



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157058
(43) 공개일자 2024년10월31일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/102 (2022.01) B22F 1/054 (2022.01)
B22F 9/24 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
B22F 1/102 (2023.08)
B22F 1/054 (2023.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7032322</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년02월24일
심사청구일자 2024년09월26일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006620</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/163083
국제공개일자 2023년08월31일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-030202 2022년02월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3</p> <p>(72) 발명자
야마오카 나오키
일본 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸 17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하마켄큐쇼나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

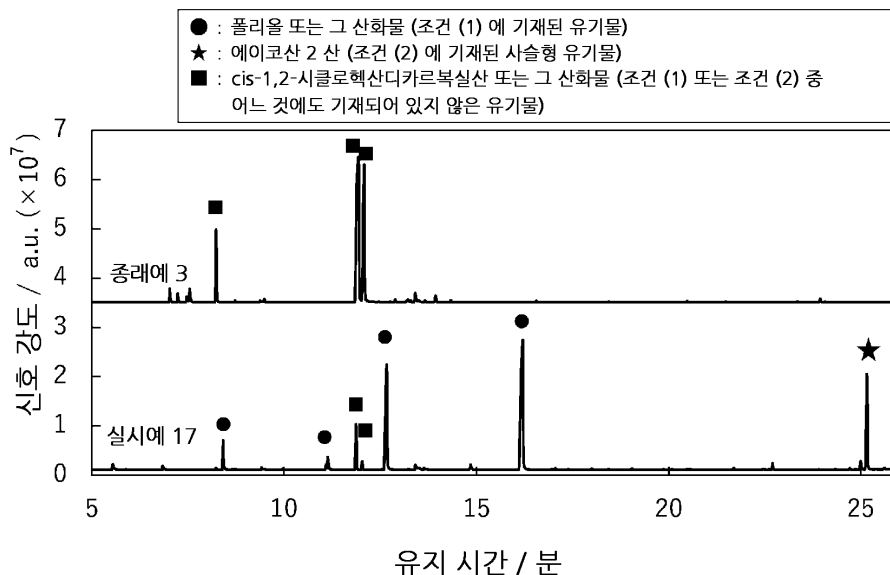
(54) 발명의 명칭 동분 및 동분의 제조 방법

(57) 요약

평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 유기물에 의해 피복된 동분으로서, 하기 조건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는, 소결을 저해할 수 있는 산화피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동박을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



- (1) 동분의 표면에 존재하는 유기물을 GC/MS 분석에 의해 검출했을 경우, 명세서에 기재된 소정의 유기물이 검출된다.
- (2) 동분의 표면에 존재하는 유기물을 LC/MS 분석에 의해 검출했을 경우, 명세서에 기재된 소정의 유기물이 검출된다.
- (3) 상기 동분의 압분체의 열수축률의 측정에 있어서, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 ℃ 이하이다.
- (4) 상기 동분의 압분체의 열수축률의 측정에 있어서, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 ℃ 미만이다.
- (52) CPC특허분류
 B22F 9/24 (2013.01)
 B22F 2301/10 (2013.01)
 B22F 2304/056 (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 유기물에 의해 피복된 동분으로서, 하기 조건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 동분.

(1) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 가스 크로마토그래프 질량 분석에 의해 검출했을 경우,

$H(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (단 n 은 1 이상 4 이하의 정수),

$HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (단 m 은 1 이상 3 이하의 정수),

$HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_l-O-CH_2-COOH$ (단 l 은 1 또는 2),

$H(-C_3H_6O)_s-OH$ (단 s 는 1 이상 4 이하의 정수),

$HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_t-OH$ (단 t 는 1 이상 3 이하의 정수),

$HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_u-O-CH(CH_3)-COOH$ (단 u 는 1 또는 2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이 검출된다.

(2) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 액체 크로마토그래프 질량 분석에 의해 검출했을 경우,

분자량 200 이상 1000 이하의 사슬형 유기물이고, 그 사슬형 유기물은 분자의 말단 각각에 구리 이온에 배위 가능한 관능기인 카르복시기 ($-COOH$), 하이드록시기 ($-OH$), 아미노기 ($-NH_2$), 알데하이드기 ($-CHO$), 니트로기 ($-NO_2$), 티올기 ($-SH$), 술폰기 ($-SO_3H$), 인산기 ($-PO_4H_2$), 시안기 ($-CN$), 클로로기 ($-Cl$), 브로모기 ($-Br$), 및 요오드기 ($-I$) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 갖는 사슬형 유기물이 검출된다.

(3) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하에서 25 °C 로부터 가열했을 때의, 25 °C 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 °C 이하이다.

(4) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기와 환원성 분위기하에서 25 °C 로부터 가열했을 때의, 25 °C 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 °C 미만이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 평균 입경이 200 nm 이하인 것을 특징으로 하는 동분.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 평균 입경이 150 nm 이하인 것을 특징으로 하는 동분.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 동분의 제조 방법으로서,

구리 산화물분을 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점 230 °C 이하의 폴리올 용매와 혼합하여 얻어지는 구리 산화물분 슬러리를 230 °C 이하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 상기 구리 산화물분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 비점 230 ℃ 이하의 폴리올 용매는, 에틸렌글리콜 (비점 : 196 ℃), 프로필렌글리콜 (비점 : 188 ℃), 1,3-프로판디올 (비점 : 214 ℃), 1,2-부탄디올 (비점 : 194 ℃), 1,3-부탄디올 (비점 : 207 ℃), 1,4-부탄디올 (비점 : 228 ℃), 1,2-펜탄디올 (비점 : 210 ℃), 및 1,2-헥산디올 (비점 : 223 ℃) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 동분의 제조 방법으로서,

평균 입경이 250 nm 이하이고, 또한, 제 1 항에 기재된 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분을, 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매와 혼합하여 얻어지는 동분 슬러리를 230 ℃ 이상에서 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 가열 처리하는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것을 특징으로 동분의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매는, 트리에틸렌글리콜 (비점 : 287 ℃), 테트라에틸렌글리콜 (비점 : 327 ℃) 및 평균 분자량 200 이상 600 이하의 폴리에틸렌글리콜 (비점 : 300 ℃ 부근) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 처리의 온도는 250 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 처리의 온도는 270 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리올 용매 중에서 구리 산화물분 또는 동분을 가열하여 얻어지는 동분 및 동분의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 동분은, 전자 부품인 적층 세라믹 콘덴서 (MLCC : multilayer ceramic capacitor) 의 내부 전극·외부 전극이나 다층 세라믹 기판의 전극 등을 형성하기 위한 도전 페이스트의 재료로서도 이용되고 있다. 최근, 적층

세라믹 콘텐서에서는 소형화·대용량화에 수반하여, 내부 전극의 박층화가 진행되고 있기 때문에, 이 용도에서는, 상기 도전 페이스트(내부 전극 페이스트)에 사용되는 동분도 미세할 것이 요구된다. 특히 평균 입경이 250 nm 이하의 금속 미립자는, 통상적인 서브미크론 이상의 입자와 달리 소성 온도가 낮아, 저온 소성 페이스트 등에 대한 응용이 생각되고 있다.

[0003] 또, 저온에서 소결하는 금속 분말은, 소결시의 열부하나 냉각시의 잔류 응력이 적어도 될 뿐만 아니라, 일단 소결한 후에는 벌크 금속 융점까지 용융되지 않고 안정적으로 존재할 수 있는 특징이 있다. 그 때문에, 기판에 대한 열 대미지를 꺼리는 프린티드 일렉트로닉스나 고온 동작에 대응한 파워 모듈의 다이 어태치의 분야에 있어서 저온 소결 금속분이 주목받고 있다.

[0004] 현재, 저온 소결 금속분으로서 나노 사이즈의 은분이 널리 사용되고 있지만, 고가이고 이온 마이그레이션성을 갖는다는 결점이 있다. 그래서, 저렴하고 내이온 마이그레이션성이 우수한 동분에서의 저온 소결화를 향한 개발이 최근 활발히 행해지고 있다.

[0005] 동분의 저온 소결화에는, 다른 금속분과 마찬가지로, 입자를 미세화하여 표면 에너지를 증대시키는 것이 유효하다. 그러나, 미세화하면 동분은 산화되기 쉬워지고, 표면 산화가 일어나면 소결성은 반대로 악화된다. 그 때문에, 동분의 표면에는 내산화막(산화 방지막)이 필요하고, 또한 그 내산화막 자신은, 소결을 방해하지 않도록 저온에서 분해되어야 한다.

[0006] 즉, 동분의 저온 소결화에는, 미세 입자인 것, 및 저온 소결을 저해하지 않는 내산화막을 갖는 것의 2 가지가 필수이다.

[0007] 이에 대해, 특허문헌 1 에서는 구리 입자의 표면에 탄소수가 5 이상의 지방족기를 갖는 지방족 카르복실산을 물리 흡착시킴으로써, 입경과 입도 분포가 일정한 범위 내로 조정되고, 또한 내산화성과 저온 소결을 양립한 동분이 개시되어 있다. 이것에 의하면 동분의 SEM 일차 입자경이 100 nm 이하인 경우에도, 장기간의 대기중 정치 후의 산화는 XRD 에 의해서는 확인되지 않고, 또한 질소 분위기하에 있어서 300 °C 에서 소결 가능하다고 되어 있다.

[0008] 또 특허문헌 2 에서는, 동분 표면에 일정한 비율 또는 평균 피복 두께로 제어된 아산화구리 피막을 가짐으로써, 0.01 Pa 이하의 고진공의 조건에서 저온 소성 가능한 동분이 개시되어 있다. 이에 따르면, 동분을 피복하는 아산화구리층을 나아가 카프로산으로 보호한 동분은, 진공도 3×10^{-6} Pa 의 조건에서 100 °C 에서의 소결을 달성하고 있다.

[0009] 또 이상으로 언급한 방법과는 별도로, 특허문헌 3 에는 구리 산화물분(원료)을 폴리올 용매 중에서 가열하여 환원하는 방법(폴리올법)이 개시되어 있다. 이 방법으로 제작된 동분은, 환원시에 형성되는 유기 피막에 의한 우수한 내산화성을 특징으로 하고 있다. 이에 의하면 핵생성을 위한 은염을 첨가함과 함께, 분산제로서 폴리비닐피롤리돈을 첨가하여, 은을 핵으로 하는 입경 100 nm 이하의 구리 미립자를 얻을 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2016-176146호

(특허문헌 0002) 국제 공개공보 2019/106739호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-097677호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 상기 특허문헌 1 에 기재된 동분은, 함유하는 유기 성분량이 많아, 지방족 카르복실산이 액체 응축막에 가까운 고밀도로 피복되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 구리 표면에 존재하는 다량의 유기 성분은, 열 분해에 수반하여 휘발하여 가스가 발생하기 때문에, 예를 들어 MLCC 내부 전극 형성에 있어서의 팽윤이나 단락 등 가스 발생에 기인하는 문제의 원인이 될 가능성이 있다.

[0012] 또 특허문헌 3 에 기재된 동분은 분산제로서 고분자 폴리머인 폴리비닐피롤리돈을 구리에 대해 40 질량% 분량 첨가하고 있다.

[0013] 동분의 표면에 형성되는 산화 피막은, 수 nm 정도의 극히 얇은 층이어도 소결을 저해할 수 있다. 그 때문에 상기 특허문헌 1 에 기재된 동분에 대해, 합성 직후 및 대기중 25 ℃ 에서 4 개월 보관 후에 있어서도 산화물에서 유래되는 XRD 피크는 검출되지 않는다고 되어 있지만, XRD 의 검출 감도를 감안하면, XRD 를 사용하여 소결을 저해할 수 있는 정도의 산화 피막의 존재 유무의 판별은 곤란하다.

[0014] 마찬가지로, 상기 특허문헌 2 에 기재된 동분에 대해서도, 산화 피막을 형성하고 있기 때문에, 환원 분위기하에서 산화 피막의 환원에 수반하는 수증기의 발생이나, 불활성 분위기하에 있어서의 소결 저해의 요인이 될 가능성이 있다. 또한, 개시되어 있는 바와 같은 저온에서의 소결을 위해서는 고진공 또는 초고진공의 조건이 필요하여, 반송식 연속 가열로 등의 대량 생산용 가열로에는 적용이 곤란하다.

[0015] 본 발명은, 이와 같은 종래의 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 폴리올을 사용하여 제작되는 동분의 표면을 폴리올 용매에서 유래하는 유기물과, 적절한 분자량과 관능기를 갖는 사슬형 유기물의 혼합물에 의해 피복하면, 우수한 내산화성과 저온 소결성을 겸비한 동분이 되는 것 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉 본 발명은 이하의 것을 제공한다.

[0017] 본 발명의 양태에 의하면, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 유기물에 의해 피복된 동분으로서, 하기 조건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 동분이 제공된다.

[0018] (1) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 가스 크로마토그래프 질량 분석 (GC/MS) 에 의해 검출했을 경우,

[0019] $H(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (단 n 은 1 이상 4 이하의 정수),

[0020] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (단 m 은 1 이상 3 이하의 정수),

[0021] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_l-O-CH_2-COOH$ (단 l 은 1 또는 2),

[0022] $H(-C_3H_6O)_s-OH$ (단 s 는 1 이상 4 이하의 정수),

[0023] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_t-OH$ (단 t 는 1 이상 3 이하의 정수),

[0024] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_u-O-CH(CH_3)-COOH$ (단 u 는 1 또는 2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이 검출된다.

[0025] (2) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 액체 크로마토그래프 질량 분석 (LC/MS) 에 의해 검출했을 경우,

[0026] 분자량 200 이상 1000 이하의 사슬형 유기물이고, 그 사슬형 유기물은 분자의 말단 각각에 구리 이온에 배위 가능한 관능기인 카르복시기 (-COOH), 하이드록시기 (-OH), 아미노기 (-NH₂), 알데하이드기 (-CHO), 니트로기 (-NO₂), 티올기 (-SH), 술포기 (-SO₃H), 인산기 (-PO₄H₂), 시안기 (-CN), 클로로기 (-Cl), 브로모기 (-Br), 및 요오드기 (-I) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 갖는 사슬형 유기물이 검출된다.

[0027] (3) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 ℃ 이하이다.

[0028] (4) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하와 환원성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 ℃ 미만이다.

[0029] 또 본 발명의 양태에 의하면, 구리 산화물분을 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점 230 ℃ 이하의 폴리올 용매 중에서 혼합하여 얻어지는 구리 산화물분 슬러리, 230 ℃ 이하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조

방법이 제공된다.

- [0030] 또 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 상기 구리 산화물분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 비점 230 ℃ 이하의 폴리올 용매는, 에틸렌글리콜 (비점 : 196 ℃), 프로필렌글리콜 (비점 : 188 ℃), 1,3-프로판디올 (비점 : 214 ℃), 1,2-부탄디올 (비점 : 194 ℃), 1,3-부탄디올 (비점 : 207 ℃), 1,4-부탄디올 (비점 : 228 ℃), 1,2-펜탄디올 (비점 : 210 ℃), 및 1,2-헥산디올 (비점 : 223 ℃) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 구성인 것이 보다 바람직하다.
- [0032] 또 본 발명의 양태에 의하면, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 또한, 상기 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분을, 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매 중에 분산시킨 동분 슬러리를, 230 ℃ 이상에서 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법이 제공된다.
- [0033] 또 상기 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매는, 트리에틸렌글리콜 (비점 : 287 ℃), 테트라에틸렌글리콜 (비점 : 327 ℃) 및 평균 분자량 200 이상 600 이하의 폴리에틸렌글리콜 (비점 : 300 ℃ 부근) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 구성인 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 또 상기 가열 처리의 온도는 230 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 250 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 270 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 가열 처리하는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0035] 본 실시형태에 관련된 동분은, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분이다.
- [0036] 또, 본 실시형태에 관련된 동분의 제조 방법에 의하면, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1 은, 실시예 10 에 있어서 제작한 동분의 질소 분위기하 및 2 % 수소 - 98 % 질소 분위기하에 있어서의 열기계 분석 (TMA) 프로파일이다.
- 도 2 는, 실시예 17 및 종래예 3 에 있어서의 가스 크로마토그래프 질량 분석의 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명에 관련된 구체적인 실시형태 (이하, 「본 실시형태」라고 한다)에 대해, 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서 여러 가지의 변형이 가능하다. 또, 본 명세서에서, 「X ~ Y」 (X, Y 는 임의의 수치) 라는 표기는, 「X 이상 Y 이하」의 의미이다.
- [0039] 폴리올법에서는, 구리 산화물분을 폴리올 용매 중에 현탁시켜 가열하면, 폴리올 용매가 환원제로서 작용하고, 동분까지의 환원이 진행된다. 구리 산화물분으로서 산화구리 (CuO) 를 사용한 경우에는, 산화구리 (CuO) 로부터 아산화구리 (Cu₂O) 를 경유하여 구리 (Cu) 로의 환원이 발생하고, 구리 산화물로서 아산화구리 (Cu₂O) 를 사용한 경우에는, 아산화구리 (Cu₂O) 가 구리 (Cu) 로 환원되고, 어느 경우에도 최종적으로 동분 (이하 「폴리올 동분」이라고 칭하는 경우도 있다) 이 얻어진다. 얻어진 동분은, 순수 등에 의해 세정하여 여과 후, 필요에 따라 재차 세정하여 건조시키는 처리가 실시된다. 구체적으로는, 세정의 일례로서, 환원에 의해 얻어진 동분 (폴리올 동분) 을 침강시켜 데칸테이션을 한 후, 순수 등을 공급하여 교반 세정하는 방법 등이 사용된다. 여과의 일례로서, 원심 분리에 의해 탈수하는 방법 등이 사용된다.
- [0040] 본 실시형태에 있어서의 동분은, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 유기물에 의해 피복된 동분으로서, 상기 동분의 표면은, 가스 크로마토그래프 질량 분석 (GC/MS) 에 의해 검출되는 특정한 유기물과 액체 크로마토그래프 질량 분석 (LC/MS) 에 의해 검출되는 특정한 유기물의 양상에 의해 피복되어 있다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 동분을 가압 성형한 압분체에 있어서, 25 ℃ 에 있어서의 압분체의 두께를 기준으로 하여, 10 ℃/분의 승온 속도로 가열했을 때에, 불활성 분위기중에서의 열수축률이 1 % 가 되는 온도는 230 ℃ 이하로 저온 소

결성이 우수하다. 동일하게 동분을 가압 성형한 압분체에 있어서, 25 ℃ 에 있어서의 압분체의 두께를 기준으로 하여, 10 ℃/분의 승온 속도로 가열했을 때에, 불활성 분위기중에서의 열수축률이 3 % 와 환원 분위기중에서의 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차는 10 ℃ 미만인 되고, 동분의 표면에는 소결을 저해할 수 있는 산화 피막이 형성되어 있지 않거나, 형성되어 있다고 해도 소결을 저해하지 않을 정도로 얇다. 본 실시형태의 동분은, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분이다.

[0041] 동분의 평균 입경은 250 nm 이하인 것이 바람직하고, 200 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 150 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 동분의 평균 입경은, 예를 들어, 실시예에 기재된 바와 같이 할 수 있고, 110 nm 이하, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하로 할 수 있다. 이와 같은 미세한 동분인 점에서, 적층 세라믹 콘덴서의 전극 등 전자 부품에 바람직하게 이용할 수 있다. 동분의 평균 입경의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 제조 방법에 의하면 20 nm 정도가 하한이 된다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 동분의 평균 입경은, 실시예에 기재된 방법으로 측정한 값이다. 동분의 평균 입경은, 이후에 제조 방법의 부분에서 설명하는 바와 같이, 제조의 조건에 의해 제어할 수 있다.

[0042] [가스 크로마토그래프 질량 분석]

[0043] 본 실시형태의 동분에 있어서, 상기 가스 크로마토그래프 질량 분석 (GC/MS) 에 의해 검출되는 특정한 유기물로는, 이하의 유기물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하다.

[0044] $H(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (단 n 은 1 이상 4 이하의 정수),

[0045] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (단 m 은 1 이상 3 이하의 정수),

[0046] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_l-O-CH_2-COOH$ (단 l 은 1 또는 2),

[0047] $H(-C_3H_6O)_s-OH$ (단 s 는 1 이상 4 이하의 정수),

[0048] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_t-OH$ (단 t 는 1 이상 3 이하의 정수),

[0049] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_u-O-CH(CH_3)-COOH$ (단 u 는 1 또는 2)

[0050] 이 중에서도, 하기 (화 1) ~ (화 8) 에 나타내는 유기물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 보다 바람직하다. 이들 유기물은, 폴리에틸렌 옥사이드 계열의 유기물이다.

[0051] (화 1) 트리에틸렌글리콜 ($H(-O-CH_2-CH_2)_3-OH$) (분자량 : 150),

[0052] (화 2) 테트라에틸렌글리콜 ($H(-O-CH_2-CH_2)_4-OH$) (분자량 : 194),

[0053] (화 3) 2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]아세트산 ($HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_2-OH$) (분자량 : 164),

[0054] (화 4) 2-[2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]에톡시]아세트산 ($HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_3-OH$) (분자량 : 208),

[0055] (화 5) 에틸렌디옥시 2 아세트산 ($HOOC-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-COOH$) (분자량 : 178),

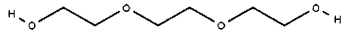
[0056] (화 6) [옥시비스(에틸렌옥시)] 2 아세트산 ($HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_2-O-CH_2-COOH$) (분자량 : 222),

[0057] (화 7) 트리프로필렌글리콜 ($H(-C_3H_6O)_3-OH$) (분자량 : 192, 어택틱 중합체, 이소택틱 중합체, 신디오택틱 중합체 중 어느 것),

[0058] (화 8) 테트라프로필렌글리콜 ($H(-C_3H_6O)_4-OH$) (분자량 : 250, 어택틱 중합체, 이소택틱 중합체, 신디오택틱 중합체 중 어느 것)

[0059] GC/MS 는 유기물을 가스화시켜 검출하는 측정 수법이기 때문에, 상기 GC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물은 비교적 분자량이 작고, 가스화가 용이한 유기물이라고 할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 GC/MS 에 의해 상기 유기물을 검출할 때의 방법은, 실시예에 기재된 방법이다. 이하에 상기 유기물 (화 1) ~ (화 8) 의 구조를 나타낸다.

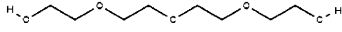
[0060] [화학식 1]



(트리에틸렌글리콜) ... (1)

[0061]

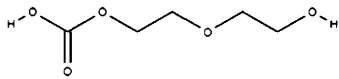
[0062] [화학식 2]



(테트라에틸렌글리콜) ... (2)

[0063]

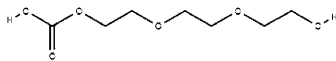
[0064] [화학식 3]



(2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]아세트산) ... (3)

[0065]

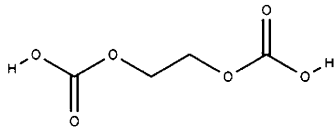
[0066] [화학식 4]



(2-[2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]에톡시]아세트산) ... (4)

[0067]

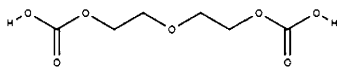
[0068] [화학식 5]



(에틸렌디옥시 2 아세트산) ... (5)

[0069]

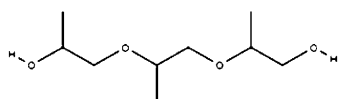
[0070] [화학식 6]



([옥시비스(에틸렌옥시)] 2 아세트산) ... (6)

[0071]

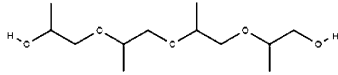
[0072] [화학식 7]



(트리프로필렌글리콜) ... (7)

[0073]

[0074] [화학식 8]



(테트라프로필렌글리콜) ... (8)

[0075]

[0076]

[액체 크로마토그래프 질량 분석]

[0077]

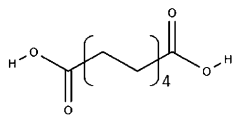
액체 크로마토그래프 질량 분석 (LC/MS) 에 의해 검출되는 특정한 유기물로는, 분자량 200 이상 1000 이하의 사슬형 유기물이고, 상기 사슬형 유기물은 분자의 말단 각각에 구리 이온에 배위 가능한 관능기인 카르복시기 (-COOH), 하이드록시기 (-OH), 아미노기 (-NH₂), 알데하이드기 (-CHO), 니트로기 (-NO₂), 티올기 (-SH), 술폰기 (-SO₃H), 인산기 (-PO₃H₂), 시안기 (-CN), 클로로기 (-Cl), 브로모기 (-Br), 및 요오드기 (-I) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 갖는 사슬형 유기물인 것이 바람직하다.

[0078]

그 중에서도, 분자량은 200 이상 700 이하의 사슬형 유기물인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 사슬형 유기물은 분자의 말단 각각에 카르복시기 또는 하이드록시기를 갖는 것이 보다 바람직하고, 양 말단 모두 카르복시기 또는 하이드록시기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 사슬형 유기물의 예로는, 예를 들어, (화 9) 세바크산 (분자량 : 202), (화 10) 도데칸이산 (분자량 : 230), (화 11) 테트라데칸이산 (분자량 : 258), (화 12) 헥사데칸이산 (분자량 : 286), (화 13) 옥타데칸이산 (분자량 : 314), (화 14) 에이코산이산 (분자량 : 342), (화 15) 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 250), (화 16) 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) 를 들 수 있고, 이들이라면, 용이하게 구입이 가능한 점에서도 바람직하다. 이하에 상기 유기물 (화 9) ~ (화 16) 의 구조를 나타낸다.

[0079]

[화학식 9]

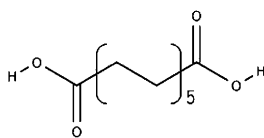


(세바스산) ... (9)

[0080]

[0081]

[화학식 10]

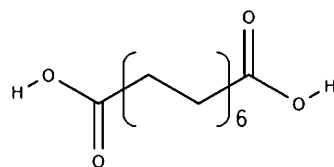


(도데칸 2 산) ... (10)

[0082]

[0083]

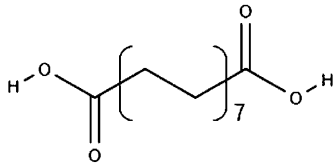
[화학식 11]



(테트라데칸 2 산) ... (11)

[0084]

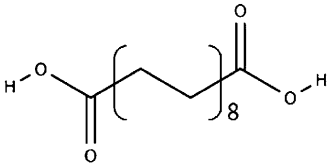
[0085] [화학식 12]



(헥사데칸 2 산) ... (12)

[0086]

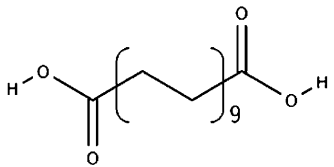
[0087] [화학식 13]



(옥타데칸 2 산) ... (13)

[0088]

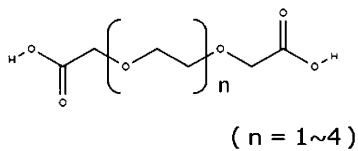
[0089] [화학식 14]



(에이코산 2 산) ... (14)

[0090]

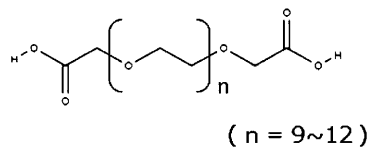
[0091] [화학식 15]



(폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르
(평균 분자량 250)) ... (15)

[0092]

[0093] [화학식 16]



(폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르
(평균 분자량 600)) ... (16)

[0094]

[0095] 본 실시형태에 있어서의 동분에서는, 상기에 있는 바와 같은 저온 소결성을 갖는 메커니즘은 상세하게는 해명되어 있지 않지만, 상기 GC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물 및 상기 LC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물은, 긴 사슬형 분자 중에서 차지하는 구리 이온에 배위 가능한 관능기의 비율이 적기 때문에, 유기물에 의해 동분 표면이 골고루 피복된 경우에도, 동분 표면과의 관능기를 개재한 결합의 밀도가 낮아져, 열에 의한

동분 표면으로부터의 탈리가 용이해졌을 가능성이 있다.

- [0096] 또한, 상기 GC/MS 에 의해 검출되는 유기물은, 상기 LC/MS 에 의해 검출되어도 되고, 상기 LC/MS 에 의해 검출되는 유기물은, 상기 GC/MS 에 의해 검출되어도 된다.
- [0097] 본 실시형태에 있어서의 동분은, 100 MPa 로 가압 성형하여 압분체로 하고, 불활성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 10 ℃/분의 승온 속도로 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정을 행하면, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 ℃ 이하가 된다. 압분체의 열수축률이 1 % 가 되는 온도란, 동분이 소결 현상에 의해 체적 수축되기 시작한 온도이며, 소결이 개시되는 온도로 나타낼 수도 있다. 예를 들어, 본 실시형태에 있어서의 동분에 있어서, 상기 열수축률이 1 % 가 되는 온도는, 실시예에 기재되는 바와 같이, 220 ℃ 이하, 215 ℃ 이하, 210 ℃ 이하, 205 ℃ 이하, 200 ℃ 이하, 195 ℃ 이하 등으로 할 수 있다.
- [0098] 또, 본 실시형태에 있어서의 동분은, 100 MPa 로 가압 성형하여 압분체로 하고, 불활성 분위기하와 환원성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 10 ℃/분의 승온 속도로 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정을 행하면, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 ℃ 미만이다. 이 때, 소성(가열) 분위기가 불활성 분위기인 경우와 환원성 분위기인 경우에서 소결 거동이 크게 변화되지 않기 때문에, 소성 분위기의 선택에 있어서, 동분의 소결 난이에 기인하는 제약이 완화된다. 또, 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 온도란, 동분의 소결 현상에 의한 체적 수축이 어느 정도 진행된 단계의 온도이며, 동분의 소결성의 지표가 될 뿐만 아니라, 불활성 분위기하와 환원 분위기하에 있어서의 각각의 비교에 의해, 소결을 저해하는 산화 피막의 유무를 추정할 수 있다. 즉, 불활성 분위기하와 환원 분위기하에 있어서의 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 양자의 온도의 온도차가 10 ℃ 미만이라는 것은, 동분의 표면에 소결을 저해할 수 있는 산화 피막이 형성되어 있지 않은 것을 의미하고 있다. 예를 들어, 본 실시형태에 있어서의 동분에 있어서, 상기 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차는, 실시예에 기재되는 바와 같이, 8 ℃ 이하, 6 ℃ 이하, 5 ℃ 이하 등으로 할 수 있다.
- [0099] 구체적으로는, 불활성 분위기하에서 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 온도에 비해, 환원 분위기하에서 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 온도가 10 ℃ 이상 낮은 경우, 열수축률의 측정에 제공한 동분의 표면은 얇은 산화 피막에 덮여 있었기 때문에, 환원성 가스에 의해 산화 피막이 환원되어, 소결하기 쉬워졌다(불활성 분위기하에서는 산화 피막에 의해 소결이 저해되었다)고 생각된다. 한편, 열기계 분석에 제공한 동분의 표면에 존재하는 산화물이 더욱 많은 조건에서 환원 분위기하에 있어서의 열수축률의 측정을 실시하면, 환원에 의해 발생하는 수증기가 다량으로 되어, 동분의 소결에 의한 수축량보다 수증기에 의한 압분체의 팽창량이 상회하여, 열기계 분석 프로파일에 있어서의 열수축 거동이 고온측으로 시프트되는 경향이 인정된다. 이것은 불활성 분위기하에서 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 온도에 비해, 환원 분위기하에서 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 온도가 10 ℃ 이상 높은 경우에 상당한다.
- [0100] 본 실시형태에 있어서의 동분이, 상기에 있는 바와 같은 산화 피막의 형성 방지 효과를 갖는 메커니즘은 상세하게는 해명되어 있지 않지만, 상기 GC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물 및 상기 LC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물은, 분자 길이가 상이한 유기물의 조합이며, 동분의 표면을 효율적 또한 골고루 피복할 수 있기 때문에, 산화 방지막으로서의 기능이 높을 가능성을 생각할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 실시형태의 동분의 표면에 존재하는 유기물, 상기 GC/MS 에 의해 검출되는 유기물, 및 상기 LC/MS 에 의해 검출되는 유기물은, 모두, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 다른 유기물, 화합물 등의 다른 물질을 포함해도 된다.
- [0102] 이상과 같이, 본 실시형태의 동분은, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 유기물에 의해 피복된 동분으로서, 하기 조건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 동분이다.
- [0103] (1) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 가스 크로마토그래프 질량 분석에 의해 검출했을 경우,
- [0104] $H(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (단 n 은 1 이상 4 이하의 정수),
- [0105] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (단 m 은 1 이상 3 이하의 정수),
- [0106] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_l-O-CH_2-COOH$ (단 l 은 1 또는 2),

- [0107] $H(-C_3H_6O)_s-OH$ (단 s 는 1 이상 4 이하의 정수),
- [0108] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_t-OH$ (단 t 는 1 이상 3 이하의 정수),
- [0109] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_u-O-CH(CH_3)-COOH$ (단 u 는 1 또는 2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이 검출된다.
- [0110] (2) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 액체 크로마토그래프 질량 분석에 의해 검출했을 경우,
- [0111] 분자량 200 이상 1000 이하의 사슬형 유기물이고, 그 사슬형 유기물은 분자의 말단 각각에 구리 이온에 배위 가능한 관능기인 카르복시기 ($-COOH$), 하이드록시기 ($-OH$), 아미노기 ($-NH_2$), 알데하이드기 ($-CHO$), 니트로기 ($-NO_2$), 티올기 ($-SH$), 술포기 ($-SO_3H$), 인산기 ($-PO_4H_2$), 시안기 ($-CN$), 클로로기 ($-Cl$), 브로모기 ($-Br$), 및 요오드기 ($-I$) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 갖는 사슬형 유기물이 검출된다.
- [0112] (3) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 ℃ 이하이다.
- [0113] (4) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기와 환원성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 ℃ 미만이다.
- [0114] 본 실시형태의 동분에 있어서, 상기 구성 이외의 구성은, 임의의 구성이다. 본 실시형태의 동분은, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분이다.
- [0115] 다음으로 본 실시형태에 관련된 동분의 제조 방법 (동분의 제조 방법 1, 동분의 제조 방법 2) 에 대해 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 이미 서술한 사항에 대해서는, 생략 또는 간략화하는 경우가 있다. 또, 본 실시형태에 관련된 동분의 제조 방법에 있어서, 상기 본 실시형태에 관련된 동분에서 설명한 사항은, 적절히 적용 가능한 것으로 한다. 또, 본 실시형태에 관련된 동분의 제조 방법에 있어서 설명한 사항은, 상기 본 실시형태에 관련된 동분에도 적절히 적용 가능한 것으로 한다.
- [0116] (동분의 제조 방법 1)
- [0117] 본 실시형태에 있어서의 동분의 제조 방법은, 구리 산화물분 (원료) 을, 비점이 230 ℃ 이하인 폴리올 용매 (이후, 비점이 230 ℃ 이하인 폴리올 용매를 폴리올 용매 A 라고 하기로 한다) 중에서 환원하여 동분을 얻는 동분의 제조 방법으로서, 환원 공정에서, 구리 산화물분을 현탁시킨 폴리올 용매 A (이후, 이 폴리올 용매 A 와 구리 산화물 분말이 혼합되어 현탁된 액의 총칭으로서 반응액이라고 하는 경우도 있다) 에 상기 설명한 특정한 사슬형 유기물을 첨가하고, 가열 환원함으로써 목적으로 하는 동분을 얻는다. 상기 환원 공정에 의해, 첨가한 상기 사슬형 유기물을 포함하는 유기물을 동분의 표면에 부여할 수 있고, 상기 서술한 본 실시형태의 동분을 얻을 수 있다.
- [0118] 또한, 첨가하는 상기 사슬형 유기물은, 반응액 중에서 상기 사슬형 유기물의 형태가 되면, 첨가하는 유기물은 염 등의 형태여도 된다.
- [0119] 환원 공정에서 원료로서 사용되는 구리 산화물분은, 산화구리 (CuO), 아산화구리 (Cu_2O) 모두 사용할 수 있다. 또, 구리 산화물분은 미리 분쇄하여, 환원 반응에 제공해도 된다.
- [0120] 환원 공정에서 사용되는 폴리올 용매 A 는 비점이 230 ℃ 이하인 폴리올 용매이며, 에틸렌글리콜 (비점 : 196 ℃), 프로필렌글리콜 (비점 : 188 ℃), 1,3-프로판디올 (비점 : 214 ℃), 1,2-부탄디올 (비점 : 194 ℃), 1,3-부탄디올 (비점 : 207 ℃), 1,4-부탄디올 (비점 : 228 ℃), 1,2-펜탄디올 (비점 : 210 ℃), 및 1,2-헥산디올 (비점 : 223 ℃) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 보다 바람직하다. 또 상기 사슬형 유기물의 폴리올 용매 A 에 대한 첨가량은, 상기 구리 산화물분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0121] 환원 공정의 반응 온도는, 폴리올 용매 A 의 비점에 대해 -50 ℃ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 폴리올 용매 A 의 비점에 대해 -40 ℃ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또, 반응 온도는, 폴리올 용매 A 의 비점에

대해 ± 0 °C 이하로 하는 것이 바람직하고, 폴리올 용매 A의 비점에 대해 -5 °C 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또, 반응 온도는, 폴리올 용매 A의 비점에 대해 -50 °C 이상, 폴리올 용매 A의 비점에 대해 ± 0 °C 이하로 하는 것이 바람직하고, 폴리올 용매 A의 비점에 대해 -40 °C 이상, 폴리올 용매 A의 비점에 대해 -5 °C 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 반응 온도를 폴리올 용매 A의 비점에 대해 -50 °C 보다 낮은 온도로 했을 경우, 환원 반응이 충분히 진행되지 않고 구리 산화물분 (원료)이 잔류함으로써 얻어지는 동분 (폴리올 동분) 중의 산소 함유량이 높아지는 경우도 있고, 또한 반응 시간이 대폭 연장되어 생산성도 악화된다.

또, 상기 가열 온도를 폴리올 용매 A의 비점보다 높게 하면, 폴리올 용매의 분해 휘발에 의한 감소 (소비)가 현저해져, 충분히 환원할 수 없게 될 우려가 있다.

[0122] 환원 공정에서는, 구리 산화물분을, 상기 사슬형 유기물을 첨가한 폴리올 용매 A로 가열 환원하여 본 실시형태에 관련된 동분을 얻는다. 환원 반응에서는, 반응액에 상기 사슬형 유기물을 첨가한 후에 가열을 개시한다.

단, 상기 사슬형 유기물에 대해서는 승온 중인 반응액에, 나중에 첨가해도 된다.

[0123] 수용액으로 했을 때에 중성 (pH가 6.5 ~ 7.5 정도)으로 되지 않는 상기 사슬형 유기물을 사용하는 경우에는, 반응액에 첨가한 상기 사슬형 유기물을 중화 하기 위해서 알칼리 혹은 산을 중화제로서 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 중화제에 알칼리를 사용하는 경우에는, 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하고, 구체적으로는 수산화나트륨이나 수산화칼륨을 사용할 수 있다. 중화제에 산을 사용하는 경우에는, 무기산이 바람직하고, 구체적으로는 황산이나 염산을 사용할 수 있다. 중화제를 반응액에 첨가할 때에, 미리 수용액으로 하여 첨가해도 된다.

[0124] 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양이 증대됨에 따라, 얻어지는 동분의 입경 (평균 입경)도 미세화한다. 즉, 사슬형 유기물의 양에 의해, 동분의 평균 입경을 제어할 수 있다. 또한 동분 표면에 형성되는 유기 피막에 상기 사슬형 유기물이 삽입됨으로써, 소결성이 향상된다. 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 환원 반응 후에 얻는 동분의 입경 등의 조건에 따라 설정된다. 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 예비 실험에 의해 설정할 수 있다. 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 원료의 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양 (폴리올 용매 A에 대한 상기 사슬형 유기물의 첨가량)은, 원료인 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해 0.005 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 원료인 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 원료인 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해 0.005 질량%에 미치지 않는 상기 사슬형 유기물의 첨가는, 입경 제어 효과 및 소결성의 향상 효과를 발현하기에 충분하지 못할 우려가 있다. 또 상기 사슬형 유기물의 첨가 효과는, 첨가량의 증대에 따라 점차 감소되기 때문에, 원료의 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해 10 질량%를 넘는 상기 사슬형 유기물의 첨가는 생산 비용이 증대되기 때문에 경제적이지 않다. 또 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양 (폴리올 용매 A에 대한 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 원료의 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.001 mol% 이상인 것이 바람직하고, 예를 들어, 0.01 mol% 이상이어도 되고, 0.1 mol% 이상이어도 된다. 또 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 원료의 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해, 1 mol% 이하인 것이 바람직하다. 또 반응액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 원료의 구리 산화물에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.001 mol% 이상 1 mol% 이하인 것이 바람직하고, 0.01 mol% 이상 1 mol% 이하여도 되고, 0.1 mol% 이상 1 mol% 이하여도 된다.

[0125] 본 실시형태에 관련된 동분의 제조 방법 1에 의해 얻어지는 동분의 평균 입경은, 250 nm 이하가 바람직하다.

지금까지 설명한 제조 방법에 의해 얻어진 동분 (폴리올 동분)은, 환원 반응시에 상기 사슬형 유기물을 수용함으로써, 상기 평균 입경 이하로 제어된다. 미세한 동분인 점에서, 적층 세라믹 콘텐서의 전극 등 전자 부품에 이용할 수 있다. 예를 들어, 동분의 제조 방법 1에 의해, 실시예에 기재하는 바와 같은, 평균 입경이, 200 nm 이하, 150 nm 이하, 110 nm 이하, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하인 동분을 얻을 수 있다.

[0126] 이상과 같이, 본 실시형태의 동분의 제조 방법 1은, 구리 산화물분을 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점 230 °C 이하의 폴리올 용매와 혼합하여 얻어지는 구리 산화물분 슬러리를 230 °C 이하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법이다. 본 실시형태의 동분의 제조 방법 1은, 상기 본 실시형태의 동분을 제조할 수 있는 방법이다. 또한, 본 실시형태의 동분의 제조 방법 1에 있어서, 상기 이외의 구성은, 임의의 구성이다. 본 실시형태의 동분의 제조 방법 1에 의하면, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분을 얻을 수 있다. 또한, 본 실시형태의 제조 방법 1에

있어서, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 상기 이외의 물질을 반응액에 첨가해도 된다.

[0127] (동분의 제조 방법 2)

[0128] 본 실시형태에 있어서의 다른 양태의 동분의 제조 방법은, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 또한, 이미 서술한 본 실시형태에 있어서의 동분의 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분을, 상기 사슬형 유기물을 첨가한 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매 (이후, 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매를 폴리올 용매 B 라고 하기로 한다) 중에 분산시키고 (이후, 이 폴리올 용매 B 와 동분이 혼합되어 현탁된 액의 총칭으로서 「처리액」이라고 하기로 한다), 가열함으로써 목적으로 하는 동분을 얻는 가열 처리 공정을 구비하고 있다. 가열 처리 공정에 의해, 동분의 표면에 첨가한 상기 사슬형 유기물을 부여하는 것을 포함하는 동분의 표면의 유기물을 개질할 수 있다. 이로써, 상기 서술한 본 실시형태의 동분을 얻을 수 있다. 예를 들어, 동분의 제조 방법 2 에 의해, 실시예에 기재하는 바와 같은, 평균 입경이, 200 nm 이하, 150 nm 이하, 110 nm 이하, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하인 동분을 얻을 수 있다.

[0129] 또한, 상기 평균 입경이 250 nm 이하이고, 또한, 이미 서술한 본 실시형태에 있어서의 동분의 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분이란, 예를 들어 일본 공개특허공보 2022-128445에 기재된 동분의 제조 방법에 의해 제작되는 동분이다. 물론 이것으로 한정되는 경우는 없고, 이미 서술한 본 실시형태에 있어서의 동분의 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분이면, 다른 습식법이나 기상법으로 제작된 동분이어도 된다.

[0130] 가열 처리 공정에서 사용되는 폴리올 용매 B 는, 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올이며, 트리에틸렌글리콜 (비점 : 287 ℃), 테트라에틸렌글리콜 (비점 : 327 ℃) 및 평균 분자량 200 이상 600 이하의 폴리에틸렌글리콜 (비점 : 300 ℃ 부근) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 보다 바람직하다. 또 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0131] 가열 처리 공정의 가열 처리 온도는, 230 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 가열 처리 온도는, 예를 들어, 실시예에 기재된 조건 등과 같이 설정할 수 있고, 240 ℃ 이상, 250 ℃ 이상, 260 ℃ 이상, 270 ℃ 이상으로 할 수 있다. 또, 가열 처리 온도는, 폴리올 용매 B 의 비점에 대해 ± 0 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 폴리올 용매 B 의 비점에 대해 -5 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 가열 처리 온도는 230 ℃ 이상, 폴리올 용매 B 의 비점에 대해 ± 0 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 250 ℃ 이상, 폴리올 용매 B 의 비점에 대해 -5 ℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 270 ℃ 이상, 폴리올 용매 B 의 비점에 대해 -5 ℃ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 가열 처리 온도를 230 ℃ 미만으로 했을 경우, 동분 표면의 유기물의 치환이 충분히 진행되지 않고, 목적으로 하는 유기 피막이 되지 않기 때문에, 동분이 우수한 내산화성과 저온 소결성을 부여할 수 없다. 또, 상기 가열 처리 온도를 폴리올 용매 B 의 비점보다 높게 하면, 폴리올 용매의 분해 휘발에 의한 감소 (소비) 가 현저해져, 충분히 가열 처리할 수 없게 될 우려가 있다. 가열 처리의 시간은 1 시간 이내가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 분 이내, 더욱 바람직하게는 15 분 이내이다.

[0132] 가열 처리 공정에서는, 기술한 본 실시형태에 있어서의 동분의 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분을, 상기 사슬형 유기물을 첨가한 폴리올 용매 B 중에서 가열하여 본 실시형태에 관련된 동분을 얻는다. 가열 처리 공정에서는, 처리액에 상기 사슬형 유기물을 첨가한 후에 가열을 개시한다. 단, 상기 사슬형 유기물에 대해서는 승온 중인 반응액에, 나중에 첨가해도 된다.

[0133] 수용액으로 했을 때에 중성 (pH 가 6.5 ~ 7.5 정도) 이 되지 않는 상기 사슬형 유기물을 사용하는 경우에는, 처리액에 첨가한 상기 사슬형 유기물을 중화하기 위해서 알칼리 혹은 산을 중화제로서 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 중화제에 알칼리를 사용하는 경우에는, 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하고, 구체적으로는 수산화나트륨이나 수산화칼륨을 사용할 수 있다. 중화제에 산을 사용하는 경우에는, 무기산이 바람직하고, 구체적으로는 황산이나 염산을 사용할 수 있다. 중화제를 반응액에 첨가할 때에, 미리 수용액으로 하여 첨가해도 된다.

[0134] 처리액 중의 상기 사슬형 유기물은, 동분의 연결 방지제로도 기능한다. 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 처리되는 동분의 입경 등의 조건에 따라 설정된다. 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 예비 실험에 의해 설정할 수 있다. 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총

량에 대해 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또, 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양 (폴리올 용매 B 에 대한 상기 사슬형 유기물의 첨가량) 은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해 0.005 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해 0.005 질량% 에 미치지 않는 상기 사슬형 유기물의 첨가는, 동분의 연결 방지제로서의 효과를 발현하기에 충분하지 못하다. 또 상기 사슬형 유기물의 첨가 효과는, 첨가량의 증대에 따라 점차 감소되기 때문에, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해 10 질량% 를 넘는 상기 사슬형 유기물의 첨가는 생산 비용이 증대되기 때문에 경제적이지 않다. 또 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양 (폴리올 용매 B 에 대한 상기 사슬형 유기물의 첨가량) 은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.001 mol% 이상인 것이 바람직하고, 예를 들어, 0.01 mol% 이상이어도 되고, 0.1 mol% 이상이어도 된다. 또 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 1 mol% 이하인 것이 바람직하다. 또 처리액 중의 상기 사슬형 유기물의 양은, 처리되는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.001 mol% 이상 1 mol% 이하인 것이 바람직하고, 0.01 mol% 이상 1 mol% 이하여도 되고, 0.1 mol% 이상 1 mol% 이하여도 된다.

[0135] 이상과 같이, 본 실시형태의 동분의 제조 방법 2 는, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 또한, 상기 본 실시형태의 동분에 기재된 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분을, 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매와 혼합하여 얻어지는 동분 슬러리를 230 ℃ 이상에서 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법이다. 본 실시형태의 동분의 제조 방법 2 는, 상기 본 실시형태의 동분을 제조할 수 있는 방법이다. 또한, 본 실시형태의 동분의 제조 방법 2 에 있어서, 상기 이외의 구성은, 임의의 구성이다. 본 실시형태의 동분의 제조 방법 2 에 의하면, 소결을 저해할 수 있는 산화 피막의 형성을 방지하는 유기 피막을 갖고, 저온 소결성이 우수한 동분을 얻을 수 있다. 또한, 본 실시형태의 제조 방법 2 에 있어서, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 상기 이외의 물질을 반응액에 첨가해도 된다.

[0136] 실시예

[0137] 이하, 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 나타내어 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되지 않는다. 여기서 이하의 기재는, 환원 공정에서 사용되는 폴리올 용매를 제 1 폴리올 용매, 가열 처리 공정에서 사용되는 폴리올 용매를 제 2 폴리올 용매로 하고 있다. 또한, 물성값의 측정 방법은 이하와 같다.

[0138] (1) 평균 입경

[0139] 얻어진 동분 (폴리올 동분) 의 평균 입경은, SEM (주사형 전자 현미경) 으로 관찰한 200 개 이상의 입자를 대상으로 한 화상 해석으로부터 구한 수평균의 입경이다.

[0140] (2) 동분 표면의 유기물 분석

[0141] 동분 표면의 유기 성분에 대해서는, 동분 10 mg 을 1 중량% 의 수산화테트라메틸암모늄-메탄올 용액 70 μ l 에 침지하여 표면의 유기물을 추출하고, 50 ℃ $\times$ 10 분의 조건에서 건조시킨 후, 열분해로 (프론티어 라보사 제조 PY-3030D) 에 의해 300 ℃ $\times$ 30 초의 조건에서 유기 성분을 가스화시키고, GC/MS (시마즈 제작소사 제조 GC 부 : GC-2010Plus, MS 부 : QP-2010Ultra) 에 의해 m/z = 33 ~ 550 의 범위에서 검출하였다.

[0142] <가스 크로마토그래프 조건>

[0143] 칼럼 : 프론티어 라보 제조 UltraALLOY⁺-5 30 m $\times$ 내경 0.25 mm

[0144] 캐리어 가스 ; 헬륨

[0145] 온도 프로그램 : 50 ~ 350 ℃, 10 ℃/분

[0146] 주입법 : 스플릿 (스플릿비 20 : 1)

[0147] 주입구 온도 : 300 ℃

[0148] 병행하여, 동분 0.5 g 을 0.5 규정의 수산화나트륨 수용액 10 ml 에 침지하여 표면의 유기물을 추출하고, 원심 분리 후의 상청액을 평가 샘플로 하여 LC/MS (애질런트·테크놀로지사 제조 LC 부 : Agilent 1290 infinity2, MS 부 : Agilent 6530) 에 의해 검출하였다. 이상에 의해 얻어진 데이터로부터, 유기 성분의 정성 분석을

행하였다.

[0149] <액체 크로마토그래프 조건>

[0150] 칼럼 : Waters 제조 ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μm $\times$ 150 mm

[0151] 칼럼 온도 : 40 $^{\circ}\text{C}$

[0152] 유량 : 0.2 ml/분

[0153] 주입량 : 5 μl

[0154] 용리액 : 순수/아세토니트릴 혼합액 : 0 ~ 22.5 분 동안 ... 99.5/0.5, 22.51 ~ 30 분 동안 ... 0/100, 30.01 ~ 35 분 동안 ... 99.5/0.5

[0155] <질량 분석 조건 (LC 용)>

[0156] 극성 : 포지티브

[0157] 측정 질량 범위 : $m/z = 70 \sim 1700$

[0158] 이온화 방법 : ESI

[0159] 가스 온도, 유량 : 280 $^{\circ}\text{C}$, 12 L/분

[0160] 네블라이저압 : 55 psi

[0161] 시스 가스 온도, 유량 : 350 $^{\circ}\text{C}$, 12 L/분

[0162] 플래그멘터 : 100 V

[0163] 스캔 속도 : 3 spec/초

[0164] (3) 열수축 거동 (TMA) 의 측정

[0165] 얻어진 동분의 열수축 거동의 측정은 열기계 분석 (TMA) (TMA4000SA, BRUKER Corporation 사 제조) 을 사용하여 측정하였다. 동분을 약 0.3 g 칭량하고, 내경 5 mm 의 원기둥 형상 구멍을 갖는 금형 내에 충전시키고, 프레스기로 100 MPa 가 되도록 하중을 1 분간 가하고, 직경 5 mm, 높이 2 mm ~ 4 mm 의 압분체로 성형하였다.

하기 조건에서 25 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 가열했을 때의 압분체의 두께 (높이) 방향의 수축률을 측정하고, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 상기 압분체 두께를 기준으로 한 열수축률이 1 % 가 되는 온도 및 3 % 가 되는 온도를 구하였다.

[0166] · 승온 속도 : 10 $^{\circ}\text{C}$ /분

[0167] · 온도 범위 : 실온 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$

[0168] · 인가 하중 : 98 mN

[0169] · 분위기 : 순질소 (불활성 분위기) 또는 2 용량 % - H_2 + 98 용량 % - N_2 (환원 분위기)

[0170] (실시예 1)

[0171] [환원 공정]

[0172] 구리 산화물분으로서 아산화동 (Cu_2O) 분 (Chemet 사 제조, 품번 : Ultrafine) 3.6 g 을 50 ml 톨 비커에 넣고, 제 1 폴리올 용매로서 프로필렌글리콜 (약칭 : PG, 비점 : 188 $^{\circ}\text{C}$, 분자량 76) 13.5 g 을 더해 넣은 후, 폴리 (에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) (약칭 : PEG600 이염기산, Sigma-Aldrich 사 제조) 를 0.302 g (아산화구리 중의 구리 총량에 대해 9.44 질량% (1 몰%)) 와, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화 나트륨 수용액 162 μl 를 더하고, 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 슬러리를 185 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 45 분 교반하면서 그 온도로 유지하고, 환원 반응을 행하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다.

[0173] (실시예 2)

[0174] 제 1 폴리올 용매를 1,3-프로판디올 (약칭 : 1,3-PDO, 비점 : 214 $^{\circ}\text{C}$, 분자량 76) 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

- [0175] (실시예 3)
- [0176] 제 1 폴리올 용매를 1,2-부탄디올 (약칭 : 1,2-BDO, 비점 : 194 °C, 분자량 90) 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.
- [0177] (실시예 4)
- [0178] 제 1 폴리올 용매를 1,3-부탄디올 (약칭 : 1,3-BDO, 비점 : 207 °C, 분자량 90) 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.
- [0179] (실시예 5)
- [0180] PEG600 이염기산의 첨가량을 0.0302 g (아산화구리 중의 구리 총량에 대해 0.94 질량% (0.1 몰%)) 로 하고, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 16 μ l 첨가한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.
- [0181] (실시예 6)
- [0182] PEG600 이염기산의 첨가량을 0.0030 g (아산화구리 중의 구리 총량에 대해 0.094 질량% (0.01 몰%)) 로 하고, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 16 μ l 첨가한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.
- [0183] (실시예 7)
- [0184] PEG600 이염기산의 첨가량을 0.0003 g (아산화구리 중의 구리 총량에 대해 0.0094 질량% (0.001 몰%)) 로 하고, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 16 μ l 첨가한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.
- [0185] (실시예 8)
- [0186] [환원 공정]
- [0187] 일본 공개특허공보 2022-128445 에 기재된 실시예 5 의 방법으로 동분을 제작하였다. 구체적으로는 구리 산화물분으로서 아산화동분 27 g 을 200 ml 세퍼러블 플라스크에 넣고, 제 1 폴리올 용매로서 에틸렌글리콜 (약칭 : EG, 비점 : 197 °C, 분자량 62) 100 g 을 더해 넣은 후, cis-1,2-시클로헥산디카르복실산 0.65 g (아산화구리 중의 구리 총량에 대해 2.71 질량% (1 몰%)) 과 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액 1.21 ml 를 더하고, 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 슬러리를 190 °C 로 가열하고, 45 분 교반하면서 그 온도로 유지하고, 환원 반응을 행하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다.
- [0188] [가열 처리 공정]
- [0189] 생성된 폴리올 동분을 원심 분리한 것으로부터, 동분을 3.2 g 분취하고, 제 2 폴리올 용매로서 테트라에틸렌글리콜 (약칭 : TeEG, 비점 : 327 °C, 분자량 194) 13.5 g 에 재분산시켰다. 그 후, 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) (PEG600 이염기산) 를 0.302 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 9.44 질량% (1 몰%)) 과, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액 162 μ l 를 더하고, 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 슬러리를 280 °C 로 가열하고, 10 분 교반하면서 그 온도로 유지하고, 가열 처리를 행하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 가열 처리 후의 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다.
- [0190] (실시예 9)
- [0191] 환원 반응의 온도를 180 °C 로 변경한 것 이외에는, 실시예 8 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.
- [0192] (실시예 10)
- [0193] [환원 공정]
- [0194] 일본 공개특허공보 2022-128445 에 기재된 실시예 24 의 방법으로 동분을 제작하였다. 구체적으로는 구리 산화물분으로서 아산화동분 27 g 을 200 ml 세퍼러블 플라스크에 넣고, 제 1 폴리올 용매로서 프로필렌글리콜 (약칭 : PG, 비점 : 188 °C, 분자량 76) 100 g 을 더해 넣은 후, cis-1,2-시클로헥산디카르복실산 0.65 g (아

산화구리 중의 구리 총량에 대해 2.71 질량% (1 몰%)) 과 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액 1.21 ml 를 더하고, 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 슬러리를 185 °C 로 가열하고, 45 분 교반하면서 그 온도로 유지하고, 환원 반응을 행하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다.

[0195] [가열 처리 공정]

[0196] 생성된 폴리올 동분을 원심 분리한 것으로부터, 동분을 3.2 g 분취하고, 제 2 폴리올 용매로서 테트라에틸렌글리콜 13.5 g 에 재분산시켰다. 그 후, 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) (PEG600 이염기산) 를 0.302 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 9.44 질량% (1 몰%)) 과, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액 162 µl 를 더하고, 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 슬러리를 280 °C 로 가열하고, 10 분 교반하면서 그 온도로 유지하고, 가열 처리를 행하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 가열 처리 후의 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다.

[0197] (실시예 11)

[0198] 가열 처리 공정에서, PEG600 이염기산의 첨가량을 0.0302 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 0.94 질량% (0.1 몰%)) 로 하고, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 16 µl 첨가한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0199] (실시예 12)

[0200] 가열 처리 공정에서, PEG600 이염기산의 첨가량을 0.0030 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 0.094 질량% (0.01 몰%)) 로 하고, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 16 µl 첨가한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0201] (실시예 13)

[0202] 가열 처리 공정에서, PEG600 이염기산의 첨가량을 0.0003 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 0.0094 질량% (0.001 몰%)) 로 하고, 중화를 위해 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 16 µl 첨가한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0203] (실시예 14)

[0204] 가열 처리 공정에서, 슬러리의 가열 온도를 260 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0205] (실시예 15)

[0206] 가열 처리 공정에서, 슬러리의 가열 온도를 240 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0207] (실시예 16)

[0208] 가열 처리 공정에서, 슬러리의 가열 온도를 230 °C 로 한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0209] (실시예 17)

[0210] 가열 처리 공정에서 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) (PEG600 이염기산) 대신에 에이코산이산을 0.1724 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 5.39 질량% (1 몰%)) 을 더한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0211] (실시예 18)

[0212] 가열 처리 공정에서 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) (PEG600 이염기산) 대신에 세마크산을 0.1018 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 3.18 질량% (1 몰%)) 을 더한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0213] (실시예 19)

[0214] 가열 처리 공정에서 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르 (평균 분자량 600) (PEG600 이염기산) 대신에

도데칸이산을 0.1159 g (처리되는 구리 중의 구리 총량에 대해 3.63 질량% (1 몰%)) 을 더한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0215] (비교예 1)

[0216] [환원 공정]

[0217] 구리 산화물분으로서 산화동 (CuO) 분 (코가 케미컬즈사 제조, 품번 : FCO-M6) 30 g 을 200 ml 세퍼러블 플라스 크에 넣고, 제 1 폴리올 용매로서 테트라에틸렌글리콜 100 g 을 더해 넣은 후, 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 슬러리를 300 ℃ 로 가열하고, 45 분 교반하면서 그 온도로 유지하고, 환원 반응을 행하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다.

[0218] (비교예 2)

[0219] 환원 공정에서 PEG600 이염기산과, 중화를 위한 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 더하지 않았던 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0220] (비교예 3)

[0221] 환원 공정에서 PEG600 이염기산과, 중화를 위한 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 더하지 않았던 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0222] (비교예 4)

[0223] 환원 공정에서 PEG600 이염기산과, 중화를 위한 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 더하지 않았던 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0224] (종래예 1)

[0225] [환원 공정]

[0226] 상기한 일본 공개특허공보 2022-128445 에 기재된 실시예 5 의 방법으로 동분을 제작하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다. 이 폴리올 동분에 대해서는, 실시예 8 과는 달리, 가열 처리를 실시하지 않았다.

[0227] (종래예 2)

[0228] 환원 반응의 온도를 180 ℃ 로 변경한 것 이외에는, 종래예 1 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다. 이 폴리올 동분에 대해서는, 실시예 9 와는 달리, 가열 처리를 실시하지 않았다.

[0229] (종래예 3)

[0230] [환원 공정]

[0231] 상기한 일본 공개특허공보 2022-128445 에 기재된 실시예 24 의 방법으로 동분을 제작하였다. 반응액을 냉각한 후, 생성된 폴리올 동분을 원심 분리하고, 세정하고, 건조시켰다. 이 폴리올 동분에 대해서는, 실시예 10 내지 19 와는 달리, 가열 처리를 실시하지 않았다.

[0232] (비교예 5)

[0233] 가열 처리 공정에서, 슬러리의 가열 온도를 200 ℃ 로 한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 가열 처리 후의 폴리올 동분을 얻었다.

[0234] (비교예 6)

[0235] 가열 처리 공정에서, PEG600 이염기산과, 25 질량 체적% 수산화나트륨 수용액을 첨가하지 않았던 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 조작하여, 폴리올 동분을 얻었다.

[0236] 이상의 실시예 1 내지 19, 비교예 1 내지 6, 및 종래예 1 내지 3 의 제조 조건을 표 1 에 나타낸다.

표 1

	환원 공정					가열 처리 공정				
	제 1 폴리올 용매	첨가한 유기물	첨가한 유기물의 양		환원 온도(℃)	제 2 폴리올 용매	첨가한 유기물	첨가한 유기물의 양		가열 처리 온도(℃)
			(Cu에 대한 mol%)	(Cu에 대한 중량%)				(Cu에 대한 mol%)	(Cu에 대한 중량%)	
실시예1	PG	PEG600이염기산	1	9.44	185					
실시예2	1,3-PDO	PEG600이염기산	1	9.44	185					
실시예3	1,2-BDO	PEG600이염기산	1	9.44	185					
실시예4	1,3-BDO	PEG600이염기산	1	9.44	185					
실시예5	1,2-BDO	PEG600이염기산	0.1	0.944	185					
실시예6	1,2-BDO	PEG600이염기산	0.01	0.0944	185					
실시예7	1,2-BDO	PEG600이염기산	0.001	0.00944	185					
실시예8	EG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	190	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	280
실시예9	EG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	180	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	280
실시예10	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	280
실시예11	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	0.1	0.944	280
실시예12	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	0.01	0.0944	280
실시예13	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	0.001	0.00944	280
실시예14	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	260
실시예15	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	240
실시예16	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	230
실시예17	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	에이코산 2 산	1	5.39	280
실시예18	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	세바스산	1	3.18	280
실시예19	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	도데칸 2 산	1	3.63	280
비교예1	TeEG				300					
비교예2	1,3-PDO				185					
비교예3	1,2-BDO				185					
비교예4	1,3-BDO				185					
종례예1	EG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	190					
종례예2	EG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	180					
종례예3	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185					
비교예5		cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG	PEG600이염기산	1	9.44	200
비교예6	PG	cis-1,2-시클로헥산 디카르복실산	1	2.71	185	TeEG				280

[0237]

[0238] (평가 결과)

[0239] 실시예 1 내지 19, 비교예 1 내지 6 및 종례예 1 내지 3 에서 얻어진 폴리올 동분에 대해, 전술한 방법으로 평균 입경, GC/MS, LC/MS 에 의한 동분의 표면 유기물의 검출, TMA 측정에 의한 불활성 분위기하에서 얻어진 폴리올 동분의 압분체의 열수축률이 1 % (이후, TMA 1 % 라고 약기하는 경우도 있다) 가 되는 온도, 및 불활성 분위기하에서 상기 압분체의 열수축률이 3 % (이후, TMA 3 % 라고 약기하는 경우도 있다) 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 상기 압분체의 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차 (절대치) 를 구하였다. 이들 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 표 2 에 있어서, 「검출되지 않음」이란, 검출 한계 이하인 것을 의미한다. 또, 실시예 17 및 종례예 3 에 있어서의 GC/MS 의 결과를 도 2 에 나타낸다.

표 2

	평균 입경 (nm)	GC/MS에 의해 검출된 유기물	LC/MS에 의해 검출된 분자량 200~1000의 유기물	불활성 분위기	판정	불활성 분위기	환원 분위기	판정
				TMA1% 도달시 온도(°C)...①	①이 230°C 이하	TMA3% 도달시 온도(°C)...②	TMA3% 도달시 온도(°C)...③	②와 ③의 온도차
실시예1	100	테트라프로필렌글리콜	PEG600이염기산	204	○	212	210	2
실시예2	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	217	○	235	232	3
실시예3	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	192	○	202	203	1
실시예4	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	206	○	212	212	0
실시예5	100	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	200	○	222	218	4
실시예6	110	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	205	○	235	230	5
실시예7	110	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	224	○	248	245	3
실시예8	110	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	212	○	219	219	0
실시예9	190	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	214	○	223	224	1
실시예10	60	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	199	○	209	208	1
실시예11	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	202	○	213	209	4
실시예12	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	200	○	210	209	1
실시예13	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	211	○	220	218	2
실시예14	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	PEG600이염기산	208	○	219	217	2
실시예15	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산, cis-1,2-시클로헥산디카르복실산	PEG600이염기산	218	○	233	233	0
실시예16	90	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산, cis-1,2-시클로헥산디카르복실산	PEG600이염기산	223	○	237	236	1
실시예17	60	에틸렌디옥시 2 아세트산, 메이코산 2 산	메이코산 2 산	205	○	214	212	2
실시예18	70	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산 세바스산	세바스산	203	○	209	212	3
실시예19	95	에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산 도데칸 2 산	도데칸 2 산	202	○	211	209	2
비교예1	190	트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 2-(2-(2-하이드록시(에톡시)에톡시)아세트산, 2-(2-(2-(2-하이드록시(에톡시)에톡시)에톡시)아세트산, 에틸렌디옥시 2 아세트산, [옥시비스(에틸렌옥시) 2 아세트산	검출되지 않음	229	○	271	231	40
비교예2	950	프로피온산, 3-하이드록시프로피온산	검출되지 않음	465	×	705	662	43
비교예3	120	프로피온산, 부티르산, 2-하이드록시부티르산	검출되지 않음	228	○	278	256	22
비교예4	100	프로피온산, 부티르산, 3-하이드록시부티르산	검출되지 않음	265	×	379	347	32
종래예1	110	cis-1,2-시클로헥산디카르복실산	검출되지 않음	256	×	270	259	11
종래예2	190	cis-1,2-시클로헥산디카르복실산	검출되지 않음	273	×	296	268	28
종래예3	60	cis-1,2-시클로헥산디카르복실산	검출되지 않음	247	×	265	247	18
비교예5	90	cis-1,2-시클로헥산디카르복실산	PEG600이염기산	235	×	260	245	15
비교예6	용량							

[0240]

[0241]

어느 실시예에 있어서도 GC/MS 및 LC/MS 에 의해 이미 서술한 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족하는 유기물이 검출되었다. 또 불활성 분위기하에 있어서의 TMA 1 % 에 도달시의 온도는, 어느 실시예에 있어서나 230 ℃ 이하이며, 불활성 분위기하와 환원성 분위기하에 있어서의 각각의 TMA 3 % 에 도달시의 온도의 온도차는, 10 ℃ 미만이었다. 예를 들어 실시예 10 에 있어서의 온도 - TMA 프로파일 (도 1) 에 나타내는 바와 같이 불활성 분위기하 및 환원성 분위기하에서 소결 (열수축) 거동은 거의 변화되어 있지 않고, 동분의 표면에 소결을 저해하는 산화 피막이 형성되어 있지 않거나, 소결을 저해하지 않는 정도로 산화 피막은 얇은 것을 알 수 있다.

[0242]

한편, 비교예 및 종래예 중 어느 것에 있어서도 GC/MS 및 LC/MS 에 의해 이미 서술한 조건 (1) 및 조건 (2) 의 양방을 만족하는 유기물이 검출되지 않았다. 또 불활성 분위기하에 있어서의 TMA 1 % 에 도달시의 온도는, 종래예 1 ~ 3 에 있어서 230 ℃ 를 초과하였고, 불활성 분위기하와 환원성 분위기하에 있어서의 TMA 3 % 에 도달시의 온도차는, 비교예 및 종래예 중 어느 것에 있어서나 10 ℃ 이상이였다.

[0243]

비교예 1 에 대해서는, GC/MS 에 의해 검출 가능한 이미 서술한 조건 (1) 을 만족하는 유기물에 의해 동분의 표면이 피복되어 있기는 하지만, LC/MS 에 의해 검출 가능한 이미 서술한 조건 (2) 를 만족하는 유기물이 동분의 표면에 존재하지 않았기 때문에, 실시예 1 ~ 4 와 비교하면 유기물에 의한 표면 피복이 불충분하여, 동분의 표면에 소결을 저해하는 산화 피막이 형성되기 쉬웠다고 생각된다. 그 때문에, 불활성 분위기하에 있어서의 소결성이 악화되어, 환원성 분위기하에서의 소결 거동과의 차가 발생하였다고 생각된다. (이미 서술한 조건 (4) 를 만족시키지 못한다.)

[0244]

비교예 2 ~ 5 및 종래예 1 ~ 3 에 대해서는, GC/MS 에 의해 검출된 유기물이 이미 서술한 조건 (1) 을 만족하는 유기물은 아니었기 때문에, 동분 표면의 유기물이 소결을 저해하고, 이미 서술한 조건 (3) 을 만족시키지 못했다고 생각된다. 또, LC/MS 에 의해 검출 가능한 이미 서술한 조건 (2) 를 만족하는 유기물이 동분의 표면에 존재하지 않았기 때문에, 동분의 표면에 소결을 저해하는 산화 피막이 형성되기 쉽고, 불활성 분위기하에 있

어서의 소결성이 악화되어, 환원성 분위기하에서의 소결 거동과의 차가 발생하였다고 생각된다. (이미 서술한 조건 (4) 를 만족시키지 못한다.)

[0245] 비교예 6 에 대해서는, 가열 처리 도중에 처리되는 동분끼리가 응집하고, 큰 덩어리가 되었기 때문에, 그 후의 분석에 대해서도 측정 불가로 하였다. 동분의 연결 방지제로서 기능하는 사슬형 유기물을 첨가하지 않았기 때문이라고 생각된다.

[0246] 실시예 8 ~ 19 는 종래예 1 ~ 3 을 각각 가열 처리한 것이기 때문에, 가열 처리에 의해 GC/MS 및 LC/MS 에 의해 이미 서술한 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족하는 유기물이 동분의 표면에 재구축된 결과, 이미 서술한 조건 (3) 및 조건 (4) 를 만족하는 동분이 얻어졌다고 생각된다.

[0247] 실시예, 비교예, 및 종래예로부터, 본 실시형태에 있어서의 동분은, 평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 GC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물과 LC/MS 에 의해 검출되는 특정한 유기물의 양방에 의해 피복되어 있고, 상기 동분을 100 MPa 로 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 10 ℃/분의 승온 속도로 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 ℃ 이하이며, 상기 동분을 100 MPa 로 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하와 환원성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 10 ℃/분의 승온 속도로 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 ℃ 미만인 것이 확인된다.

[0248] 또한, 본 발명의 기술 범위는, 상기 서술한 실시형태 등에서 설명한 양태로 한정되지 않는다. 상기 서술한 실시형태 등에서 설명한 요건 중 하나 이상은, 생략되는 경우가 있다. 또, 상기 서술한 실시형태 등에서 설명한 요건은, 적절히 조합할 수 있다. 또, 법령으로 허용되는 한에 있어서, 일본 특허출원인 일본 특허출원 2022-030202, 및, 상기 서술한 실시형태 등에서 인용한 모든 문헌의 개시를 원용하여 본문에 기재된 일부로 한다.

[0249] 본 발명의 실시형태는, 이하의 구성을 포함하는 것이다.

[0250] [1] 평균 입경이 250 nm 이하이고, 표면이 유기물에 의해 피복된 동분으로서, 하기 조건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 동분.

[0251] 조건 (1) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 가스 크로마토그래프 질량 분석에 의해 검출했을 경우,

[0252] $H(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (단 n 은 1 이상 4 이하의 정수),

[0253] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (단 m 은 1 이상 3 이하의 정수),

[0254] $HOOC-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_1-O-CH_2-COOH$ (단 1 은 1 또는 2),

[0255] $H(-C_3H_6O)_s-OH$ (단 s 는 1 이상 4 이하의 정수),

[0256] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_t-OH$ (단 t 는 1 이상 3 이하의 정수),

[0257] $HOOC-CH(CH_3)(-C_3H_6O)_u-O-CH(CH_3)-COOH$ (단 u 는 1 또는 2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이 검출된다.

[0258] 조건 (2) 상기 동분의 표면에 존재하는 유기물을 액체 크로마토그래프 질량 분석에 의해 검출했을 경우,

[0259] 분자량 200 이상 1000 이하의 사슬형 유기물이고, 그 사슬형 유기물은 분자의 말단 각각에 구리 이온에 배위 가능한 관능기인 카르복시기 ($-COOH$), 하이드록시기 ($-OH$), 아미노기 ($-NH_2$), 알데하이드기 ($-CHO$), 니트로기 ($-NO_2$), 티올기 ($-SH$), 술폰기 ($-SO_3H$), 인산기 ($-PO_4H_2$), 시안기 ($-CN$), 클로로기 ($-Cl$), 브로모기 ($-Br$), 및 요오드기 ($-I$) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 갖는 사슬형 유기물이 검출된다.

[0260] 조건 (3) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하에서 25 ℃ 로부터 가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 열수축률이 1 % 가 되는 온도가 230 ℃ 이하이다.

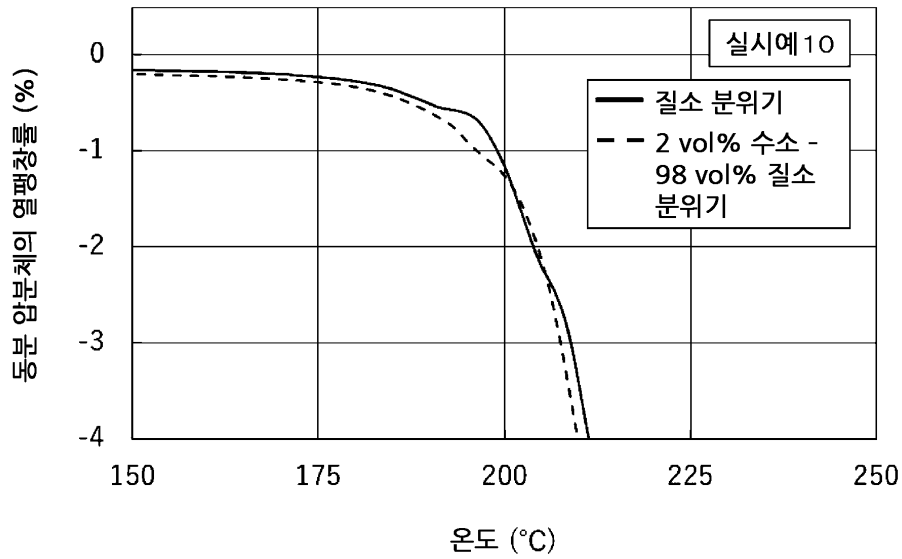
[0261] 조건 (4) 상기 동분을 가압 성형하여 얻어지는 압분체를, 불활성 분위기하와 환원성 분위기하에서 25 ℃ 로부터

가열했을 때의, 25 ℃ 에 있어서의 상기 압분체의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에 있어서, 불활성 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도와 환원 분위기하에서 열수축률이 3 % 가 되는 온도의 온도차가 10 ℃ 미만이다.

- [0262] [2] 상기 평균 입경이 200 nm 이하인 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 동분.
- [0263] [3] 상기 평균 입경이 150 nm 이하인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 동분.
- [0264] [4] [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 동분의 제조 방법으로서,
- [0265] 구리 산화물분을 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점 230 ℃ 이하의 폴리올 용매와 혼합하여 얻어지는 구리 산화물분 슬러리를 230 ℃ 이하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.
- [0266] [5] 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 상기 구리 산화물분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 [4] 에 기재된 동분의 제조 방법.
- [0267] [6] 상기 비점 230 ℃ 이하의 폴리올 용매는, 에틸렌글리콜 (비점 : 196 ℃), 프로필렌글리콜 (비점 : 188 ℃), 1,3-프로판디올 (비점 : 214 ℃), 1,2-부탄디올 (비점 : 194 ℃), 1,3-부탄디올 (비점 : 207 ℃), 1,4-부탄디올 (비점 : 228 ℃), 1,2-펜탄디올 (비점 : 210 ℃), 및 1,2-헥산디올 (비점 : 223 ℃) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 [4] 또는 [5] 에 기재된 동분의 제조 방법.
- [0268] [7] [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 동분의 제조 방법으로서,
- [0269] 평균 입경이 250 nm 이하이고, 또한, [1] 에 기재된 조건 (3) 과 조건 (4) 중 적어도 어느 것을 만족시키지 않는 동분을, 상기 사슬형 유기물이 첨가된 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매와 혼합하여 얻어지는 동분 슬러리를 230 ℃ 이상에서 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 동분의 제조 방법.
- [0270] [8] 상기 사슬형 유기물의 첨가량은, 가열 처리하는 동분에 포함되는 구리의 총량에 대해, 0.005 질량% 이상 10 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 [7] 에 기재된 동분의 제조 방법.
- [0271] [9] 상기 비점이 250 ℃ 이상인 폴리올 용매는, 트리에틸렌글리콜 (비점 : 287 ℃), 테트라에틸렌글리콜 (비점 : 327 ℃) 및 평균 분자량 200 이상 600 이하의 폴리에틸렌글리콜 (비점 : 300 ℃ 부근) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 [7] 또는 [8] 에 기재된 동분의 제조 방법.
- [0272] [10] 상기 가열 처리의 온도는 250 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 [7] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 동분의 제조 방법.
- [0273] [11] 상기 가열 처리의 온도는 270 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 [7] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 동분의 제조 방법.

도면

도면1



도면2

