、銀の被覆量は 22.4 質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $2.9 \mu\text{m}$ 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 $6.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 147%、2 週間保存後の体積抵抗率の変化率は
15 202% であった。

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 $12.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗
20 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。

これらの結果を表 1～表 4 に示す。

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、
25 溶液 1 として、EDTA－2Na 二水和物 19 g と炭酸アンモニウム 19 g を純水 222 g に溶解した溶液を使用し、溶液 2 として、EDTA－2Na 二水和物 252 g と炭酸アンモニウム 126 g を純水 1004 g に溶解した溶液に、硝酸銀 42 g を純水 100 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。

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47.5質量%、ニッケルの含有量は5.6質量%、銀の被覆量は46.8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 $4.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の体積抵抗率の変化率は19%、2週間保存後の体積抵抗率の変化率は14%であった。

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 $13.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

銅7.2kgとニッケル0.8kgの代わりに銅5.6kgとニッケル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-ニッケル合金粉末)を得た。

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 μm 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。

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。

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 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 $8.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

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 $15.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-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。

これらの結果を表1～表4に示す。

15 実施例5

銅7.2 kgとニッケル0.8 kgの代わりに銅7.6 kgと亜鉛0.4 kg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。

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 μm 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。

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。

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
5 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 $6.6 \mu\text{m}$ 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 $2.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

10 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 $6.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は -7% であつ
15 た。

これらの結果を表 1～表 4 に示す。

実施例 6

ニッケル 0.8 kg の代わりに亜鉛 0.8 kg 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。

20 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 91.9 質量%、亜鉛の含有量は 7.1 質量%であった。また、
25 銅合金粉末の平均粒径は $2.2 \mu\text{m}$ 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。

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。

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 66.8 質量%、亜鉛の含有量は 4.9 質量%、銀の被覆量は 27.6 質量%であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $4.6 \mu\text{m}$ 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 $3.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 131%、2 週間保存後の体積抵抗率の変化率は 78% であった。

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 $10.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は -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。

これらの結果を表 1 ～表 4 に示す。

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、EDTA-2Na 二水和物 61.9 g と炭酸アンモニウム 61.9 g を純水 720 g に溶解した溶液を使用し、溶液 2 として、EDTA-2Na 二水和物 136.5 g と炭酸アンモニウム 68.2 g を純水 544 g に溶解した溶液に、硝酸銀 22.9 g を純水 70 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。

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 83.0 質量%、亜鉛の含有量は 5.7 質量%、銀の被覆量は 11.0 質量%であ

った。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $3.3\mu\text{m}$ 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 $3.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

- 5 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 $100\mu\text{m}\phi$ 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

- 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 $7.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。
- 15

これらの結果を表1～表4に示す。

20 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。

- 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
- 25

率は0.1%であった。

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。

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。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

10 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 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3.9 $\times 10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$ 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1

15 7%であった。

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 $\times 10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率

20 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。

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。

実施例9

25 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。

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 $1.8\ \mu\text{m}$ 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。

- 5 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。

- 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 $4.7\ \mu\text{m}$ であった。
- 10 さらに、銀被覆銅合金粉末の初期の体積抵抗率は $3.5 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

- 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 $11.8 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は－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。
- 20

これらの結果を表1～表4に示す。

25 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。

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 $1.9\mu\text{m}$ 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。

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。

10 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

15 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 $6.1\mu\text{m}$ 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 $4.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

20 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 $8.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は-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。

25 た。

これらの結果を表1～表4に示す。

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。

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。

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。

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。

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 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 $2.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

- 5 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 $5.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

これらの結果を表 1 ～表 4 に示す。

10 実施例 1 2

- 実施例 1 1 と同様の銅合金粉末（銅－亜鉛合金粉末）353.7 g と、直径 1.6 mm のステンレスボール 2144.7 g 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 AP 7）136.3 g 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 2.5 m/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。

- 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。

- 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 1 1 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。

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 μm 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 $3.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。
- 10 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合金粉末の粒子 100 個について、画像解析
- 15 式粒度分布測定ソフトウェア（マウンテック社の Mac-View Ver 4）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
- 20 であった。

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 $6.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

25

これらの結果を表 1～表 4 に示す。

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

ーニッケル合金粉末) 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 $3.3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

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 $2146.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

これらの結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

比較例 2

実施例 1 と同様の銅合金粉末(銅ーニッケル合金粉末)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ーニッケル合金粉末(銀被覆銅合金粉末)を得た。

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 $70.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

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 $79.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は15%であった。

5 これらの結果を表1～表4に示す。

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。

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 $1.8 \mu\text{m}$ 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 $18.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

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 $26.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

これらの結果を表1～表4に示す。

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。

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 $2.0 \mu\text{m}$ であり、銅粉末の重量の増加率は 8.8% であった。

- 5 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。

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% 、

- 10 銀の被覆量は 27.0% であった。また、銀被覆銅合金粉末の平均粒径は $4.7 \mu\text{m}$ であった。さらに、銀被覆銅粉末の初期の体積抵抗率は $2.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

- 15 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 $13.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は 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。

- 20 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 2 A および図 2 B に示す。
比較例 5

- 25 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 $5.7 \mu\text{m}$ であり、銅粉の重量の増加率は 3.3% であった。

この球状銅粉 120 g を 2% 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、 408.7 g の純水と 32.7 g の AgCN と 30.7 g 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。

- このようにして得られた銀被覆銅粉 9.6 g と直径 5 mm のジルコニアボール 72.0 g をボールミルの容器（容積 400 mL、直径 7.5 cm）内に投入し、回転数 116 rpm 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。

- 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 $9.1 \mu\text{m}$ であった。さらに、銀被覆銅粉末の初期の体積抵抗率は $8.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

- 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 $144.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1 週間保存後の導電膜の体積抵抗率の変化率は 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。

これらの結果を表 1～表 4 に示す。

- 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。

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 $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

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 $16 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低く、1 週間保存後の体積抵抗率の変化率が $-8\% \sim 4\%$ 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。

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。

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。

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。

請求の範囲

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。
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。
- 10 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0.1～15 μm 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。
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に記載の銀被覆銅合金粉末。
- 15 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20kN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500%以下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。
- 20 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に記載の銀被覆銅合金粉末。
- 25 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。

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。

5

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に記載の銀被覆銅合金粉末の製造方法。

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0.1~15 μm であ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。

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。

15

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。