



(21)申請案號：112107053

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : **B22F1/00 (2022.01)**

B22F1/102 (2022.01)

B22F9/20 (2006.01)

(30)優先權：2022/02/28 日本

2022-030202

(71)申請人：日商住友金屬礦山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：山岡尚樹 YAMAOKA, NAOKI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 43 頁

(54)名稱

銅粉及銅粉之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種銅粉，其具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異。

本發明之銅粉係平均粒徑為 250 nm 以下，表面經有機物被覆者，且滿足所有下述條件 (1) ~ (4)。

(1) 於藉由 GC/MS 分析對存在於銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出說明書中記載之規定有機物。

(2) 於藉由 LC/MS 分析對存在於銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出說明書中記載之規定有機物。

(3) 於上述銅粉之加壓粉體之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為 1%時之溫度為 230℃ 以下。

(4) 於上述銅粉之加壓粉體之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為 3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為 3%時之溫度之溫度差未達 10℃。

無



【發明摘要】

【中文發明名稱】 銅粉及銅粉之製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種銅粉，其具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異。

本發明之銅粉係平均粒徑為250 nm以下，表面經有機物被覆者，且滿足所有下述條件（1）～（4）。

（1）於藉由GC/MS分析對存在於銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出說明書中記載之規定有機物。

（2）於藉由LC/MS分析對存在於銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出說明書中記載之規定有機物。

（3）於上述銅粉之加壓粉體之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下。

（4）於上述銅粉之加壓粉體之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 銅粉及銅粉之製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種於多元醇溶劑中加熱銅氧化物粉或銅粉而得之銅粉及銅粉之製造方法。

【先前技術】

【0002】 銅粉亦用作導電膏之材料，該導電膏用於形成作為電子零件之積層陶瓷電容器（MLCC：multilayer ceramic capacitor）之內部電極、外部電極或多層陶瓷基板之電極等。近年來，關於積層陶瓷電容器，隨著小型化、大容量化，進行內部電極之薄層化，故於該用途中，要求上述導電膏（內部電極膏）中使用之銅粉亦微細。尤其是平均粒徑為250 nm以下之金屬微粒子與通常之次微米以上之粒子不同，燒成溫度較低，考慮應用於低溫燒成膏等中。

【0003】 又，於低溫下燒結之金屬粉不僅燒結時之熱負荷或冷卻時之殘留應力較小，而且具有一旦燒結後可穩定存在而不會熔融至塊狀金屬熔點之優點。因此，於不希望對基板造成熱損傷之印刷電子或應對高溫動作之電源模組之晶粒黏著之領域中，低溫燒結金屬粉備受關注。

【0004】 目前，廣泛使用奈米尺寸之銀粉作為低溫燒結金屬粉，但其存在昂貴且具有離子遷移性之缺點。因此，近年來，正在積極地進行對廉價且耐離子遷移性優異之銅粉之低溫燒結化之開發。

【0005】 於銅粉之低溫燒結化中，與其他金屬粉同樣地，有效的是將粒子微細化來增加表面能。但是，若微細化則銅粉容易氧化，若發生表面氧化則燒結

性反而會變差。因此，於銅粉之表面需要耐氧化膜（抗氧化膜），進而，該耐氧化膜本身必須於低溫下分解以避免妨礙燒結。

【0006】 即，於銅粉之低溫燒結化中，必須滿足以下2點：為微細粒子；及具有不阻礙低溫燒結之耐氧化膜。

【0007】 對此，專利文獻1中揭示有一種銅粉，其係藉由使具有碳數為5以上之脂肪族基之脂肪族羧酸物理吸附於銅粒子之表面，而將粒徑及粒度分佈調整至一定範圍內，且兼顧耐氧化性及低溫燒結。藉此，即便於銅粉之SEM一次粒徑為100 nm以下之情形時，藉由XRD亦不會確認到於大氣中長時間靜置後之氧化，進而可於氮氣環境下以300°C進行燒結。

【0008】 又，專利文獻2中揭示有一種銅粉，其係藉由於銅粉表面具有以一定比率或平均被覆厚度控制之氧化亞銅被膜，可於0.01 Pa以下之高真空條件下進行低溫燒成。藉此，進而用己酸保護被覆銅粉之氧化亞銅層之銅粉於真空度 3×10^{-6} Pa之條件下達成100°C之燒結。

【0009】 又，除以上所例舉之方法以外，專利文獻3中揭示有一種將銅氧化物粉（原料）於多元醇溶劑中進行加熱而還原之方法（多元醇法）。藉由該方法製作之銅粉之特徵在於由還原時形成之有機被膜所帶來之優異耐氧化性。藉此，可添加用於成核之銀鹽，並添加聚乙烯吡咯啉酮作為分散劑，獲得以銀為核之粒徑為100 nm以下之銅微粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 [專利文獻1]日本特開2016-176146號公報

[專利文獻2]國際公開2019/106739號公報

[專利文獻3]日本特開2005-097677號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0011】 然而，可知上述專利文獻1所記載之銅粉所含有之有機成分量較多，脂肪族羧酸以接近液體冷凝膜之高密度被覆。此種存在於銅表面之大量有機成分會隨著熱分解而揮發並產生氣體，故可能導致例如MLCC內部電極形成中之鼓出或短路等因產生之氣體而引起之不良情況。

【0012】 又，專利文獻3所記載之銅粉中，相對於銅加入有40質量%之作為高分子聚合物之聚乙烯吡咯啉酮作為分散劑。

【0013】 形成於銅粉表面之氧化被膜即便為數nm左右之極薄之層亦可阻礙燒結。因此，對於上述專利文獻1所記載之銅粉，在剛合成後及於大氣中以25°C保管4個月後均未檢測出源自氧化物之XRD峰，但考慮到XRD之檢測敏度，難以使用XRD來辨別是否存在可阻礙燒結之程度之氧化被膜。

【0014】 同樣地，上述專利文獻2所記載之銅粉亦形成有氧化被膜，故可能於還原環境下隨著氧化被膜之還原而產生水蒸氣，或於非活性環境下阻礙燒結。進而，為了進行如所揭示之低溫下之燒結，需要高真空或超高真空之條件，難以應用於搬送式連續加熱爐等用於大量生產之加熱爐。

【0015】 本發明係鑒於此種習知之情況而完成者，其目的在於提供一種銅粉，該銅粉具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異。

[解決課題之技術手段]

【0016】 本發明人等為了解決上述課題而反覆進行了努力研究，結果發現，若藉由源自多元醇溶劑之有機物與具有適當分子量及官能基之鏈狀有機物之混合物來被覆使用多元醇製作之銅粉之表面，則成為兼具優異之耐氧化性及低溫燒結性之銅粉，從而完成了本發明。即，本發明提供以下者。

【0017】 根據本發明之態樣，提供一種銅粉，其係平均粒徑為250 nm以下，表面經有機物被覆者，且滿足所有下述條件（1）～（4）。

（1）於藉由氣相層析質譜分析（GC/MS）對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出選自由以下有機物所組成之群中之1種以上：

$\text{H}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$ （其中， n 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{-OH}$ （其中， m 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_l\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ （其中， l 為1或2）、

$\text{H}(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{-OH}$ （其中， s 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_t\text{-OH}$ （其中， t 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_u\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ （其中， u 為1或2）。

（2）於藉由液相層析質譜分析（LC/MS）對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出一種鏈狀有機物，其係分子量為200以上1000以下者，且該鏈狀有機物於分子之末端分別具有選自由作為可與銅離子配位之官能基之羧基（ -COOH ）、羥基（ -OH ）、胺基（ -NH_2 ）、醛基（ -CHO ）、硝基（ -NO_2 ）、硫醇基（ -SH ）、磺基（ $\text{-SO}_3\text{H}$ ）、磷酸基（ $\text{-PO}_4\text{H}_2$ ）、氰基（ -CN ）、氯基（ -Cl ）、溴基（ -Br ）、及碘基（ -I ）所組成之群中之1種。

（3）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下。

（4）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

【0018】 又，根據本發明之態樣，提供一種銅粉之製造方法，其特徵在於：

將銅氧化物粉於添加有上述鏈狀有機物之沸點為230°C以下之多元醇溶劑中混合，獲得銅氧化物粉漿料，以230°C以下之溫度對所得之銅氧化物粉漿料進行加熱。

【0019】 又，上述鏈狀有機物之添加量相對於上述銅氧化物粉中所含之銅之總量較佳為0.005質量%以上10質量%以下。

【0020】 上述沸點為230°C以下之多元醇溶劑更佳為選自由乙二醇（沸點：196°C）、1,2-丙二醇（沸點：188°C）、1,3-丙二醇（沸點：214°C）、1,2-丁二醇（沸點：194°C）、1,3-丁二醇（沸點：207°C）、1,4-丁二醇（沸點：228°C）、1,2-戊二醇（沸點：210°C）、及1,2-己二醇（沸點：223°C）所組成之群中之1種以上之構成。

【0021】 又，根據本發明之態樣，提供一種銅粉之製造方法，其特徵在於：使平均粒徑為250 nm以下且不滿足上述條件（3）及條件（4）之至少任一者之銅粉分散於添加有上述鏈狀有機物之沸點為250°C以上之多元醇溶劑中，獲得銅粉漿料，於230°C以上對所得之銅粉漿料進行加熱處理。

【0022】 又，上述沸點為250°C以上之多元醇溶劑更佳為選自由三乙二醇（沸點：287°C）、四乙二醇（沸點：327°C）及平均分子量為200以上600以下之聚乙二醇（沸點：300°C左右）所組成之群中之1種以上之構成。

【0023】 又，上述加熱處理之溫度較佳為230°C以上，更佳為250°C以上，進而較佳為270°C以上。上述鏈狀有機物之添加量相對於進行加熱處理之銅粉中所含之銅之總量較佳為0.005質量%以上10質量%以下。

[發明之效果]

【0024】 本實施方式之銅粉係具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異的銅粉。

【0025】 又，根據本實施方式之銅粉之製造方法，可獲得以下銅粉，其具

有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異。

【圖式簡單說明】

【0026】

[圖1]係實施例10中製作之銅粉於氮氣環境下及2%氫氣-98%氮氣環境下之熱機械分析（TMA）曲線。

[圖2]係表示實施例17及習知例3中之氣相層析質譜分析之結果之圖。

【實施方式】

【0027】 以下對本發明之具體實施方式（以下稱為「本實施方式」）詳細地進行說明。再者，本發明並不限定於以下實施方式，可在不變更本發明之主旨之範圍內進行各種變更。又，於本說明書中，「X~Y」（X、Y為任意數值）這一表述為「X以上Y以下」之含義。

【0028】 於多元醇法中，若使銅氧化物粉懸浮於多元醇溶劑中進行加熱，則多元醇溶劑作為還原劑發揮作用，進行直至銅粉之還原。於使用氧化銅（CuO）作為銅氧化物粉之情形時，經由氧化亞銅（Cu₂O）自氧化銅（CuO）還原成銅（Cu），於使用氧化亞銅（Cu₂O）作為銅氧化物之情形時，氧化亞銅（Cu₂O）被還原成銅（Cu），於任一情形時，最終均可獲得銅粉（以下有時亦稱為「多元醇銅粉」）。所得之銅粉用純水等清潔並過濾後，視需要進行再次清潔並乾燥之處理。具體而言，作為清潔之一例，可使用以下方法等：使藉由還原所得之銅粉（多元醇銅粉）沈澱並進行傾析後，供給純水等進行攪拌清潔。作為過濾之一例，可使用藉由離心分離進行脫水之方法等。

【0029】 本實施方式中之銅粉係平均粒徑為250 nm以下，且表面經有機物被覆之銅粉，上述銅粉之表面係經藉由氣相層析質譜分析（GC/MS）檢測出之特

定有機物及藉由液相層析質譜分析 (LC/MS) 檢測出之特定有機物兩者被覆。藉由採用此種構成，於對銅粉進行加壓成形而得之加壓粉體中，以25°C之加壓粉體之厚度為基準，以10°C/分鐘之升溫速度進行加熱時，非活性環境中之熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下，低溫燒結性優異。同樣地，於對銅粉進行加壓成形而得之加壓粉體中，以25°C之加壓粉體之厚度為基準，以10°C/分鐘之升溫速度進行加熱時，非活性環境中之熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境中之熱收縮率成為3%時之溫度的溫度差未達10°C，於銅粉之表面未形成可阻礙燒結之氧化被膜，或即便形成，亦薄至不會阻礙燒結之程度。本實施方式之銅粉係具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異的銅粉。

【0030】 銅粉之平均粒徑較佳為250 nm以下，更佳為200 nm以下，進而較佳為150 nm以下。銅粉之平均粒徑例如可如實施例中所記載，可設為110 nm以下、100 nm以下、90 nm以下、70 nm以下、60 nm以下。由於係此種微細之銅粉，故可適宜用於積層陶瓷電容器之電極等電子零件中。銅粉之平均粒徑之下限並無特別限定，但根據下述製造方法，下限為20 nm左右。再者，本實施方式中之銅粉之平均粒徑為利用實施例中所記載之方法測得之值。如其後製造方法之部分中所說明，銅粉之平均粒徑可藉由製造之條件來控制。

【0031】 [氣相層析質譜分析]

於本實施方式之銅粉中，藉由上述氣相層析質譜分析 (GC/MS) 進行檢測之特定有機物較佳為選自由以下有機物所組成之群中之1種以上。

$\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ (其中， n 為1以上4以下之整數)、

$\text{HOOC}-\text{CH}_2(\text{-O}-\text{CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{-OH}$ (其中， m 為1以上3以下之整數)、

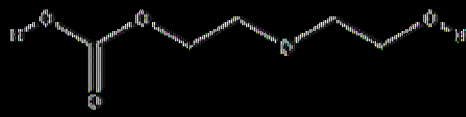
$\text{HOOC}-\text{CH}_2(\text{-O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_l\text{-O}-\text{CH}_2\text{-COOH}$ (其中， l 為1或2)、

$\text{H}(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{-OH}$ (其中， s 為1以上4以下之整數)、

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_t\text{-OH}$ (其中， t 為1以上3以下之整數)、



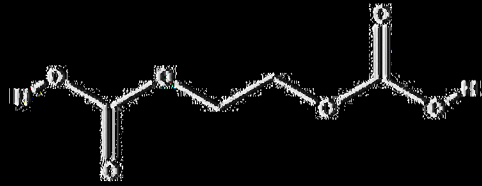
(四乙二醇) 000 (2)



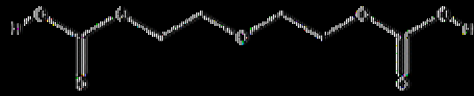
(2-[2-(2-羧基乙氧基)乙氧基]乙酸) 000 (3)



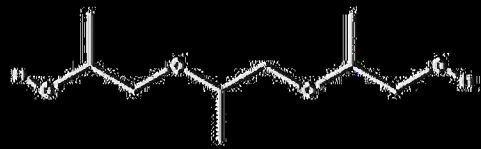
(2-[2-[2-(2-羧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酸) 000 (4)



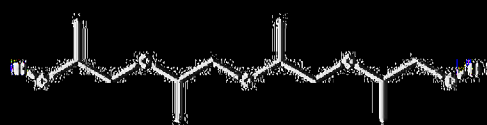
(仲乙二羧基二聚) 000 (5)



(二羧基雙(仲乙氧基))二乙酸 000 (6)



(四叔) 000 (7)



(化9)

化(9)

[(0034)] [液相分析質譜分析]

作為藉由液相分析質譜分析(LC/MS)檢測出之特定有機物，較佳為一種鏈狀有機物，其係分子量為200以上1000以下者，且上述鏈狀有機物於分子之末端分別具有選自由作為可與銅離子配位之官能基之羧基(-COOH)、羥基(-OH)、胺基(-NH₂)、醛基(-CHO)、硝基(-NO₂)、硫醇基(-SH)、磺基(-SO₃H)、磷酸基(-PO₃H₂)、氰基(-CN)、氯基(-Cl)、溴基(-Br)、及碘基(-I)所組成之群中之1種。

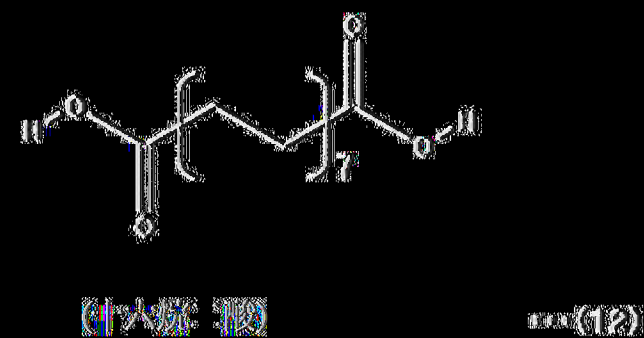
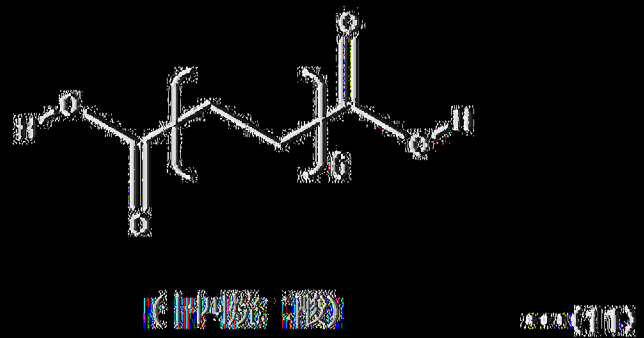
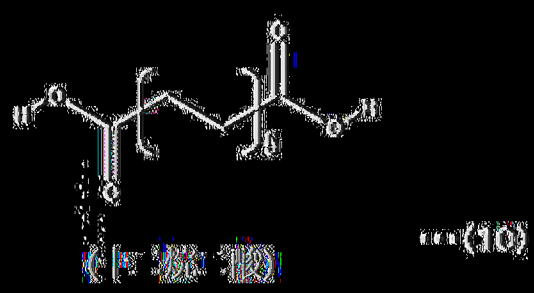
[(0035)] 其中，更佳為分子量為200以上700以下之鏈狀有機物。又，上述鏈狀有機物更佳為於分子之末端分別具有羧基或羥基，更佳為於兩末端均具有羧基或羥基。作為此種鏈狀有機物之例，例如可例舉：(化9)癸二酸(分子量：202)、(化10)十二烷二酸(分子量：230)、(化11)十四烷二酸(分子量：258)、(化12)十六烷二酸(分子量：286)、(化13)十八烷二酸(分子量：314)、(化14)二十烷雙酸(eicosanedioic acid)(分子量：342)、(化15)聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚(平均分子量250)、(化16)聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚(平均分子量600)，若為該等，則就可容易購買之觀點而言亦較佳。以下示出上述有機物(化9)～(化16)之結構。

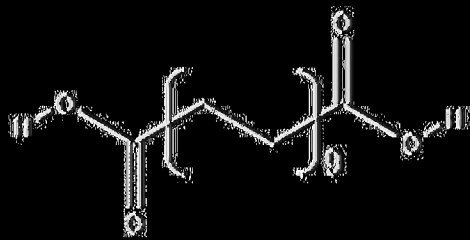
[(0036)]



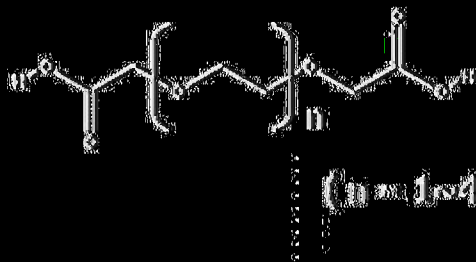
(化10)

化(10)





(聚(乙二酸丁二酯)) (n=1~4) 式(14)



(聚(乙二酸丁二酯)) (n=1~4) (n=1~4) 式(15)



(聚(乙二酸丁二酯)) (n=9~12) 式(16)

〔0037〕 於本實施方式中之銅粉中，如上所述之具有低溫凝結性之機制雖未清楚，但藉由上述GC/MS進行檢測之特定有機物及藉由上述LC/MS進行檢測之特定有機物中，可與銅離子配位之官能基在較長之鏈狀分子中所占之比率較少，故即便於銅粉表面經有機物毫無遺漏地被覆之情形時，與銅粉表面之經由官能基之鍵結之密度亦變低，可能會容易因熱而自銅粉表面脫離。

〔0038〕 再者，藉由上述GC/MS進行檢測之有機物亦可藉由上述LC/MS進行檢測，藉由上述LC/MS進行檢測之有機物亦可藉由上述GC/MS進行檢測。

〔0039〕 將本實施方式中之銅粉於100 MPa進行加壓成形而製成加壓粉體，於非活性環境下自25℃以10℃/分鐘之升溫速度進行加熱，若測定此時以25℃

之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率，則熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下。加壓粉體之熱收縮率成為1%時之溫度係銅粉因燒結現象而開始體積收縮之溫度，亦可表示為燒結開始之溫度。例如，於本實施方式中之銅粉中，如實施例所記載，上述熱收縮率成為1%時之溫度可設為220°C以下、215°C以下、210°C以下、205°C以下、200°C以下、195°C以下等。

【0040】 又，將本實施方式中之銅粉於100 MPa進行加壓成形而製成加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C以10°C/分鐘之升溫速度進行加熱，若測定此時以25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率，則非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。此時，於燒成（加熱）環境為非活性環境之情形及為還原性環境之情形時，燒結舉動不會發生較大變化，故於燒成環境之選擇中，緩和因銅粉之燒結難易而產生之限制。又，加壓粉體之熱收縮率成為3%時之溫度係因銅粉之燒結現象而引起之體積收縮進行到一定程度之階段之溫度，不僅為銅粉之燒結性之指標，而且可藉由非活性環境下與還原環境下各者之比較來推定是否存在阻礙燒結之氧化被膜。即，非活性環境下與還原環境下之加壓粉體之熱收縮率成為3%時之兩者之溫度之溫度差未達10°C意指於銅粉之表面未形成有可阻礙燒結之氧化被膜。例如，於本實施方式中之銅粉中，如實施例中所記載，上述非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差可設為8°C以下、6°C以下、5°C以下等。

【0041】 具體而言，於與非活性環境下加壓粉體之熱收縮率成為3%時之溫度相比，還原環境下加壓粉體之熱收縮率成為3%時之溫度低10°C以上之情形時，供於熱收縮率之測定之銅粉之表面被較薄之氧化被膜覆蓋，故認為氧化被膜被還原性氣體還原，容易燒結（於非活性環境下氧化被膜阻礙燒結）。另一方面，若於供於熱機械分析之銅粉之表面存在之氧化物更多之條件下，在還原環境下

對熱收縮率進行測定，則由還原所產生之水蒸氣變多，由水蒸氣所引起之加壓粉體之膨脹量超過由銅粉之燒結所引起之收縮量，可確認到熱機械分析曲線中之熱收縮舉動向高溫側偏移之傾向。這相當於與非活性環境下加壓粉體之熱收縮率成為3%時之溫度相比，還原環境下加壓粉體之熱收縮率成為3%時之溫度高10°C以上的情形。

【0042】 本實施方式中之銅粉具有如上所述之防止氧化被膜形成之效果之機制雖未清楚，但藉由上述GC/MS進行檢測之特定有機物及藉由上述LC/MS進行檢測之特定有機物為分子長度不同之有機物之組合，可有效率且毫無遺漏地被覆銅粉之表面，故考慮到作為抗氧化膜之功能較高之可能性。

【0043】 再者，存在於本實施方式之銅粉之表面之有機物、藉由上述GC/MS進行檢測之有機物、及藉由上述LC/MS進行檢測之有機物均可在不脫離本發明之宗旨之範圍內包含其他有機物、化合物等其他物質。

【0044】 如上所述，本實施方式之銅粉係平均粒徑為250 nm以下，表面經有機物被覆之銅粉，且滿足所有下述條件（1）～（4）。

（1）於藉由氣相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出選自由以下有機物所組成之群中之1種以上：

$\text{H}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$ （其中， n 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{-OH}$ （其中， m 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_l\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ （其中， l 為1或2）、

$\text{H}(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{-OH}$ （其中， s 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_t\text{-OH}$ （其中， t 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_u\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ （其中， u 為1或2）。

（2）於藉由液相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出一種鏈狀有機物，其係分子量為200以上1000以下者，且該鏈

狀有機物於分子之末端分別具有選自由作為可與銅離子配位之官能基之羧基（-COOH）、羥基（-OH）、胺基（-NH₂）、醛基（-CHO）、硝基（-NO₂）、硫醇基（-SH）、磺基（-SO₃H）、磷酸基（-PO₄H₂）、氰基（-CN）、氯基（-Cl）、溴基（-Br）、及碘基（-I）所組成之群中之1種。

（3）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下。

（4）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

【0045】 於本實施方式之銅粉中，除上述構成以外之構成為任意構成。本實施方式之銅粉係具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異的銅粉。

【0046】 繼而，對本實施方式之銅粉之製造方法（銅粉之製造方法1、銅粉之製造方法2）進行說明。再者，於以下說明中，有時省略或簡化上述事項。又，於本實施方式之銅粉之製造方法中，可適當應用上述本實施方式之銅粉中所說明之事項。又，本實施方式之銅粉之製造方法中所說明之事項亦可適當應用於上述本實施方式之銅粉中。

【0047】 （銅粉之製造方法1）

本實施方式中之銅粉之製造方法係將銅氧化物粉（原料）於沸點為230°C以下之多元醇溶劑（以下有時亦將沸點為230°C以下之多元醇溶劑記為多元醇溶劑A）中進行還原而獲得銅粉者，於還原步驟中，向懸浮有銅氧化物粉之多元醇溶劑A（以下有時亦將該多元醇溶劑A與銅氧化物粉末混合並使其等懸浮而成之液

體統稱為反應液)中添加以上所說明之特定鏈狀有機物,進行加熱還原,藉此獲得目標銅粉。藉由上述還原步驟,可將包含所添加之上述鏈狀有機物之有機物賦予至銅粉之表面,可獲得上述本實施方式之銅粉。

【0048】 再者,只要所添加之上述鏈狀有機物於反應液中為上述鏈狀有機物之形態即可,所添加之有機物亦可為鹽等形態。

【0049】 於還原步驟中用作原料之銅氧化物粉使用氧化銅(CuO)、氧化亞銅(Cu_2O)之任一者。又,銅氧化物粉可預先粉碎而供於還原反應。

【0050】 還原步驟中所使用之多元醇溶劑A係沸點為 230°C 以下之多元醇溶劑,更佳為選自由乙二醇(沸點: 196°C)、1,2-丙二醇(沸點: 188°C)、1,3-丙二醇(沸點: 214°C)、1,2-丁二醇(沸點: 194°C)、1,3-丁二醇(沸點: 207°C)、1,4-丁二醇(沸點: 228°C)、1,2-戊二醇(沸點: 210°C)、及1,2-己二醇(沸點: 223°C)所組成之群中之1種以上。又,相對於上述銅氧化物粉中所含之銅之總量,上述鏈狀有機物於多元醇溶劑A中之添加量較佳為0.005質量%以上10質量%以下。

【0051】 還原步驟之反應溫度較佳為相對於多元醇溶劑A之沸點設為 -50°C 以上,更佳為相對於多元醇溶劑A之沸點設為 -40°C 以上。又,反應溫度較佳為相對於多元醇溶劑A之沸點設為 $\pm 0^\circ\text{C}$ 以下,更佳為相對於多元醇溶劑A之沸點設為 -5°C 以下。又,反應溫度較佳為相對於多元醇溶劑A之沸點設為 -50°C 以上,且相對於多元醇溶劑A之沸點設為 $\pm 0^\circ\text{C}$ 以下,進而較佳為相對於多元醇溶劑A之沸點設為 -40°C 以上,且相對於多元醇溶劑A之沸點設為 -5°C 以下。於將上述反應溫度設為相對於多元醇溶劑A之沸點低於 -50°C 之溫度之情形時,還原反應無法充分進行而導致銅氧化物粉(原料)殘留,從而亦存在所得之銅粉(多元醇銅粉)中之氧含量變高之情形,且反應時間大幅延長,生產性亦變差。又,若使上述加熱溫度高於多元醇溶劑A之沸點,則有因多元醇溶劑之分解揮發而引起之減少

(消耗)變得顯著，無法充分還原之虞。

【0052】 於還原步驟中，於添加有上述鏈狀有機物之多元醇溶劑A中對銅氧化物粉進行加熱還原，獲得本實施方式之銅粉。於還原反應中，向反應液中添加上述鏈狀有機物後開始加熱。但是，對於上述鏈狀有機物，可其後添加至升溫中之反應液中。

【0053】 於使用製成水溶液時不會變成中性（pH為6.5~7.5左右）之上述鏈狀有機物之情形時，為了中和添加至反應液中之上述鏈狀有機物，較佳為同時添加鹼或酸作為中和劑。於使用鹼作為中和劑之情形時，較佳為鹼金屬之氫氧化物，具體而言，可使用氫氧化鈉或氫氧化鉀。於使用酸作為中和劑之情形時，較佳為無機酸，具體而言，可使用硫酸或鹽酸。於反應液中添加中和劑時，可預先製成水溶液而添加。

【0054】 隨著反應液中之上述鏈狀有機物之量增加，所得之銅粉之粒徑（平均粒徑）亦微細化。即，可藉由鏈狀有機物之量來控制銅粉之平均粒徑。進而藉由於形成於銅粉表面之有機被膜中引入上述鏈狀有機物，而燒結性提昇。反應液中之上述鏈狀有機物之量係視還原反應後所得之銅粉之粒徑等條件來設定。反應液中之上述鏈狀有機物之量可藉由預備實驗來設定。相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量，反應液中之上述鏈狀有機物之量較佳為10質量%以下。又，相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量，反應液中之上述鏈狀有機物之量（多元醇溶劑A中之上述鏈狀有機物之添加量）較佳為0.005質量%以上。又，相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量，反應液中之上述鏈狀有機物之量較佳為0.005質量%以上10質量%以下。添加相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量未達0.005質量%之上述鏈狀有機物時，有不足以顯現出粒徑控制效果及燒結性提昇效果之虞。又，由於上述鏈狀有機物之添加效果隨添加量之增加而遞減，故添加相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量超過10質量%之上述鏈狀有機物

時，生產成本增加，因此不經濟。又，相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量，反應液中之上述鏈狀有機物之量（多元醇溶劑A中之上述鏈狀有機物之添加量較佳為0.001 mol%以上，例如可為0.01 mol%以上，亦可為0.1 mol%以上。又，相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量，反應液中之上述鏈狀有機物之量較佳為1 mol%以下。又，相對於原料之銅氧化物中所含之銅之總量，反應液中之上述鏈狀有機物之量較佳為0.001 mol%以上1 mol%以下，可為0.01 mol%以上1 mol%以下，亦可為0.1 mol%以上1 mol%以下。

【0055】 藉由本實施方式之銅粉之製造方法1所得之銅粉之平均粒徑較佳為250 nm以下。藉由以上所說明之製造方法所得之銅粉（多元醇銅粉）藉由於還原反應時使用上述鏈狀有機物，而控制為上述平均粒徑以下。其係微細之銅粉，故可用於積層陶瓷電容器之電極等電子零件中。例如，藉由銅粉之製造方法1，可獲得如實施例中所記載之平均粒徑為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以下之銅粉。

【0056】 如上所述，本實施方式之銅粉之製造方法1之特徵在於：將銅氧化物粉與添加有上述鏈狀有機物之沸點為230°C以下之多元醇溶劑混合，獲得銅氧化物粉漿料，於230°C以下對所得之銅氧化物粉漿料進行加熱。本實施方式之銅粉之製造方法1為可製造上述本實施方式之銅粉之方法。再者，於本實施方式之銅粉之製造方法1中，除上述以外之構成為任意構成。根據本實施方式之銅粉之製造方法1，可獲得具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜，且低溫燒結性優異的銅粉。再者，於本實施方式之製造方法1中，可在不脫離本發明之宗旨之範圍內於反應液中添加除上述以外之物質。

【0057】 （銅粉之製造方法2）

本實施方式中之另一形態之銅粉之製造方法包括如下加熱處理步驟：使平均粒徑為250 nm以下且不滿足上述本實施方式中之銅粉之條件（3）及條件（4）

之至少任一者之銅粉分散於添加有上述鏈狀有機物之沸點為250°C以上之多元醇溶劑(以下有時亦將沸點為250°C以上之多元醇溶劑記為多元醇溶劑B)中(以下有時亦該多元醇溶劑B與銅粉混合並使其等懸浮而成之液體統稱為「處理液」),進行加熱,藉此獲得目標銅粉。藉由加熱處理步驟,可進行銅粉表面之有機物之改質,該改質包括對銅粉表面賦予所添加之上述鏈狀有機物。藉此,可獲得上述本實施方式之銅粉。例如,藉由銅粉之製造方法2,可獲得如實施例中所記載之平均粒徑為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以下之銅粉。

【0058】 再者,上述平均粒徑為250 nm以下且不滿足上述本實施方式中之銅粉之條件(3)及條件(4)之至少任一者之銅粉係例如藉由日本特開2022-128445中所記載之銅粉之製造方法所製作的銅粉。當然,並不限定於此,只要為不滿足上述本實施方式中之銅粉之條件(3)及條件(4)之至少任一者之銅粉即可,可為藉由其他濕式法或氣相法製作之銅粉。

【0059】 加熱處理步驟中使用之多元醇溶劑B為沸點為250°C以上之多元醇,更佳為選自由三乙二醇(沸點:287°C)、四乙二醇(沸點:327°C)及平均分子量為200以上600以下之聚乙二醇(沸點:300°C左右)所組成之群中之1種以上。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,上述鏈狀有機物之添加量較佳為10質量%以下。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,上述鏈狀有機物之添加量較佳為0.005質量%以上。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,上述鏈狀有機物之添加量較佳為0.005質量%以上10質量%以下。

【0060】 加熱處理步驟之加熱處理溫度較佳為230°C以上。加熱處理溫度例如可如實施例中所記載之條件等般進行設定,可設為240°C以上、250°C以上、260°C以上、270°C以上。又,加熱處理溫度較佳為相對於多元醇溶劑B之沸點為 $\pm 0^\circ\text{C}$ 以下,更佳為相對於多元醇溶劑B之沸點為 -5°C 以下。又,加熱處理溫度較

佳為230°C以上且相對於多元醇溶劑B之沸點設為 $\pm 0^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為250°C以上且相對於多元醇溶劑B之沸點設為 -5°C 以下，進而較佳為270°C以上且相對於多元醇溶劑B之沸點設為 -5°C 以下。於上述加熱處理溫度未達230°C之情形時，銅粉表面之有機物之置換未充分進行，未成為目標有機被膜，故無法對銅粉賦予優異之耐氧化性及低溫燒結性。又，若使上述加熱處理溫度高於多元醇溶劑B之沸點，則有因多元醇溶劑之分解揮發而引起之減少（消耗）變得顯著，無法充分進行加熱處理之虞。加熱處理之時間較佳為1小時以內，更佳為30分鐘以內，進而較佳為15分鐘以內。

【0061】 於加熱處理步驟中，將不滿足上述本實施方式中之銅粉之條件（3）及條件（4）之至少任一者之銅粉於添加有上述鏈狀有機物之多元醇溶劑B中加熱，獲得本實施方式之銅粉。於加熱處理步驟中，向處理液中添加上述鏈狀有機物後開始加熱。但是，對於上述鏈狀有機物，可於其後添加至升溫中之反應液中。

【0062】 於使用製成水溶液時不會變成中性（pH為6.5~7.5左右）之上述鏈狀有機物之情形時，為了中和添加至處理液中之上述鏈狀有機物，較佳為同時添加鹼或酸作為中和劑。於使用鹼作為中和劑之情形時，較佳為鹼金屬之氫氧化物，具體而言，可使用氫氧化鈉或氫氧化鉀。於使用酸作為中和劑之情形時，較佳為無機酸，具體而言，可使用硫酸或鹽酸。於反應液中添加中和劑時，可預先製成水溶液而添加。

【0063】 處理液中之上述鏈狀有機物亦作為銅粉之防連結劑發揮功能。處理液中之上述鏈狀有機物之量係視所處理之銅粉之粒徑等條件來設定。處理液中之上述鏈狀有機物之量可藉由預備實驗來設定。相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量，處理液中之上述鏈狀有機物之量較佳為10質量%以下。又。相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量，處理液中之上述鏈狀有機物之量（多元醇溶劑

B中之上述鏈狀有機物之添加量)較佳為0.005質量%以上。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,處理液中之上述鏈狀有機物之量較佳為0.005質量%以上10質量%以下。添加相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量未達0.005質量%之上述鏈狀有機物時,不足以顯現出作為銅粉之防連結劑之效果。又,上述鏈狀有機物之添加效果隨添加量之增加而遞減,故添加相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量超過10質量%之上述鏈狀有機物時,生產成本增加,因此不經濟。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,處理液中之上述鏈狀有機物之量(多元醇溶劑B中之上述鏈狀有機物之添加量)較佳為0.001 mol%以上,例如可為0.01 mol%以上,亦可為0.1 mol%以上。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,處理液中之上述鏈狀有機物之量較佳為1 mol%以下。又,相對於所處理之銅粉中所含之銅之總量,處理液中之上述鏈狀有機物之量較佳為0.001 mol%以上1 mol%以下,可為0.01 mol%以上1 mol%以下,亦可為0.1 mol%以上1 mol%以下。

【0064】 如上所述,本實施方式之銅粉之製造方法2之特徵在於:將平均粒徑為250 nm以下且不滿足上述本實施方式之銅粉中所記載之條件(3)及條件(4)之至少任一者之銅粉、與添加有上述鏈狀有機物之沸點為250°C以上之多元醇溶劑混合,獲得銅粉漿料,於230°C以上對所得之銅粉漿料進行加熱處理。本實施方式之銅粉之製造方法2為可製造上述本實施方式之銅粉之方法。再者,於本實施方式之銅粉之製造方法2中,除上述以外之構成為任意構成。根據本實施方式之銅粉之製造方法2,可獲得具有防止可阻礙燒結之氧化被膜之形成之有機被膜,且低溫燒結性優異的銅粉。再者,於本實施方式之製造方法2中,可在不脫離本發明之宗旨之範圍內於反應液中添加除上述以外之物質。

[實施例]

【0065】 以下將本發明之實施例與比較例一併示出以更具體地進行說明,但本發明不受以下實施例任何限定。此處,以下之記載中,將還原步驟中所使用

之多元醇溶劑記為第1多元醇溶劑，將加熱處理步驟中所使用之多元醇溶劑記為第2多元醇溶劑。再者，物性值之測定方法如下。

【0066】 (1) 平均粒徑

所得之銅粉（多元醇銅粉）之平均粒徑係根據藉由SEM（掃描式電子顯微鏡）觀察到之200個以上之粒子為對象之圖像解析所求出之數量平均粒徑。

(2) 銅粉表面之有機物分析

對於銅粉表面之有機成分，將銅粉10 mg浸漬於1重量%之氫氧化四甲基銨-甲醇溶液70 μ l中，萃取表面之有機物，於50°C×10分鐘之條件下使其乾燥後，利用熱分解爐（Frontier Laboratories公司製造之PY-3030D）於300°C×30秒之條件下使有機成分氣化，藉由GC/MS（島津製作所公司製造 GC部：GC-2010Plus、MS部：QP-2010Ultra）於m/z=33～550之範圍內進行檢測。

<氣相層析條件>

管柱：Frontier Laboratories製造之UltraALLOY⁺-5 30 m×內徑0.25 mm

載氣：氮氣

溫控程式：50～350°C，10°C/分鐘

注入法：分流（分流比20：1）

注入口溫度：300°C

同時將銅粉0.5 g浸漬於0.5當量濃度之氫氧化鈉水溶液10 ml中，萃取表面之有機物，將離心分離後之上清液設為評價樣品，藉由LC/MS（安捷倫科技公司製造 LC部：Agilent 1290 infinity2、MS部：Agilent 6530）進行檢測。根據以上所得之資料進行有機成分之定性分析。

<液相層析條件>

管柱：Waters製造之ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m×150 mm

管柱溫度：40°C

流量：0.2 ml/分鐘

注入量：5 μ l

溶離液：純水/乙腈混合液：0～22.5分鐘之間…99.5/0.5、22.51～30分鐘之間…0/100、30.01～35分鐘之間…99.5/0.5

<質譜分析條件（LC用）>

極性：正

測定質量範圍： $m/z=70\sim1700$

離子化方法：ESI

氣體溫度、流量：280°C、12 L/分鐘

霧化器壓力：55 psi

保護氣體溫度、流量：350°C、12 L/分鐘

碎裂電壓：100 V

掃描速度：3 spec/秒

（3）熱收縮舉動（TMA）之測定

關於所得之銅粉之熱收縮舉動之測定，使用熱機械分析（TMA）（TMA4000SA，BRUKER Corporation公司製造）來測定。稱量約0.3 g銅粉，填充至具有內徑為5 mm之圓柱狀孔之模具內，利用壓製機以成為100 MPa之方式施加負荷1分鐘，成形為直徑5 mm、高度2 mm～4 mm之加壓粉體。於下述條件下測定自25°C加熱時之加壓粉體之厚度（高度）方向之收縮率，求出以25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率成為1%時之溫度及成為3%時之溫度。

・升溫速度：10°C/分鐘

・溫度範圍：室溫～800°C

・施加負荷：98 mN

・環境：純氮氣（非活性環境）或2體積%-H₂+98體積%-N₂（還原環境）

【0067】 （實施例1）**[還原步驟]**

將作為銅氧化物粉之氧化亞銅（ Cu_2O ）粉（Chemet公司製造，商品號：Ultrafine）3.6 g放入50 ml高型燒杯中，加入1,2-丙二醇（簡稱：PG，沸點：188°C，分子量76）13.5 g作為第1多元醇溶劑後，加入聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚（平均分子量600）（簡稱：PEG600二質子酸，Sigma-Aldrich公司製造）0.302 g（相對於氧化亞銅中之銅總量為9.44質量%（1莫耳%））、及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液162 μl ，混合成均勻之漿料。將該漿料加熱至185°C，一面攪拌45分鐘一面保持該溫度，進行還原反應。將反應液冷卻後，對所生成之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。

【0068】 （實施例2）

除將第1多元醇溶劑設為1,3-丙二醇（簡稱：1,3-PDO，沸點：214°C，分子量76）以外，以與實施例1同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0069】 （實施例3）

除將第1多元醇溶劑設為1,2-丁二醇（簡稱：1,2-BDO，沸點：194°C，分子量90）以外，以與實施例1同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0070】 （實施例4）

除將第1多元醇溶劑設為1,3-丁二醇（簡稱：1,3-BDO，沸點：207°C，分子量90）以外，以與實施例1同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0071】 （實施例5）

除將PEG600二質子酸之添加量設為0.0302 g（相對於氧化亞銅中之銅總量為0.94質量%（0.1莫耳%）），添加用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液16 μl 以外，以與實施例3同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0072】 （實施例6）

除將PEG600二質子酸之添加量設為0.0030 g(相對於氧化亞銅中之銅總量為0.094質量%(0.01莫耳%))，添加用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液16 μl以外，以與實施例3同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0073】 (實施例7)

除將PEG600二質子酸之添加量設為0.0003 g(相對於氧化亞銅中之銅總量為0.0094質量%(0.001莫耳%))，添加用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液16 μl以外，以與實施例3同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0074】 (實施例8)

[還原步驟]

藉由日本特開2022-128445中所記載之實施例5之方法來製作銅粉。具體而言，將作為銅氧化物粉之氧化亞銅粉27 g放入200 ml可分離式燒瓶中，加入乙二醇（簡稱：EG，沸點：197°C，分子量62）100 g作為第1多元醇溶劑後，加入順-1,2-環己烷二羧酸（cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic acid）0.65 g（相對於氧化亞銅中之銅總量為2.71質量%(1莫耳%)）、及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液1.21 ml，混合成均勻之漿料。將該漿料加熱至190°C，一面攪拌45分鐘一面保持該溫度，進行還原反應。將反應液冷卻後，對所生成之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。

[加熱處理步驟]

自對所生成之多元醇銅粉進行離心分離而成者中分取銅粉3.2 g，使其再分散於作為第2多元醇溶劑之四乙二醇（簡稱：TeEG，沸點：327°C，分子量194）13.5 g中。其後，加入聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚（平均分子量600）（PEG600二質子酸）0.302 g（相對於所處理之銅中之銅總量為9.44質量%(1莫耳%)）、及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液162 μl，混合成均勻之漿料。將該漿料加熱至280°C，一面攪拌10分鐘一面保持該溫度，進行加熱處理。將反應液冷卻後，

對所生成之加熱處理後之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。

【0075】 （實施例9）

除將還原反應之溫度變更為180°C以外，以與實施例8同樣之方式進行操作，從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0076】 （實施例10）

[還原步驟]

藉由日本特開2022-128445中所記載之實施例24之方法來製作銅粉。具體而言，將作為銅氧化物粉之氧化亞銅粉27 g放入200 ml可分離式燒瓶中，加入1,2-丙二醇（簡稱：PG，沸點：188°C，分子量76）100 g作為第1多元醇溶劑後，加入順-1,2-環己烷二羧酸0.65 g（相對於氧化亞銅中之銅總量為2.71質量%（1莫耳%））、及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液1.21 ml，混合成均勻之漿料。將該漿料加熱至185°C，一面攪拌45分鐘一面保持該溫度，進行還原反應。將反應液冷卻後，對所生成之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。

[加熱處理步驟]

自對所生成之多元醇銅粉進行離心分離而成者中分取銅粉3.2 g，使其再分散於作為第2多元醇溶劑之四乙二醇13.5 g中。其後，加入聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚（平均分子量600）（PEG600二質子酸）0.302g（相對於所處理之銅中之銅總量為9.44質量%（1莫耳%））、及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液162 μ l，混合成均勻之漿料。將該漿料加熱至280°C，一面攪拌10分鐘一面保持該溫度，進行加熱處理。將反應液冷卻後，對所生成之加熱處理後之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。

【0077】 （實施例11）

於加熱處理步驟中，將PEG600二質子酸之添加量設為0.0302 g（相對於所處理之銅中之銅總量為0.94質量%（0.1莫耳%）），添加用於中和之25質量體積%氫

氧化鈉水溶液16 μ l，除此以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0078】 （實施例12）

於加熱處理步驟中，將PEG600二質子酸之添加量設為0.0030 g（相對於所處理之銅中之銅總量為0.094質量%（0.01莫耳%）），添加用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液16 μ l，除此以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0079】 （實施例13）

於加熱處理步驟中，將PEG600二質子酸之添加量設為0.0003 g（相對於所處理之銅中之銅總量為0.0094質量%（0.001莫耳%）），添加用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液16 μ l，除此以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0080】 （實施例14）

除於加熱處理步驟中，將漿料之加熱溫度設為260°C以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0081】 （實施例15）

除於加熱處理步驟中，將漿料之加熱溫度設為240°C以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0082】 （實施例16）

除於加熱處理步驟中，將漿料之加熱溫度設為230°C以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0083】 （實施例17）

除於加熱處理步驟中，加入二十烷雙酸0.1724 g（相對於所處理之銅中之銅總量為5.39質量%（1莫耳%））代替聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚（平均分子量600）

(PEG600二質子酸)以外,以與實施例10同樣之方式進行操作,從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0084】 (實施例18)

除於加熱處理步驟中,加入癸二酸0.1018 g(相對於所處理之銅中之銅總量為3.18質量%(1莫耳%))代替聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚(平均分子量600)(PEG600二質子酸)以外,以與實施例10同樣之方式進行操作,從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0085】 (實施例19)

除於加熱處理步驟中,加入十二烷二酸0.1159 g(相對於所處理之銅中之銅總量為3.63質量%(1莫耳%))代替聚(乙二醇)雙(羧甲基)醚(平均分子量600)(PEG600二質子酸)以外,以與實施例10同樣之方式進行操作,從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0086】 (比較例1)

[還原步驟]

將作為銅氧化物粉之氧化銅(CuO)粉(FURUKAWA CHEMICALS公司製造,商品號:FCO-M6)30 g放入200 ml可分離式燒瓶中,加入四乙二醇100 g作為第1多元醇溶劑後,混合成均勻之漿料。將該漿料加熱至300°C,一面攪拌45分鐘一面保持該溫度,進行還原反應。將反應液冷卻後,對所生成之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。

【0087】 (比較例2)

除於還原步驟中不加入PEG600二質子酸及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液以外,以與實施例2同樣之方式進行操作,從而獲得多元醇銅粉。

【0088】 (比較例3)

除於還原步驟中不加入PEG600二質子酸及用於中和之25質量體積%氫氧化

鈉水溶液以外，以與實施例3同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0089】 （比較例4）

除於還原步驟中不加入PEG600二質子酸及用於中和之25質量體積%氫氧化鈉水溶液以外，以與實施例4同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0090】 （習知例1）

[還原步驟]

藉由上述日本特開2022-128445中所記載之實施例5之方法來製作銅粉。將反應液冷卻後，對所生成之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。對於該多元醇銅粉，與實施例8不同，不進行加熱處理。

【0091】 （習知例2）

除將還原反應之溫度變更為180°C以外，以與習知例1同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。對於該多元醇銅粉，與實施例9不同，不進行加熱處理。

【0092】 （習知例3）

[還原步驟]

藉由上述日本特開2022-128445中所記載之實施例24之方法來製作銅粉。將反應液冷卻後，對所生成之多元醇銅粉進行離心分離、清潔、乾燥。對於該多元醇銅粉，與實施例10至19不同，不進行加熱處理。

【0093】 （比較例5）

除於加熱處理步驟中，將漿料之加熱溫度設為200°C以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得加熱處理後之多元醇銅粉。

【0094】 （比較例6）

除於加熱處理步驟中不添加PEG600二質子酸及25質量體積%氫氧化鈉水溶液以外，以與實施例10同樣之方式進行操作，從而獲得多元醇銅粉。

【0095】 將以上實施例1至19、比較例1至6、及習知例1至3之製造條件示

於表1中。

[表1]

	還原步驟					加熱處理步驟				
	第 1 多元醇溶劑	所添加之有機物	所添加之有機物之量		還原溫度 (°C)	第 2 多元醇溶劑	所添加之有機物	所添加之有機物之量		加熱處理溫度 (°C)
			(相對於 Cu 之 mol%)	(相對於 Cu 之重量%)				(相對於 Cu 之 mol%)	(相對於 Cu 之重量%)	
實施例 1	PG	PEG600 二質子酸	1	9.44	185					
實施例 2	1,3-PDO	PEG600 二質子酸	1	9.44	185					
實施例 3	1,2-BDO	PEG600 二質子酸	1	9.44	185					
實施例 4	1,3-BDO	PEG600 二質子酸	1	9.44	185					
實施例 5	1,2-BDO	PEG600 二質子酸	0.1	0.944	185					
實施例 6	1,2-BDO	PEG600 二質子酸	0.01	0.0944	185					
實施例 7	1,2-BDO	PEG600 二質子酸	0.001	0.00944	185					
實施例 8	EG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	190	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	280
實施例 9	EG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	180	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	280
實施例 10	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	280
實施例 11	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	0.1	0.944	280
實施例 12	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	0.01	0.0944	280
實施例 13	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	0.001	0.00944	280
實施例 14	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	260
實施例 15	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	240
實施例 16	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	230
實施例 17	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	二十烷雙酸	1	5.39	280
實施例 18	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	癸二酸	1	3.18	280
實施例 19	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	十二烷二酸	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					
習知例 1	EG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	190					
習知例 2	EG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	180					
習知例 3	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185					
比較例 5	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG	PEG600 二質子酸	1	9.44	200
比較例 6	PG	順-1,2-環己烷二羧酸	1	2.71	185	TeEG				280

【0096】（評價結果）

對於實施例1至19、比較例1至6及習知例1至3中所得之多元醇銅粉，藉由上述方法求出平均粒徑、藉由利用GC/MS、LC/MS進行之銅粉之表面有機物之檢

測、TMA測定所得之非活性環境下所得之多元醇銅粉之加壓粉體之熱收縮率成為1%（以下有時亦簡記為TMA1%）時的溫度、及非活性環境下上述加壓粉體之熱收縮率成為3%（以下有時亦簡記為TMA3%）時之溫度與還原環境下上述加壓粉體之熱收縮率成為3%時之溫度的溫度差（絕對值）。將該等結果示於表2中。再者，於表2中，「未檢測出」意指為檢測極限以下。又，圖2中示出實施例17及習知例3中之GC/MS之結果。

【0097】 [表2]

				非活性環境	判定	非活性環境	還原環境		判定
	平均粒徑 (nm)	藉由 GC/MS 檢測出之有機物	藉由 LC/MS 檢測出之分子量為 200~1000 之有機物	達到 TMA1% 時之溫度 (°C) … ①	①為 230°C以下	達到 TMA3% 時之溫度 (°C) …②	達到 TMA3% 時之溫度 (°C) … ③	②與③之溫度差	②與③之溫度差未達 10°C
實施例 1	100	四丙二醇	PEG600 二質子酸	204	○	212	210	2	○
實施例 2	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	217	○	235	232	3	○
實施例 3	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	192	○	202	203	1	○
實施例 4	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	206	○	212	212	0	○
實施例 5	100	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	200	○	222	218	4	○
實施例 6	110	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	205	○	235	230	5	○
實施例 7	110	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	224	○	248	245	3	○
實施例 8	110	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	212	○	219	219	0	○
實施例 9	190	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	214	○	223	224	1	○
實施例 10	60	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	199	○	209	208	1	○
實施例 11	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	202	○	213	209	4	○
實施例 12	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	200	○	210	209	1	○
實施例 13	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	211	○	220	218	2	○
實施例 14	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	PEG600 二質子酸	208	○	219	217	2	○
實施例 15	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸、 順-1,2-環己烷二羧酸	PEG600 二質子酸	218	○	233	233	0	○
實施例 16	90	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸、 順-1,2-環己烷二羧酸	PEG600 二質子酸	223	○	237	236	1	○
實施例 17	60	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸 二十烷雙酸	二十烷雙酸	205	○	214	212	2	○

實施例 18	70	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸 癸二酸	癸二酸	203	○	209	212	3	○
實施例 19	95	伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸 十二烷二酸	十二烷二酸	202	○	211	209	2	○
比較例 1	190	三乙二醇、 四乙二醇、 2-[2-(2-羥基乙氧基)乙氧基] 乙酸、 2-[2-[2-(2-羥基乙氧基)乙氧 基]乙氧基]乙酸、 伸乙二氧基二乙酸、 [氧基雙(伸乙氧基)]二乙酸	未檢測出	229	○	271	231	40	×
比較例 2	950	丙酸、 3-羥基丙酸	未檢測出	465	×	705	662	43	×
比較例 3	120	丙酸、 丁酸、 2-羥基丁酸	未檢測出	228	○	278	256	22	×
比較例 4	100	丙酸、 丁酸、 3-羥基丁酸	未檢測出	265	×	379	347	32	×
習知例 1	110	順-1,2-環己烷二羧酸	未檢測出	256	×	270	259	11	×
習知例 2	190	順-1,2-環己烷二羧酸	未檢測出	273	×	296	268	28	×
習知例 3	60	順-1,2-環己烷二羧酸	未檢測出	247	×	265	247	18	×
比較例 5	90	順-1,2-環己烷二羧酸	PEG600 二質子 酸	235	×	260	245	15	×
比較例 6	凝集								

【0098】 於任一實施例中，均藉由GC/MS及LC/MS檢測出滿足上述條件（1）及條件（2）之有機物。又，於非活性環境下達到TMA1%時之溫度於任一實施例中均為230℃以下，於非活性環境下及還原性環境下分別達到TMA3%時之溫度之溫度差均未達10℃。例如，如實施例10中之溫度-TMA曲線（圖1）所示，於非活性環境下及還原性環境下燒結（熱收縮）舉動幾乎無變化，可知於銅粉之表面未形成有阻礙燒結之氧化被膜，或氧化被膜薄至不會阻礙燒結之程度。

【0099】 另一方面，於任一比較例及習知例中，藉由GC/MS及LC/MS均未檢測出滿足上述條件（1）及條件（2）兩者之有機物。又，於非活性環境下達到TMA1%時之溫度於習知例1～3中超過230℃，於非活性環境下及還原性環境下達到TMA3%時之溫度差於任一比較例及習知例中均為10℃以上。

【0100】 關於比較例1，雖然銅粉之表面經藉由GC/MS可檢測出之滿足上述條件（1）之有機物被覆，但於銅粉之表面不存在藉由LC/MS可檢測出之滿足上述條件（2）之有機物，故認為與實施例1～4相比，藉由有機物之表面被覆不

充分，容易於銅粉之表面形成阻礙燒結之氧化被膜。因此，認為非活性環境下之燒結性變差，與還原性環境下之燒結舉動產生差異。(不滿足上述條件(4))

【0101】 關於比較例2~5及習知例1~3，藉由GC/MS檢測出之有機物不為滿足上述條件(1)之有機物，故認為銅粉表面之有機物阻礙燒結，不滿足上述條件(3)。又，於銅粉之表面不存在藉由LC/MS可檢測出之滿足上述條件(2)之有機物，故認為容易於銅粉之表面形成阻礙燒結之氧化被膜，非活性環境下之燒結性變差，與還原性環境下之燒結舉動產生差異。(不滿足上述條件(4))

【0102】 關於比較例6，於加熱處理中途，所處理之銅粉彼此凝集，形成較大之結塊，故於其後之分析中亦無法測定。認為其原因在於未添加作為銅粉之防連結劑發揮功能之鏈狀有機物。

【0103】 實施例8~19係分別對習知例1~3進行加熱處理而得者，故認為藉由加熱處理於銅粉之表面重建藉由GC/MS及LC/MS可檢測出之滿足上述條件(1)及條件(2)之有機物，結果可得到滿足上述條件(3)及條件(4)之銅粉。

【0104】 根據實施例、比較例及習知例，確認到本實施方式中之銅粉之平均粒徑為250 nm以下，表面經藉由GC/MS檢測出之特定有機物及藉由LC/MS檢測出之特定有機物兩者被覆；於100 MPa對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下自25°C以10°C/分鐘之升溫速度對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下；於100 MPa對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C以10°C/分鐘之升溫速度對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

【0105】 再者，本發明之技術範圍並不限定於上述實施方式等中說明之態

樣。有時可省略上述實施方式等中說明之1個以上之要件。又，上述實施方式等中說明之要件可適當組合。又，於法令容許之範圍內，援用作為日本專利申請案之特願2022-030202、及上述實施方式等中引用之全部文獻之揭示作為本文之記載之一部分。

【0106】 本發明之實施方式包含以下構成。

[1]

一種銅粉，其係平均粒徑為250 nm以下，表面經有機物被覆者，且滿足所有下述條件（1）～（4）。

條件（1）於藉由氣相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出選自由以下有機物所組成之群中之1種以上：

$\text{H}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$ （其中， n 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{-OH}$ （其中， m 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_l\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ （其中， l 為1或2）、

$\text{H}(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{-OH}$ （其中， s 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_t\text{-OH}$ （其中， t 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_u\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ （其中， u 為1或2）。

條件（2）於藉由液相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出一種鏈狀有機物，其係分子量為200以上1000以下者，且該鏈狀有機物於分子之末端分別具有選自由作為可與銅離子配位之官能基之羧基（ -COOH ）、羥基（ -OH ）、胺基（ -NH_2 ）、醛基（ -CHO ）、硝基（ -NO_2 ）、硫醇基（ -SH ）、磺基（ $\text{-SO}_3\text{H}$ ）、磷酸基（ $\text{-PO}_4\text{H}_2$ ）、氰基（ -CN ）、氯基（ -Cl ）、溴基（ -Br ）、及碘基（ -I ）所組成之群中之1種。

條件（3）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收

縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下。

條件（4）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

[2]如[1]所記載之銅粉，其特徵在於上述平均粒徑為200 nm以下。

[3]如[1]或[2]所記載之銅粉，其特徵在於上述平均粒徑為150 nm以下。

[4]一種銅粉之製造方法，其係[1]至[3]中任一項所記載之銅粉之製造方法，且特徵在於：

將銅氧化物粉與添加有上述鏈狀有機物之沸點為230°C以下之多元醇溶劑混合，獲得銅氧化物粉漿料，於230°C以下對所得之銅氧化物粉漿料進行加熱。

[5]如[4]所記載之銅粉之製造方法，其特徵在於上述鏈狀有機物之添加量相對於上述銅氧化物粉中所含之銅之總量為0.005質量%以上10質量%以下。

[6]如[4]或[5]所記載之銅粉之製造方法，其特徵在於上述沸點為230°C以下之多元醇溶劑為選自由乙二醇（沸點：196°C）、1,2-丙二醇（沸點：188°C）、1,3-丙二醇（沸點：214°C）、1,2-丁二醇（沸點：194°C）、1,3-丁二醇（沸點：207°C）、1,4-丁二醇（沸點：228°C）、1,2-戊二醇（沸點：210°C）、及1,2-己二醇（沸點：223°C）所組成之群中之1種以上。

[7]一種銅粉之製造方法，其係[1]至[3]中任一項所記載之銅粉之製造方法，且特徵在於：

將平均粒徑為250 nm以下且不滿足[1]所記載之條件（3）及條件（4）之至少任一者之銅粉與添加有上述鏈狀有機物之沸點為250°C以上之多元醇溶劑混合，獲得銅粉漿料，於230°C以上對所得之銅粉漿料進行加熱處理。

[8]如[7]所記載之銅粉之製造方法，其特徵在於上述鏈狀有機物之添加量相

對於進行加熱處理之銅粉中所含之銅之總量為0.005質量%以上10質量%以下。

[9]如[7]或[8]所記載之銅粉之製造方法，其特徵在於上述沸點為250°C以上之多元醇溶劑為選自由三乙二醇（沸點：287°C）、四乙二醇（沸點：327°C）及平均分子量為200以上600以下之聚乙二醇（沸點：300°C左右）所組成之群中之1種以上。

[10]如[7]至[9]中任一項所記載之銅粉之製造方法，其特徵在於上述加熱處理之溫度為250°C以上。

[11]如[7]至[10]中任一項所記載之銅粉之製造方法，其特徵在於上述加熱處理之溫度為270°C以上。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種銅粉，其係平均粒徑為250 nm以下，表面經有機物被覆者，且滿足所有下述條件（1）～（4）：

（1）於藉由氣相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出選自由以下有機物所組成之群中之1種以上：

$\text{H}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$ （其中， n 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{-OH}$ （其中， m 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_l\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ （其中， l 為1或2）、

$\text{H}(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{-OH}$ （其中， s 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_t\text{-OH}$ （其中， t 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_u\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ （其中， u 為1或2）；

（2）於藉由液相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出一種鏈狀有機物，其係分子量為200以上1000以下者，且該鏈狀有機物於分子之末端分別具有選自由作為可與銅離子配位之官能基之羧基（ -COOH ）、羥基（ -OH ）、胺基（ -NH_2 ）、醛基（ -CHO ）、硝基（ -NO_2 ）、硫醇基（ -SH ）、磺基（ $\text{-SO}_3\text{H}$ ）、磷酸基（ $\text{-PO}_4\text{H}_2$ ）、氰基（ -CN ）、氯基（ -Cl ）、溴基（ -Br ）、及碘基（ -I ）所組成之群中之1種；

（3）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下；

（4）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

【請求項2】如請求項1之銅粉，其中，上述平均粒徑為200 nm以下。

【請求項3】如請求項1或2之銅粉，其中，上述平均粒徑為150 nm以下。

【請求項4】一種銅粉之製造方法，其係請求項1至3中任一項之銅粉之製造方法，且特徵在於：

將銅氧化物粉與添加有上述鏈狀有機物之沸點為230°C以下之多元醇溶劑混合，獲得銅氧化物粉漿料，於230°C以下對所得之銅氧化物粉漿料進行加熱。

【請求項5】如請求項4之銅粉之製造方法，其中，上述鏈狀有機物之添加量相對於上述銅氧化物粉中所含之銅之總量為0.005質量%以上10質量%以下。

【請求項6】如請求項4或5之銅粉之製造方法，其中，上述沸點為230°C以下之多元醇溶劑為選自由乙二醇（沸點：196°C）、1,2-丙二醇（沸點：188°C）、1,3-丙二醇（沸點：214°C）、1,2-丁二醇（沸點：194°C）、1,3-丁二醇（沸點：207°C）、1,4-丁二醇（沸點：228°C）、1,2-戊二醇（沸點：210°C）、及1,2-己二醇（沸點：223°C）所組成之群中之1種以上。

【請求項7】一種銅粉之製造方法，其係請求項1至3中任一項之銅粉之製造方法，且特徵在於：

將平均粒徑為250 nm以下且不滿足請求項1之條件（3）及條件（4）之至少任一者之銅粉、與添加有上述鏈狀有機物之沸點為250°C以上之多元醇溶劑混合，獲得銅粉漿料，於230°C以上對所得之銅粉漿料進行加熱處理。

【請求項8】如請求項7之銅粉之製造方法，其中，上述鏈狀有機物之添加量相對於進行加熱處理之銅粉中所含之銅之總量為0.005質量%以上10質量%以下。

【請求項9】如請求項7或8之銅粉之製造方法，其中，上述沸點為250°C以上之多元醇溶劑為選自由三乙二醇（沸點：287°C）、四乙二醇（沸點：327°C）及平均分子量為200以上600以下之聚乙二醇（沸點：300°C左右）所組成之群中之1種以上。

【請求項10】如請求項7至9中任一項之銅粉之製造方法，其中，上述加熱處理之溫度為250°C以上。

【請求項11】如請求項7至10中任一項之銅粉之製造方法，其中，上述加熱處理之溫度為270°C以上。

|(發明圖式)|

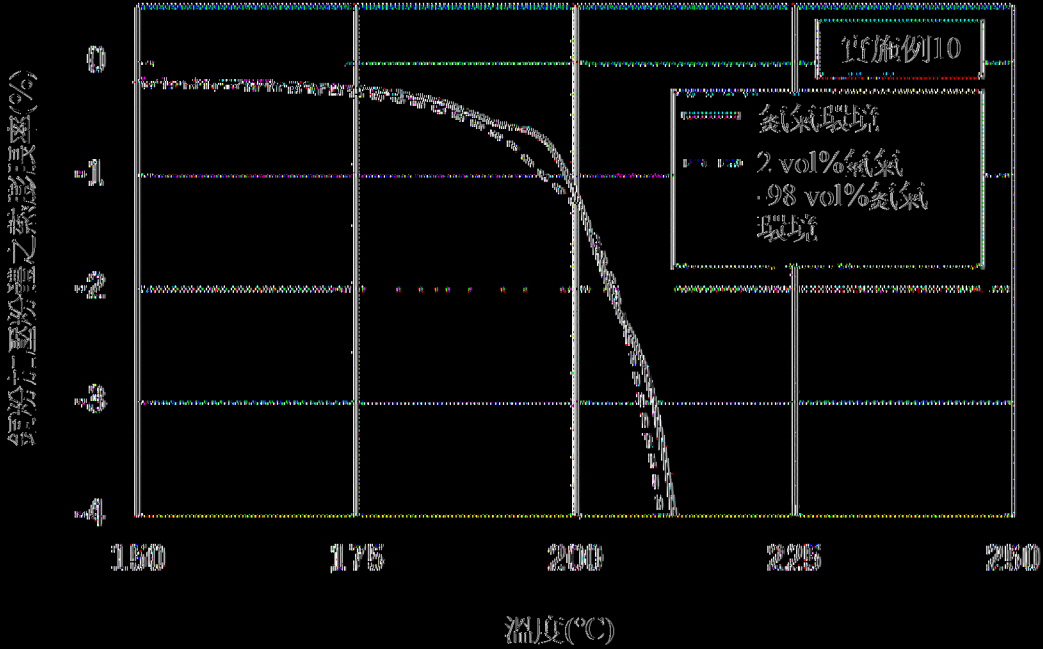


圖 1

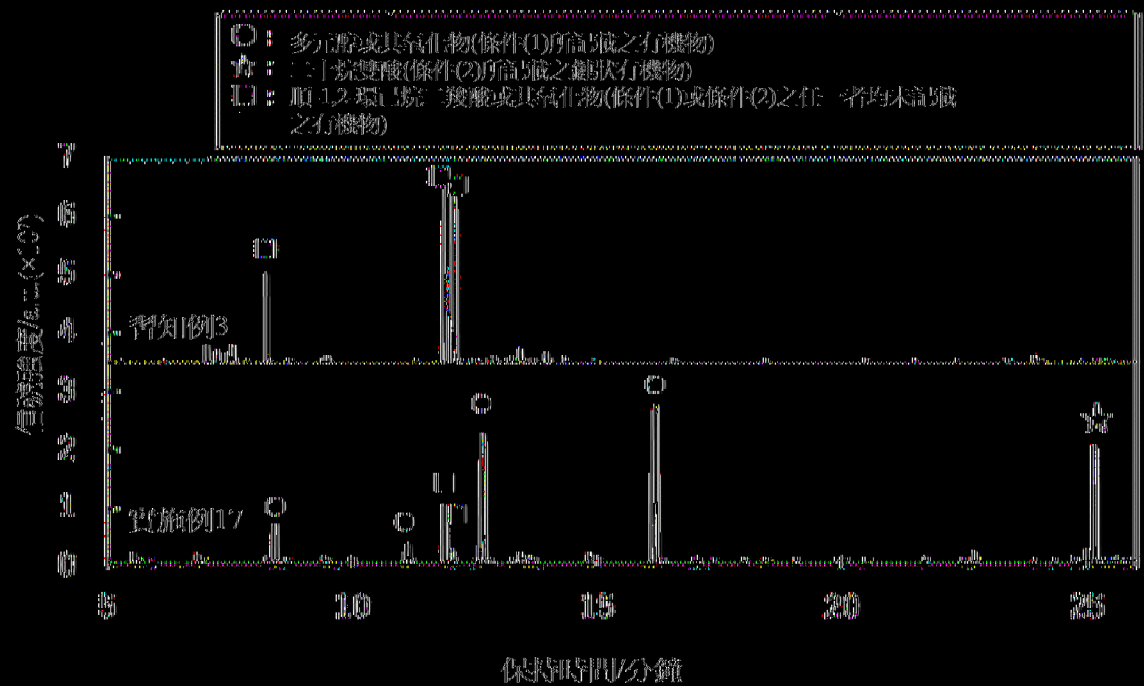


圖2

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種銅粉，其係平均粒徑為250 nm以下，表面經有機物被覆者，且滿足所有下述條件（1）～（4）：

（1）於藉由氣相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出選自由以下有機物所組成之群中之1種以上：

$\text{H}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$ （其中， n 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{-OH}$ （其中， m 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}_2(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_l\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ （其中， l 為1或2）、

$\text{H}(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{-OH}$ （其中， s 為1以上4以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_t\text{-OH}$ （其中， t 為1以上3以下之整數）、

$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_u\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ （其中， u 為1或2）；

（2）於藉由液相層析質譜分析對存在於上述銅粉之表面之有機物進行檢測之情形時，檢測出一種鏈狀有機物，其係分子量為200以上1000以下者，且該鏈狀有機物於分子之末端分別具有選自由作為可與銅離子配位之官能基之羧基（ -COOH ）、羥基（ -OH ）、胺基（ -NH_2 ）、醛基（ -CHO ）、硝基（ -NO_2 ）、硫醇基（ -SH ）、磺基（ $\text{-SO}_3\text{H}$ ）、磷酸基（ $\text{-PO}_4\text{H}_2$ ）、氰基（ -CN ）、氯基（ -Cl ）、溴基（ -Br ）、及碘基（ -I ）所組成之群中之1種；

（3）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，熱收縮率成為1%時之溫度為230°C以下；

（4）對上述銅粉進行加壓成形而獲得加壓粉體，於非活性環境下及還原性環境下自25°C對所得之加壓粉體進行加熱，以此時25°C之上述加壓粉體之厚度為基準之熱收縮率之測定中，非活性環境下熱收縮率成為3%時之溫度與還原環境下熱收縮率成為3%時之溫度之溫度差未達10°C。

【請求項2】如請求項1之銅粉，其中，上述平均粒徑為200 nm以下。

【請求項3】如請求項1或2之銅粉，其中，上述平均粒徑為150 nm以下。

【請求項4】一種銅粉之製造方法，其係請求項1至3中任一項之銅粉之製造方法，且特徵在於：

將銅氧化物粉與添加有上述鏈狀有機物之沸點為230°C以下之多元醇溶劑混合，獲得銅氧化物粉漿料，於230°C以下對所得之銅氧化物粉漿料進行加熱。

【請求項5】如請求項4之銅粉之製造方法，其中，上述鏈狀有機物之添加量相對於上述銅氧化物粉中所含之銅之總量為0.005質量%以上10質量%以下。

【請求項6】如請求項4或5之銅粉之製造方法，其中，上述沸點為230°C以下之多元醇溶劑為選自由乙二醇（沸點：196°C）、1,2-丙二醇（沸點：188°C）、1,3-丙二醇（沸點：214°C）、1,2-丁二醇（沸點：194°C）、1,3-丁二醇（沸點：207°C）、1,4-丁二醇（沸點：228°C）、1,2-戊二醇（沸點：210°C）、及1,2-己二醇（沸點：223°C）所組成之群中之1種以上。

【請求項7】一種銅粉之製造方法，其係請求項1至3中任一項之銅粉之製造方法，且特徵在於：

將平均粒徑為250 nm以下且不滿足請求項1之條件（3）及條件（4）之至少任一者之銅粉、與添加有上述鏈狀有機物之沸點為250°C以上之多元醇溶劑混合，獲得銅粉漿料，於230°C以上對所得之銅粉漿料進行加熱處理。

【請求項8】如請求項7之銅粉之製造方法，其中，上述鏈狀有機物之添加量相對於進行加熱處理之銅粉中所含之銅之總量為0.005質量%以上10質量%以下。

【請求項9】如請求項7或8之銅粉之製造方法，其中，上述沸點為250°C以上之多元醇溶劑為選自由三乙二醇（沸點：287°C）、四乙二醇（沸點：327°C）及平均分子量為200以上600以下之聚乙二醇（沸點：300°C左右）所組成之群中之1種以上。

【請求項10】如請求項7或8之銅粉之製造方法，其中，上述加熱處理之溫度為250°C以上。

【請求項11】如請求項7或8之銅粉之製造方法，其中，上述加熱處理之溫度為270°C以上。