



(10) **DE 10 2016 120 155 A1** 2017.04.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 120 155.3**

(22) Anmeldetag: **24.10.2016**

(43) Offenlegungstag: **27.04.2017**

(51) Int Cl.: **B22F 1/02 (2006.01)**

B22F 9/20 (2006.01)

H01B 1/02 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2015-209839 26.10.2015 JP

(71) Anmelder:
DOWA Electronics Materials Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München, DE**

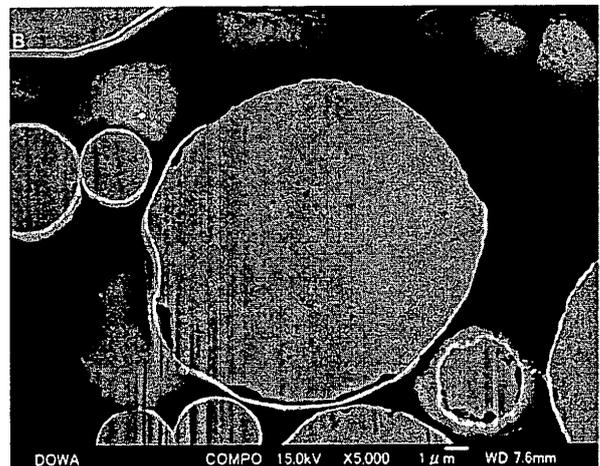
(72) Erfinder:
**Koubu, Hiroaki, Tokyo, JP; Nogami, Noriaki,
Tokyo, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metallverbundwerkstoffpulver und Verfahren zur Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein silberbeschichtetes Kupferpulver hergestellt, wobei die Fläche eines Kupferpulvers, das einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,1 bis 100 µm aufweist, mit 5 Gewichts-% oder mehr Silber beschichtet ist, und das silberbeschichtete Kupferpulver wird in den Auslaufflammenebereich eines thermischen Plasmas gesprüht, um zu bewirken, dass das Silber an der Fläche des Kupferpulvers in die Korngrenzen von Kupfer an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert, um ein Metallverbundwerkstoffpulver zu erzeugen, wobei der Prozentsatz der durch Silber an dem Querschnitt des Metallverbundwerkstoffpulvers besetzten Fläche zwischen 3 und 20% liegt.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Metallverbundwerkstoffpulver sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Metallverbundwerkstoffpulver zur Verwendung in einer leitenden Paste oder dergleichen sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Herkömmlich wird zur Bildung von Elektroden und Drähten von elektronischen Teilen durch Druckverfahren und so weiter eine leitende Paste verwendet, die durch Mischen eines Lösemittels, eines Harzes, eines Dispersionsmittels und so weiter in einem leitenden Metallpulver, wie Silber- oder Kupferpulver, erzeugt wird.

[0003] Jedoch ist Silberpulver teuer, da es ein Pulver eines Edelmetalls ist, obwohl es einen sehr geringen spezifischen Volumenwiderstand aufweist, um ein gutes leitendes Material zu sein. Andererseits weist Kupferpulver eine überlegene Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) gegenüber der von Silberpulver auf, da es leicht oxidiert wird, obwohl es einen geringen spezifischen Volumenwiderstand aufweist, um ein gut leitendes Material zu sein.

[0004] Um diese Probleme zu lösen, ist ein silberbeschichtetes Kupferpulver, wobei die Fläche des Kupferpulvers mit Silber beschichtet ist, als ein Metallpulver zur Verwendung in einer leitenden Paste vorgeschlagen worden (siehe beispielsweise japanische Patentveröffentlichungsnummern 2010-174311 und 2010-077495). Jedoch schreitet in den silberbeschichteten Kupferpulvern, die in den japanischen Patentveröffentlichungsnummern 2010-174311 und 2010-077495 offenbart sind, wenn ein Anteil der Fläche des Kupfers vorhanden, der nicht mit Silber beschichtet ist, eine Oxidation von diesem Abschnitt voran, so dass die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) davon unzureichend ist.

[0005] Insbesondere schreitet, da Sauerstoff leicht in Korngrenzen diffundiert, eine Oxidation von den Korngrenzen von Kupfer durch die Diffusion (Korngrenzendiffusion) von Sauerstoff entlang der Korngrenzen von Kupfer fort.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die vorher erwähnten Probleme zu beseitigen und ein Metallverbundwerkstoffpulver bereitzustellen, das Kupfer und Silber enthält und das in der

Lage ist, die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) desselben dadurch zu verbessern, dass ein Fortschreiten einer Oxidation von den Korngrenzen von Kupfer verhindert wird, sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben bereitzustellen.

[0007] Um die vorher erwähnten und anderen Aufgaben zu erreichen, haben die Erfinder ausgiebige Studien durchgeführt und herausgefunden, dass es möglich ist, ein Metallverbundwerkstoffpulver zu erzeugen, das in der Lage ist, die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) desselben dadurch zu verbessern, dass ein Fortschreiten einer Oxidation von den Korngrenzen von Kupfer verhindert wird, wenn ein silberbeschichtetes Kupferpulver, wobei die Fläche eines Kupferpulvers mit Silber beschichtet ist, in einen Auslaufflammenebereich (engl. tail flame region) eines thermischen Plasmas gesprüht wird, um zu bewirken, dass Silber an der Fläche des Kupferpulvers in eine Korngrenze des Kupfers an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert. Somit haben die Erfinder die vorliegende Erfindung gemacht.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung eines Metallverbundwerkstoffpulvers vorgesehen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass: ein silberbeschichtetes Kupferpulver bereitgestellt wird, wobei die Fläche eines Kupferpulvers mit Silber beschichtet ist; und das silberbeschichtete Kupferpulver in einen Auslaufflammenebereich eines thermischen Plasmas gesprüht wird, um zu bewirken, dass Silber an der Fläche des Kupferpulvers in eine Korngrenze von Kupfer an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert.

[0009] Mit diesem Verfahren zur Erzeugung eines Metallverbundwerkstoffpulvers weist der Auslaufflammenebereich des thermischen Plasmas bevorzugt eine Temperatur von 2000 bis 5000 K auf. Das Kupferpulver wird bevorzugt durch Zerstäuben erzeugt. Das Kupferpulver weist bevorzugt einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,1 bis 100 µm auf. Der Gehalt an Silber in Bezug auf das silberbeschichtete Kupferpulver beträgt bevorzugt 5 Gewichts-% oder mehr.

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Metallverbundwerkstoffpulver vorgesehen, das umfasst: ein Kupferpulver; und Silber, das in eine Korngrenze von Kupfer an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert. Bei diesem Metallverbundwerkstoffpulver weist das Kupferpulver bevorzugt einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,1 bis 100 µm auf. Der Gehalt an Silber in Bezug auf das Metallverbundwerkstoffpulver beträgt bevorzugt 5 Gewichts-% oder mehr. Der Prozentsatz einer Fläche, die durch Silber besetzt ist, an einem Querschnitt des Metallverbundwerkstoffpulvers beträgt bevorzugt 3 bis 20%.

[0011] In der Beschreibung bezeichnet der Ausdruck "der durchschnittliche Partikeldurchmesser eines Kupferpulvers" den Partikeldurchmesser (D_{50} -Durchmesser), der 50% einer Ansammlung in kumulativer Verteilung des Kupferpulvers entspricht, wie durch einen Partikelgrößenanalysator mit Laserbeugung gemessen ist.

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, ein Metallverbundwerkstoffpulver bereitzustellen, das Kupfer und Silber enthält und in der Lage ist, die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) desselben zu verbessern, indem ein Fortschreiten einer Oxidation von den Korngrenzen von Kupfer verhindert wird, sowie ein Verfahren zur Erzeugung desselben bereitzustellen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Die vorliegende Erfindung wird aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung und den begleitenden Zeichnungen der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung besser verständlich. Jedoch sollen die Zeichnungen nicht zur Beschränkung der Erfindung auf eine spezifische Ausführungsform dienen, sondern dienen nur der Erläuterung und dem Verständnis.

[0014] In den Zeichnungen ist:

[0015] Fig. 1 ein Zusammensetzungsbild im BE-Modus (Elektronenrückstreumodus) (COMPO-Bild), das durch Beobachten eines Querschnitts eines silberbeschichteten Kupferpulvers, das im Vergleichsbeispiel erhalten wurde, mittels eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-SEM) erhalten wurde;

[0016] Fig. 2 ein COMPO-Bild ist, das durch Beobachten eines Querschnitts eines Metallverbundwerkstoffpulvers, das im Beispiel erhalten wurde, mittels des FE-SEM erhalten wurde;

[0017] Fig. 3 ein Zuordnungsbild ist, das durch Beobachten eines Querschnitts des Metallverbundwerkstoffpulvers, das im Beispiel erhalten wurde, mittels eines energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDS) und eines Feldemissions-Augerelektrenspektrometers (FE-AES) erhalten wurde;

[0018] Fig. 4 ein Diagramm ist, das die gemessenen Ergebnisse in der Thermographie-Differenzthermoanalyse (TG-DTA) des im Vergleichsbeispiel erhaltenen silberbeschichteten Kupferpulvers gezeigt ist; und

[0019] Fig. 5 ein Diagramm ist, das die gemessenen Ergebnisse in dem TG-DTA des als Beispiel erhaltenen Metallverbundwerkstoffpulvers zeigt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0020] Bei einer bevorzugten Ausführungsform eines Verfahrens zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein silberbeschichtetes Kupferpulver, wobei eine Fläche eines Kupferpulvers mit Silber beschichtet ist, in einen Auslaufflambereich eines thermischen Plasmas gesprüht, um zu bewirken, dass Silber an der Fläche des Kupferpulvers in die Korngrenzen des Kupfers an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert.

[0021] Obwohl das Kupferpulver, das als ein Rohmaterial verwendet ist, durch das Nassreduzierungsverfahren, Elektrolyseverfahren, Dampfphasenverfahren oder dergleichen erzeugt werden kann, wird es bevorzugt durch ein sogenanntes Zerstäubungsverfahren (wie ein Gaszerstäubungsverfahren oder ein Wasserzerstäubungsverfahren) zur Erzeugung eines feinen Pulvers durch schnelles Abkühlen und Verfestigen von Kupfer erzeugt, das bei einer Temperatur von nicht weniger als dessen Schmelztemperatur geschmolzen ist, indem ein unter hohem Druck stehendes Gas oder unter hohem Druck stehendes Wasser mit dem geschmolzenen Kupfer zusammen trifft, um zu bewirken, dass es von dem unteren Abschnitt einer Pfanne tropft. Insbesondere ist es, wenn das Kupferpulver durch ein sogenanntes Wasserzerstäubungsverfahren zum Sprühen eines unter hohem Druck stehenden Wassers erzeugt wird, möglich, ein Kupferpulver mit kleinem Partikeldurchmesser zu erhalten, so dass es möglich ist, die elektrische Leitfähigkeit einer elektrisch leitenden Paste aufgrund der Zunahme der Anzahl von Kontaktpunkten zwischen den Partikeln des Kupferpulvers zu verbessern, wenn das Kupferpulver zur Herstellung der elektrisch leitenden Paste verwendet ist.

[0022] Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des Kupferpulvers liegt bevorzugt im Bereich zwischen $0,1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$, bevorzugter im Bereich zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ und am bevorzugtesten im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$. Wenn der durchschnittliche Partikeldurchmesser des Kupferpulvers kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ ist, ist es nicht bevorzugt, da dies einen schlechten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des silberbeschichteten Kupferpulvers hat. Andererseits ist es, wenn der durchschnittliche Partikeldurchmesser des Kupfers $100 \mu\text{m}$ überschreitet, nicht bevorzugt, da es schwierig ist, feine Drähte zu bilden.

[0023] Als ein Verfahren zum Beschichten des Kupferpulvers mit Silber kann ein Verfahren zum Abscheiden von Silber an der Fläche des Kupferpulvers durch ein Substituierungsverfahren, das eine Substitutionsreaktion zum Substituieren von Silber gegen Kupfer verwendet, oder durch ein Reduktionsverfah-

ren unter Verwendung eines Reduktionsmittels verwendet werden. Beispielsweise kann ein Verfahren zum Abscheiden von Silber an der Fläche des Kupferpulvers verwendet werden, während eine Lösung, die das Kupferpulver und Silberionen in einem Lösemittel enthält, gerührt wird, oder es kann ein Verfahren zum Abscheiden von Silber an der Fläche des Kupferpulvers verwendet werden, während eine gemischte Lösung einer Lösung, die das Kupferpulver und ein organisches Material in einem Lösemittel enthält, sowie einer Lösung, die Silberionen und ein organisches Material in einem Lösemittel enthält, gerührt wird.

[0024] Als das Lösemittel kann Wasser, ein organisches Lösemittel oder ein daraus gemischtes Lösemittel verwendet werden. Wenn ein Lösemittel, das durch Mischen von Wasser mit einem organischen Lösemittel hergestellt ist, verwendet ist, ist es notwendig, ein organisches Lösemittel zu verwenden, das bei Raumtemperatur (20 bis 30°C) flüssig ist, und das Mischverhältnis von Wasser zu dem organischen Lösemittel kann gemäß dem verwendeten organischen Lösemittel geeignet eingestellt werden. Wenn Wasser als das Lösemittel verwendet wird, kann destilliertes Wasser, ionengetauschtes Wasser, industrielles Wasser oder dergleichen verwendet werden, sofern nicht die Möglichkeit besteht, dass Unreinheiten darin gemischt sind.

[0025] Als Rohmaterialien von Silber wird bevorzugt Silbernitrat mit einer hohen Löslichkeit in Bezug auf Wasser und viele organische Lösemittel bevorzugt verwendet, da es notwendig ist, dass Silberionen in einer Lösung vorhanden sind. Um eine Reaktion zum Beschichten des Kupferpulvers mit Silber (Silberbeschichtungsreaktion) so gleichförmig wie möglich auszuführen, wird bevorzugt eine Silbernitratlösung, die durch Lösen von Silbernitrat in einem Lösemittel (Wasser, einem organischen Lösemittel oder einem gemischten Lösemittel daraus) hergestellt ist, und nicht festes Silbernitrat bevorzugt verwendet. Die Menge der verwendeten Silbernitratlösung, die Konzentration des Silbernitrats in der Silbernitratlösung und die Menge des organischen Lösemittels können gemäß der Menge der beabsichtigten silber-haltigen Schicht bestimmt werden.

[0026] Um Silber gleichförmiger zu bilden, kann ein Gelatmittel der Lösung hinzugesetzt werden. Als Gelatmittel wird bevorzugt ein Gelatmittel verwendet, das eine hohe Komplexstabilisierungskonstante in Bezug auf Kupferionen und so weiter aufweist, um so ein erneutes Abscheiden von Kupferionen und so weiter zu verhindern, die durch Substitutionsreaktion zur Substitution von Silberionen gegen metallisches Kupfer als umgekehrt gebildete Produkte gebildet werden. Insbesondere wird das Gelatmittel bevorzugt im Hinblick auf die Komplexstabilisierungskonstante in Bezug auf Kupfer gewählt, da das Kupferpulver, das

als der Kern des silberbeschichteten Kupferpulvers dient, Kupfer als ein Hauptzusammensetzungselement enthält. Insbesondere kann als das Gelatmittel ein Gelatmittel verwendet werden, das aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Iminodiessigsäure, Diethylentriamin, Triethylendiamin und Salzen davon besteht.

[0027] Um die Silberbeschichtungsreaktion stabil und sicher auszuführen, kann der Lösung ein pH-Puffer hinzugefügt werden. Als der pH-Puffer kann Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumwasser, Natriumhydrogencarbonat oder dergleichen verwendet werden.

[0028] Wenn die Silberbeschichtungsreaktion ausgeführt wird, wird eine Lösung, die ein Silbersalz enthält, bevorzugt einer Lösung hinzugesetzt, in der das Kupferpulver ausreichend durch Rühren der Lösung verteilt ist, nachdem das Kupferpulver darin hinzugesetzt wurde, bevor das Silbersalz hinzugesetzt wird. Die Reaktionstemperatur in der Silberbeschichtungsreaktion kann eine Temperatur sein, bei der keine Verfestigung oder Verdampfung der Reaktionslösung bewirkt wird. Die Reaktionstemperatur wird auf bevorzugt 10 bis 40°C und bevorzugter 15 bis 35°C eingestellt. Die Reaktionszeit kann auf den Bereich von 1 Minute bis 5 Stunden festgelegt sein, obwohl sie gemäß der Menge an Beschichtungssilber und der Reaktionstemperatur variiert.

[0029] Der Gehalt (Beschichtungsmenge) von Silber in Bezug auf das silberbeschichtete Kupferpulver beträgt bevorzugt 5 Gewichts-% oder mehr und liegt bevorzugter im Bereich von 7 Gewichts-% bis 50 Gewichts-%, bevorzugter im Bereich von 8 Gewichts-% bis 40 Gewichts-% und am bevorzugtesten im Bereich von 9 Gewichts-% bis 20 Gewichts-%. Wenn der Gehalt an Silber kleiner als 5 Gewichts-% ist, ist es nicht bevorzugt, da dies einen schlechten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des silberbeschichteten Kupferpulvers hat. Wenn andererseits der Gehalt an Silber 50 Gewichts-% überschreitet, ist es nicht bevorzugt, da die Kosten dafür aufgrund der Zunahme der zu verwendenden Silbermenge hoch sind.

[0030] Das somit erhaltene silberbeschichtete Kupferpulver wird in den Auslaufflambereich eines thermischen Plasmas zur Wärmebehandlung gesprüht, um zu bewirken, dass Silber an der Fläche des Kupferpulvers in die Korngrenzen des Kupfers an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert. Da Plasmaflammen reine Gase verwenden, besteht nicht die Wahrscheinlichkeit, dass an dem silberbeschichteten Kupferpulver, das in den Auslaufbereich bzw. hinteren oder Endbereich einer Flamme des thermischen Plasmas gesprüht wird, Unreinheiten angehaftet werden. Die Zeitdauer zum Aufbringen von Wärme auf das silberbeschichtete Kupferpulver durch den Auslaufflambereich des thermischen Plasmas ist ei-

ne kurze Zeitdauer, so dass es möglich ist, die Aggregation des silberbeschichteten Kupferpulvers zu verhindern.

[0031] Bei einem typischen Verfahren zur Verwendung eines thermischen Plasmas, um ultrafeine Partikel (Nanopartikel) durch direktes Zuführen eines Rohmaterials in eine Plasmaflamme zu erzeugen, wird das Rohmaterial augenblicklich auf Tausende Grad Celsius in einem Hochtemperaturbereich von nicht weniger als 10.000°C der Plasmaflamme erhitzt, so dass es in Atome und/oder Radikale zersetzt wird, um schnell auf etwa 1000°C, bei der eine homogene Kernbildung stattfindet, in einem stromabwärtigen Niedertemperaturbereich gekühlt zu werden, um ultrafeine Partikel zu synthetisieren. Jedoch wird bei der bevorzugten Ausführungsform eines Verfahrens zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers gemäß der vorliegenden Erfindung das silberbeschichtete Kupferpulver in den Plasma-Auslaufflambereich mit einer Temperatur von 2000 bis 5000 K zugeführt, so dass Silber, das einen geringeren Schmelzpunkt als Kupfer aufweist, zur Diffusion schmilzt, während das silberbeschichtete Kupferpulver durch den Plasma-Auslaufflambereich innerhalb einer sehr kurzen Zeitdauer geführt wird. Daher ist es möglich, das Silber an der Fläche des Kupferpulvers in die Korngrenzen von Kupfer in dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert, während die Form des Kupferpulvers, das als der Kern des silberbeschichteten Kupferpulvers dient, in gewissem Ausmaß beibehalten wird. Ferner wird bevorzugt bewirkt, dass Silber an der Fläche des Kupferpulvers in die Korngrenzen von Kupfer an dem Inneren des Kupferpulvers bis zu einem Drittel oder mehr des Partikeldurchmessers des Kupferpulvers von der Fläche des Kupferpulvers diffundiert, und wird bevorzugt bewirkt, dass es in die gesamten Korngrenzen des Kupfers an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert.

[0032] Das Sprühen des silberbeschichteten Kupferpulvers in den Auslaufflambereich des thermischen Plasmas kann mittels einer Vorrichtung für thermisches Plasma ausgeführt werden. Um das silberbeschichtete Kupferpulver in den Auslaufflambereich des thermischen Plasmas, das eine Temperatur von 2000 bis 5000 K aufweist, mittels der Vorrichtung für thermisches Plasma zuzuführen, beträgt der Ausgang der Plasmavorrichtung bevorzugt 2 bis 10 kW, bevorzugt 4 bis 8 kW und am bevorzugtesten 5 bis 7 kW. Der Durchfluss von Argongas für Plasma liegt bevorzugt zwischen 5 bis 40 l/min und bevorzugt zwischen 15 bis 25 l/min. Der Durchfluss von Trägerstickstoffgas zur Lieferung des silberbeschichteten Kupferpulvers beträgt bevorzugt 0 bis 3 l/min und bevorzugt 0 bis 0,5 l/min. Der Druck in der Vorrichtung beträgt bevorzugt 0 bis 100 kPa und bevorzugt 50 bis 100 kPa. Die gelieferte Menge des silberbeschichteten Kupferpulvers beträgt bevorzugt 0,1 bis 400 g/min und bevorzugt 100 bis 400 g/min.

[0033] Bei der oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsform eines Verfahrens zur Erzeugung eines Metallverbundwerkstoffpulvers gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, ein Metallverbundwerkstoffpulver zu erzeugen, bei dem Silber in die Korngrenzen von Kupfer in dem Inneren eines Kupferpulvers diffundiert. Der Gehalt an Silber in Bezug auf den des Metallverbundwerkstoffpulvers kann 5 Gewichts-% oder mehr (bevorzugt 7 bis 50 Gewichts-%, bevorzugt 8 bis 40 Gewichts-% und am bevorzugtesten 9 bis 20 Gewichts-%) aufweisen. Der Prozentsatz einer Fläche, die durch Silber an einem Querschnitt des Metallverbundwerkstoffpulvers besetzt ist, kann 3 bis 20% (bevorzugt 8 bis 20%) betragen.

[0034] In den Korngrenzen zerfällt die Anordnung von Kristallen in Unordnung, und Sauerstoff kann leicht diffundieren, so dass eine Oxidation von den Korngrenzen von Kupfer durch die Diffusion (Korngrenzendiffusion) von Sauerstoff entlang der Korngrenzen von Kupfer fortschreitet. Jedoch wird in dem Metallverbundwerkstoffpulver gemäß der vorliegenden Erfindung bewirkt, dass Silber in die Korngrenzen von Kupfer an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert, um die Korngrenzen von Kupfer an dem Inneren des Kupferpulvers zu füllen. Daher ist es möglich, eine Oxidation von den Korngrenzen von Kupfer zu unterdrücken, so dass es möglich ist, ein Metallverbundwerkstoffpulver bereitzustellen, das eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweist.

[0035] Beispiele eines Metallverbundwerkstoffpulvers und eines Verfahrens zur Erzeugung desselben gemäß der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend detaillierter erläutert.

Vergleichsbeispiel

[0036] Es wurde ein kommerziell verfügbares Kupferpulver hergestellt, das durch Zerstäuben erzeugt wurde (kugelförmig zerstäubtes Kupferpulver, das von Nippon Atomized Metal Powders Corporation hergestellt wurde, wobei das Kupferpulver eine Reinheit von 99,9 Gewichts-% und einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 5 µm aufwies).

[0037] Es wurde auch eine Lösung (Lösung 1) hergestellt, die durch Lösen von 2,6 kg Ammoniumcarbonat in 450 kg reinem Wasser erhalten wurde, und eine Lösung (Lösung 2) hergestellt, die durch Zusatz von 92 kg einer wässrigen Silbernitratlösung, die 16,904 kg Silber enthielt, zu einer Lösung erhalten wurde, die durch Lösen von 319 kg von EDTA-4Na (43%) und 76 kg Ammoniumcarbonat in 284 kg reinem Wasser enthielt.

[0038] Anschließend wurden in der Stickstoffatmosphäre 100 kg des oben beschriebenen Kupferpulvers der Lösung 1 hinzugesetzt, und die Temperatur

der Lösung wurde auf 35°C erhöht, während die Lösung gerührt wurde. Anschließend wurde die Lösung 2 der Lösung, die das darin dispergierte Kupfer enthielt, hinzugesetzt und wurde für 30 Minuten gerührt.

[0039] Anschließend wurde ein Feststoffgehalt, der durch Filtration erhalten wurde, mit ionengetauschtem Wasser gewaschen, bis ein transparentes Filtrat erhalten wurde, und dann wurde der gewaschene Festgehalt bei 70°C vakuumgetrocknet, um ein Kupferpulver zu erhalten, das mit Silber beschichtet war (ein silberbeschichtetes Kupferpulver).

[0040] Nachdem ein Querschnitt des silberbeschichteten Kupferpulvers, das somit erhalten wurde, durch einen Querschnittspolierer (CP) erzeugt wurde, wurde der Querschnitt mittels eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-SEM) betrachtet. Das Zusammensetzungsbild im BE-Modus (COMPO-Bild) des Querschnitts des silberbeschichteten Kupferpulvers in dieser Beobachtung ist in **Fig. 1** gezeigt. In diesem COMPO-Bild erscheint, da die Helligkeit höher ist, wenn das Atomgewicht größer ist, Silber leichter als Kupfer, so dass der relativ geringe Anteil der Helligkeit Silber entspricht und der dunkle Anteil davon dem Kupfer entspricht. Aus dem COMPO-Bild kann gesehen werden, dass das Kupferpulver mit Silber in dem silberbeschichteten Kupferpulver beschichtet ist, das bei diesem Vergleichsbeispiel erhalten wurde. Ferner zeigen die schwarzen Linien, die an der Innenseite des Kupferpulvers beobachtet werden können, das als der Kern des silberbeschichteten Kupferpulvers dient, die Korngrenzen von Kupferpulver.

[0041] Anschließend wurde ein Thermographie/Differentialthermoanalysator (TG-DTA-Vorrichtung) (Thermo Plus EVO2 TG-8120, das von Rigaku Co., Ltd. erzeugt wurde) zum Ausführen der TG-DTA-Messung von 40 mg des silberbeschichteten Kupferpulvers verwendet, das von dem erhaltenen silberbeschichteten Kupferpulver durch Erhöhen seiner Temperatur mit einer Rate der Temperaturzunahme von 10°C/min von Raumtemperatur (25°C) auf 400°C (verteilt wurde), während Luft bei einem Durchfluss von 200 ml/min darin eingeströmt wurde. Die gemessenen Ergebnisse davon sind in **Fig. 4** gezeigt. Auf der Basis einer Rate (%) der Gewichtszunahme, die aus einer Differenz (dem Gewicht, das durch Erwärmung erhöht ist) zwischen jedem der Gewichte des silberbeschichteten Kupferpulvers, das bei Temperaturen von 200°C, 250°C, 300°C, 350°C und 400°C bei dieser Messung erhalten wurde, und dem Gewicht des silberbeschichteten Kupferpulvers vor der Erwärmung in Bezug auf das Gewicht des silberbeschichteten Kupferpulvers vor der Erwärmung erhalten wurde, wurde die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) des silberbeschichteten Kupferpulvers durch Bewerten der Hochtemperaturstabilität (in Bezug auf Oxidation) des silberbeschichteten Kupferpulvers in

Luft unter der Annahme bewertet, dass alle Gewichte, die durch Erwärmung erhöht wurden, Gewichte waren, die durch Oxidation des silberbeschichteten Kupferpulvers erhöht wurden. Infolgedessen betragen die Raten der Gewichtszunahme bei 200°C, 250°C, 300°C, 350°C und 400°C gleich 0,16%, 0,46%, 1,27%, 3,80% bzw. 6,54%. In der TG-DTA-Messung des silberbeschichteten Kupferpulvers, das bei diesem Vergleichsbeispiel erhalten wurde, erschien eine exotherme Spitze (mit einer Gewichtszunahme aufgrund der Oxidation).

[0042] Das COMPO-Bild des Querschnitts des in **Fig. 1** gezeigten, silberbeschichteten Kupferpulvers und eine Partikelanalysatorsoftware (Region Adviser, die durch SYSTEM IN FRONTIER INC. hergestellt wurde) wurden zum Ausführen der Bildanalyse des Querschnitts des silberbeschichteten Kupferpulvers bei diesem Vergleichsbeispiel verwendet. Bei dieser Bildanalyse wurde, nachdem die Datenglättung des COMPO-Bildes ausgeführt wurde, dessen Kontrast auf 100 eingestellt, und dessen Helligkeit wurde zwischen 60 und 100 in einem automatischen Kontrast-Helligkeits-Steuerabschnitt (ACB) gesteuert, und es wurde eine binär codierte Bearbeitung in einem Histogrammsystem (eine Bearbeitung zum Bilden eines Histogramms von Helligkeitswerten an dem Bild, um das Bild auf der Basis der Tendenz des Histogramms zu binarisieren) durch eine Bereichssegmentierung ausgeführt. Als Folge davon betrug der Prozentsatz von Silber in Bezug auf die gesamte Querschnittsfläche des silberbeschichteten Kupferpulvers (die Menge an Silber an dem Querschnitt) 3,85%, was kleiner als der Gehalt an Silber (11,06%) war. Ferner wurde der Gehalt von Silber in dem silberbeschichteten Kupferpulver bei diesem Vergleichsbeispiel wie folgt erhalten. Zunächst wurden 5,0 g des silberbeschichteten Kupferpulvers zu 40 ml einer wässrigen Salpetersäurelösung hinzugefügt, die durch Verdünnen einer wässrigen Salpetersäurelösung, die eine spezifische Dichte von 1,38 aufweist, mit reinem Wasser auf ein Volumenverhältnis von 1:1 hergestellt wurde, und die Lösung wurde durch eine Heizung gesiedet, um das silberbeschichtete Kupferpulver darin vollständig zu lösen. Anschließend wurde eine wässrige Chlorwasserstoffsäurelösung, die durch Verdünnen einer wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung, die eine spezifische Dichte von 1,18 aufweist, mit reinem Wasser bei einem Volumenverhältnis von 1:1 hergestellt wurde, der oben beschriebenen wässrigen Lösung hinzugefügt, in der das silberbeschichtete Kupferpulver nach und nach vollständig gelöst wurde, um Silberchlorid abzuscheiden, und die wässrige Chlorwasserstoffsäurelösung wurde hinzugefügt, bis keine Niederschläge von Silberchlorid mehr erzeugt wurden. Der Gehalt von Silber wurde aus dem Gewicht des erhaltenen Silberchlorids berechnet, um den Gehalt an Silber in dem silberbeschichteten Kupferpulver zu erhalten.

Beispiel

[0043] Das silberbeschichtete Kupferpulver, das bei dem Vergleichsbeispiel erhalten wurde, wurde in den Auslaufflambereich eines thermischen Plasmas mittels einer Vorrichtung für thermisches Plasma (Nanoparticle Synthesis Experimental Apparatus, die von JEOL Ltd. hergestellt wurde) zur Wärmebehandlung gesprüht, um ein Metallverbundwerkstoffpulver zu erhalten. Dieser Plasmaauslaufflambereich war Rot, so dass bestimmt werden kann, dass dessen Temperatur zwischen 3000 und 5000 K lag. Bei diesem Prozess betrug der Ausgang der Vorrichtung für thermisches Plasma 6 kW. Der Durchfluss von Argongas für Plasma lag bei 20 l/min und der Durchfluss von Trägerstickstoffgas zur Lieferung des silberbeschichteten Kupferpulvers betrug 2 l/min. Der Druck in der Vorrichtung betrug 50 kPa, und die Menge des silberbeschichteten Kupferpulvers, die geliefert wurde, lag bei 2,5 g/min.

[0044] Nachdem ein Querschnitt des somit erhaltenen Metallverbundwerkstoffpulvers durch den Querschnittspolierer (CP) erhalten wurde, wurde der Querschnitt mittels des Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-SEM) betrachtet. Das COMPO-Bild des Querschnitts des Metallverbundwerkstoffpulvers bei dieser Beobachtung ist in **Fig. 2** gezeigt. Aus diesem COMPO-Bild kann gesehen werden, dass bewirkt wird, dass Silber in die gesamten Korngrenzen des Kupfers an der Innenseite des Kupferpulvers diffundiert, obwohl die Fläche des Kupferpulvers in dem Metallverbundwerkstoffpulver, das bei diesem Beispiel erhalten ist, nicht mit Silber beschichtet ist.

[0045] Anschließend wurde der Querschnitt des Metallverbundwerkstoffpulvers, das bei diesem Beispiel erhalten wurde, mittels eines energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDS) und eines Feldemissions-Augerelektronenspektrometers (FE-AES) betrachtet. Das Zuordnungsbild des Querschnitts des Metallverbundwerkstoffpulvers bei dieser Betrachtung ist in **Fig. 3** gezeigt. Aus diesem Zuordnungsbild ist auch zu sehen, dass bewirkt wurde, dass das Silber in die Korngrenzen von Kupfer diffundiert ist.

[0046] Mit Bezug auf das erhaltene Metallverbundwerkstoffpulver wurde die TG-DTA-Messung durch dasselbe Verfahren ausgeführt, wie bei dem Vergleichsbeispiel. Die gemessenen Ergebnisse davon sind in **Fig. 5** gezeigt. Auf der Basis einer Rate (%) der Gewichtszunahme, die aus einer Differenz (das durch Erwärmung erhöhte Gewicht) zwischen jedem der Gewichte des Metallverbundwerkstoffpulvers, die bei Temperaturen von 200°C, 250°C, 300°C, 350°C und 400°C bei dieser Messung erhalten wurden, und dem Gewicht des Metallverbundwerkstoffpulvers vor dem Erwärmen in Bezug auf das Gewicht des Metallverbundwerkstoffpulvers vor dem Erwärmen erhalten wurden, wurde die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit)

des Metallverbundwerkstoffpulvers durch Bewerten der Hochtemperaturstabilität (in Bezug auf Oxidation) des Metallverbundwerkstoffpulvers in Luft unter der Annahme bewertet, dass alle Gewichte, die durch Erwärmen erhöht wurden, Gewichte waren, die durch die Oxidation des Metallverbundwerkstoffpulvers erhöht wurden. Infolgedessen betrugen die Raten der Gewichtszunahme bei 200°C, 250°C, 300°C, 350°C und 400°C gleich 0,42%, 0,73%, 1,38%, 2,44% bzw. 3,99%. Aus diesen Ergebnissen kann gesehen werden, dass die Hochtemperaturstabilität (in Bezug auf Oxidation) des Metallverbundwerkstoffpulvers in Luft verbessert ist, so dass die Speicherstabilität (Zuverlässigkeit) des Metallverbundwerkstoffpulvers verbessert ist, da die Raten der Gewichtszunahme bei hohen Temperaturen in dem Metallverbundwerkstoffpulver, die bei diesem Beispiel erhalten wurden, kleiner als diejenigen in dem silberbeschichteten Kupferpulver sind, das in dem Vergleichsbeispiel erhalten wurde. Ferner trat in der TG-DTA-Messung des Metallverbundwerkstoffpulvers, das bei diesem Beispiel erhalten wurde, keine exotherme Spitze auf (mit einer Gewichtszunahme aufgrund von Oxidation).

[0047] Das COMPO-Bild des Querschnitts des Metallverbundwerkstoffpulvers, das in **Fig. 2** gezeigt ist, und die Partikelanalyse-Software (Region Adviser, die von SYSTEM IN FRONTIER INC. erzeugt wurde), wurden zur Ausführung der Bildanalyse des Querschnitts des Metallverbundwerkstoffpulvers bei diesem Beispiel verwendet.

[0048] Infolgedessen betrug der Prozentsatz von Silber in Bezug auf die gesamte Querschnittsfläche des Metallverbundwerkstoffpulvers (die Menge an Silber an dem Querschnitt) 12,00%, was größer als der Gehalt an Silber (10,92%) war. Ferner wurde der Gehalt von Silber in dem Metallverbundwerkstoffpulver bei diesem Beispiel wie folgt erhalten. Zunächst wurden 5,0 g des Metallverbundwerkstoffpulvers zu 5 ml einer wässrigen Salpetersäurelösung hinzugesetzt, die durch Verdünnen einer wässrigen Salpetersäurelösung, die eine spezifische Dichte von 1,38 aufweist, mit reinem Wasser bei einem Volumenverhältnis von 1:1 hergestellt, und die Lösung wurde durch eine Heizung gesiedet, um das Metallverbundwerkstoffpulver darin vollständig zu lösen. Anschließend wurde bewirkt, dass das von der Filtration erhaltene Filtrat ein konstantes Volumen besitzt, indem reines Wasser hinzugesetzt wurde, und der Gehalt von Silber in dem Metallverbundwerkstoffpulver wurde durch quantitative Analyse durch einen Emissionsspektrophotometrieanalysator mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP) (iCAP 6300, der von Thermo Scientific hergestellt wurde) erhalten.

[0049] Während die vorliegende Erfindung in Bezug auf die bevorzugte Ausführungsform offenbart worden ist, um deren Verständnis zu verbessern, sei an-

gemerkt, dass die Erfindung auf verschiedenen Wegen ohne Abweichung von den Grundsätzen der Erfindung ausgeführt sein kann. Daher sei zu verstehen, dass alle möglichen Ausführungsformen und Modifikationen an den gezeigten Ausführungsformen enthalten sind, die ohne Abweichung von den Grundsätzen der Erfindung, die in den angefügten Ansprüchen dargelegt sind, ausgeführt werden können.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2010-174311 [0004, 0004]
- JP 2010-077495 [0004, 0004]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass:

ein silberbeschichtetes Kupferpulver hergestellt wird, wobei die Fläche eines Kupferpulvers mit Silber beschichtet ist; und

das silberbeschichtete Kupferpulver in einen Auslaufflambereich eines thermischen Plasmas gesprüht wird, um zu bewirken, dass Silber an der Fläche des Kupferpulvers in eine Korngrenze des Kupfers an dem Inneren des Kupferpulvers diffundiert.

2. Verfahren zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers nach Anspruch 1, wobei der Auslaufflambereich des thermischen Plasmas eine Temperatur von 2000 bis 5000 K aufweist.

3. Verfahren zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers nach Anspruch 1, wobei das Kupferpulver durch Zerstäuben erzeugt wird.

4. Verfahren zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers nach Anspruch 1, wobei das Kupferpulver einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,1 bis 100 µm aufweist.

5. Verfahren zum Erzeugen eines Metallverbundwerkstoffpulvers nach Anspruch 1, wobei der Gehalt von Silber in Bezug auf das silberbeschichtete Kupferpulver nicht kleiner als 5 Gewichts-% ist.

6. Metallverbundwerkstoffpulver, umfassend:
ein Kupferpulver; und
Silber, das in eine Korngrenze des Kupfers an der Innenseite des Kupferpulvers diffundiert.

7. Metallverbundwerkstoffpulver nach Anspruch 6, wobei das Kupferpulver einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,1 bis 100 µm aufweist.

8. Metallverbundwerkstoffpulver nach Anspruch 6, wobei der Gehalt von Silber in Bezug auf das Metallverbundwerkstoffpulver nicht kleiner als 5 Gewichts-% ist.

9. Metallverbundwerkstoffpulver nach Anspruch 6, wobei der Prozentsatz einer Fläche, die durch Silber an einem Querschnitt des Metallverbundwerkstoffpulvers besetzt ist, zwischen 3 und 20% liegt.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

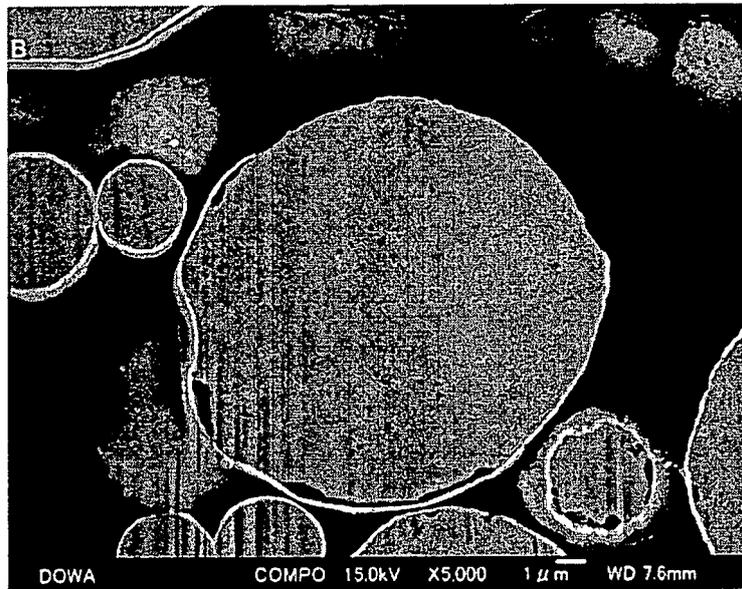


FIG. 2

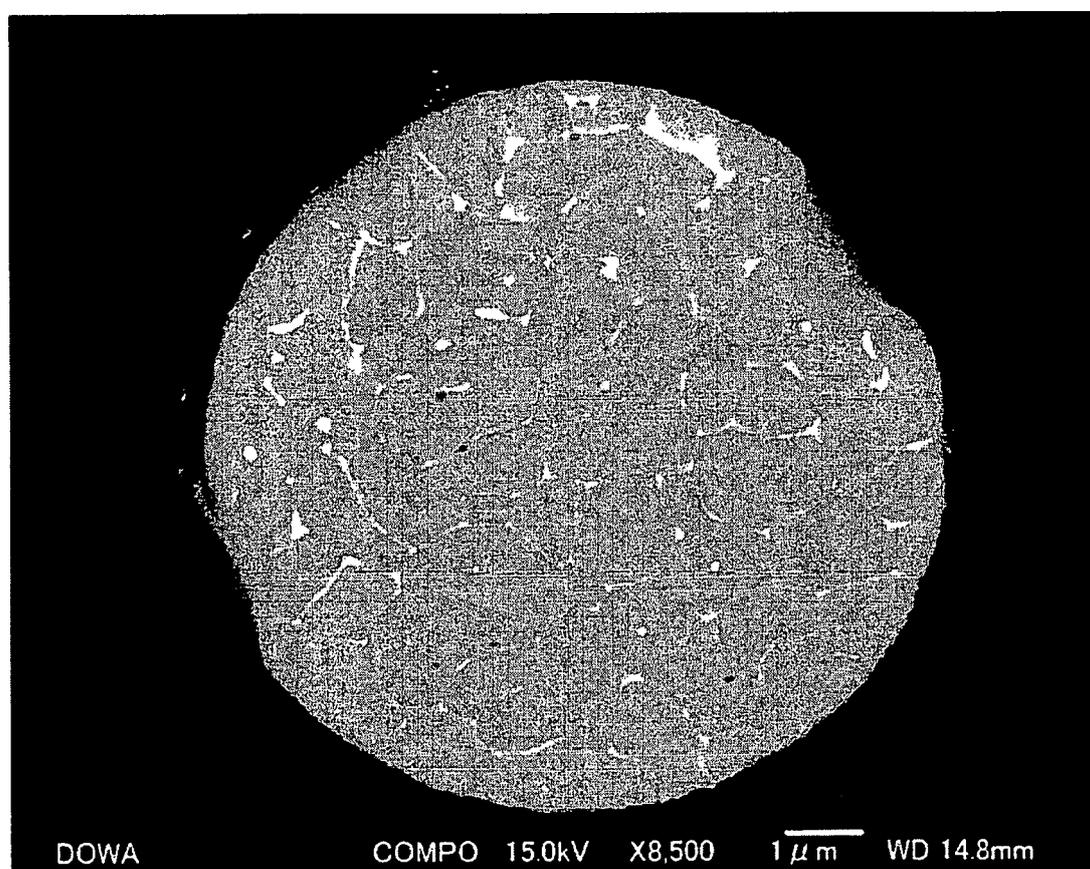


FIG. 3

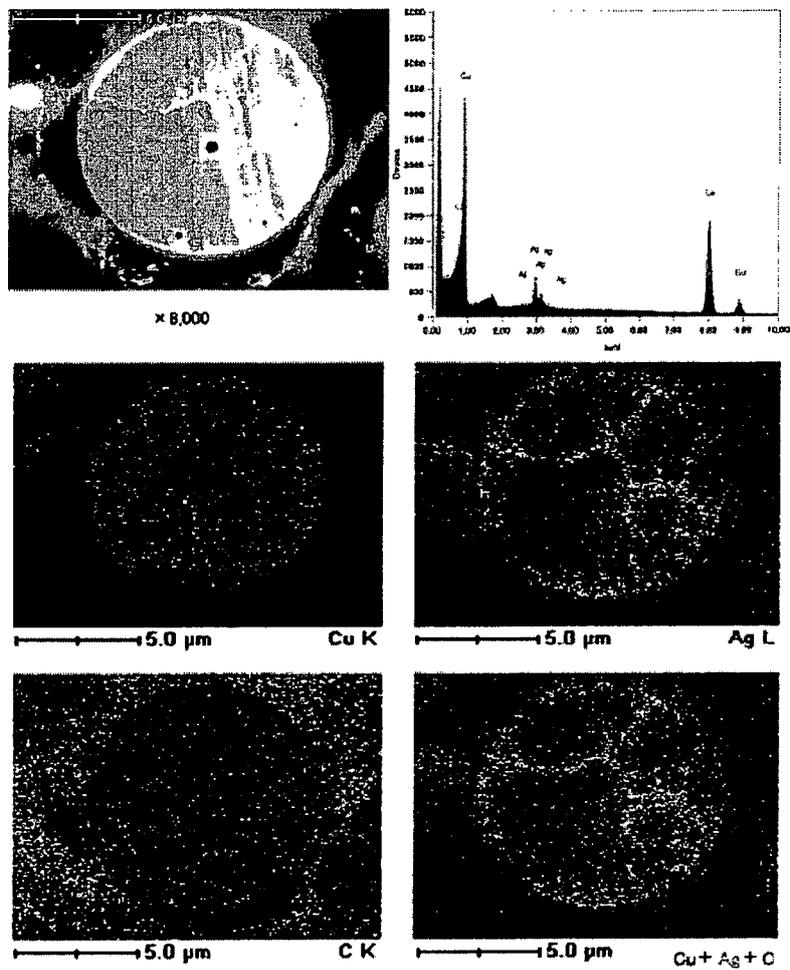


FIG.4

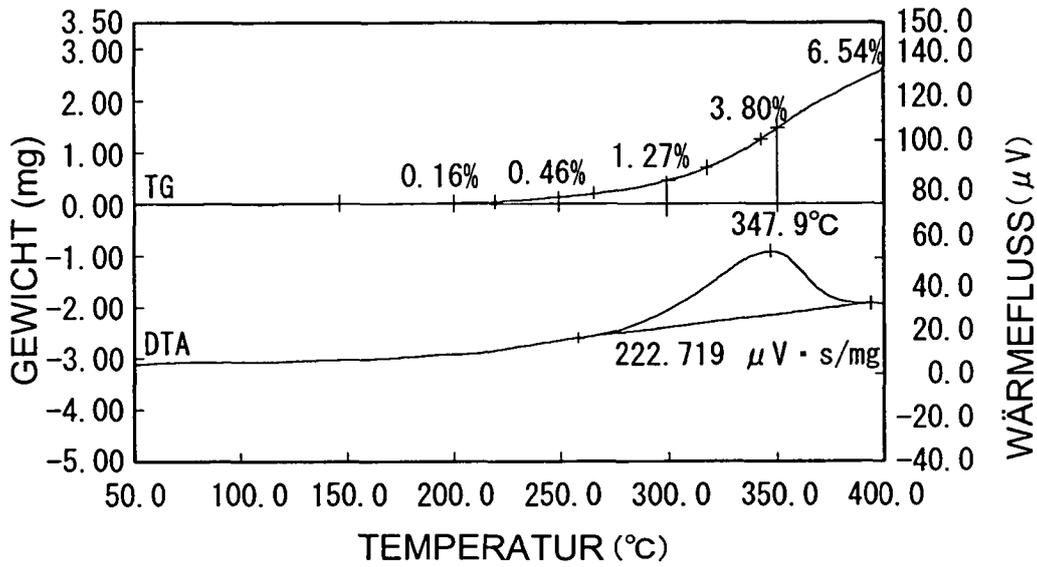


FIG.5

