

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5843820号
(P5843820)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

| | | | | | | |
|-------------------------|--------------|------------------|---------|-------|---------|--|
| (51) Int.Cl. | F I | | | | | |
| B 2 2 F | 1/02 | (2006.01) | B 2 2 F | 1/02 | B | |
| H O 1 B | 1/00 | (2006.01) | H O 1 B | 1/00 | F | |
| H O 1 B | 13/00 | (2006.01) | H O 1 B | 13/00 | 5 O 1 Z | |
| H O 1 B | 1/22 | (2006.01) | H O 1 B | 1/00 | E | |
| H O 1 B | 5/00 | (2006.01) | H O 1 B | 13/00 | Z | |
| 請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く | | | | | | |

(21) 出願番号 特願2013-168385 (P2013-168385)
 (22) 出願日 平成25年8月13日(2013.8.13)
 (65) 公開番号 特開2015-36444 (P2015-36444)
 (43) 公開日 平成27年2月23日(2015.2.23)
 審査請求日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(73) 特許権者 502362758
 J X 日 鉦 日 石 金 属 株 式 有 限 公 司
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 古澤 秀樹
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日 鉦
 日 石 金 属 株 式 有 限 公 司 技 術 開 発 セ ン タ ー 内

審査官 米田 健志

(56) 参考文献 特開2001-059101 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B 2 2 F 1 / 0 0 ~ 8 / 0 0

(54) 【発明の名称】 表面処理された金属粉の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

湿式法で製粉されてD50が0.05µm~1µmで、Dmaxが1µm以下である金属粉を、アルカリ性水溶液と混合した後に分離して、アルカリ処理された金属粉を得る工程、

アルカリ処理された金属粉を、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離して、カップリング剤処理された金属粉を得る工程、

カップリング剤処理された金属粉を、乾燥及び解砕する工程、を含む、表面処理された金属粉の製造方法。

【請求項2】

カップリング剤処理された金属粉を乾燥及び解砕する工程、として、
 カップリング剤処理された金属粉を、水性溶媒によって洗浄する工程、
 水性溶媒によって洗浄された金属粉を、乾燥及び解砕する工程、
 を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

アルカリ処理された金属粉を中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離してカップリング剤処理された金属粉を得る工程、として、

アルカリ処理された金属粉を、酸性水溶液と混合した後に分離して、酸性処理された金属粉を得る工程、

酸性処理された金属粉を、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離して、カッ

プリング剤処理された金属粉を得る工程、
を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

中性のカップリング剤水溶液の pH が、pH 6.0 ~ 8.0 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

金属粉が Cu、Ni、Ag、Pd、Pt、Au のいずれかの金属粉である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

カップリング剤がシラン、チタネート、アルミネートのいずれかである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法によって製造された、表面処理された金属粉を、溶媒及び/又はバインダーと配合して、導電性金属粉ペーストを製造する方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法によって製造された、表面処理された金属粉を、溶媒及び/又はバインダーと配合して、導電性金属粉ペーストを得る工程、

導電性金属粉ペーストを基材に塗布する工程、

基材に塗布された導電性金属粉ペーストを加熱焼成する工程、

を含む、電極を製造する方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チップ積層セラミックコンデンサー用電極の製造に好適に使用可能な、焼結遅延性に優れた、表面処理された銅粉及び金属粉の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チップ積層セラミックコンデンサーは、小型大容量という特徴のために、多くの電子機器で使用されている電子部品である。チップ積層セラミックコンデンサーは、セラミック誘電体と内部電極を層状に積み重ねて一体化した構造となっており、積層された各層がそれぞれコンデンサ素子を構成し、外部電極によってこれらの素子を電氣的に並列となるように接続して、全体としてひとつの小型で大容量のコンデンサーとなっている。

30

【0003】

チップ積層セラミックコンデンサーの製造においては、誘電体のシートが、次のように製造される。すなわち、まず、BaTiO₃等の誘電体原料粉末に分散剤や成型助剤としての有機バインダ及び溶剤を加え、粉碎、混合、脱泡工程を経て、スラリーを得る。その後、ダイコータ等の塗布工法により、スラリーをPETフィルム等のキャリアフィルム上に薄く延ばして塗布する。それを乾燥して薄い誘電体シート（グリーンシート）を得る。

【0004】

一方、チップ積層セラミックコンデンサーの内部電極の原料である金属粉末が、誘電体原料粉末の場合と同様に、分散剤や成型助剤としての有機バインダ及び溶剤との混合、脱泡工程を経て、スラリーとなる。これを主にスクリーン印刷法によりグリーンシート（誘電体シート）上に内部電極を印刷し、乾燥した後に、印刷済のグリーンシートをキャリアフィルムから剥離して、このようなグリーンシートを、多数積層させる。

40

【0005】

このようにして積層させたグリーンシートに数10 ~ 数100 MPaのプレス圧力を加えて一体化させた後、個々のチップに切断する。その後、焼成炉で内部電極層、誘電体層を1000 前後の高温で焼結させる。このようにして、チップ積層セラミックコンデンサーが製造される。

【0006】

50

このようなチップ積層セラミックコンデンサーの内部電極には、この技術が開発された当時はPtが使用されていたが、コストの観点からPd、Pd-Ag合金、現在はNiが主に使用されている。しかし、近年は環境規制の観点からNiをCuに置き換えることが求められるようになってきた。また、NiをCuに置き換えれば、原理的には、高周波用途で低インダクタンスが実現可能となる。また、Cuは、Niよりもさらにコストが安いという利点もある。

【0007】

一方、コンデンサーの小型化に伴い、内部電極は薄層化する傾向にあり、次世代タイプでは1μm前後になると言われている。このため、内部電極用粉末の粒子サイズはさらに小さいものが望まれるようになっている。

10

【0008】

ところが、そもそもCuの融点は、Pt、Pd、Niに比べて低い。さらに、上記のように望まれている粒子の小径化による表面積の増加が引き起こす融点の低下により、内部電極粉末としてCuが採用された場合には、焼成時には、より低い温度でCu粉の溶融が始まる。これは電極層自体にクラックの発生を誘発する。また、降温後に電極層が急激に収縮するので、誘電体層と電極層の剥離（デラミネーション）が起こる可能性がある。このような不具合を避けるために、内部電極用金属粉には誘電体と同等の熱収縮特性が求められており、これを表す指標として焼結開始温度がある。

【0009】

このような要望に対して、これまで、ペーストに誘電体粒子またはガラスフリットを添加して、Cu粉同士の接点を減らす、または、チップ積層セラミックコンデンサーの内部電極に適したCu粉を得るために、Cu粉に表面処理を行う方法が提案されてきた。

20

【0010】

ペーストに誘電体粒子、またはガラスフリットを添加する場合、Cu粉よりも小さくないと焼結後の導体層でこれらが抵抗となり、電極としての機能が低下する。このため、誘電体粒子やガラスフリットはCu粉よりも小さくなければならない。Cu粉自体が0.1μmである場合、誘電体粒子やガラスフリットは数十nmの大きさである必要がある。このため、ハンドリングが困難となる上に、ペーストの原料コストが高くなってしまう。

【0011】

特許文献1（特許第4001438号）はCu粉を液中に分散させ、これに金属元素の水溶性塩の水溶液を添加し、pHを調整して金属酸化物をCu粉表面に固着させ、さらにこれらの表面処理銅粉を相互に衝突させて表面処理層の固着を強化させる技術である。しかし、工程が銅粉への金属酸化物の吸着、及び固着強化から構成されるので、生産性の点で問題がある。また、銅粉の粒径が0.5μmよりもさらに小さくなると、吸着させる金属酸化物粒子とサイズが近くなるので、銅粉への酸化物の吸着自体が困難になると予想される。

30

【0012】

特許文献2（特許第4164009号）は、特定の官能基を有するシリコンオイルで銅粉を被覆させる技術である。しかし、オイルとCu粉を混合するので、凝集しやすく、作業性の点で問題がある。また、オイルとCu粉の分離の際のろ過が、困難であり、作業性の点で問題がある。

40

【0013】

特許文献3（特許第3646259号）は、銅粉表面で加水分解したアルコキシシランをアンモニア触媒で縮合重合させて、SiO₂ゲルコーティング膜を形成させる技術である。しかし、粒径1μm以下の銅粉に適用した際に、触媒であるNH₃の凝集を防ぐように連続添加しなければならないが、反応制御が添加の具体的な操作技能の巧拙に依存していて非常に難しく、作業性及び生産性の点で、問題がある。

【0014】

特許文献4（特開2012-140661）は、Cu粉の製造の過程において、Cu²⁺をヒドラジン等で還元する際、水溶性ケイ酸を反応系に添加することで、ケイ酸をCu粉

50

内部に取り込ませ、さらに表面に吸着させる技術である。このケイ酸により焼結遅延性は向上するものの、Cu粉の形状は扁平であるため、電極表面は平坦とならずに凹凸に富む可能性が高い。この凹凸は電極層の厚みが薄くなると顕著になるため、電極層を薄層化して積層数を増やして高容量化を目指すコンデンサーには、原理的に不向きである。また、ケイ酸塩が内部に存在する銅粉をペースト化し、内部電極パターンを形成して得られた銅電極はSiがCuに固溶している可能性が高い。これは内部電極の焼成が通常は還元雰囲気で行われるからである。よって、このような電極は導電率が低いものとなり、電極として求められる電気伝導の機能が劣化する可能性がある。

【0015】

特許文献5（特許第3646259号）は、フレーク状でD50が0.3～7μmの比較的大きな扁平銅粉に有機物処理を施す技術である。この有機物処理にはシランカップリング剤が含まれるとされるが、一般的な種類を列挙しているだけで、どのような種類のカップリング剤、及びその処理方法に関する具体的な記述、および実施形態は記載されていない。また、これは比較的大きなフレーク状の銅粉を処理する技術であるために、銅粉の形状が球状、もしくはそれに近い形状であったり、高温焼結性も向上させなければならない場合には、この技術では対応できない。

【0016】

特許文献6（特許第4588688号）は、シランカップリング剤としてアミノ基を有するシランでニッケル錯イオンを介してニッケル粉を覆い、さらに熱処理をしてシリカ層を形成させる技術である。これは、ニッケル粉の製粉過程からアミノシランを反応系に存在させ、ニッケル粉の表面だけではなく、内部にも取り込まれる。このような構成のニッケル粉から形成された内部電極パターンを還元雰囲気中で焼成する場合、NiにSiが固溶するため、電極の導電性が低下する可能性がある。また、製粉の反応系にアミノシランが存在すると、ニッケル粉の形態が扁平状になる可能性がある。これは内部電極の薄層化の障害となる可能性がある。さらに、粉末を焼成してシリカ層を形成させる工程では、ニッケル粉間でシリカ層の形成が起こる可能性が大きい。この場合、シリカ層の形成により、ニッケル粉が凝集してしまうことになり、内部電極の薄層化の障害となる。また、あらかじめシリカ層を形成させておくと、ペーストの混練過程、特にせん断応力で凝集を解砕する3本ロールを使用する場合に、シリカ層で被覆されたニッケル粉同士が接触して、せつかく形成したシリカ層が破壊される可能性がある。

【0017】

特許文献7（特許第4356323号）は、ニッケル粉の凝集を防ぐために、ニッケル粉末を多価アルコール、シランカップリング剤及びアルカノールアミンから選ばれる表面処理剤で処理する表面処理工程と、このニッケル粉末を100～300℃で加熱する加熱工程とジェットミルにて粉碎する工程とを含む、表面処理ニッケル粉の製造方法である。特許文献6と同様に、加熱処理によって粉末を焼成してシリカ層を形成させる工程においては、ニッケル粉間でシリカ層の形成が起こる可能性が大きい。この場合、シリカ層の形成により、ニッケル粉が凝集してしまうことになり、内部電極の薄層化の障害となる。

【0018】

特許文献8（特開平7-197103）は、金属粉の焼結遅延性を向上させるために、金属粉と有機レジネートと有機溶剤を混合分散メディアで混合し、有機溶剤を揮発させて表面処理金属粉を得る技術である。特許文献に記載されているように、この方法は混合時間、及び有機溶剤の揮発工程の所要時間が長く、生産性の観点から工業的な実施に向かない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】特許第4001438号公報

【特許文献2】特許第4164009号公報

【特許文献3】特許第3646259号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2012-140661号公報

【特許文献5】特許第3646259号公報

【特許文献6】特許第4588688号公報

【特許文献7】特許第4356323号公報

【特許文献8】特開平7-197103号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

このように、チップ積層セラミックコンデンサーの内部電極の製造に好適に使用可能な、焼結遅延性、作業性、及び生産性に優れた、銅粉及び金属粉が求められている。そこで、本発明の目的は、チップ積層セラミックコンデンサー用電極の製造に好適に使用可能な、焼結遅延性に優れた、表面処理された銅粉及び金属粉の製造方法を、提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者は鋭意研究の結果、後述する方法によって表面処理を行って製造した、表面処理された金属粉が、焼結遅延性、作業性、及び生産性に優れ、チップ積層セラミックコンデンサーの内部電極の製造に好適に使用可能であることを見いだして、本発明に到達した。また、この表面処理された金属粉による金属粉ペーストは、塗布して形成したペースト塗膜が非常に平坦化されたものとなっており、チップ積層セラミックコンデンサー用電極の薄層化に、特に有利なものとなっている。

20

【0022】

したがって、本発明は次の(1)~にある。

(1)

湿式法で製粉されてD50が $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ で、Dmaxが $1\mu\text{m}$ 以下である金属粉を、アルカリ性水溶液と混合した後に分離して、アルカリ処理された金属粉を得る工程、

アルカリ処理された金属粉を、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離して、カップリング剤処理された金属粉を得る工程、

カップリング剤処理された金属粉を、乾燥及び解砕する工程、
を含む、表面処理された金属粉の製造方法。

30

(2)

カップリング剤処理された金属粉を乾燥及び解砕する工程、として、
カップリング剤処理された金属粉を、水性溶媒によって洗浄する工程、
水性溶媒によって洗浄された金属粉を、乾燥及び解砕する工程、
を含む、(1)に記載の方法。

(3)

アルカリ処理された金属粉を中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離してカップリング剤処理された金属粉を得る工程、として、

アルカリ処理された金属粉を、酸性水溶液と混合した後に分離して、酸性処理された金属粉を得る工程、

40

酸性処理された金属粉を、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離して、カップリング剤処理された金属粉を得る工程、
を含む、(1)又は(2)に記載の方法。

(4)

中性のカップリング剤水溶液のpHが、 $\text{pH}6.0 \sim 8.0$ である(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

(5)

金属粉がCu、Ni、Ag、Pd、Pt、Auのいずれかの金属粉である(1)~(4)のいずれかに記載の方法。

50

(6)

カップリング剤がシラン、チタネート、アルミネートのいずれかである(1) ~ (5)
のいずれかに記載の方法。

(7)

(1) ~ (6) のいずれかに記載の方法で製造された、焼結開始温度が500 以上で
ある、表面処理された金属粉。

(8)

STEMで得られる表面近傍のEDSの濃度profileにおいて、Al、Si、及
びTiからなる群から選択された1種の元素を含む表面処理層の厚みをx (nm)、金属
粉の焼結開始温度をy ()としたとき、次の式：

$$0.5x + 10 \\ 20x + 530 < y$$

を満たす、(1) ~ (6) のいずれかに記載の方法で製造された、表面処理された金属粉
。

(9)

Al、Si、及びTiからなる群から選択された1種の元素の金属粉1gに対する付着
量をx (μg)、焼結開始温度をy ()としたとき、次の式：

$$50x + 1500 \\ 0.2x + 500 < y$$

を満たす、(1) ~ (6) のいずれかに記載の方法で製造された、表面処理された金属粉
。

(10)

金属粉に対するXPSのmultiplex測定によって、金属粉表面のAl、Si、
及びTiからなる群から選択された1種の元素Aが原子濃度をx (atomic %)、焼
結開始温度をy ()としたとき、次の式：

$$0.3x + 2.5 \\ 160x + 380 < y$$

を満たす、(1) ~ (6) のいずれかに記載の方法で製造された、表面処理された金属粉
。

(11)

(7) ~ (10) のいずれかに記載の表面処理された金属粉が、さらに有機化合物で表
面処理されてなる、表面処理された金属粉。

(12)

(7) ~ (11) のいずれかに記載の表面処理された金属粉を使用して製造された導電
性金属粉ペースト。

(13)

(12) の導電性金属粉ペーストを使用して製造された、チップ積層セラミックコンデ
ンサー。

(14)

内部電極断面に、直径10nm以上のSiO₂、TiO₂、又はAl₂O₃のいずれかが存
在している、(12) に記載のチップ積層セラミックコンデンサー。

(15)

内部電極断面に、最大径0.5μm以上のSiO₂、TiO₂、又はAl₂O₃のいずれか
が0.5個/μm²以下で存在している、(13) 又は(14) に記載のチップ積層セラ
ミックコンデンサー。

(16)

(13) ~ (15) のいずれかに記載のチップ積層セラミックコンデンサーを最外層に
実装した多層基板。

(17)

(13) ~ (15) のいずれかに記載のチップ積層セラミックコンデンサーを内層に実

10

20

30

40

50

装した多層基板。

(1 8)

(1 6) 又は (1 7) に記載の多層基板を搭載した電子部品。

(1 9)

(1) ~ (6) のいずれかに記載の製造方法によって製造された、表面処理された金属粉を、溶媒及びノ又はバインダーと配合して、導電性金属粉ペーストを製造する方法。

(2 0)

(1) ~ (6) のいずれかに記載の製造方法によって製造された、表面処理された金属粉を、溶媒及びノ又はバインダーと配合して、導電性金属粉ペーストを得る工程、

導電性金属粉ペーストを基材に塗布する工程、

基材に塗布された導電性金属粉ペーストを加熱焼成する工程、
を含む、電極を製造する方法。

【発明の効果】

【 0 0 2 3 】

本発明によって製造される表面処理された金属粉は、表面処理後にも凝集することなく、焼結遅延性に優れ、粒子の小さい金属粉であっても高い焼結開始温度を示す。そこで、本発明による表面処理された金属粉が配合されてなる導電性金属粉ペーストを使用すれば、電極剥離などの製造上の問題を回避して、チップ積層セラミックコンデンサー用電極の製造を、有利に行うことができる。さらに、本発明による表面処理された金属粉が配合されてなる導電性金属粉ペーストは、非常に平坦な塗膜を形成することができるために、薄層電極の製造に特に有利である。また、本発明の製造方法によれば、表面処理された金属粉が、金属粉に対して非常に簡単な処理を行うことで製造でき、この製造方法は、高度な技能を必要とせず、作業性及び生産性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図 1】図 1 は、表面処理による T_i 濃度又は S_i 濃度と、焼結開始温度の関係を示すグラフである (X P S) 。

【図 2】図 2 は、表面処理による T_i 又は S_i の付着量と、焼結開始温度の関係を示すグラフである (付着量) 。

【図 3】図 3 は、表面処理による T_i 層又は S_i 層の厚みと、焼結開始温度の関係を示すグラフである (S T E M) 。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

以下に本発明を実施の態様をあげて詳細に説明する。本発明は以下にあげる具体的な実施の態様に限定されるものではない。

[表面処理された金属粉の製造方法]

本発明に係る表面処理された金属粉の製造方法は、湿式法で製粉されて D_{50} が $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ で、 D_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下である金属粉を、アルカリ性水溶液と混合した後に分離して、アルカリ処理された金属粉を得る工程、アルカリ処理された金属粉を、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離して、カップリング剤処理された金属粉を得る工程、カップリング剤処理された金属粉を、乾燥及び解砕する工程、を行って、実施することができる。

【 0 0 2 6 】

好適な実施の態様において、カップリング剤処理された金属粉を乾燥及び解砕する工程、として、カップリング剤処理された金属粉を、水性溶媒によって洗浄する工程、及び、水性溶媒によって洗浄された金属粉を、乾燥及び解砕する工程、を行うことができる。

【 0 0 2 7 】

好適な実施の態様において、アルカリ処理された金属粉を中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離してカップリング剤処理された金属粉を得る工程、として、アルカリ処理された金属粉を、酸性水溶液と混合した後に分離して、酸性処理された金属粉を得る

10

20

30

40

50

工程、酸性処理された金属粉を、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離して、カップリング剤処理された金属粉を得る工程、を行うことができる。

【0028】

[表面処理に供される金属粉]

表面処理に供される金属粉の金属としては、例えば、Ag、Pd、Pt、Ni、及びCuから選択された金属を使用することができ、好ましくは、Ag、Ni、及びCuから選択された金属を使用することができる。金属粉として、銅粉、銀粉、及びニッケル粉が好ましい。好適に使用できる金属粉として、次のような湿式法により製造された銅粉を挙げることができる。

【0029】

[湿式法による銅粉の製造]

好適な実施の態様において、湿式法による銅粉の製造方法として、アラビアゴムの添加剤を含む水性溶媒中に亜酸化銅を添加してスラリーを作製する工程、スラリーに希硫酸を5秒以内に一度に添加して不均化反応を行う工程、を含む方法によって製造される銅粉を使用することができる。この不均化反応の原理は次のようなものである：



この不均化によって得られた銅粉は、所望により、洗浄、防錆、ろ過、乾燥、解砕、分級を行って、後の処理に供することができるが、好ましくは乾燥することなく、使用される。

【0030】

好適な実施の態様において、不均化反応によって得られる銅粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した平均粒径が0.25 μm以下である。好適な実施の態様において、上記不均化反応によって得られる銅粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定したD10、D90、Dmaxが、[Dmax D50×3、D90 D50×2、D10 D50×0.5]の関係式を満たし、かつ粒径の分布が単一のピークを有する。好適な実施の態様において、上記不均化反応によって得られる銅粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置による測定で、粒度分布が一山である(単一のピークを有する)。好適な実施の態様において、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した値が、[D50 1.5 μm]であり、好ましくは[D50 1.0 μm]であり、さらに好ましくは[D50 0.5 μm、Dmax 1.0 μm]である。レーザー回折式粒度分布測定装置として、例えば、島津製作所製SALD-2100を使用することができる。

【0031】

[湿式法による金属粉の製造]

上記の不均化法に加えて、例えば、化学還元法(特許第4164009号公報参照)によって得られる銅粉もまた好適に使用することができる。銅粉の他の金属粉についても、後述する実施例の記載、及び公知の技術にしたがって、湿式法によって製造することができる。

【0032】

[アルカリ水溶液との混合及び分離]

湿式法による金属粉は、アルカリ水溶液と混合した後に分離される。アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液、例えば、0.01 M ~ 2 M(モル/リットル)の濃度の水溶液を使用することができる。混合は、公知の手段によって行うことができ、所望により攪拌してもよい。分離は、公知の手段によって行うことができ、上清の吸引、デカンテーション、ろ過、遠心分離、などを使用してもよい。アルカリ水溶液と混合して分離した後に、所望により、純水によって洗浄した後に、中性カップリング剤水溶液、あるいは酸性水溶液と混合分離する工程を行ってもよい。

【0033】

[酸性水溶液との混合及び分離]

上記のように、好適な実施の態様において、アルカリ処理された金属粉は、中性のカップリング剤水溶液によるカップリング剤処理に先だって、酸性水溶液と混合した後に分離

10

20

30

40

50

して、酸性処理された金属粉を得る工程を行うことができる。酸性水溶液としては、例えば、希硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸等の水溶液、例えば、0.01 M ~ 2 M (モル/リットル)の濃度の水溶液を使用することができる。混合は、公知の手段によって行うことができ、所望により攪拌してもよい。分離は、公知の手段によって行うことができ、上清の吸引、デカンテーション、ろ過、遠心分離、などを使用してもよい。酸性水溶液と混合して分離した後に、所望により、純水によって洗浄した後に、カップリング剤水溶液と混合してもよい。

【0034】

[中性のカップリング剤水溶液との混合及び分離]

上記のように、アルカリ処理された金属粉は、あるいはさらに酸性処理された金属粉は、中性のカップリング剤水溶液と混合した後に分離される。中性のカップリング剤水溶液のpHは、pH 6.0 ~ 8.0、好ましくはpH 6.5 ~ 7.6とすることができる。カップリング剤水溶液のpHは、公知の手段によって上記の範囲に調整することができ、例えば、塩酸、酢酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を滴下することによって、調製することができる。混合は、公知の手段によって行うことができ、所望により攪拌してもよい。分離は、公知の手段によって行うことができ、上清の吸引、デカンテーション、ろ過、遠心分離、などを使用してもよい。

10

【0035】

[カップリング剤]

カップリング剤としては、上記中性のpH範囲で安定にカップリング可能なカップリング剤であれば、使用することができ、例えば、シラン、チタネート、アルミネートを使用することができる。カップリング剤のうち、アミノ基を有するカップリング剤は、上記中性のpH範囲で安定にカップリング剤として使用することが難しい。好適に使用されるカップリング剤には、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等の、アルコキシ基がシラノール基に加水分解する速度が速いカップリング剤が挙げられる。

20

【0036】

[水性溶媒による洗浄]

好適な実施の態様において、カップリング剤処理された金属粉は、水性溶媒によって洗浄される。洗浄と回収は、公知の手段によって適宜行うことができ、例えば、上清の吸引、デカンテーション、ろ過、遠心分離などを使用することができる。好ましくは、ろ過フィルターに載置された金属粉に対して、水性溶媒を連続的に注いで行うことができる。

30

【0037】

水性溶媒による洗浄は、洗浄後の金属粉の乾燥質量に対して5倍の質量の水性溶媒を添加した後に得たる過液の中に、ICP分析によって検出されるSi、Ti、Al、Zr、Ce及びSnからなる群から選択された1種の元素が、50 ppm以下の濃度、好ましくは30 ppm以下の濃度となるまで洗浄することによって、行うことができる。上記濃度の下限には特に制限はないが、例えば1 ppm以上、例えば5 ppm以上とすることができる。

40

【0038】

[水性溶媒]

水性溶媒としては、純水、又は水溶液を使用することができる。水溶液としては、例えば、無機酸、無機酸の塩、有機酸、有機酸の塩、水溶性のアルコール、及び水溶性のエステルから選択された1種以上の溶質又は溶媒が、溶解又は分散した水溶液を使用することができる。

【0039】

[乾燥及び解砕]

水性溶媒によって洗浄された金属粉は、乾燥及び解砕される。乾燥及び解砕は公知の手段によって行うことができる。

50

【 0 0 4 0 】

[表面処理された金属粉に対する後処理]

回収された表面処理された金属粉に対しては、さらに後処理として表面処理を行ってもよい。防錆、あるいは、ペースト中での分散性を向上させること等を目的として、有機物等をさらに表面処理された金属粉の表面に吸着させてもよい。例えば、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等の有機防錆剤による防錆処理を行ってもよい。

【 0 0 4 1 】

[表面処理された金属粉]

本発明は、上記製造方法によって製造された、表面処理された金属粉にもある。

【 0 0 4 2 】

[表面処理によって吸着される元素]

表面処理された金属粉の表面に Al、Si、Ti、Zr、Ce、及び Sn からなる群から選択された 1 種の元素、好ましくは Al、Si、及び Ti からなる群から選択された 1 種の元素、さらに好ましくは Si 又は Ti が、吸着されて、表面処理層となっている。

【 0 0 4 3 】

[表面処理層の厚み]

好適な実施の態様において、この表面処理層の厚み x (nm) は、STEM で得られる表面近傍の EDS の濃度 profile によって求めることができる。この表面処理層の厚み、例えば、Si 含有層の厚み (Si 厚み) は、表面処理された銅粉の表面の断面において、EDS (エネルギー分散型 X 線分析) による測定を行って、全原子に対する Si 原子の存在比が最大となる深さでの Si 原子の存在量を 100% としたときに、Si 原子の存在量が 10% 以上である範囲であると、規定したものである。表面処理された金属粉の表面の断面は、試料切片において観察した少なくとも 100 個以上の金属粉粒子の中から、5 個選択して、それぞれその最も明瞭な境界を、表面処理された金属粉の表面に垂直な断面であると扱って、測定及び集計を行うことができる。表面処理層の厚みは、Ti 含有層の厚み (Ti 厚み)、Al 含有層の厚み (Al 厚み) 等の場合でも、Si 含有層の厚み (Si 厚み) と同様に、求めることができる。

【 0 0 4 4 】

[元素の付着量]

表面処理によって金属粉の表面に付着した元素の付着量は、実施例に記載のように、ICP (誘導結合プラズマ原子発光分析法) によって求めることができる。好適な実施の態様において、表面処理された金属粉は、金属粉 1 g に対して、この元素の付着量が、例えば 10 ~ 10000 μg 、好ましくは 50 ~ 1500 μg とすることができる。金属粉に対する元素の付着量を、ppm で表すこともでき、1 ppm は金属粉 1 g に対して元素が 1 μg の付着量であることを表す。

【 0 0 4 5 】

[XPS multiple 測定]

表面処理によって金属粉の表面に付着した元素を対象として、XPS の multiple 測定によって、次の条件で分析することができる：

表面 Si、Ti： 直径 0.5 mm の円筒状の容器に金属粉 0.5 g を充填して、底面が隙間なく覆われるように敷きつめた。円筒容器に敷きつめられた金属粉の上面を XPS multiple 測定。(金属粉球体の上半分の表面に付着した Si、Ti の半定量分析)

装置：アルバックファイ社製 5600MC

到達真空度： 5.7×10^{-9} Torr

励起源：単色化 AlK

出力：210W

検出面積：800 μm

10

20

30

40

50

入射角、取出角：45°

対象元素：C、N、Oの3種の元素

Ag、Ni、Cuからなる群から選択された元素

Ti、Si、Al、Sn、Zr、Ceからなる群から選択された元素

【0046】

[XPSのmultiplex測定による表面の元素の濃度]

XPSのmultiplex測定によって、各種元素の光電子数(cps)と表面の濃度を測定することができる。好適な実施の態様において、表面処理された金属粉は、XPS(X線光電子分光)分析法のmultiplex測定で表面の、Al、Si、Ti、Zr、Ce、及びSnからなる群から選択された1種の元素Aが、例えば0.5%以上、0.6%以上、0.7%以上とすることができ、あるいは例えば4.0%以下、2.0%以下、1.9%以下、1.8%以下とすることができ、この元素の光電子が、例えば、直径800μmの円への照射(照射面積502655μm²)によって、100cps(count per second)以上、110cps以上、120cps以上とすることができ、あるいは例えば100~9000cps、100~8000cpsの範囲であるものとする。 10

【0047】

[焼結開始温度]

表面処理された金属粉を使用した導電性金属粉ペーストを製造して、これを焼結することによって電極を製造することができる。本発明による表面処理された金属粉は、優れた焼結遅延性を有する。焼結遅延性の指標である焼結開始温度とは、金属粉から成る圧粉体を還元性雰囲気中で昇温し、ある一定の体積変化(収縮)が起こったときの温度のことである。本発明では1%の体積収縮が起こるときの温度を焼結開始温度とする。具体的には、実施例の記載の通りに測定した。焼結開始温度が高いことは、焼結遅延性に優れていることを意味する。 20

【0048】

好適な実施の態様において、表面処理された金属粉の焼結開始温度は、450以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは550以上とすることができる。

【0049】

[表面の元素の濃度と焼結開始温度]

好適な実施の態様において、表面処理された金属粉は、XPSのmultiplex測定によって、金属粉表面のAl、Si、及びTiからなる群から選択された1種の元素Aが原子濃度をx(atomic%)、焼結開始温度をy()としたとき、次の式： 30

$$0.3x + 2.5 \\ 160x + 380y$$

(ただし、濃度x(atomic%)は、Al、Si、Ti、Zr、Ce、及びSnからなる群から選択された1種の元素A、金属粉の金属の元素B、N(窒素)、C(炭素)、及びO(酸素)の5種類の元素を、XPSのmultiplex測定によって定量した値に対する、Al、Si、Ti、Zr、Ce、及びSnからなる群から選択された1種の元素Aの定量値を、百分率(%)で表した濃度の値である) 40

を満たすものとなっている。ただし、上記式において、定数160は[/atomic%]の単位を有する。

【0050】

[表面処理層の厚みと焼結開始温度]

好適な実施の態様において、表面処理された金属粉は、STEMで得られる表面近傍のEDSの濃度profileにおいて、Al、Si、及びTiからなる群から選択された1種の元素を含む表面処理層の厚みをx(nm)、金属粉の焼結開始温度をy()としたとき、次の式：

$$0.5x + 10 \\ 20x + 530y$$

を満たすものとなっている。ただし、上記式において、定数 20 は [/ nm] の単位を有する。

【0051】

[元素の付着量と焼結開始温度]

好適な実施の態様において、表面処理された金属粉は、Al、Si、及びTiからなる群から選択された1種の元素の金属粉1gに対する付着量を x (μg)、焼結開始温度を y ()としたとき、次の式：

$$\frac{50}{0.2x + 500} \times \frac{1500}{y}$$

を満たすものとなっている。

10

【0052】

[平均粒径]

表面処理された金属粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した平均粒径 D_{50} が、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることができ、最大粒子径 D_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下で二次粒子が存在しないものとする事ができる。レーザー回折式粒度分布測定装置として、例えば、島津製作所製SALD-2100を使用することができる。本発明において、二次粒子とは、上記方法で粒度分布を測定したときに、極大値が複数ある場合の、大きい極大値側近傍の粒子のことを指す。上記方法で粒度分布の極大値が一つのみの場合、二次粒子が存在しないという。

【0053】

[導電性ペースト]

表面処理された金属粉を使用して、導電性金属粉ペースト(導電性ペースト)を製造することができる。本発明に係る表面処理された金属粉は、ペーストを製造する場合においても、ペースト中で凝集することなく、容易に分散する。そして、得られた導電性ペーストは、粒子の凝集が低減されていることから、薄層電極に求められる平坦な塗膜を、容易に形成できるものとなっており、平坦な薄層電極の形成に好適なものとなっている。このように、本発明に係る表面処理された金属粉、及びこれを使用した導電性ペーストは、作業性及び生産性に優れたものとなっている。この導電性ペーストもまた、焼結遅延性に優れ、高い焼結開始温度を示すものとなっている。

20

【0054】

[塗膜の平坦性]

導電性金属粉ペーストによる塗膜の平坦性は、実施例に記載のように、塗膜の最大山高さ R_z を、接触式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3400)によりJIS-B0601に従って $n=3$ で測定し、平均値を求めることで評価することができる。本発明による導電性金属粉ペーストは、本発明による表面処理された金属粉の低い凝集性と高い分散性を反映して、その塗膜は、 R_z が小さく、高い平坦性を発揮できるペーストとなっている。

30

【0055】

[電極]

表面処理された金属粉は、その圧粉体を還元性雰囲気中で昇温して焼結体を形成することができる。得られた焼結体は、優れた電極として形成される。また、好適な実施の態様において、上述のように、粉体を配合した導電性金属粉ペーストを製造して、これを塗工した後に焼結して、電極を製造することができる。このように焼結して製造される焼結体(電極)は、平坦な薄層電極として好適であることから、特に、チップ積層セラミックコンデンサの内部電極として好適に使用可能である。このチップ積層セラミックコンデンサは、小型高密度の実装が可能であることから、多層基板の内層あるいは最外層に好適に実装して使用することができ、これを搭載した電子部品において、好適に使用することができる。

40

【0056】

[電極の断面]

50

本発明の好適な実施の態様によれば、このように焼結して製造される電極（焼結体）は、その断面において、好ましくは、直径が10 nm以上の、 SiO_2 、 TiO_2 、又は Al_2O_3 のいずれかが存在しているものとすることができる。好適な実施の態様において、この焼結体は、その断面に、最大径0.5 μm 以上の SiO_2 、 TiO_2 、又は Al_2O_3 のいずれかが0.5個/ μm^2 以下で存在しているものとすることができ、あるいは、例えば0.0~0.5個/ μm^2 の範囲で、例えば0.1~0.5個/ μm^2 の範囲で、存在しているものとすることができる。この最大径とは、 SiO_2 、 TiO_2 、又は Al_2O_3 の粒子の最小外接円の直径をいう。本発明の好適な実施の態様において、 SiO_2 、 TiO_2 、又は Al_2O_3 の粒子の析出はこのように制御されており、極薄電極の形成を可能にすると同時に、電極の信頼性（品質）を低下させることがない。

10

【実施例】**【0057】**

以下に実施例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0058】**[金属粉]**

金属粉として、銅粉、ニッケル粉、銀粉を以下の手順で用意した。

（不均化法による銅粉（実施例6以外で使用））

表面処理に供される銅粉20 gを、上述した不均化法による湿式法によって製造した。これは具体的には以下の手順で行った。

20

（1） アラビアゴム0.05~0.4 g + 純水350 mLに、亜酸化銅50 gを添加した。

（2） 次に、希硫酸（25 wt%）50 mLを一時に添加した。

（3） これを、回転羽で攪拌後（300 rpm×10分）、60分放置した。

（4） 次に、沈殿に対して、洗浄を行った。

【0059】

洗浄は、最初に、上澄み液を除去し、純水350 mLを加えて攪拌（300 rpm×10分）後、60分放置し、上澄み液を除去し、純水350 mLを加えて攪拌（300 rpm×10分）後、60分放置し、銅粉を沈降させた。この状態で粒度測定をレーザー回折式粒度分布測定（島津製作所SLAD-2100）で行い、表面処理前の粒度測定とした。

30

得られた銅粉の粒子サイズ（ D_{50} 、 D_{max} ）を表2に、金属粉サイズ（処理前）として示す。測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SLAD-2100）を使用した。この不均化法によって得られた銅粉は、実施例6以外で使用される銅粉として使用した。

【0060】

（化学還元法による銅粉（実施例6で使用））

特許第4164009号公報に従い、化学還元法による湿式法によって銅粉を得た。すなわち、アラビアゴム2 gを2900 mLの純水に添加した後、硫酸銅125 gを添加し攪拌しながら、80%ヒドラジン水和物を360 mL添加した。ヒドラジン水和物の添加後~3時間かけて室温から60℃に昇温し、更に3時間かけて酸化銅を反応させた。この後60分放置し、銅粉を沈降させた。この状態で粒度測定をレーザー回折式粒度分布測定（島津製作所SLAD-2100）で行い、表面処理前の粒度測定とした。この化学還元法によって得られた銅粉は、実施例6で使用した。

40

【0061】

（ニッケル粉）

特開2010-59467に従い、ニッケル粉を得た。まず、6 Lの純水にゼラチンを溶解させた後、濃度が0.02 g/Lとなるようにヒドラジンを混合し、パラジウムと微量の銀の混合溶液を滴下してコロイド溶液とし、水酸化ナトリウムを加えることによりpHを10以上とした後、さらにヒドラジン濃度が26 g/Lとなるまでヒドラジンを加え

50

た。

一方、ニッケル濃度が100 g/Lの塩化ニッケル水溶液に塩化クロム、及び塩化マグネシウムを、それぞれニッケルに対するクロム、マグネシウムの濃度が0.03%となるように添加した。これに前記ヒドラジン溶液を0.5 L滴下して、ニッケルの還元析出を行い、ニッケル粉末を得た。この状態で粒度測定をレーザー回折式粒度分布測定（島津製作所SLAD-2100）で行い、表面処理前の粒度測定とした。

【0062】

（銀粉）

特開2007-291513に従って製粉した。すなわち、0.8 Lの純水に硝酸銀12.6 gを溶解させ、25%アンモニア水を24 mL、さらに硝酸アンモニウムを40 g添加し、銀アンミン錯塩水溶液を調整した。これに1 g/Lの割合でゼラチンを添加し、これを電解液とし、陽極、陰極ともにDSE極板を使用し、電流密度200 A/m²、溶液温度20 で電解し、電析した銀粒子を極板から掻き落としながら1時間電解した。こうして得られた銀粉をヌッチェでろ過し、純水、アルコールの順に洗浄を行い、70 で12時間大気雰囲気下で乾燥させた。この銀粉を乾式分級し、最終的にD50 0.1 μm、Dmax 0.5 μmの銀粉を得た。

10

【0063】

[カップリング剤水溶液の調製]

次の各種のカップリング剤を使用したカップリング剤水溶液をそれぞれ50 mL調製した。

20

シラン：

- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（MOMENTIVE社製）
- 3 - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（MOMENTIVE社製）
- 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（MOMENTIVE社製）

チタネート：

ブレインアクト KR44TTS（味の素ファインテクノ社製）

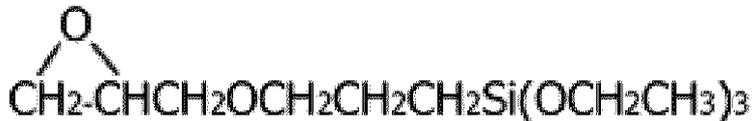
濃度は0.2 ~ 10 vol%の範囲で調製した。

【0064】

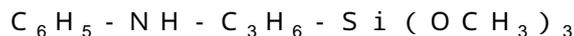
各種のシランの構造式は、以下である。

- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン：

【化1】

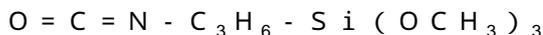


3 - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン：



40

3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン



【0065】

[例A： 実施例1、2、4~13、15~20、22~25]

[表面処理]

上記湿式法で得られた金属粉スラリーから上澄み液を除去し、金属粉を乾燥させることなく、水酸化ナトリウム水溶液（5 g/L）中で攪拌した。その後、静置し、上澄み液を取り除き、純水350 mLとさらに攪拌した。再び、静置し、上澄み液を取り除き、金属粉を乾燥させることなく、希硫酸（10 g/L）中で攪拌した。さらにその後、静置し、

50

上澄み液を取り除き、純水350 mLとさらに攪拌し、純水を取り除いた後、調製したカップリング剤水溶液と金属粉を60分間、以下のいずれかの方法で混合させた。

(1) 回転羽(300 rpm) + 超音波(株式会社テックジャム製、超音波洗浄器 3周波タイプ / W-113)(出力100 W、周波数100 kHz)

(2) 回転羽(300 rpm)のみ

(3) 超音波のみ

次にこれらのカップリング剤水溶液をそれぞれアスピレーターで吸引し、金属粉の上に純水を加え、さらにろ過した。ろ過による洗浄は、金属粉の乾燥質量の5倍の純水を加えてろ過して得られたる液をICP(高周波誘導結合プラズマ)分析した場合に、カップリング剤に由来するSi、Ti、Al、Zr、Ce又はSnの元素が50 ppm以下の濃度となるまで行った。上記の場合、純水は約350 mLを要した。得られた残渣を窒素雰囲気下で70℃で1時間乾燥し、乳鉢で粉碎した。この状態で再度粒度測定を行った。このようにして表面処理された金属粉を得た。金属粉に対するこれらの表面処理の一覧を、表1に示す。

【0066】

[XPS multiplex測定]

表面処理された金属粉の表面に付着したSi、Ti、を次の条件で分析した。この結果は、表3にまとめた。

表面N及び表面Si、Ti：直径0.5 mmの円筒状の容器に、表面処理された金属粉0.5 gを充填して、底面が隙間なく覆われるように敷きつめた。円筒容器に敷きつめられた、表面処理された金属粉の上面をXPS multiplex測定。(表面処理された金属粉の球体の上半分の表面に付着したSi、Tiの半定量分析)

装置：アルバックファイ社製5600MC

到達真空度： 5.7×10^{-9} Torr

励起源：単色化 ALK

出力：210 W

検出面積：800 μm^2

入射角、取出角：45°

対象元素：C、N、Oの3種

Ag、Ni、Cuからなる群

Ti、Si、Al、Sn、Zr、Ceからなる群

【0067】

[TMA測定]

表面処理された金属粉によって、サンプルを作製して、TMA(Thermomechanical Analyzer)を使用して、焼結開始温度を、次の条件で測定した。

サンプル作製条件

圧粉体サイズ：7 mm × 5 mm 高さ

成型圧力：1 Ton / cm^2 (1000 kg重 / cm^2)

(潤滑剤として0.5 wt%のステアリン酸亜鉛を添加)

測定条件

装置：島津製作所TMA-50

昇温：5 / 分

雰囲気：2 vol% H_2 - N_2 (300 cc / 分)

荷重：98.0 mN

【0068】

このように、測定対象の表面処理された金属粉に0.5 wt%のステアリン酸亜鉛を添加して混合し、この混合物を直径7 mmの筒体に装填し、上部からポンチを押し込んで1

$T \text{ on} / \text{cm}^2$ で3秒保持する加圧を付与し、高さ約5mm相当の円柱状に成形した。この成形体を、軸を鉛直方向にして且つ軸方向に98.0mNの荷重を付与した条件で、昇温炉に装填し、2vol% $H_2 - N_2$ (300cc/分)流量中で昇温速度5 /分、測定範囲：50 ~ 1000 に連続的に昇温していき、成形体の高さ変化(膨張・収縮の変化)を自動記録した。成形体の高さ変化(収縮)が始まり、その収縮率が1%に達したところの温度を「焼結開始温度」とした。

また、このTMAによる昇温によって形成された各焼結体をFIB加工して、断面のSIM像を撮影した。これを用いて最大径0.5 μm 以上の SiO_2 または TiO_2 の個数を計数した。

これらの結果は表3にまとめた。

10

【0069】

[EDS分析]

表面処理された銅粉の表面の SiO_2 及び TiO_2 厚みを、EDS(エネルギー分散型X線分析)によって、次の条件で分析した。この結果は、表3にまとめた。

SiO_2 厚み (TiO_2 厚みについても同様)

装置：STEM

断面TEM像倍率：2000000倍(200万倍)

特性X線

照射電子のビーム径：1nm

走査距離：500nm(銅粉の断面を走査)の5点平均

SiO_2 層定義：特性X線の深さ方向濃度プロファイルの最大値の10%となる

20

領域。

【0070】

[導電性金属粉ペーストによる塗膜]

上述の手順で得られた表面処理された金属粉を、エチルセルロースとテルピネオール(以下、TPO)からなるビークルと、テルピネオールとをミキサーで混練し、3本ロールに通して、表面処理された金属粉による金属粉ペーストを得た。重量組成は

表面処理された金属粉：TPO：エチルセルロース = 51.5 : 46 : 2.5

とした。これをアプリケーションでPET上に塗工し、120 で10分大気雰囲気下で乾燥させた。乾燥後の塗膜厚みが10 μm となるように塗工した。

30

得られた塗膜の最大山高さRzを、接触式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3400)によりJIS-B0601に従ってn=3で測定し、平均値を求めた。

これらの結果は、表2にまとめた。

【0071】

[例B：実施例3、14、21]

上記湿式法で得られた金属粉スラリーから上澄み液を除去し、金属粉を乾燥させることなく、水酸化ナトリウム水溶液(5g/L)中で攪拌した。その後、静置し、上澄み液を取り除き、純水350mLとさらに拡販した。再び、静置し、上澄み液を取り除き、調製したカップリング剤水溶液と金属粉を60分間、超音波を照射しながら回転羽で攪拌した。その後、アスピレーターによるろ過によりカップリング剤水溶液から金属粉を回収し、金属粉の上に純水を加え、さらにろ過した。得られた残渣を窒素雰囲気下で70 で1時間乾燥し、乳鉢で粉砕した。この状態で再度粒度測定を行った。このようにして表面処理された金属粉を得た。これらを例Aの手順で評価した。

40

【0072】

[例C：比較例1~3]

比較例1、2、3では、上記で得られた不均化法による銅粉、銀粉をそれぞれベンゾトリアゾール水溶液(0.1g/L)100mL中に分散させ、回転羽で500rpmで10分間攪拌し、ろ過、乾燥(窒素雰囲気下で70 x 1h)させ、さらに、防錆処理された銅粉、銀粉、ニッケル粉を得た。これを例Aの手順で評価した。

50

【 0 0 7 3 】

[例 D : 比較例 4、6 ~ 1 0]

比較例 4、6 ~ 9 では、上記湿式法で得られた金属粉スラリーから上澄み液を除去し、金属粉を乾燥させることなく、調製したカップリング剤と金属粉を 6 0 分間、超音波を照射させながら、回転羽で混合した。次にこれらのカップリング剤水溶液をそれぞれアスピレーターで吸引ろ過したのち、金属粉の上に純水 3 5 0 m L を加えてろ過した。さらに、乾燥（窒素雰囲気下で 7 0 °C × 1 h）させ、各金属粉を得た。これを例 A の手順で評価した。

【 0 0 7 4 】

[例 E : 比較例 5]

特開 2 0 1 2 - 1 4 0 6 6 1 にしたがって、扁平銅粉を作製した。すなわち、5 0 g の純水 2 L に、硫酸銅 3 モルを添加して攪拌を行い、銅含有水溶液を得た。次に、この水溶液を攪拌した状態で、該水溶液にアンモニア水（アンモニアに換算して、銅 1 モルに対して 1 . 7 7 モル）を添加して、液中に酸化第二銅を生成させた。この時にケイ酸ナトリウムを銅 1 モルに対して 0 . 0 1 6 添加した。引き続き 3 0 分攪拌した後、ヒドラジンを銅 1 モルに対して 0 . 5 3 モル添加した。また、アンモニア水（アンモニアに換算して、銅 1 モルに対して 0 . 8 1 モル）を添加した。これによって、第一の還元反応を行い、酸化第二銅を酸化第一銅に還元させた。引き続き 3 0 分攪拌した後、液を攪拌した状態でヒドラジンを銅 1 モルに対して 2 . 2 9 モル一括添加して第二の還元反応を行い、酸化第二銅を銅に還元させた。引き続き 1 時間攪拌を行って反応を終了させた。反応終了後、得られたスラリーをヌッチェを用いてろ過し、次いで純水及びメタノールで洗浄し、更に乾燥させて扁平銅粉を得た。この特性を例 A の手順で評価した。

【 0 0 7 5 】

[例 F]

上記の比較例 1 ~ 9 の他に、シランカップリング剤としてテトラエトキシシラン（TEOS）を用い、アンモニアを触媒として用いて銅粉に表面処理をして、比較実験を行ったが、テトラエトキシシランを用いた場合には、得られた表面処理銅粉が凝集してしまい、肉眼による観察によって、均一な表面処理と粒径が得られていないと思われる状態となっていた。この場合、表面処理前に $D_{50} = 0 . 1 3 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} = 0 . 4 4 \mu\text{m}$ であったが、表面処理後には $D_{50} = 0 . 8 7 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{max}} = 3 . 1 \mu\text{m}$ といずれも 7 倍程度大きくなっていた。また、粒度分布は表面処理前に 1 山であったものが 2 山となっていた。

【 0 0 7 6 】

[例 G : 参考例 1 ~ 3]

上記で得られた不均化法による銅粉を例 A の手順でアルカリ処理後、純水と混合し、純水を分離した後の酸処理、純水処理の後に、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランの 3 水準の濃度の水溶液で、例 A の (1) の手順で 6 0 分間攪拌混合した。次にこれらのカップリング剤水溶液をそれぞれアスピレーターで吸引ろ過した。そして、純水による洗浄等を行うことなく、吸引ろ過後の残渣を窒素雰囲気下で 7 0 °C で 1 時間乾燥し、乳鉢で粉砕した。これを例 A の手順で評価した。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 1】

| | 金属粉 | カップリング剤 | | | 金属粉との混合 | 工程 | | | |
|-------|--------------|----------------------------|----------------------------|-----|------------|-----------|----------------------------|--------------|-----|
| | | 種類 | 水溶液濃度 / vol% | pH | | | | | |
| 実施例1 | Cu | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 0.2 | 7.0 | 回転+ 超音波 | 1 | | | |
| 実施例2 | | | 1 | 7.1 | | 回転 超音波 | 2 | | |
| 実施例3 | | | | 7.1 | 1 | | | | |
| 実施例2R | | | | 7.1 | | | | | |
| 実施例2S | | | 7.1 | | | | | | |
| 実施例4 | | | 4 | 7.0 | 回転+ 超音波 | 1 | | | |
| 実施例5 | | | 10 | 7.2 | | | | | |
| 実施例6 | | | 1 | 7.2 | | | | | |
| 実施例7 | | | 3-イソシアネートプロピル トリメトキシシラン | 1 | | | 7.7 | | |
| 実施例8 | | 3-フェニルアミノプロピル トリメトキシシラン | 1 | 6.9 | | | | | |
| 実施例9 | | チタネート KR TTS | 0.5 | 7.2 | | | | | |
| 実施例10 | | | 1 | 7.2 | | | | | |
| 実施例11 | | | 10 | 7.6 | | | | | |
| 実施例12 | | Ag | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 0.5 | | | 7.0 | 回転+ 超音波 | 2 |
| 実施例13 | | | | 1 | | | 7.1 | | |
| 実施例14 | 7.1 | | | | | | | | |
| 実施例15 | 10 | | 7.2 | | | | | | |
| 実施例16 | チタネート KR TTS | | 0.5 | 7.2 | | | | | |
| 実施例17 | | 1 | 7.2 | | | | | | |
| 実施例18 | | 10 | 7.6 | | | | | | |
| 実施例19 | Ni | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 0.5 | 7.0 | 回転+ 超音波 | 1 | | | |
| 実施例20 | | | 1 | 7.1 | | | | | |
| 実施例21 | | | | 7.1 | | | | | |
| 実施例22 | | 10 | 7.2 | | | | | | |
| 実施例23 | | チタネート KR TTS | 0.5 | 7.2 | | | | | |
| 実施例24 | | | 1 | 7.2 | | | | | |
| 実施例25 | 10 | | 7.6 | | | | | | |
| 比較例1 | Cu | — | — | — | — | | | | |
| 比較例2 | Ag | — | — | — | — | | | | |
| 比較例3 | Ni | — | — | — | — | | | | |
| 比較例4 | Cu | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 1 | 7.1 | 回転+ 超音波 | 3 | | | |
| 比較例5 | | | | | | — | — | — | 1 |
| 比較例6 | | 3-フェニルアミノプロピル トリメトキシシラン | 1 | 6.9 | 回転+ 超音波 | 3 | | | |
| 比較例7 | | | | | | | 3-イソシアネートプロピル トリメトキシシラン | 7.7 | |
| 比較例8 | | | | | | | | チタネート KR TTS | 7.2 |
| 比較例9 | | Ag | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 7.1 | | | | | |
| 比較例10 | | Ni | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 7.1 | | | | | |
| 参考例1 | | Cu | γ-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン | 0.5 | | | 3.8 | 1' | |
| 参考例2 | | | | 1 | | | 3.7 | 1' | |
| 参考例3 | | | | 10 | | | 3.7 | 1' | |

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【表 2】

| | 金属粉サイズ | | | | | | ペースト塗膜 | | |
|-------|----------------------|-----------------------|----|----------------------|-----------------------|-----|---------|----------------------|-----------------------|
| | 処理前 | | | 処理後 | | | | | |
| | D ₅₀ / μm | D _{max} / μm | 分布 | D ₅₀ / μm | D _{max} / μm | 分布 | Rz / μm | Rz / D ₅₀ | Rz / D _{max} |
| 実施例1 | 0.21 | 0.47 | 1山 | 0.23 | 0.51 | 1山 | 0.64 | 2.8 | 1.3 |
| 実施例2 | 0.13 | 0.35 | 1山 | 0.13 | 0.40 | 1山 | 0.57 | 4.4 | 1.4 |
| 実施例3 | | | | 0.18 | 0.49 | 1山 | 0.57 | 3.2 | 1.2 |
| 実施例2R | | | | 0.13 | 0.42 | 1山 | 0.60 | 4.6 | 1.4 |
| 実施例2S | | | | 0.14 | 0.43 | 1山 | 0.66 | 4.7 | 1.5 |
| 実施例4 | | | | 0.06 | 0.29 | 1山 | 0.08 | 0.32 | 1山 |
| 実施例5 | 0.11 | 0.39 | 1山 | 0.12 | 0.40 | 1山 | 0.53 | 4.4 | 1.3 |
| 実施例6 | 0.31 | 0.62 | 1山 | 0.39 | 0.75 | 1山 | 0.9 | 2.4 | 1.2 |
| 実施例7 | 0.11 | 0.36 | 1山 | 0.15 | 0.42 | 1山 | 0.86 | 5.7 | 2.0 |
| 実施例8 | | | | 0.13 | 0.40 | 1山 | 0.60 | 4.6 | 1.5 |
| 実施例9 | | | | 0.15 | 0.41 | 1山 | 0.77 | 5.1 | 1.9 |
| 実施例10 | | | | 0.16 | 0.45 | 1山 | 0.93 | 5.8 | 2.1 |
| 実施例11 | | | | 0.16 | 0.47 | 1山 | 0.98 | 6.1 | 2.1 |
| 実施例12 | 0.11 | 0.52 | 1山 | 0.14 | 0.61 | 1山 | 0.78 | 5.6 | 1.3 |
| 実施例13 | | | | 0.15 | 0.60 | 1山 | 0.81 | 5.4 | 1.4 |
| 実施例14 | | | | 0.12 | 0.60 | 1山 | 0.77 | 6.4 | 1.3 |
| 実施例15 | | | | 0.15 | 0.61 | 1山 | 1.2 | 8.0 | 2.0 |
| 実施例16 | | | | 0.12 | 0.61 | 1山 | 0.74 | 6.2 | 1.2 |
| 実施例17 | | | | 0.14 | 0.63 | 1山 | 1.4 | 10.0 | 2.2 |
| 実施例18 | | | | 0.15 | 0.65 | 1山 | 1.6 | 10.7 | 2.5 |
| 実施例19 | 0.17 | 0.51 | 1山 | 0.14 | 0.65 | 1山 | 1.2 | 8.6 | 1.8 |
| 実施例20 | | | | 0.15 | 0.63 | 1山 | 1.8 | 12.0 | 2.9 |
| 実施例21 | | | | 0.12 | 0.62 | 1山 | 1.0 | 8.3 | 1.6 |
| 実施例22 | | | | 0.15 | 0.62 | 1山 | 2.0 | 13.3 | 3.2 |
| 実施例23 | | | | 0.12 | 0.62 | 1山 | 1.3 | 10.8 | 2.1 |
| 実施例24 | | | | 0.14 | 0.65 | 1山 | 1.9 | 13.6 | 2.9 |
| 実施例25 | 0.15 | 0.68 | 1山 | 2.0 | 13.3 | 2.9 | | | |
| 比較例1 | 0.13 | 0.24 | 1山 | — | — | — | 5.1 | 39 | 21 |
| 比較例2 | 0.10 | 0.50 | 1山 | — | — | — | 4.8 | 48 | 9.6 |
| 比較例3 | 0.17 | 0.51 | 1山 | — | — | — | 4.7 | 28 | 9.2 |
| 比較例4 | 0.13 | 0.35 | 1山 | 0.12 | 0.37 | 1山 | 4.8 | 37 | 14 |
| 比較例5 | 0.82 | 2.90 | 1山 | — | — | — | 8.7 | 11 | 3.0 |
| 比較例6 | 0.11 | 0.36 | 1山 | 0.13 | 0.4 | 1山 | 5.1 | 46 | 14 |
| 比較例7 | | | 1山 | 0.12 | 0.39 | 1山 | 4.9 | 45 | 14 |
| 比較例8 | | | 1山 | 0.13 | 0.48 | 1山 | 5.0 | 38 | 10 |
| 比較例9 | 0.11 | 0.52 | 1山 | 0.13 | 0.54 | 1山 | 8.9 | 68 | 16 |
| 比較例10 | 0.17 | 0.51 | 1山 | 0.22 | 0.61 | 1山 | 6.4 | 38 | 13 |
| 参考例1 | 0.11 | 0.36 | 1山 | 0.12 | 0.37 | 1山 | 1.9 | 17 | 5.3 |
| 参考例2 | | | | | 0.41 | | 2.4 | 22 | 6.7 |
| 参考例3 | | | | | 0.42 | | 2.5 | 23 | 6.9 |

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

【表3】

| | 表面Si、Ti** (XPS multiplex測定) | | | 厚み/ nm | | 定量分析 | | 焼結 開始 温度/ °C | TMA後 の直径 0.5μm 以上の SiO ₂ また は TiO ₂ 個 数/μ m ² |
|-------|--------------------------------|--------|--------|--------|-----|----------|----------|-----------------------|--|
| | Si濃度 % | Ti濃度 % | count数 | Si | Ti | Si / ppm | Ti / ppm | | |
| 実施例1 | 0.6 | — | 110 | 0.7 | — | 110 | — | 560 | 0.0 |
| 実施例2 | 1.0 | — | 180 | 0.8 | — | 180 | — | 650 | 0.0 |
| 実施例3 | 1.1 | — | 170 | 0.8 | — | 170 | — | 670 | 0.0 |
| 実施例2R | 0.7 | — | 170 | 1.0 | — | 180 | — | 630 | 0.0 |
| 実施例2S | 0.7 | — | 170 | 0.9 | — | 170 | — | 620 | 0.0 |
| 実施例4 | 1.4 | — | 190 | 4.0 | — | 390 | — | 680 | 0.0 |
| 実施例5 | 1.8 | — | 260 | 8.5 | — | 510 | — | 750 | 0.1 |
| 実施例6 | 1.2 | — | 200 | 1.7 | — | 200 | — | 670 | 0.0 |
| 実施例7 | 1.3 | — | 190 | 1.3 | — | 240 | — | 710 | 0.0 |
| 実施例8 | 1.1 | — | 190 | 1.4 | — | 250 | — | 720 | 0.0 |
| 実施例9 | — | 0.6 | 120 | — | 0.7 | — | 210 | 580 | 0.0 |
| 実施例10 | — | 0.9 | 190 | — | 1.1 | — | 400 | 670 | 0.0 |
| 実施例11 | — | 1.0 | 200 | — | 5.8 | — | 820 | 710 | 0.0 |
| 実施例12 | 0.8 | — | 150 | 0.9 | — | 210 | — | 640 | 0.0 |
| 実施例13 | 1.4 | — | 210 | 1.1 | — | 390 | — | 680 | 0.0 |
| 実施例14 | 1.3 | — | 220 | 1.0 | — | 380 | — | 660 | 0.0 |
| 実施例15 | 1.8 | — | 250 | 7.9 | — | 960 | — | 730 | 0.1 |
| 実施例16 | — | 0.6 | 120 | — | 0.7 | — | 150 | 570 | 0.0 |
| 実施例17 | — | 1.0 | 180 | — | 1.2 | — | 290 | 680 | 0.0 |
| 実施例18 | — | 1.7 | 250 | — | 7.0 | — | 1100 | 760 | 0.1 |
| 実施例19 | 0.6 | — | 120 | 0.6 | — | 210 | — | 670 | 0.0 |
| 実施例20 | 1.0 | — | 190 | 1.2 | — | 450 | — | 670 | 0.0 |
| 実施例21 | 0.9 | — | 180 | 1.0 | — | 500 | — | 650 | 0.0 |
| 実施例22 | 1.1 | — | 200 | 6.6 | — | 900 | — | 730 | 0.0 |
| 実施例23 | — | 0.5 | 100 | — | 0.6 | — | 180 | 590 | 0.0 |
| 実施例24 | — | 0.9 | 0.16 | — | 1.2 | — | 490 | 650 | 0.0 |
| 実施例25 | — | 1.1 | 200 | — | 6.6 | — | 850 | 760 | 0.0 |
| 比較例1 | 0.0 | 0.0 | 0 | — | — | 0 | 0 | 330 | 0.0 |
| 比較例2 | 0.0 | 0.0 | 0 | — | — | 0 | 0 | 310 | 0.0 |
| 比較例3 | 0.0 | 0.0 | 0 | — | — | 0 | 0 | 460 | 0.0 |
| 比較例4 | 0.2 | — | 140 | 0.2 | — | 80 | — | 340 | 0.0 |
| 比較例5 | 0.4 | — | 80 | 0.4 | — | 190 | — | 370 | 0.0 |
| 比較例6 | 0.3 | — | 100 | 0.4 | — | 110 | — | 360 | 0.0 |
| 比較例7 | 0.3 | — | 90 | 0.4 | — | 130 | — | 360 | 0.0 |
| 比較例8 | — | 0.4 | 60 | 0.5 | — | — | 110 | 390 | 0.0 |
| 比較例9 | 0.4 | — | 140 | 0.4 | — | 140 | — | 420 | 0.0 |
| 比較例10 | 0.5 | — | 140 | 0.3 | — | 140 | — | 470 | 0.0 |
| 参考例1 | 1.0 | — | 180 | 0.7 | — | 150 | — | 530 | 0 |
| 参考例2 | 1.3 | — | 240 | 1.8 | — | 420 | — | 590 | 0 |
| 参考例3 | 2.0 | — | 320 | 7.8 | — | 890 | — | 690 | 0.1 |

【0080】

[シランカップリング剤]

アルカリ処理後に酸処理をし、中性のシランカップリング剤水溶液処理をし、最後に水洗をした、実施例1、2、4~8、12、13、15、19、20、22、アルカリ処理

10

20

30

40

50

後に、中性のシランカップリング剤水溶液処理をし、最後に水洗をした、実施例 3、14、21 は、カップリング剤処理をしていない比較例 1 ~ 3、カップリング剤処理前にアルカリ処理をしなかった比較例 4、6 ~ 10 と比較すると、焼結開始温度が 310 ~ 470 から大きく上昇し、560 以上であった。表面処理された金属粉は、表面処理後も原料粉と同じ大きさを維持したままであったことから、凝集することで表面積が減って焼結遅延性が向上したわけではなく、表面処理による何らかの変化によって、焼結遅延性が劇的に向上したと思われる。

化学還元法により得られた実施例 6 も、不均化反応で得られた銅粉と同じように、アルカリ処理をした後に中性のカップリング剤水溶液処理によって、凝集することなく、焼結遅延性が大きく向上することが確認された。

10

【0081】

[チタネートカップリング剤]

アルカリ処理後に酸性のチタネートカップリング剤水溶液処理をし、最後に水洗をした実施例 9 ~ 11、16 ~ 18、23 ~ 25 はカップリング剤処理をしていない比較例 1 ~ 3、カップリング剤処理前にアルカリ処理をしなかった比較例 7 と比較すると、焼結遅延性は大きく向上したと言える。

【0082】

[焼結遅延性、ペースト分散性に対する水洗効果]

図 1、2 から示されるように、同じ焼結開始温度を得るのに必要な Si 量、Al 量はカップリング剤処理後に水洗をした方が少ない。常識的には Si、Ti が多く付着していた方が金属粉表面をより完全に覆う可能性が高くなるので、有利だと考えられている。にもかかわらず、むしろ、Si、Ti を少なくした方が焼結遅延性向上に有利であることを上記の実験結果は示している。

20

また、カップリング剤処理後に水洗を行った場合は、ペースト塗膜の Rz が減少しすなわちペーストが平坦になった。ペースト塗膜の平坦化は、薄い塗膜を形成した場合に重要となり、MLCC の内部電極の薄層化 (1 μm) に大きく貢献する。

【0083】

[焼結体中の SiO₂、TiO₂ 粒子の個数]

TMA 試験後の焼結体断面を観察したところ、上記表面処理された金属粉を使用したにもかかわらず、焼結体の断面において、大きな直径 (粒子の最小外接円) の SiO₂、TiO₂ 粒子の個数 (個数 / μm²) が少ないものとなっていることが分かった。

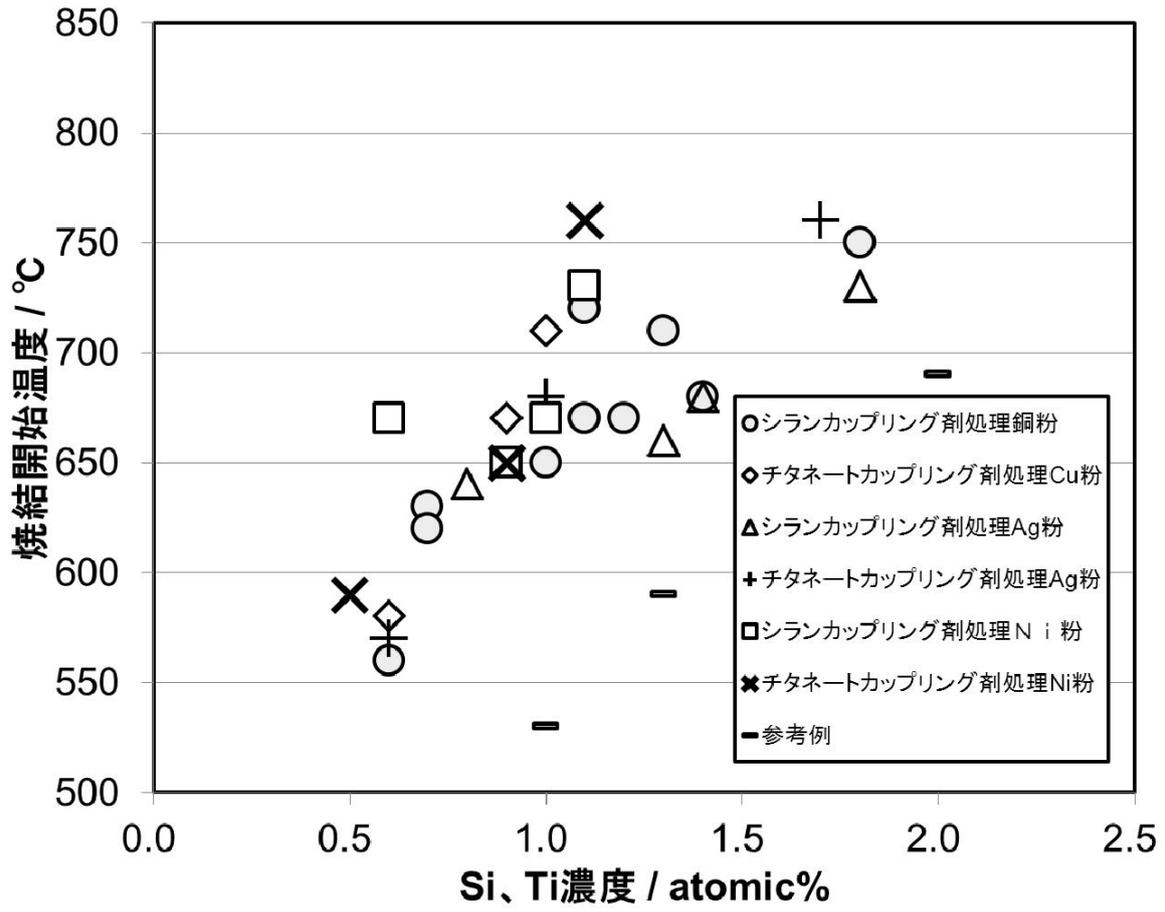
30

【産業上の利用可能性】

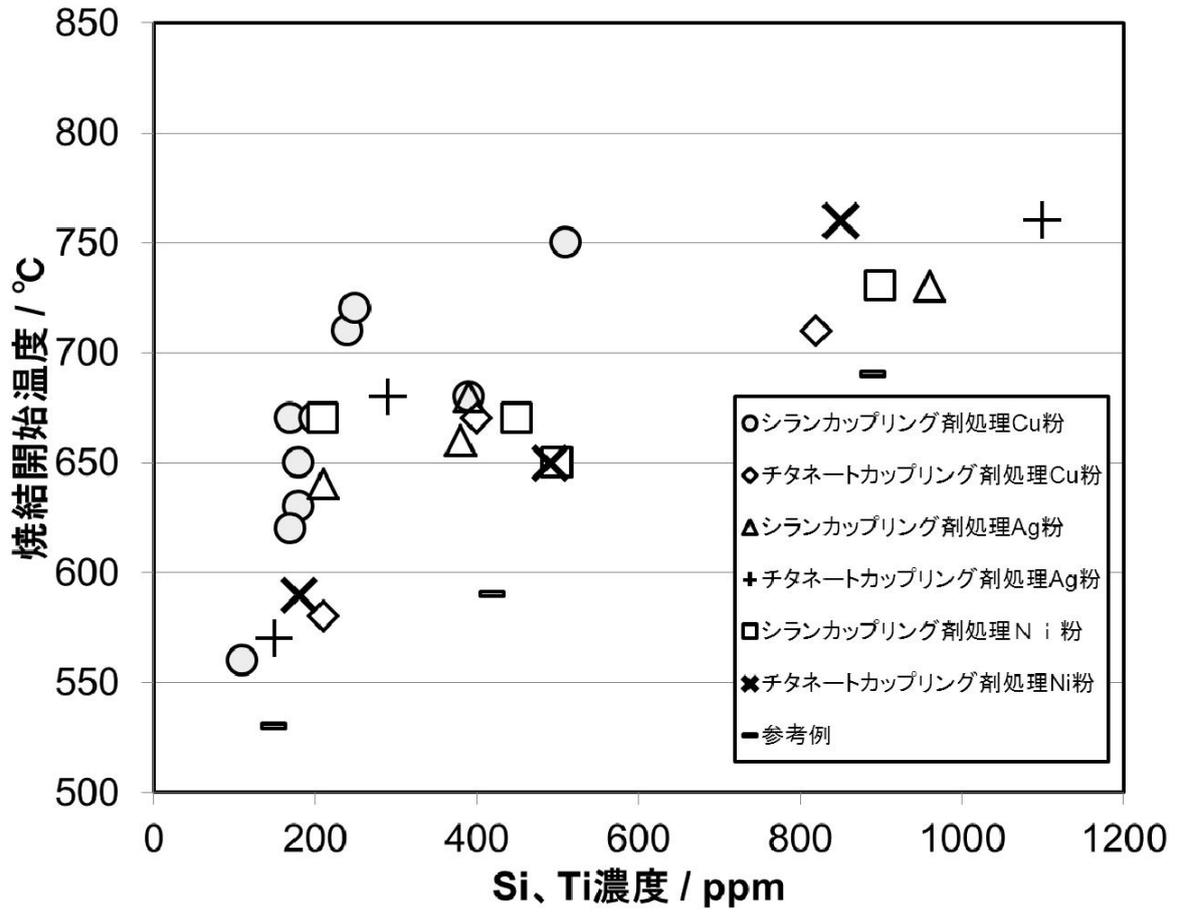
【0084】

本発明によれば、焼結遅延性、分散性に優れた、表面処理された金属粉を得ることができる。本発明による表面処理された金属粉は、高温焼結性が求められる用途、例えば、チップ積層セラミックコンデンサー用電極、結晶系シリコン太陽電池の裏面の Al 電極上の電極の製造に好適に使用できる。本発明は産業上有用な発明である。

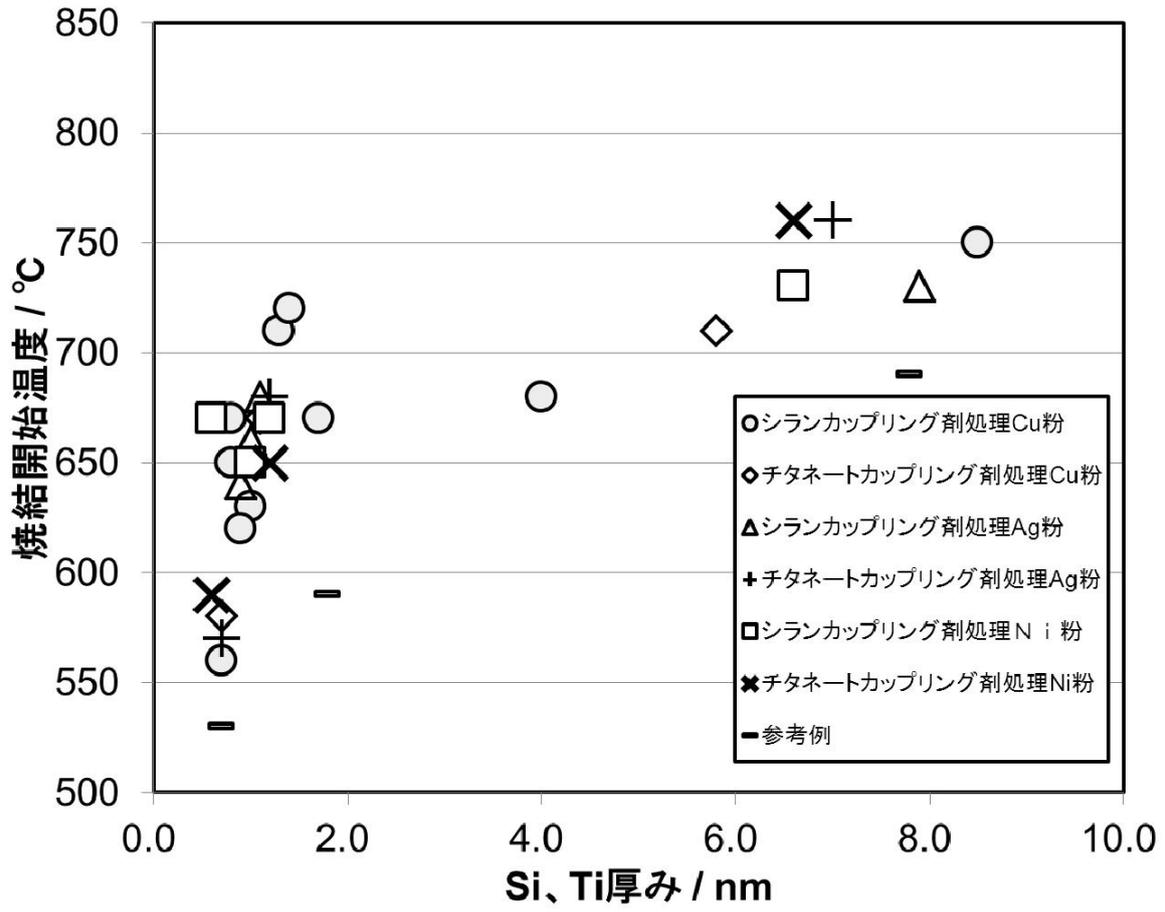
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H 0 1 G 4/232 (2006.01)
H 0 1 G 4/30 (2006.01)
H 0 5 K 1/09 (2006.01)

F I

H 0 1 B 1/22 A
H 0 1 B 5/00 E
H 0 1 G 4/12 3 6 1
H 0 1 G 4/30 3 0 1 C
H 0 5 K 1/09 A