(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104981427 A
(43)申请公布日 2015.10.14

(21)申请号 201480006826.7

(22)申请日 2014.01.31

(30)优先权数据
2013-017510 2013.01.31 JP
2013-225296 2013.10.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/052321 2014.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/119748 JA 2014.08.07

(71)申请人 独立行政法人产业技术综合研究所
地址 日本东京都

(72)发明人 中村考志 蛯名武雄 林拓道
花冈隆昌

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 李照明 段承恩

(51)Int.Cl.
C01B 21/06(2006.01)
B82Y 30/00(2006.01)
B82Y 40/00(2006.01)
C23C 8/48(2006.01)

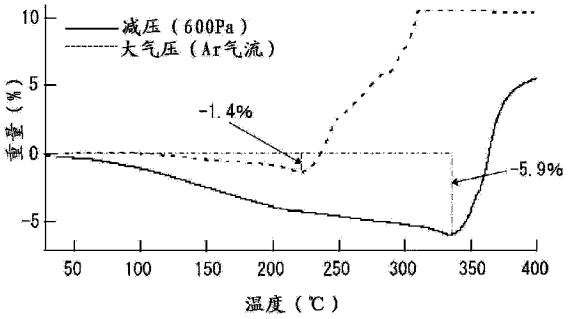
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

氮化铜微粒及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的是开发能够在300℃以下分解为铜和氮的氮化铜微粒。本发明涉及本质上不具有金属铜的不稳定、高温度处理的问题的氮化铜微粒及其制造方法。一种氮化铜微粒，其一次粒子粒径为1～100nm、且分解温度为300℃以下。优选二次粒子的粒径为1μm以下。



CN 104981427 A

1. 一种氮化铜微粒，一次粒子的粒径为 1 ～ 100nm，且分解温度为 300℃以下。

2. 根据权利要求 1 所述的氮化铜微粒，二次粒子的粒径为 1μm 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的氮化铜微粒，在差热天平分析中，在 70℃～ 300℃的范围具有伴随重量减少的分解温度。

4. 根据权利要求 1 ～ 3 中任意一项所述的氮化铜微粒，在电子显微镜观察中二级粒子呈球状。

5. 根据权利要求 1 ～ 4 中任意一项所述的氮化铜微粒，在粉末 X 射线衍射中，CuKα 线下的 21.5 ～ 24.5°、31.0 ～ 34.0°、39.0 ～ 42.0° 以及 46.0 ～ 49.0° 的任一个区域中具有至少一个以上来源于氮化铜的衍射峰。

6. 一种氮化铜微粒的制造方法，其特征在于，将

铜源和氮源，或者

铜源、氮源和保护剂

溶解或者分散于溶剂或者分散介质中，然后进行加热，从而制造权利要求 1 ～ 5 的任一项所述的氮化铜微粒。

7. 根据权利要求 6 所述的氮化铜微粒的制造方法，其中，铜源包含选自无机铜盐、有机铜盐以及铜络合物中的一种以上。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的氮化铜微粒的制造方法，其中，氮源包括选自氨气或铵盐化合物、脲、脲衍生物化合物、硝酸盐化合物、胺化合物以及叠氮化合物中的一种以上。

9. 根据权利要求 6 ～ 8 中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，其中，铜源和氮源结合或者配位在一起成含氮铜络合物。

10. 根据权利要求 6 ～ 9 中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，其特征在于，保护剂是具有一个以上的羧基、氨基和 / 或羟基的化合物。

11. 根据权利要求 6 ～ 10 中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，溶剂是沸点为 100℃以上的有机溶剂。

12. 根据权利要求 6 ～ 11 中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，加热温度为 100 ～ 250℃。

13. 根据权利要求 6 ～ 11 中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，铜源相对于溶剂的浓度，以换算成 Cu^{1+} 或者 Cu^{2+} 的浓度计为 0.0001 ～ 1mol/L。

14. 一种配线用油墨材料，包含权利要求 1 所述的氮化铜微粒。

15. 一种被印刷基材，涂布了权利要求 14 所述的配线用油墨材料。

16. 一种被印刷基材，通过对权利要求 15 所述的被印刷基材进行加热，由氮化铜微粒形成金属铜膜，从而得到。

氮化铜微粒及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化铜微粒及其制造方法、以及使用氮化铜微粒的配线用油墨材料和被印刷基材。

背景技术

[0002] 近年来，作为能够减少对于电子器件的图案形成所必要的工序数量、能够实现大量生产、低成本化的配线、电极膜的形成法，采用丝网印刷或喷墨法形成配线图案的印刷电子器件技术得到发展，与此相伴，对作为该技术的核心材料之一的金属配线材料积极地进行了研究。目前，已经以银纳米粒子为中心进行了研究，但是由于银的离子迁移性高、价格高，所以尝试使用应该能解决该问题的铜纳米粒子的配线方法。然而，铜不仅容易被氧化、不稳定，而且为了呈现导电性、还需要在印刷后在350℃以上的高温下进行处理，因此不能在聚酰亚胺或聚对苯二甲酸乙二酯等高分子基板上配线。像这样，要将铜的印刷配线实用化还存在应该克服的一些课题。

[0003] 目前，涉及氮化铜晶体的研究是以记忆材料用途为目的来进行研究的（非专利文献1）。

[0004] 另外，由于氮化铜晶体具有耐氧化性，所以，将其作为金属铜的耐氧化膜进行制备，涉及其制法的专利已被申请（专利文献1、专利文献2）。

[0005] 制备这些氮化铜的以往方法主要利用固相反应，通过使铜硫族化合物等无机铜盐、金属铜高温下接触氨气，进而制备（非专利文献2）。

[0006] 关于氮化铜微粒的液相合成，如非专利文献3所述，以叠氮化钠和铜的无机盐作为原料，在甲苯溶剂中，使用耐压容器，在自发压力下加热，即可合成氮化铜。但是，由于这样的制造方法必需耐压容器，需要对反应温度和压力的严密管理，存在爆炸的危险性，因此不能说是非常简便的方法。

[0007] 另外，非专利文献4所示方法中，以包含氮原子的化合物作为溶剂，显示出了常压下的反应。但是，此文献中使用高沸点的十八胺（气压为32mmHg下沸点232℃）作为溶剂和表面修饰剂，以反应温度为280℃进行反应。因为由此文献得到的氮化铜粒子表面上残存着大量高沸点的表面修饰剂，所以对于氮化铜微粒的利用目的之一的低温配线用材料是不合适的。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特许第3870273号公报

[0011] 专利文献2：日本特开2011-12339号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1：Japanese Journal of Applied Physics, 1990, 29, 1985-1986.

[0014] 非专利文献2：Solid State Science, 2007, 9, 907-913.

[0015] 非专利文献3：Inorganic Chemistry, 2005, 44, 7385-7393.

[0016] 非专利文献 4 :Chemical Communications, 2012, 47, 3604-3606.

发明内容

[0017] 鉴于上述现有技术，本发明的目的在于，开发 300℃以下分解成铜和氮的氮化铜微粒，即使不采用加压处理或者真空处理，也能有效的制得氮化铜微粒。本发明涉及本质上不具有金属铜的不稳定、高温处理的问题的氮化铜微粒，以及其制造方法。

[0018] 氮化铜具有耐氧化性，在成块状态、350℃以下的温度下分解成铜和氮、生成金属铜，这是大家都知道的，本发明人等注意到了它是解决金属铜的缺点的材料。于是，本发明人等为了解决上述课题，进行了深入研究，结果发现使成为铜源的化合物和成为氮源的化合物共存于有机溶剂中，进行加热，由此可以制备一次粒径为 100nm 以下的氮化铜微粒，得到的氮化铜微粒的分解温度为 300℃以下，从而完成了本发明。

[0019] 即、本发明为了解决上述问题，提供以下的发明。

[0020] 【1】一种氮化铜微粒，一次粒子的粒径为 1 ～ 100nm，且分解温度为 300℃以下。

[0021] 【2】根据上述【1】所述的氮化铜微粒，二次粒子的粒径为 1 μ m 以下。

[0022] 【3】根据上述【1】或【2】所述的氮化铜微粒，在差热天平分析中，在 70℃～ 300℃的范围具有伴随重量减少的分解温度。

[0023] 【4】根据上述【1】～【3】中任意一项所述的氮化铜微粒，在电子显微镜观察中二级粒子呈球状。

[0024] 【5】根据上述【1】～【4】中任意一项所述的氮化铜微粒，在粉末 X 射线衍射中，CuK α 线下的 21.5 ～ 24.5°、31.0 ～ 34.0°、39.0 ～ 42.0° 以及 46.0 ～ 49.0° 的任一个区域中具有至少一个以上来源于氮化铜的衍射峰。

[0025] 【6】一种氮化铜微粒的制造方法，其特征在于，将铜源和氮源，或者铜源、氮源和保护剂溶解或者分散于溶剂或者分散介质中，然后进行加热，从而制造上述【1】～【5】的任一项所述的氮化铜微粒。

[0026] 【7】根据上述【6】所述的氮化铜微粒的制造方法，其中，铜源包含选自无机铜盐、有机铜盐以及铜络合物中的一种以上。

[0027] 【8】根据上述【6】或【7】所述的氮化铜微粒的制造方法，其中，氮源包括选自氨气或铵盐化合物、脲、脲衍生物化合物、硝酸盐化合物、胺化合物以及叠氮化合物中的一种以上。

[0028] 【9】根据上述【6】～【8】中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，其中，铜源和氮源结合或者配位在一起成含氮铜络合物。

[0029] 【10】根据上述【6】～【9】中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，其特征在于，保护剂是具有至少一个以上的羧基，氨基和 / 或羟基的化合物。

[0030] 【11】根据上述【6】～【10】中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，溶剂是沸点为 100℃以上的有机溶剂。

[0031] 【12】根据上述【6】～【11】中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，加热温度为 100 ～ 250℃。

[0032] 【13】根据上述【6】～【12】中任意一项所述的氮化铜微粒的制造方法，铜源相对于溶剂的浓度，以换算成 Cu^{1+} 或者 Cu^{2+} 的浓度计为 0.0001 ～ 1mol/L。

[0033] 【14】一种配线用油墨材料，包含上述【1】所述的氮化铜微粒。

[0034] 【15】一种被印刷基材，涂布了上述【14】所述的配线用油墨材料。

[0035] 【16】一种被印刷基材，通过对上述【15】所述的被印刷基材进行加热，由氮化铜微粒形成金属铜膜，从而得到。

[0036] 根据本发明，可以提供本质上不具有金属铜的不稳定、高温处理的问题的氮化铜微粒以及其制造方法。此氮化铜微粒由于能够通过印刷来进行配线、对于空气和水具有耐氧化性，所以，通过印刷等在薄膜上绘制配线，可以提供 300℃以下的热处理后呈现导电性的材料。

附图说明

[0037] 图 1 是实施例 1 得到的氮化铜微粒的 XRD 谱图，以及铜、氧化铜和氮化铜的 XRD 图。

[0038] 图 2 是实施例 1、2、3 和 8 得到的氮化铜微粒的 XRD 谱图。

[0039] 图 3 是实施例 1 得到的氮化铜微粒的 TEM 观察图像。

[0040] 图 4 是实施例 3 得到的氮化铜微粒的 TEM 观察图像。

[0041] 图 5 是实施例 1 得到的氮化铜微粒的差热天平分析（常压和减压）的谱图。

具体实施方式

[0042] 本发明的氮化铜微粒，一次粒子粒径为 1 ～ 100nm、且分解温度为 300℃以下。

[0043] 本发明的氮化铜微粒的一次粒径为 1 ～ 100nm，这意味着在电子显微镜观察中，一次粒子的至少短轴直径为 1 ～ 100nm，这是为了降低氮化铜微粒的分解温度所必要的，其一次粒径优选为 50nm 以下，更优选为 30nm 以下，进一步优选为 20nm 以下，最优选为 10nm 以下。

[0044] 二次粒子的粒径优选为 1μm 以下，例如，当制成喷墨用油墨时，油墨的涂布性良好，可以不使油墨喷嘴堵塞地从油墨喷嘴通过。二次粒子的形态优先为具有实质上是球状的粒子形态，例如，作为涂布溶液使用时，流动性优异，并且在涂布后适合于紧密填充。球状，即使不是完全的球状也可以，也可以是纵横比为例如 3 以下的程度、优选 1.5 以下的程度那样地长轴和短轴间存在差异。一次粒子的粒子形态为，例如角状、针状、米粒状等任何粒子形态均可，但是优选二次粒子容易成为球状的形状。

[0045] 本发明的氮化铜微粒，在差热天平分析（常压）中，在 70℃～ 300℃的范围中具有伴随重量（质量）减少的分解温度。分解温度为 300℃以下这可带来以下优点：在将氮化铜微粒作为配线用油墨材料，以高分子基板或者薄膜作为被印刷基材进行涂布后，进行加热处理时，被印刷基材能够在不会受到热引起的损伤的温度下，例如，不会受到熔融和 / 或变形、分解、碳化的温度下进行处理。

[0046] 本发明的氮化铜微粒具有以下的氮化铜（Cu_3N）晶体构造：在粉末 X 射线衍射中，CuKα 线下的 21.5 ～ 24.5° 以及 31.0 ～ 34.0°、39.0 ～ 42.0°、46.0 ～ 49.0° 的任一个区域中具有至少一个以上的来源于氮化铜的衍射峰。

[0047] 本发明中所述的氮化铜微粒，也可以以粉末或胶体分散液的形式提供，也可以为了赋予氮化铜微粒分散性、稳定性而使用适当的保护剂。

[0048] 本发明的氮化铜微粒，可以通过将铜源和氮源，或者铜源、氮源和保护剂溶解或者

分散于有机溶剂或者分散介质中，然后加热得到。

[0049] 作为成为铜源的含铜化合物，可以例举出下述的如无机铜盐类、有机铜盐类或者铜络合物类，铜盐或铜络合物类中包含的铜的氧化数为一价或二价的任一状态均可。另外，为了使铜盐或铜络合物类稳定化，与铜元素配位的分子个数可以是 0 ～ 6 的任一数。

[0050] 作为无机铜盐类，可以例举出氯化铜、溴化铜、碘酸铜、碘化铜、氟化铜、碱式碳酸铜、氰化铜、叠氮化铜、氯化铜铵、氢氧化铜、甲酸铜、氯氧化铜、高氯酸铜、磷酸铜、氯化钾铜、硫酸铜、碱式硫酸铜、硫酸铜、硫化铜等。此外，也可以利用氧化铜等氧化物。

[0051] 作为有机铜盐类，是羧基型、羟基羧酸型、氨基酸型、醇盐型等。

[0052] 羧基型是指，碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链和一个羧基与铜元素结合形成的，具体的可以例举出乙酸铜、丙酸铜、丁酸铜、戊酸铜、己酸铜、庚酸铜、辛酸铜、壬酸铜、癸酸铜、十一烷酸铜、十二烷酸铜、十四烷酸铜、十六烷酸铜、十七烷酸铜、十八烷酸铜、乙基乙酰乙酸铜、三氟乙酰丙酮铜、丙烯酸铜、丙炔酸铜、甲基丙烯酸铜、巴豆酸铜、异巴豆酸铜、油酸铜、蓖麻油酸铜、苯甲酸铜、甲苯甲酸铜、萘甲酸铜、肉桂酸铜等。另外，还可以例举出碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上结合两个以上羧基的多元羧基型。例如，可以例举出富马酸铜、马来酸铜、邻苯二甲酸铜、间苯二甲酸铜、对苯二甲酸铜、草酸铜、丙二酸铜、琥珀酸铜、戊二酸铜、己二酸铜、庚二酸铜、辛二酸铜、壬二酸铜、癸二酸铜等。

[0053] 另外，作为羟基羧酸型，与铜结合的分子是碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上具有一个以上的羧基以及一个以上的羟基的分子，例如，可以例举出羟乙酸铜、乳酸铜、羟丙二酸铜、甘油酸铜、羟基丁酸铜、2- 羟基丁酸铜、3- 羟基丁酸铜、γ - 羟基丁酸铜、苹果酸铜、酒石酸铜、柠苹酸铜、柠檬酸铜、异柠檬酸铜、亮氨酸铜、甲羟戊酸铜、泛解酸铜、蓖麻油酸铜、反蓖麻酸铜、脑酮酸铜、奎宁酸铜、葡萄糖酸铜等。

[0054] 另外，作为氨基酸型，与铜结合的分子是碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上具有一个以上的羧基以及一个以上的氨基的分子，例如，可以例举出丙氨酸铜盐、精氨酸铜盐、天冬酰胺铜盐、天冬氨酸铜、半胱氨酸铜盐、谷氨酰胺铜盐、谷氨酸铜、甘氨酸铜盐、组氨酸铜、异亮氨酸铜盐、亮氨酸铜盐、赖氨酸铜盐、蛋氨酸铜盐、苯丙氨酸铜盐、脯氨酸铜盐、丝氨酸铜盐、苏氨酸铜、色氨酸铜盐、酪氨酸铜盐、缬氨酸铜盐等。

[0055] 另外，作为醇盐型，是碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链通过氧原子与铜结合的分子，可以例举出甲氧基铜、乙氧基铜、丙氧基铜等。

[0056] 另外，作为其它的有机铜化合物，可以例举出六氟丙酮铜、六氟 -2,4- 戊二酮铜 (I) 的环辛二烯复合物、苯亚磺酸水合物、二甲基二硫代氨基甲酸铜、四氟硼酸铜、三氟甲磺酸铜、四氯铜酸钾等。

[0057] 为了形成铜络合物，作为配位于上述的无机铜盐类和有机铜盐类的含铜化合物的分子，可以大致分为无机配体和有机配体，作为无机配体，可以例举出水、氨、一氧化碳等。另外，作为有机配体，指的是包含一个以上、能够与碳原子数为 1 ～ 40 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链配位的氧原子和 / 或氮原子的分子，然而，除了这些配体以外，只要可以使含铜化合物稳定化，则并没有特别的限定。

[0058] 作为特别优选的含铜化合物，可以例举出具有在制备氮化铜微粒后、通过加热处

理在 250℃以下分解或挥发的分子或者离子作为阴离子的化合物，如氯化铜、溴化铜、硫酸铜、硝酸铜、甲酸铜、乙酸铜、丙酸铜、丁酸铜、戊酸铜、己酸铜、庚酸铜、辛酸铜、壬酸铜、癸酸铜、十一烷酸铜、十二烷酸铜等。

[0059] 作为氮源、可以例举出包括从氨气或铵盐化合物、脲、脲衍生物化合物、硝酸盐化合物、胺化合物、以及叠氮化物中选择的一种以上的化合物。

[0060] 作为铵盐化合物、可以例举出叠氮化铵、苯甲酸铵、氯化铵、电盐 (SALAMMONIAC)、氯酸铵、高氯酸铵、高锰酸铵、铬酸铵、乙酸铵、硝酸铵、氢氧化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、硫代乙醇酸铵、硫氰酸铵、氟化氢铵、碘化铵、碘酸铵、硫酸铵、磷酸铵等。另外，脲衍生物是脲中的一个以上的氨基与碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链、芳香环相结合的化合物，可以例举出苄基脲、N- 乙基 -N’- 苯基脲、邻乙氧基苯脲、间乙氧基苯脲、对乙氧基苯脲、N,N’- 二苯基脲、N,N’- 二苯脲、四苯基脲、N- 苯甲酰脲等。

[0061] 另外、胺化合物指的是碳原子数为 1 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上结合 1 级～ 4 级的氨基的分子，可以例举出例如、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、环己胺、2- 甲基环己胺、烯丙胺、油胺、苯胺、甲苯胺、乙苯胺等。另外，也可以例举分子内具有 2 个以上 1 级～ 4 级的氨基的多元胺化合物，作为二胺、可以具体例举出二氨基丁烷、六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、间二甲苯赖氨酸二胺、对苯二胺、间苯二胺、甲代苯二胺、4,4’- 二氨基二苯基甲烷、4,4’- 二氨基二苯基醚、3,4’- 二氨基二苯基醚、4,4’- 二氨基联苯、3,3’- 二甲基 4,4’- 二氨基联苯、4,4’- 二氨基二苯硫醚、2,6- 二氨基萘、4,4’- 二（对氨基苯氧基）二苯砜、4,4’- 双（间氨基苯氧基）二苯砜、4,4’- 双（对氨基苯氧基）二苯甲酮、4,4’- 双（间氨基苯氧基）二苯甲酮、4,4’- 双（对氨基苯基巯基）二苯甲酮、4,4’- 双（对氨基苯基巯基）二苯砜等，作为三胺、可以具体地例举出 4,4’,4″- 三氨基三苯基甲烷、氨苯蝶啶等。另外、多元胺化合物可以大致分为六亚甲基二胺等脂肪族多元胺和对苯二胺等芳香族多元胺。

[0062] 作为叠氮化物，可以例举出叠氮化氢、叠氮化钠等。铜源和氮源也可以使用结合或配位了的含氮铜络合物。

[0063] 作为优选的含氮化合物，可以例举出通过制备氮化铜微粒时的加热在 250℃以下分解或挥发的，氨气、氯化铵、溴化铵、乙酸铵、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺。特别优选的是，具有作为反应后气体挥发的氨的氨气、以及氯化铵、溴化铵、乙酸铵等铵盐。

[0064] 如上所述，本发明的氮化铜微粒是由铜源和氮源、或者铜源、氮源和保护剂溶解或者分散于溶剂或者分散介质中、然后加热得到的。

[0065] 作为溶剂，只要不妨碍微粒的分散，沸点为 100℃以上，优选沸点 200℃，则无特别限定，优选使用有机溶剂，可以例举出醇化合物、醚化合物、胺化合物、多元胺化合物、氨基醇化合物、酰胺化合物、烃化合物等。

[0066] 作为醇化合物，是碳原子数为 5 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上结合了一个羟基的化合物，具体的可以例举出戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、巴豆醇、3- 丁烯 -1- 醇、4- 戊烯 -1- 醇、5- 己烯 -1- 醇、6- 庚烯 -1- 醇、7- 辛烯 -1- 醇、8- 壬烯 -1- 醇、环己醇、环己基甲醇、4- 甲基环己醇、苯酚、甲酚、4- 乙基苯酚。另外，也可以例举出碳原子数为 2 ～ 10 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链

结合了 2 个以上羟基的多元醇化合物，如乙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,3- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,2- 环己二醇、1,3- 环己二醇、1,4- 环己二醇、2- 丁烯 -1,4- 二醇等。

[0067] 另外，作为醚化合物，是碳原子数为 2 ～ 10 的直链或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链间通过 1 个以上的氧元素交联 1 个以上而成的。而且，由于醚化合物沸点低，为了得到合成时必要的沸点，也可以使烃链上结合一个以上的羟基。具体的可以例举出，二甘醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、三乙二醇、二丙二醇、二丙二醇单甲醚、二甘醇单乙醚等。

[0068] 另外，作为胺化合物，是碳原子数为 5 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上结合了一个 1 级～ 4 级任一级的氨基的化合物。可以例举出戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、环己胺、2- 甲基环己胺、烯丙胺、油胺、苯胺、甲苯胺、乙苯胺等。另外，作为碳原子数为 2 ～ 10 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链上结合了 2 个以上 1 级～ 4 级任一级的氨基的多元胺化合物，可以例举出乙二胺、1,3- 二氨基丙烷、1,4- 二氨基 -2- 甲基丙烷、1,4- 二氨基丁烷、1,5- 二氨基戊烷、六亚甲基二胺、1,7- 二氨基庚烷、1,8- 二氨基辛烷等。

[0069] 另外，作为氨基醇化合物，可以例举出碳原子数为 5 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链 R 上结合了 1 个以上的羟基和 1 个以上氨基的化合物。

[0070] 作为酰胺化合物，可以例举出碳原子数为 2 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链 R 上结合了 1 个羧酸酰胺的化合物，羧酸酰胺的氮为 1 级或 2 级、3 级中任一级均可。

[0071] 作为分散介质，可以使用上述溶剂，即使不溶解铜源和氮源，或者铜源、氮源和保护剂，作为分散剂起作用的情况下，也可以通过用于制备氮化铜微粒的加热，变成作为溶剂起作用。

[0072] 作为本发明中使用的保护剂，可以例举出醇化合物、多元醇化合物、胺化合物、多元胺化合物、羧酸化合物、多元羧酸化合物、高分子化合物等。此外，这些除了作为保护剂还可以发挥其他用途，也可以使溶剂自身作为保护剂，也可以利用能够与上述含铜化合物和含氮化合物结合的分子。

[0073] 作为保护剂使用的醇化合物或多元醇化合物、醚化合物、胺化合物、多元胺化合物、氨基醇化合物、酰胺化合物、烃化合物，可以使用上述化合物中的一种以上。

[0074] 作为羧酸化合物，是碳原子数为 2 ～ 20 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链 R 上结合了 1 个羧基的化合物，以 R-COOH 的化学结构式表示。

[0075] 作为多元羧酸化合物，是碳原子数为 2 ～ 10 的直链状或者分支状、环状的饱和或者不饱和烃链 R 上结合 2 个以上的羧基的化合物，以 $R(-COOH)_n$ 的化学结构式表示，具有 n ＝ 2 ～ 8 的值。

[0076] 作为高分子化合物，具有分子量为 1,000 ～ 100,000 的分子量，可以例举出聚乙烯吡咯烷酮类、聚乙烯醇类、聚乙二醇类、聚氧化烯类、丙烯酸及其酯类、甲基丙烯酸及其酯类。

[0077] 作为保护剂，优选 250℃以下分解或挥发的醇化合物、多元醇化合物、胺化合物、多元胺化合物、羧酸化合物、多元羧酸化合物、高分子化合物。

[0078] 本发明中反应进行的温度优选为 100℃～ 250℃，更优选的、可以例举出 150℃～

200℃的温度范围。如果温度低，铜原料不溶解，反应不进行。另外，反应温度的上限由溶剂的沸点限制，温度过高的情况下，氮化铜分解变为铜或氧化铜。反应系统可以根据需要选择减压、常压、加压中的任一者。作为反应体系，如果是常压的话，可以简化装置和工序，所以优选。

[0079] 加热方法没有特别的限定，但是为了实现被加热溶液内部温度的均一性，可以利用微波等电磁波加热。

[0080] 本发明的氮化铜微粒的制造方法中，含铜化合物相对于有机溶剂的浓度影响微粒的生产效率和粒径。如果含铜化合物的浓度过低，由于反应得到的微粒的浓度低、所以生产率降低。另外，如果含铜化合物的浓度过高，得到粒子的粒径就变得过大。因此，氮化铜微粒的制造方法中，含铜化合物的浓度、以 Cu^{1+} 或者 Cu^{2+} 的浓度计优选为 0.0001 ～ 1mol/L 的浓度，更优选的是 0.001 ～ 0.1mol/L。

[0081] 氮化铜微粒的制造方法中，使用氨气时，反应中氮源被无限度地供给到反应体系中，但是，使用固体或液体氮源的情况下，氮的供给量变得有限。作为氮源添加的含氮化合物的量，相对于铜浓度优选为 0.01 ～ 100 当量，由于如果氮源的量少，则会存在未反应的铜离子，收率降低，所以更优选为 0.4 ～ 100 当量。

[0082] 氮化铜微粒的制造方法中，添加保护剂的量，相对于铜浓度为 0.01 ～ 100 当量，更优选为 0.1 ～ 10 当量。

[0083] 本发明的氮化铜微粒，如上所述，在差热天平分析（常压）中，70℃～300℃的范围内具有伴随重量（质量）减少的分解温度。该氮化铜微粒由于能够通过印刷来进行配线、对于空气和水具有耐氧化性，所以能够提供，通过印刷等在薄膜上绘制配线，经 300℃以下的热处理后呈现导电性的材料。即、可带来以下优点：将氮化铜微粒作为配线用油墨材料，以高分子基板或者薄膜作为被印刷基材进行涂布后，进行加热处理时，被印刷基材能够在不会受到热引起的损伤例如，不会受到熔融和 / 或变形、分解、碳化的温度下进行处理。

[0084] 如上所述，根据本发明，可以提供包含本发明的氮化铜微粒的配线用油墨材料、涂布了该配线用油墨材料的被印刷基材、以及通过将该被印刷基材于 300℃以下热处理、由氮化铜微粒形成金属铜膜的被印刷基材。由配线用油墨材料向被印刷基材上的涂布，使用喷墨法、喷涂法、静电喷涂法、网板法、丝网印刷法等，可以通过常法进行。热处理后得到的金属铜膜，显示出导电性，但是通过将使用的氮化铜微粒的一次粒径微细化为 50nm 以下，优选为 30nm 以下，更优选为 20nm 以下，最优选 10nm 以下，可以获得如 $10^{-5}\Omega$ 的实用导电性。

[0085] 实施例

[0086] 以下，通过实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不限定于这些实施例。

[0087] 实施例 1

[0088] 在三颈烧瓶内制备了乙酸铜（Ⅱ）(0.5mmol) 的 1- 辛醇溶液 (50mL)。一边吹入氨气，一边采用 230℃的油浴，以溶液温度为 190℃加热 1 小时，确认了紫红色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。利用粉末 X 射线衍射装置（マックサイエンス公司的 M21X：40kV、200mA、CuKα）对该粉体进行结晶层分析 (XRD 测定)，并进行透射型电子显微镜 (TEM) 观察 (FEI 公司的 TECNAI G2，加速电压为 200kV，发射电流为 8μA)。

[0089] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为 10 ～ 50nm，二次粒子的粒径为 0.1 ～

0.2μm。对于一次粒子和二次粒子，进行了如下所示的图像分析。

[0090] 一次粒子的判断是将对 TEM 观察图像的衬度分析 (Digital Micrograph) 和通过对原始图像的目视而进行的判断合并而进行的。通过衬度分析进行的一次粒子的识别，是通过抽取衬度差为 300 以内的部分，与此区域一起由原始图像判断晶体界面，将该短轴直径作为一次粒子的粒径。

[0091] 二次粒子的判断是将 TEM 观察图像的衬度分析和通过原始图像的目视的判断合并而进行的。通过衬度分析，抽取衬度差为 1100 以内的区域，与此相结合、通过目视识别粒子彼此的界面。将经一系列处理所得的二次粒子的长轴直径作为二次粒子的粒径。

[0092] 热分解测定采用差热天平 ((株) リガク的 Thermo plus EVO Ⅱ：升温速度为 5℃ / 分钟，氧化铝标准样品，Ar 气流中，常压或者减压 (600Pa)) 进行测定。

[0093] 图 1 表示在实施例 1 中得到的氮化铜微粒的 XRD 谱图，以及铜、氧化铜和氮化铜的 XRD 图形。图 3 表示在实施例 1 中得到的氮化铜微粒的 TEM 观察图像。图 5 表示在实施例 1 中得到的氮化铜微粒的差热天平分析 (常压和减压) 的结果。即、根据差热天平分析 (常压)，在 225℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0094] 实施例 2

[0095] 在三颈烧瓶内制备了乙酸铜 (Ⅱ)(0.5mmol) 的 1- 壬醇溶液 (50mL)。一边吹入氨气，一边采用 230℃的油浴，以溶液温度为 190℃加热 1 小时，确认了紫红色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了 XRD 测定和 TEM 观察。

[0096] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为 10 ～ 20nm，二次粒子的粒径为 0.1 ～ 0.2μm。根据差热天平分析 (常压)，所得到的氮化铜微粒在 220℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0097] 图 2 表示在实施例 2 中得到的氮化铜微粒的 XRD 谱图。

[0098] 实施例 3

[0099] 在三颈烧瓶内制备了辛酸铜 (Ⅱ)(0.28mmol) 的 1- 辛醇溶液 (20mL)。一边吹入氨气，一边采用 230℃的油浴，以 190℃加热 1 小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了 XRD 测定和 TEM 观察。

[0100] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的短轴直径为 1 ～ 5nm，长轴直径为 50 ～ 100nm，二次粒子的粒径为 0.1 ～ 0.5μm。根据差热天平分析 (常压)，在 220℃附近以下，所得到的氮化铜微粒具有与表面存在的辛酸和氮化铜的热分解相伴的重量减少的现象。

[0101] 图 2 表示在实施例 3 中所得到的氮化铜微粒的 XRD 谱图。图 4 表示在实施例 3 中所得到的氮化铜微粒的 TEM 观察图像。

[0102] 实施例 4

[0103] 在三颈烧瓶内制备了辛酸铜 (Ⅱ)(0.28mmol) 和壬胺 (1mmol) 的 1- 辛醇溶液 (20mL)。一边吹入氨气，一边采用 230℃的油浴，以 190℃加热 1 小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了 XRD 测定和 TEM 观察。

[0104] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为 20 ～ 30nm，二次粒子的粒径为 0.2 ～

0.5μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在250℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0105] 实施例5

[0106] 在三颈烧瓶内制备了肉豆蔻酸铜（Ⅱ）(0.28mmol)的1-辛醇溶液(20mL)。一边吹入氨气，一边采用230℃的油浴，以190℃加热1小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了XRD测定和TEM观察。

[0107] 所得到的氮化铜微粒是一次粒子的短轴直径为5～10nm、长轴直径为50～100nm的针状晶体，二次粒子的粒径为0.1～0.2μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在250℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0108] 实施例6

[0109] 在三颈烧瓶内制备了月桂酸铜（Ⅱ）(0.28mmol)的1-辛醇溶液(20mL)。一边吹入氨气，一边采用230℃的油浴，以190℃加热1小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了XRD测定和TEM观察。

[0110] 所得到的氮化铜微粒是一次粒子的短轴直径为5～10nm、长轴直径为50～100nm的针状晶体，二次粒子的粒径为0.1～0.15μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在300℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0111] 实施例7

[0112] 在三颈烧瓶内制备了辛酸铜（Ⅱ）(0.28mmol)的十二烷溶液(20mL)。一边吹入氨气，一边采用230℃的油浴，以190℃时加热1小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了XRD测定和TEM观察。

[0113] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为10～50nm，二次粒子的粒径为0.1～0.3μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在240℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0114] 实施例8

[0115] 在三颈烧瓶内制备了叠氮氨铜（Ⅱ）(0.1mmol)的1-辛醇溶液(10mL)。一边吹入氨气，一边采用220℃的油浴，以180℃时加热1小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了XRD测定和TEM观察。

[0116] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为50～100nm，二次粒子的粒径为0.1～0.5μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在221℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0117] 图2表示在实施例8中所得到的氮化铜微粒的XRD谱图。

[0118] 实施例9

[0119] 在三颈烧瓶内制备了叠氮氨铜（Ⅱ）(0.2mmol)和己胺(1mmol)的1-辛醇溶液(10mL)。一边吹入氨气，一边采用220℃的油浴，以180℃加热1小时，确认了黑色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了

XRD 测定和 TEM 观察。

[0120] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为 50 ～ 100nm，二次粒子的粒径为 0.2 ～ 0.5μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在 250℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0121] 实施例 10

[0122] 在三颈烧瓶内制备了乙酸铜（Ⅱ）(0.5mmol) 和乙酸铵 (5mmol) 的 1- 壬醇溶液 (50mL)。一边吹入氮气，一边采用 230℃的油浴，以溶液温度为 190℃加热 1 小时，确认了紫红色沉淀物。将此沉淀物通过离心沉淀而过滤，用正己烷多次洗净后，进行了真空干燥。对该粉体进行了 XRD 测定和 TEM 观察。

[0123] 所得到的氮化铜微粒的一次粒子的粒径为 10 ～ 50nm，二次粒子的粒径为 0.1 ～ 0.5μm。根据差热天平分析（常压），所得到的氮化铜微粒在 250℃以下具有与重量减少相伴的热分解温度。

[0124] 将实施例的合成条件即铜源、氮源、保护剂、溶剂的组合与所得到的沉淀物的 XRD 分析结果示于表 1。

[0125] 表 1

[0126]

实施例	铜源	氮源	溶剂	保护剂	反应温度	结晶相
1	乙酸铜	氨气	1-辛醇	—	190	Cu_3N
2	乙酸铜	氨气	1-壬醇	—	190	Cu_3N
3	辛酸铜	氨气	1-辛醇	—	190	Cu_3N
4	辛酸铜	氨气	1-辛醇	壬胺	190	Cu_3N
5	肉豆蔻酸铜	氨气	1-辛醇	—	190	Cu_3N
6	月桂酸酮	氨气氨气	1-辛醇	—	190	Cu_3N
7	辛酸铜	氨气	十二烷	—	190	Cu_3N
8	叠氮氨铜	氨气	1-辛醇	—	190	Cu_3N
9	叠氮氨铜	氨气	1-辛醇	己胺	190	Cu_3N
10	乙酸铜	乙酸铵	1-壬醇	—	190	Cu_3N

[0127] 产业上的利用可能性

[0128] 本发明提供分解温度为 300℃以下的氮化铜，并提供通过在 300℃以下的加热能够提供金属铜的材料。可期待用于例如印刷电子器件的配线用油墨材料。

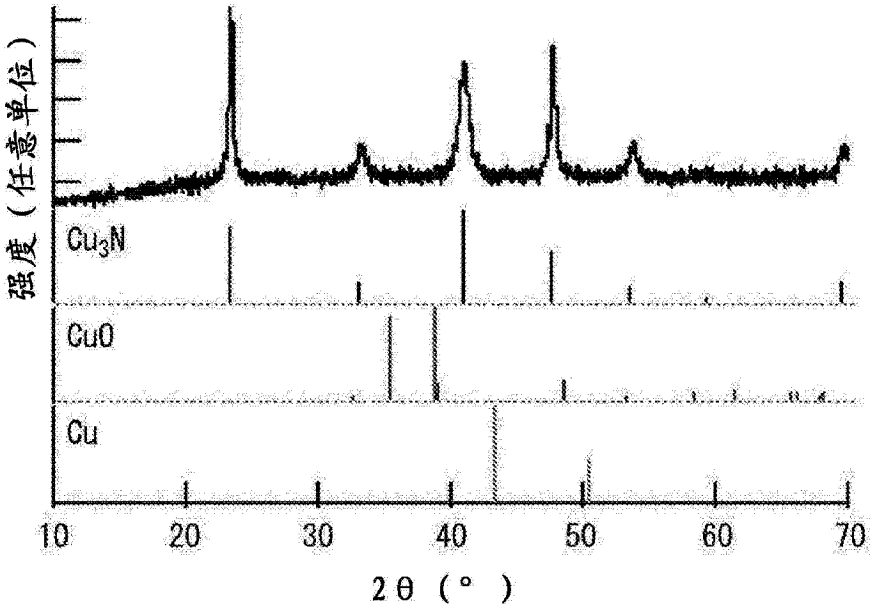

强度（任意单位）
Cu_3N
CuO
Cu
10
20
30
40
50
60
70
2θ（°）

图 1

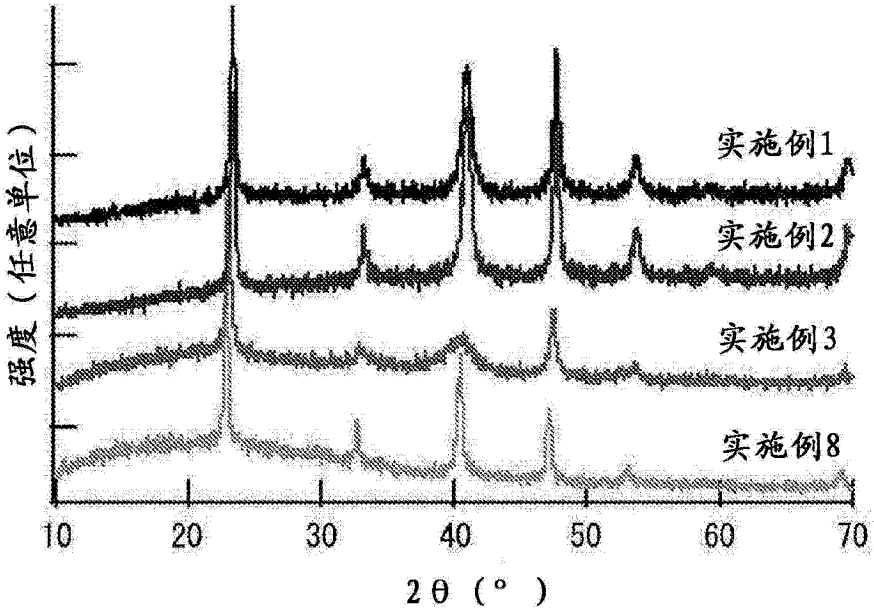

强度（任意单位）
实施例1
实施例2
实施例3
实施例8
10
20
30
40
50
60
70
2θ（°）

图 2

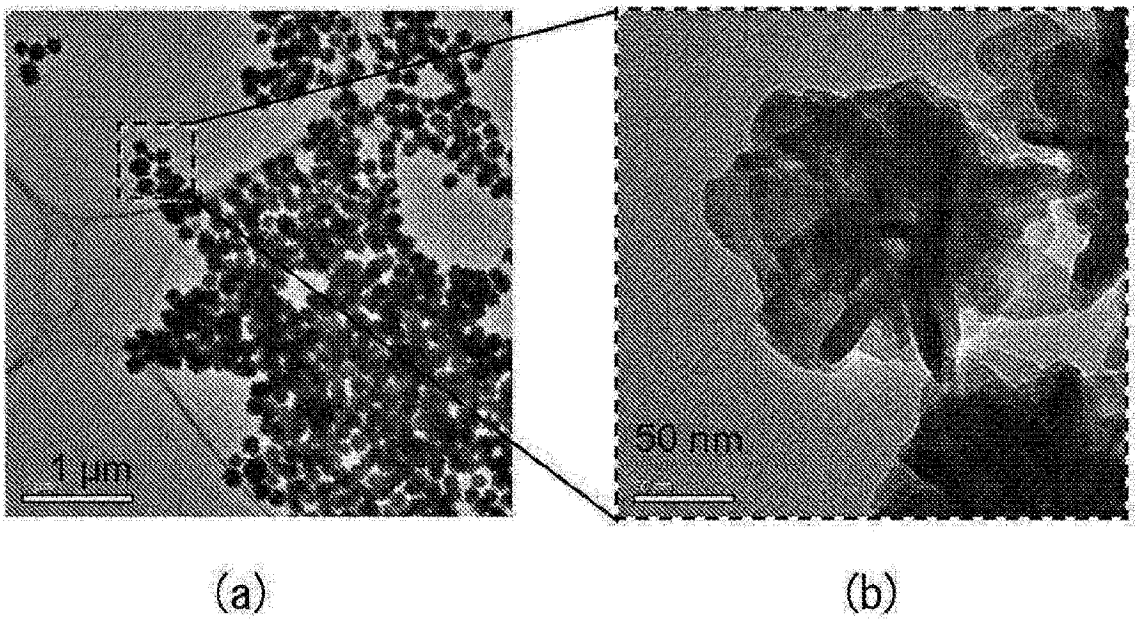


图 3

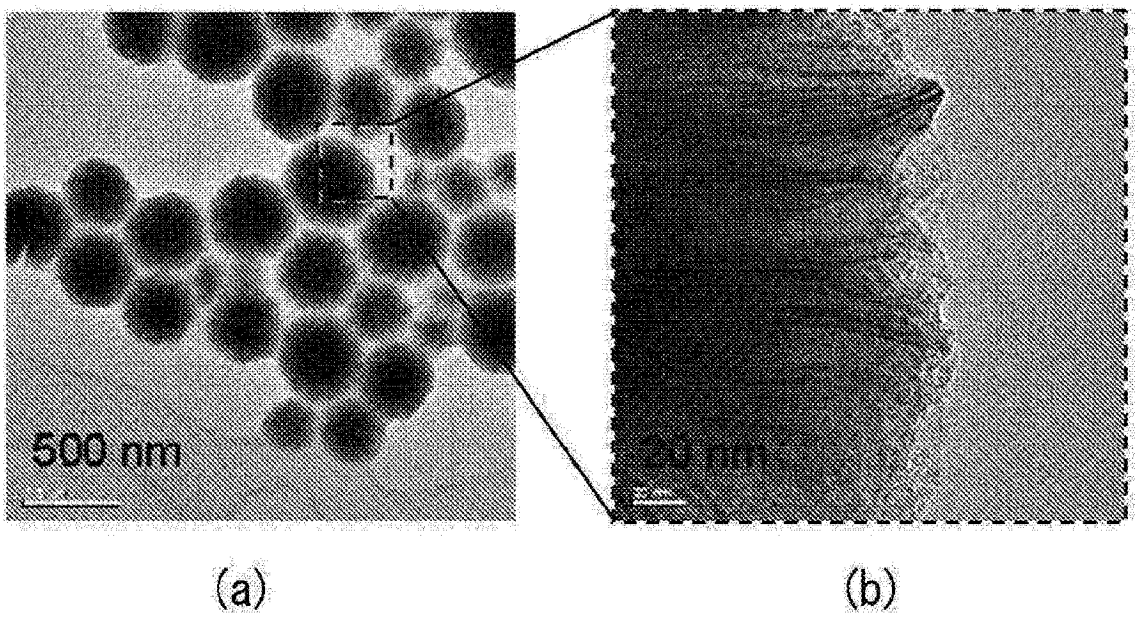


图 4

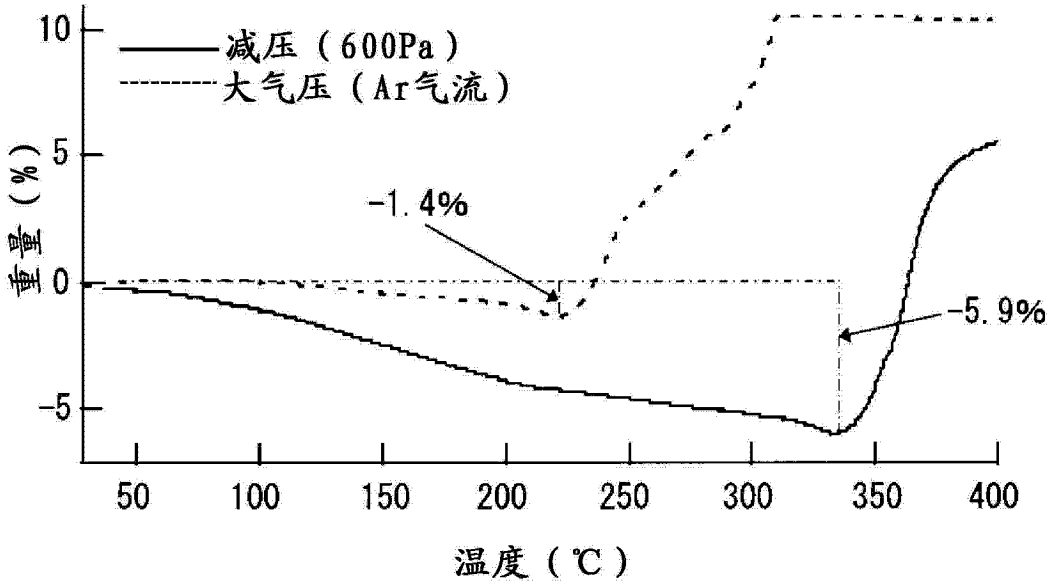

10
5
0
-5
重量（%）
减压（600Pa）
大气压（Ar气流）
-1.4%
-5.9%
50
100
150
200
250
300
350
400
温度（℃）

图 5