

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



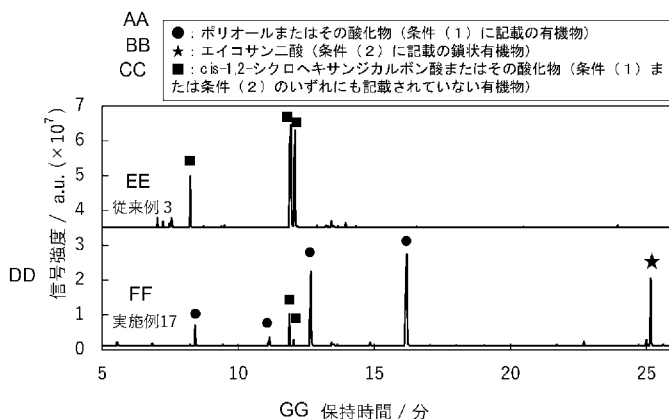
(10) 国際公開番号
WO 2023/163083 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/102 (2022.01) B22F 1/054 (2022.01)
B22F 1/00 (2022.01) B22F 9/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006620
- (22) 国際出願日: 2023年2月24日(24.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-030202 2022年2月28日(28.02.2022) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目 1
1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山岡 尚樹 (YAMAOKA, Naoki);
〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友
金属鉱山株式会社新居浜研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 宇佐美 亜矢, 外 (USAMI, Aya et al.);
〒1010041 東京都千代田区神田須田町 2 -
2 3 S Sビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: COPPER POWDER AND METHOD FOR PRODUCING COPPER POWDER

(54) 発明の名称: 銅粉及び銅粉の製造方法

[図2]



AA Polyol or oxide thereof (organic matter described in condition (1))
BB Eicosandioic acid (chain organic matter described in condition (2))
CC cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic acid or oxide thereof (organic matter not described in either condition (1) or condition (2))
DD Signal intensity/a.u.
EE Conventional example 3
FF Example 17
GG Retention time/min

(57) Abstract: Provided is copper powder, which has an average particle size of 250 nm or less and the surface of which is coated with organic matter, wherein the powder satisfies all of conditions (1)-(4) below, is provided with an organic coating film for preventing formation of oxide coating film, which may inhibit sintering, and is excellent in low temperature sinterability. (1) When the organic matter present on the surface of the copper powder is detected by GC/MS analysis, the predetermined organic matter described in the description is detected. (2) When the organic matter present on the surface

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

of the copper powder is detected by LC/MS analysis, the predetermined organic matter described in the description is detected. (3) In the measurement of the heat shrinkage rate of the copper powder green compact, the temperature to give a heat shrinkage rate of 1% is 230 ° C or less. (4) In the measurement of the heat shrinkage rate of the copper powder green compact, the temperature difference between the temperature to give a heat shrinkage rate of 3% under an inert atmosphere and the temperature to give a heat shrinkage rate of 3% under a reducing atmosphere is less than 10°C.

- (57) 要約：平均粒径が250nm以下で、表面が有機物により被覆された銅粉であって、下記の条件(1)～(4)を全て満たす、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉を提供する。(1)銅粉の表面に存在する有機物をGC/MS分析によって検出した場合、明細書に記載の所定の有機物が検出される。(2)銅粉の表面に存在する有機物をLC/MS分析によって検出した場合、明細書に記載の所定の有機物が検出される。(3)前記銅粉の圧粉体の熱収縮率の測定において、熱収縮率が1%となる温度が230℃以下である。(4)前記銅粉の圧粉体の熱収縮率の測定において、不活性雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度の温度差が10℃未満である。

明 細 書

発明の名称：銅粉及び銅粉の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオール溶媒中で銅酸化物粉または銅粉を加熱して得られる銅粉及び銅粉の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 銅粉は、電子部品である積層セラミックコンデンサ（MLCC：multilayer ceramic capacitor）の内部電極・外部電極や多層セラミック基板の電極などを形成するための導電ペーストの材料としても利用されている。近年、積層セラミックコンデンサでは小型化・大容量化に伴い、内部電極の薄層化が進んでいるため、この用途では、上記導電ペースト（内部電極ペースト）に用いられる銅粉も微細であることが求められる。特に平均粒径が250nm以下の金属微粒子は、通常サブミクロン以上の粒子と異なり焼成温度が低く、低温焼成ペースト等への応用が考えられている。

[0003] また、低温で焼結する金属粉は、焼結時の熱負荷や冷却時の残留応力が少なく済むだけでなく、一旦焼結した後はバルク金属融点まで溶融せず安定して存在できる特長がある。そのため、基板への熱ダメージを嫌うプリントエレクトロニクスや高温動作に対応したパワーモジュールのダイアタッチの分野において低温焼結金属粉が注目されている。

[0004] 現在、低温焼結金属粉としてナノサイズの銀粉が広く用いられているが、高価でイオンマイグレーション性を有するという欠点がある。そこで、安価で耐イオンマイグレーション性に優れる銅粉での低温焼結化に向けた開発が近年盛んに行われている。

[0005] 銅粉の低温焼結化には、他の金属粉と同様に、粒子を微細化して表面エネルギーを増大させるのが有効である。しかし、微細化すると銅粉は酸化しやすくなり、表面酸化が生じると焼結性は逆に悪化する。そのため、銅粉の表面には耐酸化膜（酸化防止膜）が必要で、さらにその耐酸化膜自身は、焼結

を妨げないように低温で分解しなければならない。

[0006] すなわち、銅粉の低温焼結化には、微細粒子であること、および低温焼結を阻害しない耐酸化膜を有すること、の2つが必須である。

[0007] これに対し、特許文献1では銅粒子の表面に炭素数が5以上の脂肪族基を有する脂肪族カルボン酸を物理吸着させることで、粒径と粒度分布が一定の範囲内に調整され、かつ耐酸化性と低温焼結を両立した銅粉が開示されている。これによると銅粉のSEM一次粒子径が100nm以下の場合であっても、長期間の大気中静置後の酸化はXRDによっては確認されず、さらに窒素雰囲気下において300℃で焼結可能だとしている。

[0008] また特許文献2では、銅粉表面に一定の割合または平均被覆厚みで制御された亜酸化銅被膜を有することで、0.01Pa以下の高真空の条件で低温焼成可能な銅粉が開示されている。これによると、銅粉を被覆する亜酸化銅層をさらにカプロン酸で保護した銅粉は、真空度 3×10^{-6} Paの条件で100℃での焼結を達成している。

[0009] また以上に挙げた方法とは別に、特許文献3には銅酸化物粉（原料）をポリオール溶媒中で加熱して還元する方法（ポリオール法）が開示されている。この方法で作製された銅粉は、還元時に形成される有機被膜による優れた耐酸化性を特徴としている。これによると、核生成のための銀塩を添加すると共に、分散剤としてポリビニルピロリドンを追加して、銀を核とする粒径100nm以下の銅微粒子を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2016-176146号公報

特許文献2：国際公開2019/106739号公報

特許文献3：特開2005-097677号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、上記特許文献 1 に記載の銅粉は、含有する有機成分が多く、脂肪族カルボン酸が液体凝縮膜に近い高密度で被覆していることがわかる。このような銅表面に存在する多量の有機成分は、熱分解に伴って揮発しガスが発生するため、例えば M L C C 内部電極形成における膨れや短絡など発ガスに起因する不具合の原因となる可能性がある。
- [0012] また特許文献 3 に記載の銅粉は分散剤として高分子ポリマーであるポリビニルピロリドン銅に対して 4 0 質量%分加えている。
- [0013] 銅粉の表面に形成される酸化被膜は、数 n m 程度の極薄い層であっても焼結を阻害しうる。そのため上記特許文献 1 に記載の銅粉について、合成直後および大気中 2 5 °C で 4 ヶ月保管後においても酸化物に由来される X R D ピークは検出されないとされるが、X R D の検出感度を勘案すると、X R D を用いて焼結を阻害しうる程度の酸化被膜の存在有無の判別は困難である。
- [0014] 同様に、上記特許文献 2 に記載の銅粉についても、酸化被膜を形成しているため、還元雰囲気下において酸化被膜の還元に伴う水蒸気の発生や、不活性雰囲気下における焼結阻害の要因となる可能性がある。さらに、開示されているような低温での焼結のためには高真空または超高真空の条件が必要であり、搬送式連続加熱炉などの大量生産向けの加熱炉には適用が困難である。
- [0015] 本発明は、このような従来の事情に鑑みて成されたものであり、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリオールを用いて作製される銅粉の表面をポリオール溶媒に由来する有機物と、適切な分子量と官能基を有する鎖状有機物の混合物により被覆すると、優れた耐酸化性と低温焼結性とを併せ持った銅粉となること見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は以下のものを提供する。
- [0017] 本発明の態様によれば、平均粒径が 2 5 0 n m 以下で、表面が有機物によ

り被覆された銅粉であって、下記の条件（１）～（４）を全て満たす銅粉が提供される。

（１）前記銅粉の表面に存在する有機物をガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）によって検出した場合、

$\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ （ただし n は 1 以上 4 以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ （ただし m は 1 以上 3 以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_1-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ （ただし 1 は 1 または 2）、

$\text{H}(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s-\text{OH}$ （ただし s は 1 以上 4 以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t-\text{OH}$ （ただし t は 1 以上 3 以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_u-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ （ただし u は 1 または 2）からなる群より選択される 1 種以上が検出される。

（２）前記銅粉の表面に存在する有機物を液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS）によって検出した場合、

分子量 200 以上 1000 以下の鎖状有機物であり、該鎖状有機物は分子の末端それぞれに銅イオンに配位可能な官能基であるカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）、ヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、アルデヒド基（ $-\text{CHO}$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）、チオール基（ $-\text{SH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{HHH}$ ）、リン酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）、シアン基（ $-\text{CN}$ ）、クロロ基（ $-\text{Cl}$ ）、ブロモ基（ $-\text{Br}$ ）、及びヨード基（ $-\text{I}$ ）からなる群より選択される 1 種を有する鎖状有機物が検出される。

（３）前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下で 25℃ から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、熱収縮率が 1% となる温度が 230℃ 以下である。

（４）前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下で 25℃ から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基

準とした熱収縮率の測定において、不活性雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度との温度差が10℃未満である。

[0018] また本発明の態様によれば、銅酸化物粉を前記鎖状有機物が添加された沸点230℃以下のポリオール溶媒中で混合して得られる銅酸化物粉スラリーを、230℃以下に加熱することを特徴とする銅粉の製造方法が提供される。

[0019] また前記鎖状有機物の添加量は、前記銅酸化物粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

[0020] 前記沸点230℃以下のポリオール溶媒は、エチレングリコール（沸点：196℃）、プロピレングリコール（沸点：188℃）、1,3-プロパンジオール（沸点：214℃）、1,2-ブタンジオール（沸点：194℃）、1,3-ブタンジオール（沸点：207℃）、1,4-ブタンジオール（沸点：228℃）、1,2-ペンタンジオール（沸点：210℃）、及び1,2-ヘキサンジオール（沸点：223℃）からなる群より選択される1種以上である構成であるのがより好ましい。

[0021] また本発明の態様によれば、平均粒径が250nm以下で、かつ、前記条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉を、前記鎖状有機物が添加された沸点が250℃以上のポリオール溶媒中に分散させた銅粉スラリーを、230℃以上で加熱処理することを特徴とする銅粉の製造方法が提供される。

[0022] また前記沸点が250℃以上のポリオール溶媒は、トリエチレングリコール（沸点：287℃）、テトラエチレングリコール（沸点：327℃）及び平均分子量200以上600以下のポリエチレングリコール（沸点：300℃付近）からなる群より選択される1種以上である構成であるのがより好ましい。

[0023] また前記加熱処理の温度は230℃以上であるのが好ましく、250℃以上であるのがより好ましく、270℃以上であるのがさらに好ましい。前記

鎖状有機物の添加量は、加熱処理する銅粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下であるのが好ましい。

発明の効果

[0024] 本実施形態に係る銅粉は、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉である。

[0025] また、本実施形態に係る銅粉の製造方法によれば、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施例10において作製した銅粉の窒素雰囲気下及び2%水素－98%窒素雰囲気下における熱機械分析（TMA）プロファイルである。

[図2]実施例17及び従来例3におけるガスクロマトグラフ質量分析の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明に係る具体的な実施形態（以下、「本実施形態」という）について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更が可能である。また、本明細書にて、「X～Y」（X、Yは任意の数値）との表記は、「X以上Y以下」の意味である。

[0028] ポリオール法では、銅酸化物粉をポリオール溶媒中に懸濁させて加熱すると、ポリオール溶媒が還元剤として作用し、銅粉までの還元が進行する。銅酸化物粉として酸化銅（CuO）を用いた場合は、酸化銅（CuO）から亜酸化銅（Cu₂O）を経由して銅（Cu）への還元が生じ、銅酸化物として亜酸化銅（Cu₂O）を用いた場合は、亜酸化銅（Cu₂O）が銅（Cu）に還元され、いずれの場合も最終的に銅粉（以下「ポリオール銅粉」と称する場合もある）が得られる。得られた銅粉は、純水等により洗浄してろ過後、必要に応じて再度洗浄して乾燥する処理が行われる。具体的には、洗浄の一例として、還元により得られた銅粉（ポリオール銅粉）を沈降させデカンテーシ

ョンをした後、純水等を供給して攪拌洗浄する方法等が用いられる。ろ過の一例として、遠心分離により脱水する方法等が用いられる。

[0029] 本実施形態における銅粉は、平均粒径が250nm以下で、表面が有機物により被覆された銅粉であって、前記銅粉の表面は、ガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）によって検出される特定の有機物と液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS）によって検出される特定の有機物の両方により被覆されている。このような構成とすることで、銅粉を加圧成形した圧粉体において、25℃における圧粉体の厚さを基準として、10℃/分の昇温速度で加熱した時に、不活性雰囲気中での熱収縮率が1%となる温度は230℃以下と、低温焼結性に優れている。同様に銅粉を加圧成形した圧粉体において、25℃における圧粉体の厚さを基準として、10℃/分の昇温速度で加熱した時に、不活性雰囲気中での熱収縮率が3%と還元雰囲気中での熱収縮率が3%となる温度の温度差は10℃未満となり、銅粉の表面には焼結を阻害しうる酸化被膜が形成されていないか、形成されているとしても焼結を阻害しない程度に薄い。本実施形態の銅粉は、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉である。

[0030] 銅粉の平均粒径は250nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましく、150nm以下であることがさらに好ましい。銅粉の平均粒径は、例えば、実施例に記載されるようにすることができ、110nm以下、100nm以下、90nm以下、70nm以下、60nm以下とすることができる。このような微細な銅粉であることから、積層セラミックコンデンサの電極など電子部品に好適に利用することができる。銅粉の平均粒径の下限は特に限定されないが、後述する製造方法によれば20nm程度が下限となる。なお、本実施形態における銅粉の平均粒径は、実施例に記載の方法で測定した値である。銅粉の平均粒径は、後に製造方法の部分で説明するように、製造の条件により制御することができる。

[0031] [ガスクロマトグラフ質量分析]

本実施形態の銅粉において、上記ガスクロマトグラフ質量分析（GC/M

S) によって検出される特定の有機物としては、以下の有機物からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

$\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (ただし n は1以上4以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ (ただし m は1以上3以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_l-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (ただし l は1または2)、

$\text{H}(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s-\text{OH}$ (ただし s は1以上4以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t-\text{OH}$ (ただし t は1以上3以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_u-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (ただし u は1または2)

[0032] この中でも、下記の(化1)～(化8)に示す有機物からなる群より選択される1種以上であることがより好ましい。これらの有機物は、ポリオール溶媒由来の有機物である。

(化1) トリエチレングリコール ($\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{OH}$) (分子量: 150)、

(化2) テトラエチレングリコール ($\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OH}$) (分子量: 194)、

(化3) 2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]酢酸 ($\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{OH}$) (分子量: 164)、

(化4) 2-[2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]酢酸 ($\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{OH}$) (分子量: 208)、

(化5) エチレンジオキシ二酢酸 ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) (分子量: 178)、

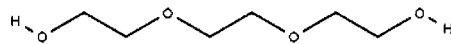
(化6) [オキシビス(エチレンオキシ)]二酢酸 ($\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) (分子量: 222)、

(化7) トリプロピレングリコール ($\text{H}(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3-\text{OH}$) (分子量: 192、アタクチック重合体、イソタクチック重合体、シンジオタクチック重合体のいずれか)、

(化8) テトラプロピレングリコール ($\text{H}(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4-\text{OH}$) (分子量: 250、アタクチック重合体、イソタクチック重合体、シンジオタクチック重合体のいずれか)

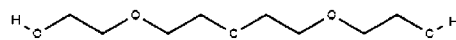
GC/MSは有機物をガス化させて検出する測定手法のため、前記GC/MSによって検出される特定の有機物は比較的分子量が小さく、ガス化が容易な有機物であると言える。なお、本実施形態におけるGC/MSによって上記有機物を検出する方法は、実施例に記載の方法である。以下に上記有機物(化1)～(化8)の構造を示す。

[0033] [化1]



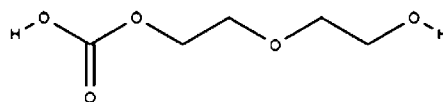
(トリエチレングリコール) …(1)

[化2]



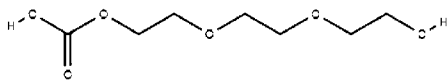
(テトラエチレングリコール) …(2)

[化3]



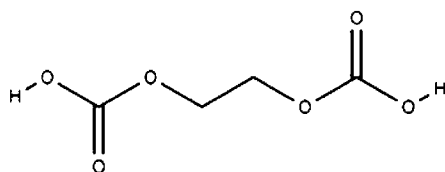
(2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]酢酸) …(3)

[化4]



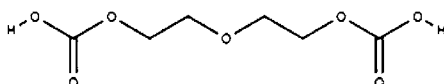
(2-[2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]酢酸) ... (4)

[化5]



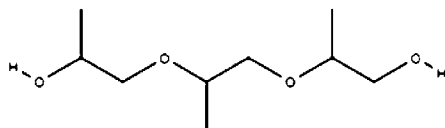
(エチレンジオキシ二酢酸) …(5)

[化6]



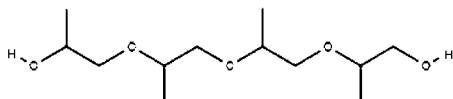
([オキシビス(エチレンオキシ)]二酢酸) …(6)

[化7]



(トリプロピレングリコール) …(7)

[化8]

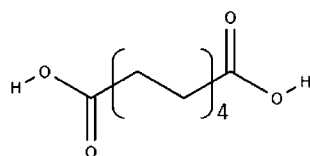

$$(\text{テトラプロピレングリコール}) \quad \cdots (8)$$

[0034] [液体クロマトグラフ質量分析]

液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS）によって検出される特定の有機物としては、分子量200以上1000以下の鎖状有機物であり、前記鎖状有機物は分子の末端それぞれに銅イオンに配位可能な官能基であるカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）、ヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、アルデヒド基（ $-\text{CHO}$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）、チオール基（ $-\text{SH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{HHH}$ ）、リン酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）、シアン基（ $-\text{CN}$ ）、クロロ基（ $-\text{Cl}$ ）、ブロモ基（ $-\text{Br}$ ）、及びヨード基（ $-\text{I}$ ）からなる群より選択される1種を有する鎖状有機物であることが好ましい。

[0035] その中でも、分子量は200以上700以下の鎖状有機物であるのがより好ましい。また、前記鎖状有機物は分子の末端それぞれにカルボキシ基またはヒドロキシ基を有することがより好ましく、両末端ともにカルボキシ基またはヒドロキシ基を有することがより好ましい。このような鎖状有機物の例としては、例えば、（化9）セバシン酸（分子量：202）、（化10）ドデカン二酸（分子量：230）、（化11）テトラデカン二酸（分子量：258）、（化12）ヘキサデカン二酸（分子量：286）、（化13）オクタデカン二酸（分子量：314）、（化14）エイコサン二酸（分子量：342）、（化15）ポリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル（平均分子量250）、（化16）ポリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル（平均分子量600）が挙げられ、これらであれば、容易に購入が可能である点からも好ましい。以下に上記有機物（化9）～（化16）の構造を示す。

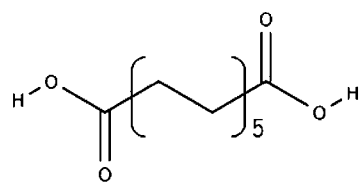
[0036] [化9]



(セバシン酸)

... (9)

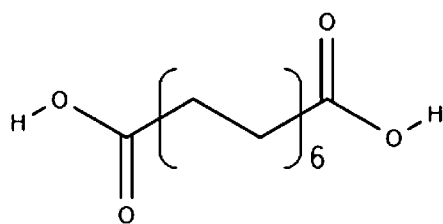
[化10]



(ドデカン二酸)

…(10)

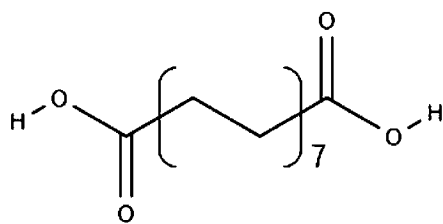
[化11]



(テトラデカン二酸)

…(11)

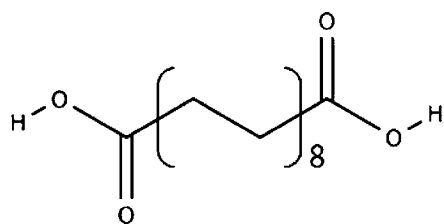
[化12]



(ヘキサデカン二酸)

…(12)

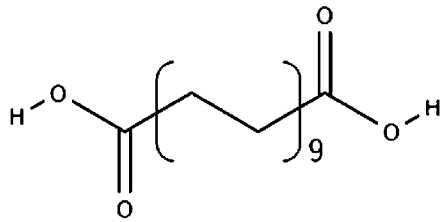
[化13]



(オクタデカン二酸)

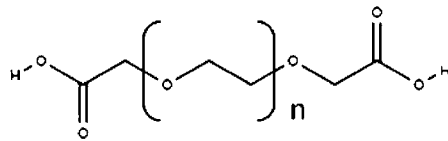
…(13)

[化14]



(エイコサン二酸) ... (14)

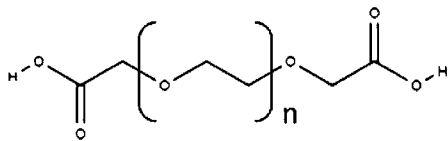
[化15]



(n = 1~4)

(ポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル ... (15)
(平均分子量250))

[化16]



(n = 9~12)

(ポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル ... (16)
(平均分子量600))

[0037] 本実施形態における銅粉では、前記にあるような低温焼結性を有するメカニズムは詳細には解明されていないが、前記GC/MSによって検出される特定の有機物及び前記LC/MSによって検出される特定の有機物は、長い鎖状分子中に占める銅イオンに配位可能な官能基の割合が少ないため、有機物によって銅粉表面が満遍なく被覆された場合でも、銅粉表面との官能基を

介した結合の密度が低くなり、熱による銅粉表面からの脱離が容易になった可能性がある。

[0038] なお、前記GC/MSによって検出される有機物は、前記LC/MSによって検出されてもよく、前記LC/MSによって検出される有機物は、前記GC/MSによって検出されてもよい。

[0039] 本実施形態における銅粉は、100MPaで加圧成形して圧粉体とし、不活性雰囲気下で25℃から10℃/分の昇温速度で加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定を行なうと、熱収縮率が1%となる温度が230℃以下となる。圧粉体の熱収縮率が1%となる温度とは、銅粉が焼結現象により体積収縮し始めた温度であり、焼結が開始する温度と表すこともできる。例えば、本実施形態における銅粉において、上記熱収縮率が1%となる温度は、実施例に記載されるように、220℃以下、215℃以下、210℃以下、205℃以下、200℃以下、195℃以下などとすることができる。

[0040] また、本実施形態における銅粉は、100MPaで加圧成形して圧粉体とし、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下で25℃から10℃/分の昇温速度で加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定を行なうと、不活性雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度との温度差が10℃未満である。このとき、焼成（加熱）雰囲気が不活性雰囲気の場合と還元性雰囲気の場合とで焼結挙動が大きく変化しないため、焼成雰囲気の選択において、銅粉の焼結難易に起因する制約が緩和される。また、圧粉体の熱収縮率が3%となる温度とは、銅粉の焼結現象による体積収縮がある程度進行した段階の温度であり、銅粉の焼結性の指標となるだけでなく、不活性雰囲気下と還元雰囲気下におけるそれぞれの比較により、焼結を阻害する酸化被膜の有無を推定できる。すなわち、不活性雰囲気下と還元雰囲気下における圧粉体の熱収縮率が3%となる両者の温度の温度差が10℃未満であるとは、銅粉の表面に焼結を阻害する酸化被膜が形成されていないことを意味している。例えば、本実施形態

における銅粉において、上記不活性雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度との温度差は、実施例に記載されるように、8℃以下、6℃以下、5℃以下などとすることができる。

[0041] 具体的には、不活性雰囲気下で圧粉体の熱収縮率が3%となる温度に比べ、還元雰囲気下で圧粉体の熱収縮率が3%となる温度が10℃以上低い場合、熱収縮率の測定に供した銅粉の表面は薄い酸化被膜に覆われていたため、還元性ガスにより酸化被膜が還元され、焼結しやすくなった（不活性雰囲気下では酸化被膜により焼結が阻害された）と考えられる。一方、熱機械分析に供した銅粉の表面に存在する酸化物がさらに多い条件で還元雰囲気下における熱収縮率の測定を行うと、還元によって生じる水蒸気が多量になり、銅粉の焼結による収缩量よりも水蒸気による圧粉体の膨張量が上回り、熱機械分析プロファイルにおける熱収縮挙動が高温側へシフトする傾向が認められる。これは不活性雰囲気下で圧粉体の熱収縮率が3%となる温度に比べ、還元雰囲気下で圧粉体の熱収縮率が3%となる温度が10℃以上高い場合に相当する。

[0042] 本実施形態における銅粉が、上記にあるような酸化被膜の形成防止効果を有するメカニズムは詳細には解明されていないが、前記GC/MSによって検出される特定の有機物及び前記LC/MSによって検出される特定の有機物は、分子長の異なる有機物の組み合わせであり、銅粉の表面を効率的かつ満遍なく被覆できるため、酸化防止膜としての機能が高い可能性が考えられる。

[0043] なお、本実施形態の銅粉の表面に存在する有機物、前記GC/MSによって検出される有機物、及び前記LC/MSによって検出される有機物は、いずれも、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の有機物、化合物などの他の物質を含んでもよい。

[0044] 以上のように、本実施形態の銅粉は、平均粒径が250nm以下で、表面が有機物により被覆された銅粉であって、下記の条件（1）～（4）を全て満たす銅粉である。

(1) 前記銅粉の表面に存在する有機物をガスクロマトグラフ質量分析によって検出した場合、

$\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (ただし n は 1 以上 4 以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ (ただし m は 1 以上 3 以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_l-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (ただし l は 1 または 2)、

$\text{H}(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s-\text{OH}$ (ただし s は 1 以上 4 以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t-\text{OH}$ (ただし t は 1 以上 3 以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_u-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (ただし u は 1 または 2) からなる群より選択される 1 種以上が検出される。

(2) 前記銅粉の表面に存在する有機物を液体クロマトグラフ質量分析によって検出した場合、

分子量 200 以上 1000 以下の鎖状有機物であり、該鎖状有機物は分子の末端それぞれに銅イオンに配位可能な官能基であるカルボキシ基 ($-\text{COOH}$)、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、アルデヒド基 ($-\text{CHO}$)、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、チオール基 ($-\text{SH}$)、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{HHH}$)、リン酸基 ($-\text{PO}_4\text{H}_2$)、シアン基 ($-\text{CN}$)、クロロ基 ($-\text{Cl}$)、ブロモ基 ($-\text{Br}$)、及びヨード基 ($-\text{I}$) からなる群より選択される 1 種を有する鎖状有機物が検出される。

(3) 前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下で 25℃ から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、熱収縮率が 1% となる温度が 230℃ 以下である。

(4) 前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下で 25℃ から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、不活性雰囲気下で熱収縮率が 3% となる

温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度の温度差が10℃未満である。

[0045] 本実施形態の銅粉において、前記の構成以外の構成は、任意の構成である。本実施形態の銅粉は、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉である。

[0046] 次に本実施形態に係る銅粉の製造方法（銅粉の製造方法1、銅粉の製造方法2）について説明する。なお、以下の説明において、既述の事項については、省略又は簡略化することがある。また、本実施形態に係る銅粉の製造方法において、上記の本実施形態に係る銅粉で説明した事項は、適宜適用可能であるとする。また、本実施形態に係る銅粉の製造方法において説明した事項は、上記の本実施形態に係る銅粉にも適宜適用可能であるとする。

[0047] （銅粉の製造方法1）

本実施形態における銅粉の製造方法は、銅酸化物粉（原料）を、沸点が230℃以下のポリオール溶媒（以降、沸点が230℃以下のポリオール溶媒をポリオール溶媒Aとすることもある）中で還元して銅粉を得る銅粉の製造方法であって、還元工程で、銅酸化物粉を懸濁させたポリオール溶媒A（以降、このポリオール溶媒Aと銅酸化物粉末が混合され懸濁した液の総称として反応液とすることもある）に上記説明した特定の鎖状有機物を添加し、加熱還元することで目的の銅粉を得る。前記還元工程により、添加した前記鎖状有機物を含む有機物を銅粉の表面に付与することができ、上述の本実施形態の銅粉を得ることができる。

[0048] なお、添加する上記鎖状有機物は、反応液中で上記鎖状有機物の形態となれば、添加する有機物は塩などの形態であってもよい。

[0049] 還元工程で原料として用いられる銅酸化物粉は、酸化銅（CuO）、亜酸化銅（Cu₂O）のいずれも用いることができる。また、銅酸化物粉は予め粉碎して、還元反応に供してもよい。

[0050] 還元工程で用いられるポリオール溶媒Aは沸点が230℃以下のポリオール溶媒であり、エチレングリコール（沸点：196℃）、プロピレングリコ

ール（沸点：188℃）、1,3-プロパンジオール（沸点：214℃）、1,2-ブタンジオール（沸点：194℃）、1,3-ブタンジオール（沸点：207℃）、1,4-ブタンジオール（沸点：228℃）、1,2-ペンタンジオール（沸点：210℃）、及び1,2-ヘキサンジオール（沸点：223℃）からなる群より選択される1種以上であることがより好ましい。また前記鎖状有機物のポリオール溶媒Aへの添加量は、前記銅酸化物粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

[0051] 還元工程の反応温度は、ポリオール溶媒Aの沸点に対して-50℃以上とするのが好ましく、ポリオール溶媒Aの沸点に対して-40℃以上とするのがより好ましい。また、反応温度は、ポリオール溶媒Aの沸点に対して±0℃以下とするのが好ましく、ポリオール溶媒Aの沸点に対して-5以下とするのがより好ましい。また、反応温度は、ポリオール溶媒Aの沸点に対して-50℃以上、ポリオール溶媒Aの沸点に対して±0℃以下とするのが好ましく、ポリオール溶媒Aの沸点に対して-40℃以上、ポリオール溶媒Aの沸点に対して-5℃以下とするのがさらに好ましい。上記反応温度をポリオール溶媒Aの沸点に対して-50℃よりも低い温度とした場合、還元反応が十分に進まずに銅酸化物粉（原料）が残留することにより得られる銅粉（ポリオール銅粉）中の酸素含有量が高くなることもあり、かつ反応時間が大幅に延びて生産性も悪化する。また、上記加熱温度をポリオール溶媒Aの沸点よりも高くすると、ポリオール溶媒の分解揮発による減少（消費）が著しくなり、十分に還元できなくなるおそれがある。

[0052] 還元工程では、銅酸化物粉を、前記鎖状有機物を添加したポリオール溶媒Aで加熱還元して本実施形態に係る銅粉を得る。還元反応では、反応液に前記鎖状有機物を添加した後に加熱を開始する。ただし、前記鎖状有機物については昇温中の反応液に、後から添加してもよい。

[0053] 水溶液とした時に中性（pHが6.5～7.5程度）とならない前記鎖状有機物を用いる場合は、反応液に添加した前記鎖状有機物を中和するために

アルカリもしくは酸を中和剤として合わせて添加するのが好ましい。中和剤にアルカリを用いる場合には、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、具体的には水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用いることができる。中和剤に酸を用いる場合には、無機酸が好ましく、具体的には硫酸や塩酸を用いることができる。中和剤を反応液に添加する際に、予め水溶液にして添加してもよい。

[0054] 反応液中の前記鎖状有機物の量が増大するに従い、得られる銅粉の粒径（平均粒径）も微細化する。すなわち、鎖状有機物の量により、銅粉の平均粒径を制御することができる。さらに銅粉表面に形成される有機被膜に前記鎖状有機物が組み込まれることで、焼結性が向上する。反応液中の前記鎖状有機物の量は、還元反応後に得る銅粉の粒径等の条件に応じて設定される。反応液中の前記鎖状有機物の量は、予備実験により設定することができる。反応液中の前記鎖状有機物の量は、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して10質量%以下であるのが好ましい。また反応液中の前記鎖状有機物の量（ポリオール溶媒Aへの前記鎖状有機物の添加量）は、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して0.005質量%以上であるのが好ましい。また、反応液中の前記鎖状有機物の量は、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して0.005質量%以上10質量%以下であるのが好ましい。原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して0.005質量%に満たない前記鎖状有機物の添加は、粒径制御効果および焼結性の向上効果を発現するのに十分でないおそれがある。また前記鎖状有機物の添加効果は、添加量の増大により逓減するため、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して10質量%を超えた前記鎖状有機物の添加は生産コストが増大するため経済的ではない。また反応液中の前記鎖状有機物の量（ポリオール溶媒Aへの前記鎖状有機物の添加量は、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して、0.001mol%以上であることが好ましく、例えば、0.01mol%以上でもよいし、0.1mol%以上でもよい。また反応液中の前記鎖状有機物の量は、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して、1mol%以下であることが好まし

い。また反応液中の前記鎖状有機物の量は、原料の銅酸化物に含まれる銅の総量に対して、 $0.001\text{ mol}\%$ 以上 $1\text{ mol}\%$ 以下であるのが好ましく、 $0.01\text{ mol}\%$ 以上 $1\text{ mol}\%$ 以下でもよいし、 $0.1\text{ mol}\%$ 以上 $1\text{ mol}\%$ 以下でもよい。

[0055] 本実施形態に係る銅粉の製造方法1によって得られる銅粉の平均粒径は、 250 nm 以下が好ましい。これまでに説明した製造方法により得られた銅粉（ポリオール銅粉）は、還元反応時に前記鎖状有機物を用いることで、上記平均粒径以下に制御される。微細な銅粉であることから、積層セラミックコンデンサの電極など電子部品に利用することができる。例えば、銅粉の製造方法1により、実施例に記載するような、平均粒径が、 200 nm 以下、 150 nm 以下、 110 nm 以下、 100 nm 以下、 90 nm 以下、 70 nm 以下、 60 nm 以下の銅粉を得ることができる。

[0056] 以上のように、本実施形態の銅粉の製造方法1は、銅酸化物粉を前記鎖状有機物が添加された沸点 230°C 以下のポリオール溶媒と混合して得られる銅酸化物粉スラリーを 230°C 以下で加熱することを特徴とする銅粉の製造方法である。本実施形態の銅粉の製造方法1は、上記本実施形態の銅粉を製造することができる方法である。なお、本実施形態の銅粉の製造方法1において、上記以外の構成は、任意の構成である。本実施形態の銅粉の製造方法1によれば、焼結を阻害しうる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉を得ることができる。なお、本実施形態の製造方法1において、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の物質を反応液に添加してもよい。

[0057] （銅粉の製造方法2）

本実施形態における他の態様の銅粉の製造方法は、平均粒径が 250 nm 以下で、かつ、既述した本実施形態における銅粉の条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉を、前記鎖状有機物を添加した沸点が 250°C 以上のポリオール溶媒（以降、沸点が 250°C 以上のポリオール溶媒をポリオール溶媒Bとすることもある）中に分散させ（以降、このポリ

オール溶媒Bと銅粉が混合され懸濁した液の総称として「処理液」とすることもある）、加熱することで目的の銅粉を得る加熱処理工程を備えている。加熱処理工程によって、銅粉の表面に添加した前記鎖状有機化合物を付与することを含む銅粉の表面の有機物の改質ができる。これにより、上述の本実施形態の銅粉を得ることができる。例えば、銅粉の製造方法2により、実施例に記載するような、平均粒径が、200nm以下、150nm以下、110nm以下、100nm以下、90nm以下、70nm以下、60nm以下の銅粉を得ることができる。

[0058] なお、上記の平均粒径が250nm以下で、かつ、既述した本実施形態における銅粉の条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉とは、例えば特開2022-128445に記載の銅粉の製造方法によって作製される銅粉である。もちろんこれに限定されることはなく、既述した本実施形態における銅粉の条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉であれば、他の湿式法や気相法で作製された銅粉でもよい。

[0059] 加熱処理工程で用いられるポリオール溶媒Bは、沸点が250℃以上のポリオールであり、トリエチレングリコール（沸点：287℃）、テトラエチレングリコール（沸点：327℃）及び平均分子量200以上600以下のポリエチレングリコール（沸点：300℃付近）からなる群より選択される1種以上であることがより好ましい。また前記鎖状有機物の添加量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して、10質量%以下であることが好ましい。また前記鎖状有機物の添加量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上であることが好ましい。また前記鎖状有機物の添加量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

[0060] 加熱処理工程の加熱処理温度は、230℃以上であるのが好ましい。加熱処理温度は、例えば、実施例に記載の条件などのように設定することができ、240℃以上、250℃以上、260℃以上、270℃以上とすることができる。また、加熱処理温度は、ポリオール溶媒Bの沸点に対して±0℃以

下であるのが好ましく、ポリオール溶媒Bの沸点に対して -5°C 以下であるのがより好ましい。また、加熱処理温度は 230°C 以上、ポリオール溶媒Bの沸点に対して $\pm 0^{\circ}\text{C}$ 以下とするのが好ましく、 250°C 以上、ポリオール溶媒Bの沸点に対して -5°C 以下とするのがより好ましく、 270°C 以上、ポリオール溶媒Bの沸点に対して -5°C 以下とするのがさらに好ましい。上記加熱処理温度を 230°C 未満とした場合、銅粉表面の有機物の置換が十分に進まず、目的とする有機被膜とならないため、銅粉に優れた耐酸化性と低温焼結性を付与することができない。また、上記加熱処理温度をポリオール溶媒Bの沸点よりも高くすると、ポリオール溶媒の分解揮発による減少（消費）が著しくなり、十分に加熱処理できなくなるおそれがある。加熱処理の時間は1時間以内が好ましく、より好ましくは30分以内、さらに好ましくは15分以内である。

[0061] 加熱処理工程では、既述した本実施形態における銅粉の条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉を、前記鎖状有機物を添加したポリオール溶媒B中で加熱して本実施形態に係る銅粉を得る。加熱処理工程では、処理液に前記鎖状有機物を添加した後に加熱を開始する。ただし、前記鎖状有機物については昇温中の反応液に、後から添加してもよい。

[0062] 水溶液とした時に中性（pHが6.5～7.5程度）とならない前記鎖状有機物を用いる場合は、処理液に添加した前記鎖状有機物を中和するためにアルカリもしくは酸を中和剤として合わせて添加するのが好ましい。中和剤にアルカリを用いる場合には、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、具体的には水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用いることができる。中和剤に酸を用いる場合には、無機酸が好ましく、具体的には硫酸や塩酸を用いることができる。中和剤を反応液に添加する際に、予め水溶液にして添加してもよい。

[0063] 処理液中の前記鎖状有機物は、銅粉の連結防止剤としても機能する。処理液中の前記鎖状有機物の量は、処理される銅粉の粒径等の条件に応じて設定される。処理液中の前記鎖状有機物の量は、予備実験により設定することが

できる。処理液中の前記鎖状有機物の量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して10質量%以下であるのが好ましい。また、処理液中の前記鎖状有機物の量（ポリオール溶媒Bへの前記鎖状有機物の添加量）は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して0.005質量%以上であるのが好ましい。また、処理液中の前記鎖状有機物の量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して0.005質量%以上10質量%以下であるのが好ましい。処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して0.005質量%に満たない前記鎖状有機物の添加は、銅粉の連結防止剤としての効果を発現するのに十分でない。また前記鎖状有機物の添加効果は、添加量の増大により逓減するため、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して10質量%を超えた前記鎖状有機物の添加は生産コストが増大するため経済的ではない。また処理液中の前記鎖状有機物の量（ポリオール溶媒Bへの前記鎖状有機物の添加量）は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して、0.001mol%以上であることが好ましく、例えば、0.01mol%以上でもよいし、0.1mol%以上でもよい。また処理液中の前記鎖状有機物の量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して、1mol%以下であることが好ましい。また処理液中の前記鎖状有機物の量は、処理される銅粉に含まれる銅の総量に対して、0.001mol%以上1mol%以下であるのが好ましく、0.01mol%以上1mol%以下でもよいし、0.1mol%以上1mol%以下でもよい。

[0064] 以上のように、本実施形態の銅粉の製造方法2は、平均粒径が250nm以下で、かつ、上記本実施形態の銅粉に記載の条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉を、前記鎖状有機物が添加された沸点が250℃以上のポリオール溶媒と混合して得られる銅粉スラリーを230℃以上で加熱処理することを特徴とする銅粉の製造方法である。本実施形態の銅粉の製造方法2は、上記本実施形態の銅粉を製造することができる方法である。なお、本実施形態の銅粉の製造方法2において、上記以外の構成は、任意の構成である。本実施形態の銅粉の製造方法2によれば、焼結を阻害し

うる酸化被膜の形成を防ぐ有機被膜を有し、低温焼結性に優れた銅粉を得ることができる。なお、本実施形態の製造方法2において、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の物質を反応液に添加してもよい。

実施例

[0065] 以下、本発明の実施例を比較例と共に示してさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。ここで以下の記載は、還元工程で用いられるポリオール溶媒を第1のポリオール溶媒、加熱処理工程で用いられるポリオール溶媒を第2のポリオール溶媒としている。なお、物性値の測定方法は以下の通りである。

[0066] (1) 平均粒径

得られた銅粉（ポリオール銅粉）の平均粒径は、SEM（走査型電子顕微鏡）で観察した200個以上の粒子を対象とした画像解析から求めた数平均の粒径である。

(2) 銅粉表面の有機物分析

銅粉表面の有機成分については、銅粉10mgを1重量%の水酸化テトラメチルアンモニウムメタノール溶液70 μ lに浸漬して表面の有機物を抽出し、50℃×10分の条件で乾燥させた後、熱分解炉（フロンティアラボ社製 PY-3030D）により300℃×30秒の条件で有機成分をガス化させ、GC/MS（島津製作所社製 GC部：GC-2010Plus、MS部：QP-2010Ultra）によりm/z=33~550の範囲で検出した。

<ガスクロマトグラフ条件>

カラム：フロンティアラボ製UltraALLOY+-5 30m×内径0.25mm

キャリアガス；ヘリウム

温度プログラム：50~350℃、10℃/分

注入法：スプリット（スプリット比20：1）

注入口温度：300℃

並行して、銅粉0.5gを0.5規定の水酸化ナトリウム水溶液10mlに浸漬して表面の有機物を抽出し、遠心分離後の上澄み液を評価サンプルとしてLC/MS（アジレント・テクノロジー社製 LC部：Agilent 1290 infinity 2、MS部：Agilent 6530）により検出した。以上により得られたデータより、有機成分の定性分析を行った。

<液体クロマトグラフ条件>

カラム：Waters製ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m $\times$ 150mm

カラム温度：40℃

流量：0.2ml/分

注入量：5 μ l

溶離液：純水/アセトニトリル混合液：0～22.5分の間…99.5/0.5、22.51～30分の間…0/100、30.01～35分の間…99.5/0.5

<質量分析条件（LC用）>

極性：ポジティブ

測定質量範囲：m/z = 70～1700

イオン化方法：ESI

ガス温度、流量：280℃、12L/分

ネブライザ圧：55psi

シースガス温度、流量：350℃、12L/分

フラグメンター：100V

スキャン速度：3spec/秒

(3) 熱収縮挙動（TMA）の測定

得られた銅粉の熱収縮挙動の測定は熱機械分析（TMA）（TMA400 OSA、BRUKER Corporation社製）を用いて測定した。銅

粉を約0.3 g 秤量し、内径5 mmの円柱状孔を有する金型内に充填させ、プレス機で100 MPaとなるように荷重を1分間かけて、直径5 mm、高さ2 mm～4 mmの圧粉体に成形した。下記の条件で25℃から加熱したときの圧粉体の厚み（高さ）方向の収縮率を測定し、25℃における前記圧粉体厚みを基準とした熱収縮率が1%となる温度および3%となる温度を求めた。

- ・昇温速度：10℃／分
- ・温度範囲：室温～800℃
- ・印加荷重：98 mN
- ・雰囲気：純窒素（不活性雰囲気）または2容量%－H₂＋98容量%－N₂（還元雰囲気）

[0067] （実施例1）

[還元工程]

銅酸化物粉として亜酸化銅（Cu₂O）粉（Chemet社製、品番：Ultrafine）3.6 gを50 mlトルビーカーに入れ、第1のポリオール溶媒としてプロピレングリコール（略称：PG、沸点：188℃、分子量76）13.5 gを加え入れた後、ポリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル（平均分子量600）（略称：PEG600二塩基酸、Sigma-Aldrich社製）を0.302 g（亜酸化銅中の銅総量に対して9.44質量%（1モル%））と、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液162 μlを加え、均一なスラリーとなるよう混合した。このスラリーを185℃に加熱し、45分攪拌しながらその温度に保持し、還元反応を行なった。反応液を冷却した後、生成したポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。

[0068] （実施例2）

第1のポリオール溶媒を1,3-プロパンジオール（略称：1,3-PDO、沸点：214℃、分子量76）とした以外は実施例1と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0069] (実施例3)

第1のポリオール溶媒を1, 2-ブタンジオール（略称：1, 2-BDO、沸点：194℃、分子量90）とした以外は実施例1と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0070] (実施例4)

第1のポリオール溶媒を1, 3-ブタンジオール（略称：1, 3-BDO、沸点：207℃、分子量90）とした以外は実施例1と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0071] (実施例5)

PEG600二塩基酸の添加量を0.0302g（亜酸化銅中の銅総量に対して0.94質量%（0.1モル%））とし、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を16μl添加した以外は実施例3と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0072] (実施例6)

PEG600二塩基酸の添加量を0.0030g（亜酸化銅中の銅総量に対して0.094質量%（0.01モル%））とし、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を16μl添加した以外は実施例3と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0073] (実施例7)

PEG600二塩基酸の添加量を0.0003g（亜酸化銅中の銅総量に対して0.0094質量%（0.001モル%））とし、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を16μl添加した以外は実施例3と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0074] (実施例8)

[還元工程]

特開2022-128445に記載の実施例5の方法で銅粉を作製した。具体的には銅酸化物粉として亜酸化銅粉27gを200mlセパラブルフラスコに入れ、第1のポリオール溶媒としてエチレングリコール（略称：EG

、沸点：197℃、分子量62）100gを加え入れた後、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸0.65g（亜酸化銅中の銅総量に対して2.71質量%（1モル%））と中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液1.21mlを加え、均一なスラリーとなるよう混合した。このスラリーを190℃に加熱し、45分攪拌しながらその温度に保持し、還元反応を行なった。反応液を冷却した後、生成したポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。

[加熱処理工程]

生成したポリオール銅粉を遠心分離したものから、銅粉を3.2g分取し、第2のポリオール溶媒としてテトラエチレングリコール（略称：TEEG、沸点：327℃、分子量194）13.5gに再分散させた。その後、ポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル（平均分子量600）（PEG600二塩基酸）を0.302g（処理される銅中の銅総量に対して9.44質量%（1モル%））と、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液162μlを加え、均一なスラリーとなるよう混合した。このスラリーを280℃に加熱し、10分攪拌しながらその温度に保持し、加熱処理を行なった。反応液を冷却した後、生成した加熱処理後のポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。

[0075] （実施例9）

還元反応の温度を180℃に変更したこと以外は、実施例8と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0076] （実施例10）

[還元工程]

特開2022-128445に記載の実施例24の方法で銅粉を作製した。具体的には銅酸化物粉として亜酸化銅粉27gを200mlセパラブルフラスコに入れ、第1のポリオール溶媒としてプロピレングリコール（略称：PG、沸点：188℃、分子量76）100gを加え入れた後、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸0.65g（亜酸化銅中の銅総量に対し

て2.71質量%（1モル%）と中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液1.21mlを加え、均一なスラリーとなるよう混合した。このスラリーを185℃に加熱し、45分攪拌しながらその温度に保持し、還元反応を行なった。反応液を冷却した後、生成したポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。

[加熱処理工程]

生成したポリオール銅粉を遠心分離したものから、銅粉を3.2g分取し、第2のポリオール溶媒としてテトラエチレングリコール13.5gに再分散させた。その後、ポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル（平均分子量600）（PEG600二塩基酸）を0.302g（処理される銅中の銅総量に対して9.44質量%（1モル%））と、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液162μlを加え、均一なスラリーとなるよう混合した。このスラリーを280℃に加熱し、10分攪拌しながらその温度に保持し、加熱処理を行なった。反応液を冷却した後、生成した加熱処理後のポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。

[0077] （実施例11）

加熱処理工程で、PEG600二塩基酸の添加量を0.0302g（処理される銅中の銅総量に対して0.94質量%（0.1モル%））とし、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を16μl添加した以外は実施例10と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0078] （実施例12）

加熱処理工程で、PEG600二塩基酸の添加量を0.0030g（処理される銅中の銅総量に対して0.094質量%（0.01モル%））とし、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を16μl添加した以外は実施例10と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0079] （実施例13）

加熱処理工程で、PEG600二塩基酸の添加量を0.0003g（処理される銅中の銅総量に対して0.0094質量%（0.001モル%））と

し、中和のため25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を16 μ l添加した以外は実施例10と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0080] (実施例14)

加熱処理工程で、スラリーの加熱温度を260℃にしたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0081] (実施例15)

加熱処理工程で、スラリーの加熱温度を240℃にしたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0082] (実施例16)

加熱処理工程で、スラリーの加熱温度を230℃にしたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0083] (実施例17)

加熱処理工程でポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル(平均分子量600)(PEG600二塩基酸)の代わりにエイコサン二酸を0.1724g(処理される銅中の銅総量に対して5.39質量%(1モル%))を加えたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0084] (実施例18)

加熱処理工程でポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル(平均分子量600)(PEG600二塩基酸)の代わりにセバシン酸を0.1018g(処理される銅中の銅総量に対して3.18質量%(1モル%))を加えたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0085] (実施例19)

加熱処理工程でポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル(平均分子量600)(PEG600二塩基酸)の代わりにドデカン二酸を0.1159g(処理される銅中の銅総量に対して3.63質量%(1モル%))を加えたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポ

リオール銅粉を得た。

[0086] (比較例 1)

[還元工程]

銅酸化物粉として酸化銅 (CuO) 粉 (古河ケミカルズ社製、品番: FCO-M6) 30g を 200ml セパラブルフラスコに入れ、第 1 のポリオール溶媒としてテトラエチレングリコール 100g を加え入れた後、均一なスラリーとなるよう混合した。このスラリーを 300℃ に加熱し、45 分攪拌しながらその温度に保持し、還元反応を行なった。反応液を冷却した後、生成したポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。

[0087] (比較例 2)

還元工程で PEG600 二塩基酸と、中和のための 25 質量体積% 水酸化ナトリウム水溶液を加えなかったこと以外は、実施例 2 と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0088] (比較例 3)

還元工程で PEG600 二塩基酸と、中和のための 25 質量体積% 水酸化ナトリウム水溶液を加えなかったこと以外は、実施例 3 と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0089] (比較例 4)

還元工程で PEG600 二塩基酸と、中和のための 25 質量体積% 水酸化ナトリウム水溶液を加えなかったこと以外は、実施例 4 と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0090] (従来例 1)

[還元工程]

上記した特開 2022-128445 に記載の実施例 5 の方法で銅粉を作製した。反応液を冷却した後、生成したポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。このポリオール銅粉については、実施例 8 とは異なり、加熱処理を行わなかった。

[0091] (従来例 2)

還元反応の温度を180℃に変更したこと以外は、従来例1と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。このポリオール銅粉については、実施例9とは異なり、加熱処理を行わなかった。

[0092] (従来例3)

[還元工程]

上記した特開2022-128445に記載の実施例24の方法で銅粉を作製した。反応液を冷却した後、生成したポリオール銅粉を遠心分離し、洗浄し、乾燥した。このポリオール銅粉については、実施例10から19とは異なり、加熱処理を行わなかった。

[0093] (比較例5)

加熱処理工程で、スラリーの加熱温度を200℃にしたこと以外は、実施例10と同様に操作し、加熱処理後のポリオール銅粉を得た。

[0094] (比較例6)

加熱処理工程で、PEG600二塩基酸と、25質量体積%水酸化ナトリウム水溶液を添加しなかったこと以外は実施例10と同様に操作し、ポリオール銅粉を得た。

[0095] 以上の実施例1から19、比較例1から6、及び従来例1から3の製造条件を表1に示す。

[表1]

	還元工程					加熱処理工程				
	第1の ポリオール溶 媒	添加した有機物	添加した有機物の量		還元 温度(°C)	第2の ポリオール溶媒	添加した有機物	添加した有機物の量		加熱処理 温度(°C)
			(mol%対Cu)	(重量%対Cu)				(mol%対Cu)	(重量%対Cu)	
実施例1	PG	PEG600二塩基酸	1	9.44	185					
実施例2	1,3-PDO	PEG600二塩基酸	1	9.44	185					
実施例3	1,2-BDO	PEG600二塩基酸	1	9.44	185					
実施例4	1,3-BDO	PEG600二塩基酸	1	9.44	185					
実施例5	1,2-BDO	PEG600二塩基酸	0.1	0.944	185					
実施例6	1,2-BDO	PEG600二塩基酸	0.01	0.0944	185					
実施例7	1,2-BDO	PEG600二塩基酸	0.001	0.00944	185					
実施例8	EG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	190	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	280
実施例9	EG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	180	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	280
実施例10	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	280
実施例11	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	0.1	0.944	280
実施例12	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	0.01	0.0944	280
実施例13	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	0.001	0.00944	280
実施例14	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	260
実施例15	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	240
実施例16	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	230
実施例17	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	エイコサン二酸	1	5.39	280
実施例18	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	セバシン酸	1	3.18	280
実施例19	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	ドデカン二酸	1	3.63	280
比較例1	TeEG				300					
比較例2	1,3-PDO				185					
比較例3	1,2-BDO				185					
比較例4	1,3-BDO				185					
従来例1	EG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	190					
従来例2	EG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	180					
従来例3	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185					
比較例5	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600二塩基酸	1	9.44	200
比較例6	PG	cis-1,2-シクロヘキサ ンジカルボン酸	1	2.71	185	TeEG				280

[0096] (評価結果)

実施例1から19、比較例1から6および従来例1から3で得られたポリオール銅粉について、前述した方法で平均粒径、GC/MS、LC/MSによる銅粉の表面有機物の検出、TMA測定による不活性雰囲気下で得られたポリオール銅粉の圧粉体の熱収縮率が1%（以降、TMA 1%と略記することもある）となる温度、及び不活性雰囲気下で前記圧粉体の熱収縮率が3%（以降、TMA 3%と略記することもある）となる温度と還元雰囲気下で前

記圧粉体の熱収縮率が3%となる温度との温度差（絶対値）を求めた。これらの結果を表2に示す。なお、表2において、「検出されず」とは、検出限界以下であったことを意味する。また、実施例17及び従来例3におけるGC/MSの結果を図2に示す。

[0097] [表2]

	平均粒径(nm)	GC/MSによって検出された有機物	GC/MSによって検出された分子重 200-1000の有機物	不活性雰囲気 TMA1%測定時 温度(°C)---①	判定 ①が230°C 以下	不活性雰囲気 TMA3%測定時 温度(°C)---②	還元雰囲気 TMA3%測定時 温度(°C)---③	②と③の温度差	②と③の温度 差が10°C未満
実施例1	100	トトラブコビレングリコール	PEG600二塩基酸	204	○	212	210	2	○
実施例2	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	217	○	235	232	3	○
実施例3	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	192	○	202	203	1	○
実施例4	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600 塩基酸	206	○	212	212	0	○
実施例5	100	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	200	○	222	218	4	○
実施例6	110	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	205	○	235	230	5	○
実施例7	110	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	224	○	248	245	3	○
実施例8	110	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600 塩基酸	212	○	219	219	0	○
実施例9	190	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	214	○	223	224	1	○
実施例10	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600 塩基酸	199	○	209	208	1	○
実施例11	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	202	○	213	209	4	○
実施例12	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600 塩基酸	200	○	210	209	1	○
実施例13	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600二塩基酸	211	○	220	218	2	○
実施例14	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	PEG600 塩基酸	208	○	219	217	2	○
実施例15	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸、 cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	PEG600二塩基酸	218	○	233	233	0	○
実施例16	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸、 cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	PEG600二塩基酸	223	○	237	236	1	○
実施例17	90	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸 エオコサンニ酸	ニニニサンニ酸	205	○	214	212	2	○
実施例18	70	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸 セバシン酸	セバシン酸	203	○	209	212	3	○
実施例19	95	ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸 ドデカンニ酸	ドデカンニ酸	202	○	211	209	2	○
比較例1	190	トリエチレングリコール、 トトラブコビレングリコール、 2,2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシニ酢酸、 2,2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシニ酢酸、 ニチレンジオキシニ酢酸、 [オキシビス(エチレンオキシ)]ニ酢酸	検出されず	229	○	271	231	40	×
比較例2	950	プロピオン酸、 3-ヒドロキシプロピオン酸	検出されず	465	×	705	662	43	×
比較例3	120	プロピオン酸、 2-ヒドロキシ酪酸	検出されず	228	○	278	256	22	×
比較例4	100	プロピオン酸、 3-ヒドロキシ酪酸	検出されず	265	×	379	347	32	×
従来例1	110	cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	検出されず	256	×	270	259	11	×
従来例2	190	cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	検出されず	273	×	296	268	28	×
従来例3	90	cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	検出されず	247	×	265	247	18	×
比較例5	90	cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	PEG600 塩基酸	235	×	260	245	15	×
比較例6	混集								

[0098] いずれの実施例においてもGC/MS及びLC/MSによって既述の条件（1）及び条件（2）を満たす有機物が検出された。また不活性雰囲気下に

おけるTMA 1%に到達時の温度は、いずれの実施例においても230℃以下であり、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下におけるそれぞれのTMA 3%に到達時の温度の温度差は、10℃未満であった。例えば実施例10における温度-TMAプロファイル(図1)に示すように不活性雰囲気下および還元性雰囲気下において焼結(熱収縮)挙動はほとんど変化しておらず、銅粉の表面に焼結を阻害する酸化被膜が形成されていなか、焼結を阻害しない程度に酸化被膜は薄いことがわかる。

[0099] 一方、比較例および従来例のいずれにおいてもGC/MS及びLC/MSによって既述の条件(1)及び条件(2)の両方を満たす有機物が検出されなかった。また不活性雰囲気下におけるTMA 1%に到達時の温度は、従来例1～3において230℃を超えており、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下におけるTMA 3%に到達時の温度差は、比較例及び従来例のいずれにおいても10℃以上であった。

[0100] 比較例1については、GC/MSによって検出可能な既述の条件(1)を満たす有機物によって銅粉の表面を被覆されているものの、LC/MSによって検出可能な既述の条件(2)を満たす有機物が銅粉の表面に存在しなかったため、実施例1～4と比較すると有機物による表面被覆が不十分であり、銅粉の表面に焼結を阻害する酸化被膜が形成されやすかったと考えられる。そのため、不活性雰囲気下における焼結性が悪化し、還元性雰囲気下での焼結挙動との差が生じたと考えられる。(既述の条件(4)を満たしていない。)

[0101] 比較例2～5および従来例1～3については、GC/MSによって検出された有機物が既述の条件(1)を満たす有機物ではなかったため、銅粉表面の有機物が焼結を阻害し、既述の条件(3)を満たさなかったと考えられる。また、LC/MSによって検出可能な既述の条件(2)を満たす有機物が銅粉の表面に存在しなかったため、銅粉の表面に焼結を阻害する酸化被膜が形成されやすく、不活性雰囲気下における焼結性が悪化して、還元性雰囲気下での焼結挙動との差が生じたと考えられる。(既述の条件(4)を満たし

ていない。)

[0102] 比較例 6 については、加熱処理途中に処理される銅粉どうしが凝集し、大きな塊となったため、その後の分析についても測定不可とした。銅粉の連結防止剤として機能する鎖状有機物を添加しなかったためだと考えられる。

[0103] 実施例 8～19 は従来例 1～3 をそれぞれ加熱処理したものであるため、加熱処理によって GC/MS 及び LC/MS によって既述の条件 (1) 及び条件 (2) を満たす有機物が銅粉の表面に再構築された結果、既述の条件 (3) 及び条件 (4) を満たすような銅粉が得られたと考えられる。

[0104] 実施例、比較例、および従来例から、本実施形態における銅粉は、平均粒径が 250 nm 以下で、表面が GC/MS によって検出される特定の有機物と LC/MS によって検出される特定の有機物の両方により被覆されており、前記銅粉を 100 MPa で加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下で 25℃ から 10℃/分の昇温速度で加熱した時の、25℃ における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、熱収縮率が 1% となる温度が 230℃ 以下であり、前記銅粉を 100 MPa で加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下で 25℃ から 10℃/分の昇温速度で加熱した時の、25℃ における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、不活性雰囲気下で熱収縮率が 3% となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が 3% となる温度の温度差が 10℃ 未満であることが確認される。

[0105] なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態等で説明した態様に限定されない。上述の実施形態等で説明した要件の 1 つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態等で説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、日本特許出願である特願 2022-030202、及び、上述の実施形態等で引用した全ての文献の開示を援用して本文の記載の一部とする。

[0106] 本発明の実施形態は、以下の構成を含むものである。

[1]

平均粒径が250nm以下で、表面が有機物により被覆された銅粉であって、下記の条件（１）～（４）を全て満たす銅粉。

条件（１） 前記銅粉の表面に存在する有機物をガスクロマトグラフ質量分析によって検出した場合、

$\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ （ただし n は1以上4以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ （ただし m は1以上3以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_l-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ （ただし l は1または2）、

$\text{H}(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s-\text{OH}$ （ただし s は1以上4以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t-\text{OH}$ （ただし t は1以上3以下の整数）、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_u-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ （ただし u は1または2）からなる群より選択される1種以上が検出される。

条件（２） 前記銅粉の表面に存在する有機物を液体クロマトグラフ質量分析によって検出した場合、

分子量200以上1000以下の鎖状有機物であり、該鎖状有機物は分子の末端それぞれに銅イオンに配位可能な官能基であるカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）、ヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、アルデヒド基（ $-\text{CHO}$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）、チオール基（ $-\text{SH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{HHH}$ ）、リン酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）、シアン基（ $-\text{CN}$ ）、クロロ基（ $-\text{Cl}$ ）、ブロモ基（ $-\text{Br}$ ）、及びヨード基（ $-\text{I}$ ）からなる群より選択される1種を有する鎖状有機物が検出される。

条件（３） 前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下で25℃から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、熱収縮率が1%となる温度が230℃以下である。

条件（４） 前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下と

還元性雰囲気下で25℃から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、不活性雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度の温度差が10℃未満である。

〔2〕 前記平均粒径が200nm以下であることを特徴とする〔1〕に記載の銅粉。

〔3〕 前記平均粒径が150nm以下であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の銅粉。

〔4〕 〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の銅粉の製造方法であって、銅酸化物粉を前記鎖状有機物が添加された沸点230℃以下のポリオール溶媒と混合して得られる銅酸化物粉スラリーを230℃以下で加熱すること、ことを特徴とする銅粉の製造方法。

〔5〕 前記鎖状有機物の添加量は、前記銅酸化物粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下であることを特徴とする〔4〕に記載の銅粉の製造方法。

〔6〕 前記沸点230℃以下のポリオール溶媒は、エチレングリコール（沸点：196℃）、プロピレングリコール（沸点：188℃）、1,3-プロパンジオール（沸点：214℃）、1,2-ブタンジオール（沸点：194℃）、1,3-ブタンジオール（沸点：207℃）、1,4-ブタンジオール（沸点：228℃）、1,2-ペンタンジオール（沸点：210℃）、及び1,2-ヘキサンジオール（沸点：223℃）からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする〔4〕または〔5〕に記載の銅粉の製造方法。

〔7〕 〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の銅粉の製造方法であって、平均粒径が250nm以下で、かつ、〔1〕に記載の条件（3）と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉を、前記鎖状有機物が添加された沸点が250℃以上のポリオール溶媒と混合して得られる銅粉スラリーを230℃以上で加熱処理することを特徴とする銅粉の製造方法。

〔 8 〕 前記鎖状有機物の添加量は、加熱処理する銅粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下であることを特徴とする〔 7 〕に記載の銅粉の製造方法。

〔 9 〕 前記沸点が250℃以上のポリオール溶媒は、トリエチレングリコール（沸点：287℃）、テトラエチレングリコール（沸点：327℃）及び平均分子量200以上600以下のポリエチレングリコール（沸点：300℃付近）からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする〔 7 〕または〔 8 〕に記載の銅粉の製造方法。

〔 10 〕 前記加熱処理の温度は250℃以上であることを特徴とする〔 7 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の銅粉の製造方法。

〔 11 〕 前記加熱処理の温度は270℃以上であることを特徴とする〔 7 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の銅粉の製造方法。

請求の範囲

[請求項1] 平均粒径が250nm以下で、表面が有機物により被覆された銅粉であって、下記の条件(1)～(4)を全て満たす銅粉。

(1) 前記銅粉の表面に存在する有機物をガスクロマトグラフ質量分析によって検出した場合、

$\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (ただし n は1以上4以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ (ただし m は1以上3以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_l-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (ただし l は1または2)、

$\text{H}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s-\text{OH}$ (ただし s は1以上4以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t-\text{OH}$ (ただし t は1以上3以下の整数)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_u-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (ただし u は1または2) からなる群より選択される1種以上が検出される。

(2) 前記銅粉の表面に存在する有機物を液体クロマトグラフ質量分析によって検出した場合、

分子量200以上1000以下の鎖状有機物であり、該鎖状有機物は分子の末端それぞれに銅イオンに配位可能な官能基であるカルボキシ基($-\text{COOH}$)、ヒドロキシ基($-\text{OH}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)、アルデヒド基($-\text{CHO}$)、ニトロ基($-\text{NO}_2$)、チオール基($-\text{SH}$)、スルホ基($-\text{SO}_3\text{HHH}$)、リン酸基($-\text{PO}_4\text{H}_2$)、シアン基($-\text{CN}$)、クロロ基($-\text{Cl}$)、ブロモ基($-\text{Br}$)、及びヨード基($-\text{I}$) からなる群より選択される1種を有する鎖状有機物が検出される。

(3) 前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下で

25℃から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、熱収縮率が1%となる温度が230℃以下である。

(4) 前記銅粉を加圧成形して得られる圧粉体を、不活性雰囲気下と還元性雰囲気下で25℃から加熱した時の、25℃における前記圧粉体の厚さを基準とした熱収縮率の測定において、不活性雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度と還元雰囲気下で熱収縮率が3%となる温度の温度差が10℃未満である。

[請求項2] 前記平均粒径が200nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の銅粉。

[請求項3] 前記平均粒径が150nm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の銅粉。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の銅粉の製造方法であって、
銅酸化物粉を前記鎖状有機物が添加された沸点230℃以下のポリオール溶媒と混合して得られる銅酸化物粉スラリーを230℃以下で加熱する、
ことを特徴とする銅粉の製造方法。

[請求項5] 前記鎖状有機物の添加量は、前記銅酸化物粉に含まれる銅の総量に対して、0.005質量%以上10質量%以下である
ことを特徴とする請求項4に記載の銅粉の製造方法。

[請求項6] 前記沸点230℃以下のポリオール溶媒は、エチレングリコール（沸点：196℃）、プロピレングリコール（沸点：188℃）、1,3-プロパンジオール（沸点：214℃）、1,2-ブタンジオール（沸点：194℃）、1,3-ブタンジオール（沸点：207℃）、1,4-ブタンジオール（沸点：228℃）、1,2-ペンタンジオール（沸点：210℃）、及び1,2-ヘキサンジオール（沸点：223℃）からなる群より選択される1種以上である
ことを特徴とする請求項4または請求項5に記載の銅粉の製造方法

。

[請求項7] 請求項1～3のいずれか一項に記載の銅粉の製造方法であって、
平均粒径が250nm以下で、かつ、請求項1に記載の条件（3）
と条件（4）の少なくともいずれかを満たさない銅粉を、前記鎖状有
機物が添加された沸点が250℃以上のポリオール溶媒と混合して得
られる銅粉スラリーを230℃以上で加熱処理する

ことを特徴とする銅粉の製造方法。

[請求項8] 前記鎖状有機物の添加量は、加熱処理する銅粉に含まれる銅の総量
に対して、0.005質量%以上10質量%以下である

ことを特徴とする請求項7に記載の銅粉の製造方法。

[請求項9] 前記沸点が250℃以上のポリオール溶媒は、トリエチレングリコ
ール（沸点：287℃）、テトラエチレングリコール（沸点：327
℃）及び平均分子量200以上600以下のポリエチレングリコール
（沸点：300℃付近）からなる群より選択される1種以上である

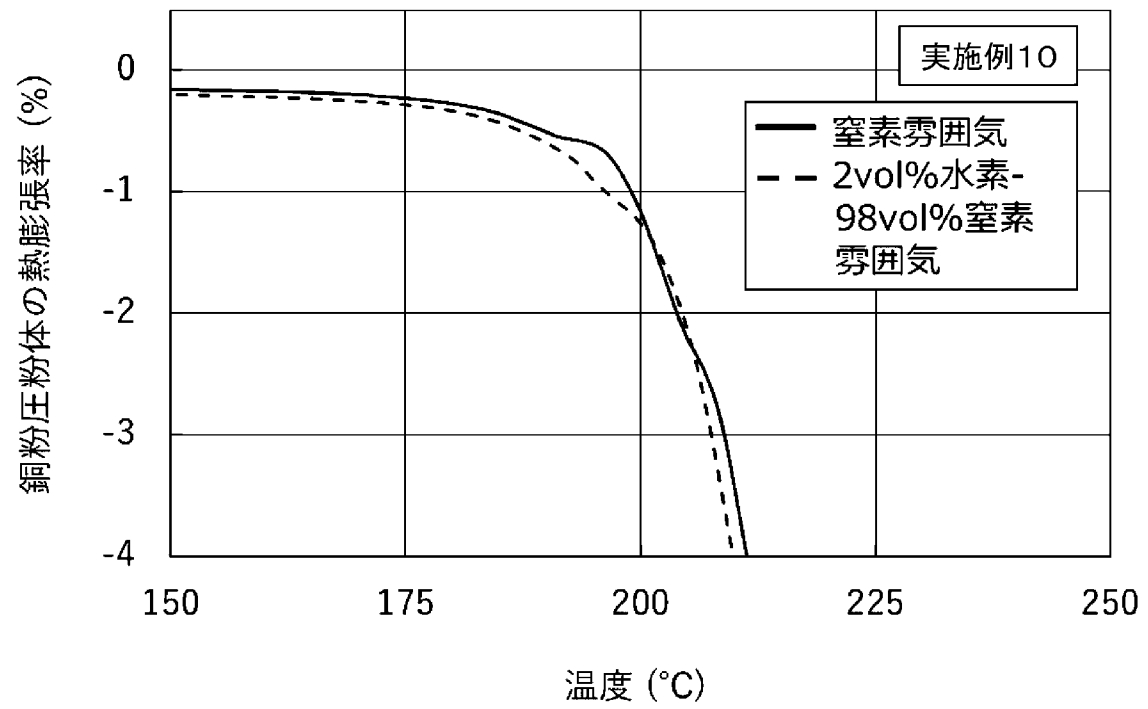
ことを特徴とする請求項7または請求項8に記載の銅粉の製造方法

。

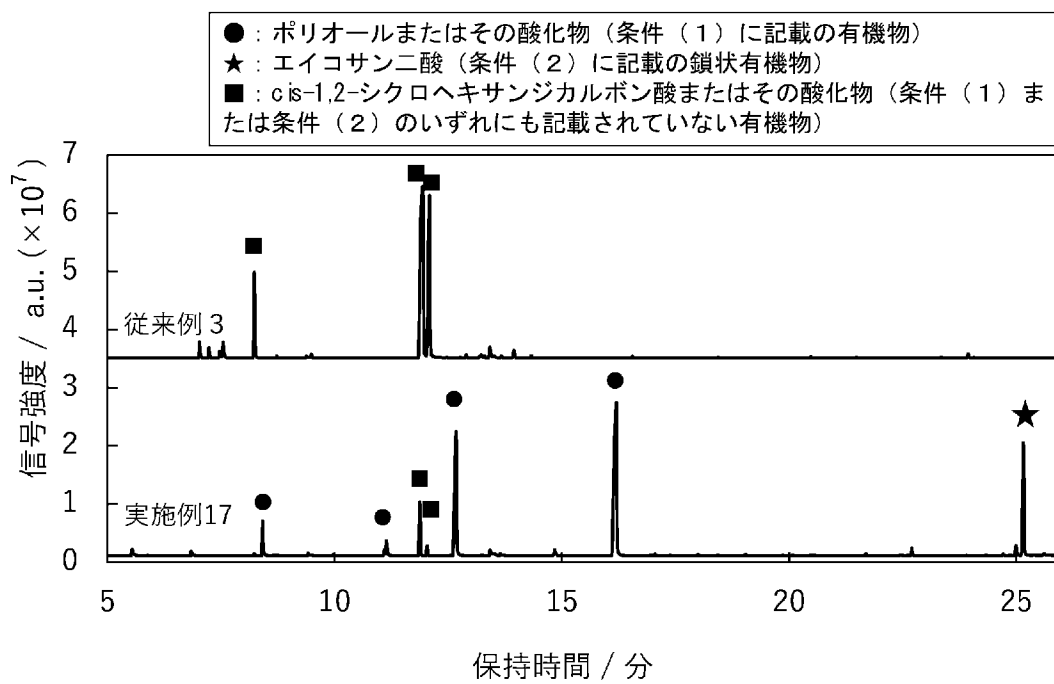
[請求項10] 前記加熱処理の温度は250℃以上であることを特徴とする請求項
7～9のいずれか一項に記載の銅粉の製造方法。

[請求項11] 前記加熱処理の温度は270℃以上であることを特徴とする請求項
7～10のいずれか一項に記載の銅粉の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B22F 1/102**(2022.01)i; **B22F 1/00**(2022.01)i; **B22F 1/054**(2022.01)i; **B22F 9/24**(2006.01)i

FI: B22F1/102; B22F1/00 L; B22F1/054; B22F9/24 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F1/102; B22F1/00; B22F1/054; B22F9/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-111800 A (NIPPON HANDA KK) 19 June 2014 (2014-06-19) claims, paragraphs [0033]-[0035], [0094]	1-3
A		4-11
A	JP 2020-105359 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 09 July 2020 (2020-07-09) claims, paragraphs [0028], [0029], [0039], [0042]	1-11
A	JP 2013-159830 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 19 August 2013 (2013-08-19) entire text	1-11
A	US 2011/0132144 A1 (MEZGER, Jochen et al.) 09 June 2011 (2011-06-09) entire text	1-11
A	JP 2021-134393 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 13 September 2021 (2021-09-13) entire text	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2023

Date of mailing of the international search report

16 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/006620

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-111800	A	19 June 2014	(Family: none)	
JP	2020-105359	A	09 July 2020	(Family: none)	
JP	2013-159830	A	19 August 2013	(Family: none)	
US	2011/0132144	A1	09 June 2011	WO 2010/010026 A2	
				CN 102105245 A	
JP	2021-134393	A	13 September 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 1/102(2022.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/054(2022.01)i; B22F 9/24(2006.01)i FI: B22F1/102; B22F1/00 L; B22F1/054; B22F9/24 B										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B22F1/102; B22F1/00; B22F1/054; B22F9/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2014-111800 A（ニホンハンダ株式会社）19.06.2014（2014 - 06 - 19） 特許請求の範囲、[0033] - [0035]、[0094]	1-3								
A		4-11								
A	JP 2020-105359 A（日華化学株式会社）09.07.2020（2020 - 07 - 09） 特許請求の範囲、[0028]、[0029]、[0039]、[0042]	1-11								
A	JP 2013-159830 A（株式会社豊田中央研究所）19.08.2013（2013 - 08 - 19） 全文	1-11								
A	US 2011/0132144 A1（MEZGER, Jochen et al.）09.06.2011（2011 - 06 - 09） 全文	1-11								
A	JP 2021-134393 A（住友金属鉱山株式会社）13.09.2021（2021 - 09 - 13） 全文	1-11								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 26.04.2023		国際調査報告の発送日 16.05.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 池ノ谷 秀行 4E 4142 電話番号 03-3581-1101 内線 3425								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/006620

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-111800	A	19.06.2014	(ファミリーなし)	
JP	2020-105359	A	09.07.2020	(ファミリーなし)	
JP	2013-159830	A	19.08.2013	(ファミリーなし)	
US	2011/0132144	A1	09.06.2011	WO	2010/010026 A2
				CN	102105245 A
JP	2021-134393	A	13.09.2021	(ファミリーなし)	