



(21)申請案號：112137528 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : *B22F1/06 (2022.01)* *B22F1/102 (2022.01)*
B22F1/107 (2022.01) *C09D1/00 (2006.01)*
C09D5/24 (2006.01) *H01B1/00 (2006.01)*
H01B1/22 (2006.01) *H01B5/00 (2006.01)*
H01B13/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/29 日本 2022-157049

(71)申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司 (日本) MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：秋澤瑞樹 AKIZAWA, MIZUKI (JP)；澤本裕樹 SAWAMOTO, HIROKI (JP)；佐佐木隆史 SASAKI, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱
銅粉及含此之銅漿以及導電膜之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種銅粉，其包含以下之銅粒子 A 及銅粒子 B，且相對於銅粒子 A 與銅粒子 B 之合計，銅粒子 A 之含有比率為 60 質量%以上 99 質量%以下，銅粒子 B 之含有比率為 1 質量%以上 40 質量%以下。

[銅粒子 A]

該銅粒子具備包含銅之核心粒子、及被覆該核心粒子之表面之被覆層，上述被覆層由脂肪族有機酸之銅鹽形成，且該銅粒子之一次粒徑為 0.1 μm 以上 0.6 μm 以下。

[銅粒子 B]

該銅粒子根據 X 射線繞射測定中源自銅之(111)面之峰之半值寬所求出之第 1 微晶尺寸 S1 相對於 BET 直徑 B 之比(S1/B)為 0.23 以下，S1 相對於根據源自(220)面之峰之半值寬所求出之第 2 微晶尺寸 S2 之比(S1/S2)為 1.35 以下，且該銅粒子之一次粒徑為 0.1 μm 以上 2.0 μm 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

銅粉及含此之銅漿以及導電膜之製造方法

【中文】

本發明提供一種銅粉，其包含以下之銅粒子A及銅粒子B，且相對於銅粒子A與銅粒子B之合計，銅粒子A之含有比率為60質量%以上99質量%以下，銅粒子B之含有比率為1質量%以上40質量%以下。

[銅粒子A]

該銅粒子具備包含銅之核心粒子、及被覆該核心粒子之表面之被覆層，上述被覆層由脂肪族有機酸之銅鹽形成，且該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上0.6 μm 以下。

[銅粒子B]

該銅粒子根據X射線繞射測定中源自銅之(111)面之峰之半值寬所求出之第1微晶尺寸S1相對於BET直徑B之比(S1/B)為0.23以下，S1相對於根據源自(220)面之峰之半值寬所求出之第2微晶尺寸S2之比(S1/S2)為1.35以下，且該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上2.0 μm 以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

銅粉及含此之銅漿以及導電膜之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種銅粉及含此之銅漿。又，本發明係關於一種導電膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】 銅為導電性較高之金屬，又，為通用性較高之材料，因此工業上廣泛用作導電材料。例如，作為銅粒子之集合體之銅粉廣泛用作用於製造積層陶瓷電容器(以下，亦稱為「MLCC」)之外部電極及內部電極、以及對各種基板之佈線等各種電子零件之原材料。

【0003】 作為此種銅粉之一，本申請人率先提出一種關於球狀銅粒子之技術，該球狀銅粒子之一次粒子之平均粒徑為0.1 μm以上0.6 μm以下，且對粒子表面施加了表面處理劑(參照專利文獻1)。根據該技術，有銅粒子之低溫燒結性良好之優點。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2015-168878號公報

【發明內容】

【0005】 但是，於使用球狀銅粒子製備漿液，由該漿液製造各種導電膜之情形時，由於其粒子形狀，有時不易保證導電膜之連續性。

另一方面，作為銅粒子，亦已知扁平狀之銅粒子。但是，於使用扁平狀銅粒子製備漿液，由該漿液製造各種導電膜之情形時，由於其粒子形

狀，有時不易提昇導電膜之緻密性。

因此，目前為了彌補彼此之缺點，多數情況下將球狀銅粒子與扁平狀銅粒子混合使用。但是，近來除導電膜之連續性及緻密性以外，還要求製造導電膜時之銅粒子之低溫燒結性。若單純將球狀銅粒子與扁平狀銅粒子混合使用，則混合銅粒子之低溫燒結性不會提高。

【0006】 因此，本發明之課題在於提供一種能夠製造連續性及緻密性較高之導電膜，且燒結溫度較低之銅粉。

【0007】 本發明提供一種銅粉，其包含以下之銅粒子A及銅粒子B，且

相對於銅粒子A與銅粒子B之合計，銅粒子A之含有比率為60質量%以上99質量%以下，銅粒子B之含有比率為1質量%以上40質量%以下。

[銅粒子A]

該銅粒子具備包含銅之核心粒子、及被覆該核心粒子之表面之被覆層，

上述被覆層由脂肪族有機酸之銅鹽形成，且

該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上0.6 μm 以下。

[銅粒子B]

該銅粒子根據X射線繞射測定中源自銅之(111)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第1微晶尺寸S1相對於根據BET比表面積所算出之BET直徑B的比(S1B)為0.23以下，

上述第1微晶尺寸S1相對於根據X射線繞射測定中源自銅之(220)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第2微晶尺寸S2的比(S1/S2)為1.35以下，且

該銅粒子之一次粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下。

【實施方式】

【0008】 以下，對於本發明基於其較佳實施方式進行說明。本發明之銅粉包含以下之銅粒子A及銅粒子B。

[銅粒子A]

該銅粒子具備包含銅之核心粒子、及被覆該核心粒子之表面之被覆層，

上述被覆層由脂肪族有機酸之銅鹽形成，且

該銅粒子之一次粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下。

[銅粒子B]

該銅粒子根據X射線繞射測定中源自銅之(111)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第1微晶尺寸S1相對於根據BET比表面積所算出之BET直徑B的比(S1B)為0.23以下，

上述第1微晶尺寸S1相對於根據X射線繞射測定中源自銅之(220)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第2微晶尺寸S2的比(S1/S2)為1.35以下，且

該銅粒子之一次粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下。其中，符合銅粒子A者除外。

【0009】 本發明人等進行了銳意研究，結果驚訝地發現，上述包含銅粒子A及B之銅粉之燒結溫度較低，且由包含該銅粉之銅漿所製造之導電膜具有較高之連續性及緻密性。

【0010】 就更進一步提高上述效果之觀點而言，銅粒子A較佳為具有球狀之形狀。另一方面，銅粒子B較佳為具有扁平狀之形狀。

【0011】就兼顧提昇本發明之銅粉於低溫下之燒結性及提昇藉由該粒子之燒結而獲得之導電膜之導電性之觀點而言，銅粒子A之一次粒子之平均圖像解析直徑較佳為0.1 μm 以上0.6 μm 以下，更佳為0.12 μm 以上0.4 μm 以下，進而較佳為0.15 μm 以上0.3 μm 以下。所謂一次粒子係指根據外形上之幾何學形態來判斷，被認定為作為粒子之最小單位之物體。

就相同之觀點而言，銅粒子B之一次粒子之平均圖像解析直徑較佳為0.1 μm 以上2.0 μm 以下，更佳為0.15 μm 以上1.0 μm 以下，進而較佳為0.2 μm 以上0.6 μm 以下。

【0012】又，根據BET比表面積所算出之銅粒子A之粒徑(以下，亦稱為BET直徑A)較佳為0.1 μm 以上0.6 μm 以下，更佳為0.12 μm 以上0.4 μm 以下，進而較佳為0.15 μm 以上0.3 μm 以下。藉由使BET直徑A處於此種範圍，能夠提高本發明之銅粉之導熱性，有效地降低燒結溫度。

就相同之觀點而言，根據BET比表面積所算出之銅粒子B之粒徑(以下，亦稱為BET直徑B)較佳為0.1 μm 以上2.0 μm 以下，更佳為0.15 μm 以上1.0 μm 以下，進而較佳為0.2 μm 以上0.6 μm 以下。藉由使BET直徑B處於此種範圍，能夠提高本發明之銅粉之導熱性，有效地降低燒結溫度。

於本說明書中，亦將BET直徑B稱為銅粒子B之一次粒徑。

【0013】關於銅粒子A及B之一次粒子之平均圖像解析直徑，例如可使用掃描式電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製造之JSM-6330F)，以倍率10000倍或30000倍觀察銅粒子，對視野中之200個粒子測定水平方向之最大斐瑞特直徑，根據該等測定值，算出換算為球之體積平均粒徑。

於本說明書中，亦將以此方式算出之銅粒子A之一次粒子之平均圖像解析直徑稱為銅粒子A之一次粒徑。

【0014】 根據BET比表面積所算出之BET直徑A及B可基於BET法在以下條件下進行測定。具體而言，可使用Mountech股份有限公司製造之「Macisorb」，利用氮吸附法進行測定。測定粉末之量設為0.2 g，預脫氣條件設為於真空下在80℃下進行30分鐘。並且，BET直徑A及B係根據所測得之BET比表面積並藉由以下式(I)算出。

式(I)中，d為BET直徑A或B[μm]， A_{BET} 為利用BET單點法所測得之比表面積[m²/g]，ρ為銅之密度[g/cm³]。

$$d = 6 / (A_{BET} \times \rho) \quad (I)$$

以下，對於銅粒子A及B，分別詳細說明其較佳實施方式。

【0015】 <銅粒子A之較佳實施方式>

銅粒子A係於該粒子之表面實施有包含脂肪族有機酸之銅鹽之表面處理劑者。藉此，以連續或不連續地覆蓋包含銅之核心粒子之表面之方式形成包含表面處理劑之被覆層。表面處理劑用於抑制銅之氧化及粒子之凝集這兩者。

又，核心粒子較佳為僅由銅及剩餘不可避免之雜質構成。

【0016】 如上所述，本發明所使用之表面處理劑包含脂肪族有機酸之銅鹽。

【0017】 於本技術領域中，為了兼顧抑制銅粒子中之銅之氧化及抑制粒子彼此之凝集，使用脂肪酸或脂肪酸胺等表面處理劑。但是，此種處理劑存在該處理劑之分解溫度較高，銅粒子燒結時無法充分去除之情形。因此，存在燒結起始溫度上升，或銅粒子彼此燒結後所獲得之導電膜之電阻增高之情況。為了解決該問題，本發明人進行了銳意研究，結果發現，藉由使用脂肪族有機酸之銅鹽作為表面處理劑，能夠抑制銅之氧化及粒子

彼此之凝集這兩者，並且降低燒結起始溫度，結果，能夠提昇粒子彼此之低溫燒結性，並且降低燒結後所獲得之導電膜之電阻。

【0018】就降低本發明之銅粉之燒結溫度，並且兼顧抑制銅之氧化及抑制粒子彼此之凝集之觀點而言，構成脂肪族有機酸之銅鹽之脂肪族有機酸之碳原子數較佳為6以上18以下，更佳為8以上18以下，進而較佳為10以上18以下，進而更佳為12以上18以下。作為此種脂肪族有機酸，例如可例舉：直鏈或支鏈且飽和或不飽和之羧酸、或者具有直鏈或支鏈且飽和或不飽和之烴基之磺酸等，較佳為直鏈且飽和或不飽和之羧酸。又，脂肪族有機酸之銅鹽中之銅之價數為一價或二價，較佳為二價。

【0019】作為羧酸之具體例，可例舉檸檬酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等，較佳為月桂酸、油酸及硬脂酸，進而較佳為月桂酸及硬脂酸。

作為磺酸之具體例，可例舉：己磺酸、庚磺酸、辛磺酸、壬磺酸、癸磺酸、月桂磺酸、棕櫚磺酸、油磺酸、硬脂磺酸等。該等脂肪族有機酸可單獨使用或組合兩種以上使用。

【0020】表面處理劑例如可在製造包含銅之核心粒子之後之步驟中，藉由使所獲得之核心粒子與作為表面處理劑之脂肪族有機酸之銅鹽接觸而施加於粒子表面。施加表面處理劑之量以該表面處理劑整體在施加了該表面處理劑之狀態下之銅粒子A中所占之比率(質量%)表示，以碳原子換算較佳為設為0.2質量%以上2.0質量%以下，進而較佳為設為0.3質量%以上1.0質量%以下。藉由處於此種範圍，能夠藉由利用表面處理劑去除銅粒子表面之氧化覆膜或共熔解所獲得之效果，而使銅粒子彼此之熔解溫度低溫化，結果，能夠降低燒結溫度。

【0021】 施加於銅粒子A之表面之表面處理劑之比率(質量%)可以如下方式進行測定。利用碳-硫分析裝置(堀場製作所製造之EMIA-320V)將0.5 g之作為施加了表面處理劑之銅粒子A之集合體之銅粉於氧氣流中進行加熱，使銅粉中之碳成分分解為CO或CO₂並測定其量，藉此算出表面處理劑之比率。

【0022】 表面處理劑之定性及定量例如可單獨或組合使用核磁共振(NMR)法、拉曼光譜法、紅外光譜法、液相層析法、飛行時間型二次離子質譜法(TOF-SIMS)等方法來進行。

【0023】 銅粒子A於核心粒子之表面具有使用脂肪族有機酸之銅鹽作為表面處理劑而形成之被覆層，被覆層是否使用脂肪族有機酸之銅鹽來形成例如可藉由以下方法進行判定。詳細而言，以銅粒子A之質量成為5質量%之方式利用KBr進行稀釋，使用日本分光公司製造之紅外分光光度計(型號：FT-IR4600)，藉由漫反射法，於分辨率4 cm⁻¹、累計次數128次之條件下對經乳鉢混合之測定試樣進行測定，獲得縱軸採用對吸光度進行庫貝卡-孟克轉換而得之值，橫軸採用波數(500~4000 cm⁻¹)之曲線圖(光譜)。此時，若紅外線吸收峰於1504 cm⁻¹以上1514 cm⁻¹以下之範圍被觀察到，且於1584 cm⁻¹以上1596 cm⁻¹以下之範圍未被觀察到，則可判斷被覆層係使用脂肪族有機酸之銅鹽而形成。即，銅粒子A較佳為在基於紅外光譜法之測定中，於1504 cm⁻¹以上1514 cm⁻¹以下之範圍觀察到紅外線吸收峰，且於1584 cm⁻¹以上1596 cm⁻¹以下之範圍未觀察到紅外線吸收峰。

「具有紅外線吸收峰」係按照以下方法定義。首先，對以於2910 cm⁻¹以上2940 cm⁻¹以下之範圍觀測到之峰之最大值進行標準化之IR(Infrared Ray，紅外線)光譜資料進行二次微分，於1500 cm⁻¹以上1600

cm^{-1} 以下之範圍內基於零上切法進行波形分離。繼而，根據源自經波形分離之各波形中之基準線(零)之振幅之絕對值，算出算術平均值。並且，於峰高之絕對值大於該算術平均值之一半值之情形時，作為「具有紅外線吸收峰」。

再者，於使用脂肪酸或脂肪族胺作為表面處理劑之銅粒子之情形時，於 1584 cm^{-1} 以上 1596 cm^{-1} 以下之範圍檢測出紅外線吸收峰，因此就該方面而言可區別於銅粒子A。

【0024】藉由使用脂肪族有機酸之銅鹽，可獲得能夠抑制銅之氧化及粒子彼此之凝集這兩者，並且降低本發明之銅粉之燒結溫度之銅粒子的理由並不明確，但本發明人推測如下。

如上所述，本發明之銅粒子及使用脂肪酸或脂肪族胺作為表面處理劑之銅粒子在有無特定波數下之紅外線吸收峰之方面具有差異。

紅外光譜法之測定原理在於藉由對測定對象之物質或分子照射紅外線，測定相當於分子中之結合之動能之光能量之吸收。一般而言，於在紅外光譜法中觀察到紅外吸收之情形時，表示於分子中存在某些結合。尤其是，於在高波數位置觀察到紅外吸收之情形時，由於高波數之紅外線之能量較高，因此可謂結合能量較大之結合存在於分子中。

若對銅粒子A與使用脂肪酸或脂肪族胺作為表面處理劑之銅粒子進行比較，則任一粒子均於 1504 cm^{-1} 以上 1514 cm^{-1} 以下之範圍之低波數區域觀測到紅外吸收，因此推測該區域之吸收意味著被覆層結合於核心粒子表面而存在。因此，認為能夠抑制核心粒子之銅之氧化及粒子彼此之凝集這兩者。

另一方面，若著眼於 1584 cm^{-1} 以上 1596 cm^{-1} 以下之範圍之高波數區

域，則銅粒子A未觀察到上述高波數區域所觀測到之紅外吸收，相對於此，使用脂肪酸或脂肪族胺作為表面處理劑之銅粒子於上述高波數區域觀測到紅外吸收。即，意味著與使用脂肪酸或脂肪族胺作為表面處理劑之銅粒子相比，本發明之銅粒子在分子中結合能量較大之結合較少。由此認為，於本發明之銅粒子中，表面處理劑與核心粒子之結合相對較弱，因此認為表面處理劑於低溫下容易脫離，能夠於低溫下達成粒子彼此之燒結。

根據以上理由認為，藉由對銅粒子A之表面施加包含脂肪族有機酸之銅鹽之表面處理劑，能夠抑制銅之氧化及粒子彼此之凝集這兩者，並且達成燒結溫度降低。

【0025】 又，對於銅粒子A，為了特定出構成脂肪族有機酸之銅鹽之脂肪族有機酸為何種有機酸，例如可藉由TOF-SIMS進行分析。

【0026】 就進一步降低本發明之銅粉之燒結溫度之觀點而言，於將銅粒子A自25℃加熱至1000℃時之熱重量分析中，質量減少值相對於500℃下之質量減少值之比率成為10%時之溫度較佳為150℃以上220℃以下，進而較佳為180℃以上220℃以下。

【0027】 上述熱重量分析例如可藉由以下方法進行。即，使用Bruker AXS公司製造之TG-DTA2000SA，將測定樣品設為50 mg，測定自25℃加熱至1000℃時之質量減少率。氛圍設為氮氣，升溫速度設為10℃/min。質量減少率成為規定比率時之溫度越低，表示能夠去除形成被覆層之脂肪族有機酸之溫度越低，因此成為銅粒子A之低溫燒結性之評價標準。

【0028】 如上所述，銅粒子A之形狀較佳為球狀。為了獲得球狀之銅粒子A，例如將核心粒子之形狀設為球狀即可。再者，粒子為球狀係指

利用以下方法所測得之圓度係數較佳為0.85以上，進而較佳為0.90以上。圓度係數係利用如下方法算出。拍攝金屬粒子之掃描式電子顯微鏡圖像，隨機選出1000個粒子彼此不重疊者。在將粒子之二維投影圖像之面積設為S，將周長設為L時，根據公式 $4\pi S/L^2$ 算出粒子之圓度係數。將各粒子之圓度係數之算術平均值作為上述圓度係數。於粒子之二維投影圖像為真圓之情形時，粒子之圓度係數為1。

【0029】 <銅粒子B之較佳實施方式>

銅粒子B之藉由X射線繞射測定所算出之特定結晶面之微晶尺寸處於規定關係。具體而言，在將根據BET比表面積所算出之粒徑設為BET直徑B，將根據X射線繞射測定中源自銅之(111)面之繞射峰並藉由謝樂公式所求出之微晶尺寸設為第1微晶尺寸S1時，第1微晶尺寸S1相對於BET直徑B之比(S1/B)較佳為0.23以下，更佳為0.02以上0.23以下，進而較佳為0.05以上0.23以下。

【0030】 源自銅之(111)面之繞射峰係具有對銅粒子B進行X射線繞射測定所獲得之X射線繞射圖案之最大高度之峰。由此認為，第1微晶尺寸大於根據源自其他結晶面之繞射峰所算出之微晶尺寸，亦代表結晶性。因此，推測藉由成為第1微晶尺寸S1相對於BET直徑B而言較小之構成，晶界於一粒子中較多。結果，藉由對粒子進行加熱時所施加之熱能，微晶界面容易不穩定，原子擴散變得活躍，能夠提高粒子彼此於低溫下之熔接性，降低燒結溫度。

此種銅粒子例如可藉由下述製造方法獲得。

【0031】 銅粒子B之第1微晶尺寸S1較佳為10 nm以上80 nm以下，更佳為20 nm以上75 nm以下，進而較佳為25 nm以上70 nm以下。藉由使

微晶尺寸S1處於此種範圍，容易於一粒子中更多地形成晶界，能夠進一步提高加熱時之粒子之熔接性，有效地降低燒結溫度。

【0032】 又，銅粒子B亦較佳為在將根據X射線繞射測定中源自銅之(220)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之微晶尺寸設為第2微晶尺寸S2時，第1微晶尺寸S1相對於第2微晶尺寸S2之比($S1/S2$)為規定值以下。

具體而言， $S1/S2$ 比較佳為1.35以下，更佳為0.1以上1.3以下，進而較佳為0.1以上1.2以下。

【0033】 金屬銅容易採用面心立方結構之結晶結構，因此銅粒子B於粒子表面之特定面存在銅之(111)面，於與(111)面交叉之面存在銅之(220)面。並且， $S1/S2$ 比越小，表示銅粒子越不會於(111)面方向上生長，或越會於(220)面方向上生長。因此， $S1/S2$ 處於上述規定範圍與銅粒子B為扁平形狀等粒子形狀具有各向異性大致相關。所謂扁平形狀意指具有彼此相對向之一對主面及與該等主面交叉之側面之形狀。於銅粒子B為扁平形狀之情形時，推測於銅粒子B之主面存在銅之(111)面，於銅粒子B之側面存在銅之(220)面。

因此，藉由使 $S1/S2$ 比處於上述範圍，在燒結時銅粒子B彼此排列時，銅粒子B之主面彼此、或粒子之側面彼此容易接觸，銅粒子B彼此之接觸部容易成為相同結晶面。施加了熱能之粒子相較於以不同結晶面彼此接觸之情形而言，於以相同結晶面彼此接觸之情形時，熱能之利用效率更高，微晶界面之原子更容易擴散。結果，能夠提高粒子彼此於低溫下之熔接性，降低銅粉之燒結溫度。與球狀粒子或機械性製造之扁平狀之銅粒子相比，此就燒結性能夠進一步提昇之方面而言有利。

又，銅粒子B彼此之接觸如上所述容易成為面彼此之接觸，因此與球狀銅粒子等相比，接觸面積增大。因此，由包含銅粒子B之本發明之銅粉所製造之導電膜具有較高之連續性。

此種銅粒子例如可藉由下述製造方法獲得。

【0034】 銅粒子B之第2微晶尺寸S2較佳為10 nm以上80 nm以下，更佳為20 nm以上75 nm以下，進而較佳為30 nm以上70 nm以下。藉由使微晶尺寸S2處於此種範圍，能夠提高因微晶尺寸相對較小而獲得之低溫燒結性，並且較多地形成源自銅粒子之形狀之導電路徑，能夠在燒結後形成低電阻之導電膜。

【0035】 銅粒子B較佳為在將根據X射線繞射測定中源自銅之(311)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之微晶尺寸設為第3微晶尺寸S3時，第1微晶尺寸S1相對於第3微晶尺寸S3之比($S1/S3$)為規定值以下。

具體而言， $S1/S3$ 比較佳為1.35以下，更佳為0.20以上1.30以下，進而較佳為0.50以上1.25以下。

【0036】 金屬銅容易採用面心立方結構之結晶結構，因此銅粒子B於粒子表面之特定面存在銅之(111)面，於與(111)面交叉之面存在銅之(311)面。並且， $S1/S3$ 比越小，表示銅粒子B越不會於(111)面方向上生長，或越會於(311)面方向上生長。因此， $S1/S3$ 處於上述規定範圍與銅粒子B為扁平形狀等粒子形狀具有各向異性大致相關。於該情形時，推測於銅粒子B之主面存在銅之(111)面，於銅粒子之側面存在銅之(311)面。

因此，藉由使 $S1/S3$ 比處於上述範圍，在燒結時銅粒子B彼此排列時，銅粒子B之主面彼此、或銅粒子B之側面彼此容易接觸，銅粒子B彼此之接觸部容易成為相同結晶面。結果，能夠在對本發明之銅粉進行加熱時

使銅粒子B之微晶界面之原子擴散變得活躍，提高粒子於低溫下之熔接性，降低銅粉之燒結溫度。與球狀粒子或機械性製造之扁平狀之銅粒子相比，此就燒結性能夠進一步提昇之方面而言有利。

此種銅粒子例如可藉由下述製造方法獲得。

【0037】 粒子B之第3微晶尺寸S3較佳為10 nm以上80 nm以下，更佳為20 nm以上75 nm以下，進而較佳為30 nm以上70 nm以下。藉由使微晶尺寸S3處於此種範圍，能夠提高因微晶尺寸相對較小而獲得之低溫燒結性，並且較多地形成源自銅粒子B之形狀之導電路徑，能夠在燒結後形成低電阻之導電膜。

【0038】 第1微晶尺寸S1、第2微晶尺寸S2及第3微晶尺寸S3分別可根據藉由X射線繞射測定所獲得之源自銅之(110)面、(220)面或(311)面之繞射峰之半值寬之全寬並使用以下所示之謝樂公式算出。關於X射線繞射測定之條件，於下述實施例中進行詳細說明。PDF編號係使用00-004-0836。

- 謝樂公式： $D = K\lambda / \beta \cos\theta$
- D：微晶尺寸
- K：謝樂常數(0.94)
- λ ：X射線之波長
- β ：半值寬[rad]
- θ ：繞射角

【0039】 銅粒子B較佳為包含銅元素作為主體。包含銅元素作為主體係指銅粒子中之銅元素含量為97.0質量%以上，較佳為97.5質量%以上，更佳為98.0質量%以上，進而較佳為98.5質量%以上。銅元素之含量

例如可藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)發射光譜分析法進行測定。

【0040】銅粒子B除包含銅元素以外，還包含除銅元素以外之其他元素，或包含銅元素，且除不可避免之雜質以外不含除銅元素以外之其他元素。只要不損害本發明之效果，則銅粒子B容許包含氧元素等微量之不可避免之雜質元素。於任一態樣中，銅粒子中之除銅元素以外之其他元素之含量均較佳為1.5質量%以下。該等元素之含量例如可藉由ICP發射光譜分析法進行測定。

【0041】銅粒子B亦較佳為該粒子中所包含之碳元素之含量較少。詳細而言，銅粒子B中之碳元素之含量較佳為5000 ppm以下，更佳為4500 ppm以下，進而較佳為4000 ppm以下，越少越佳，現實而言為100 ppm以上。藉由使碳元素之含量處於此種範圍，能夠相對抑制由銅粒子表面存在之有機物所導致之燒結阻礙。此種銅粒子例如可藉由下述製造方法來製造。

【0042】碳元素之含量例如可藉由氣體分析或燃燒式碳析等方法進行測定。測定碳元素之含量時，首先判斷是否對銅粒子B表面進行了被覆處理。關於該確認方法，例如可例舉單獨或組合使用X射線光電子光譜(XPS)法、核磁共振(NMR)法、拉曼光譜法、紅外光譜法、液相層析法、飛行時間型二次離子質譜法(TOF-SIMS)等方法來進行確認之方法。若藉由該方法判斷對粒子表面進行了被覆處理，則將上述方法單獨或組合複數種使用，對藉由被覆處理所形成之被覆層中所包含之元素之種類及其量進行定性分析及定量分析。除此以外，利用熱重量測定(TG)，藉由燒成溫度前後所產生之質量變化及加熱至該溫度後之碳量之測定，能夠對有機物

之物性進行評價。

於判斷未對粒子表面進行被覆處理之情形時，將作為測定對象之銅粒子B直接供測定使用，將所獲得之定量值作為銅粒子B中所包含之碳元素含量。

【0043】 銅粒子B亦較佳為該粒子中所包含之磷元素之含量處於規定範圍。詳細而言，銅粒子中之磷元素之含量較佳為300 ppm以上，更佳為300 ppm以上1500 ppm以下，進而較佳為300 ppm以上1000 ppm。藉由使磷元素之含量處於此種範圍，能夠充分維持銅所具有之導電性，並且產生熔點下降，進一步降低燒結溫度。此種銅粒子例如可藉由下述製造方法來製造。銅粒子B中之磷元素之有無及其含量例如可藉由ICP發射光譜分析法進行測定。

【0044】 如上所述，銅粒子B之碳含量越少，越不易引起燒結阻礙，越能夠於低溫下燒結銅粉。然而，若為上述碳元素之含量之範圍，則能夠相對抑制由銅粒子B之表面存在之有機物所導致之燒結阻礙，因此亦可有意地對銅粒子B之表面施加有機物。

【0045】 作為施加於銅粒子B之表面之有機物，例如可例舉各種脂肪酸或脂肪族有機酸之銅鹽、及脂肪族胺。藉由將此種有機物施加於銅粒子B之表面，能夠抑制銅粒子間之凝集。就提昇銅粉之低溫燒結性之方面而言，尤佳為使用碳數6以上18以下、尤其是碳數10以上18以下之飽和或不飽和脂肪酸或脂肪族胺。作為此種脂肪酸或脂肪族胺之具體例，可例舉：苯甲酸、戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、戊胺、己胺、辛胺、癸胺、月桂胺、油胺、硬脂胺等。該等脂肪酸或脂肪族胺可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0046】銅粒子B只要能夠發揮本發明之效果即可，其形狀並無特別限制，於藉由下述方法製造之情形時，較佳為扁平形狀。此種粒子具有彼此相對向之大致平坦之一對主面、及與兩主面交叉之側面，且為該主面之最大徑長大於厚度之板狀。於該情形時，亦較佳為在俯視銅粒子B中之主面時，其形狀具有藉由直線彼此之組合、或直線及曲線之組合所劃定之輪廓。

【0047】由包含本發明之銅粉之銅漿所製造之導電膜具有較高之緻密性及連續性。就更進一步提高該導電膜之緻密性及連續性之觀點而言，相對於銅粒子A與銅粒子B之合計，銅粒子A之含有比率較佳為60質量%以上99質量%以下，更佳為65質量%以上88質量%以下，進而較佳為70質量%以上85質量%以下。

就相同之觀點而言，相對於銅粒子A與銅粒子B之合計，銅粒子B之含有比率較佳為1質量%以上40質量%以下，更佳為12質量%以上35質量%以下，進而較佳為15質量%以上30質量%以下。

【0048】繼而，對本發明之銅粉之較佳製造方法進行說明。本發明之銅粉適宜藉由以上述較佳比率將銅粒子A及銅粒子B混合而製造。以下，依序對銅粒子A及銅粒子B之較佳製造方法、以及銅粒子A及銅粒子B之混合方法進行詳細說明。

【0049】＜銅粒子A之製造方法＞

首先，對銅粒子A之較佳製造方法進行說明。本製造方法係使包含銅之核心粒子與包含脂肪族有機酸之銅鹽之溶液接觸，形成被覆核心粒子之表面之被覆層。

【0050】首先，在藉由脂肪族有機酸之銅鹽進行表面處理之前，準

備包含銅之核心粒子。關於銅之核心粒子之製造方法，例如可藉由日本專利特開2015-168878號公報中所記載之濕式方法進行製造。即，製備於包含水、及較佳為碳原子數為1以上5以下之一元醇之液體介質中包含氯化銅、乙酸銅、氫氧化銅、硫酸銅、氧化銅或氧化亞銅等一價或二價之銅源之反應液。以成為相對於銅1莫耳較佳為0.5莫耳以上50莫耳以下之比率之方式將該反應液與胼混合，還原該銅源，獲得包含銅之核心粒子。利用本方法所獲得之核心粒子於其表面未施加脂肪族有機酸之銅鹽等表面處理劑，且粒徑較小。

【0051】 利用上述步驟所獲得之核心粒子較佳為進行洗淨處理。作為洗淨方法，例如可例舉傾析法或旋轉過濾法等。於利用旋轉過濾法對核心粒子進行洗淨之情形時，例如製備使核心粒子分散於水等溶劑中而成之水性漿料，進行洗淨直至該漿料之導電率較佳為成為2.0 mS以下。關於此時之洗淨條件，例如於使用水作為洗淨溶劑之情形時，可將洗淨溫度設為15℃以上30℃以下，將洗淨時間設為10分鐘以上60分鐘以下。藉由使漿料之導電率處於上述範圍，能夠使洗淨對象之核心粒子不凝集而於均勻地分散之狀態下高效率地進行下述表面處理。就兼顧提昇洗淨效率及提昇粒子之分散性之觀點而言，該漿料中之包含銅之核心粒子之含有比率較佳為5質量%以上50質量%以下。

【0052】 又，作為包含銅之核心粒子之其他製造方法，例如亦可採用國際公開第2015/122251號說明書中所記載之直流熱電漿(DC電漿)法代替上述方法。詳細而言，可對銅之母粉進行作為PVD(Physical Vapor Deposition，物理氣相沈積)法之一種之直流熱電漿法，由該母粉生成核心粒子。利用本方法所獲得之核心粒子亦於其表面未施加脂肪族有機酸之

銅鹽等表面處理劑，且粒徑較小。視需要可對所獲得之核心粒子進行壓碎處理或分級處理，分離或去除粗大粒子或微粒子。

【0053】 繼而，藉由表面處理劑對利用上述方法所獲得之核心粒子進行表面處理，形成被覆核心粒子之表面之被覆層。作為表面處理之方法，例如可採用使核心粒子與使脂肪族有機酸之銅鹽溶解於溶劑中而成之溶液接觸之方法。於本步驟中，與脂肪族有機酸之銅鹽接觸之核心粒子之形態可為使核心粒子分散於水等溶劑中而成之水性漿料，亦可為未分散於溶劑等中之乾燥狀態。又，關於本步驟中之接觸順序，可將核心粒子及脂肪族有機酸之銅鹽溶液中之一者添加於另一者，亦可使核心粒子及脂肪族有機酸之銅鹽之溶液同時接觸。

就藉由脂肪族有機酸之銅鹽均勻地對核心粒子進行表面處理之觀點而言，較佳為採用向分散有核心粒子之漿料中添加脂肪族有機酸之銅鹽之溶液之方法。

【0054】 以下，以向脂肪族有機酸之銅鹽溶液中添加核心粒子，進行表面處理之方法為例進行說明。首先，將脂肪族有機酸之銅鹽溶液所使用之溶劑加熱至所使用之溶劑之沸點以下之溫度(例如25℃以上80℃以下)，於該狀態下，向該溶劑中添加脂肪族有機酸之銅鹽，製備脂肪族有機酸之銅鹽溶液。繼而，將銅鹽溶液之溫度維持於脂肪族有機酸之銅鹽之熔點以上，於該狀態下將乾燥狀態之核心粒子或含有核心粒子之漿料添加於脂肪族有機酸之銅鹽溶液中，其後，攪拌1小時，對核心粒子之表面實施表面處理。藉由該方法所獲得之銅粒子A成為於包含銅之核心粒子之表面形成有包含脂肪族有機酸之銅鹽之被覆層者。於使用含有核心粒子之漿料進行表面處理之情形時，就於核心粒子之表面均勻地形成被覆層之觀點

而言，較佳為將該漿料加熱至脂肪族有機酸之銅鹽之熔點以上之溫度。

【0055】 於使用脂肪族有機酸之銅鹽之溶液之表面處理中，相對於未實施表面處理之核心粒子100質量份，包含核心粒子之反應溶液中之脂肪族有機酸之銅鹽之含量較佳為設為0.1質量份以上3.0質量份以下，更佳為設為0.2質量份以上2.0質量份以下。藉由以此種量進行表面處理，能夠獲得以上述碳原子比率進行了表面處理之銅粒子A。

【0056】 關於使脂肪族有機酸之銅鹽溶解之溶劑，可例舉：碳原子數為1以上5以下之一元醇、多元醇、多元醇之酯、酮、醚等有機溶劑。該等中，就與水之相溶性、經濟性、處理性及去除之容易性之觀點而言，較佳為使用碳原子數為1以上5以下之一元醇，進而較佳為使用甲醇水溶液、乙醇、1-丙醇或異丙醇。

【0057】 關於經以上步驟所獲得之銅粒子A，在視需要進行洗淨或固液分離之後，可以使銅粒子A分散於水或有機溶劑等溶劑中而成之漿料之形態與銅粒子B混合，亦可對銅粒子A進行乾燥，以作為銅粒子之集合體之乾燥粉末之形態與銅粒子B混合。於任一情形時，均能夠藉由使本發明之銅粉包含銅粒子A而成為抑制作為構成金屬之銅之氧化，且抑制粒子之凝集，並且燒結溫度較低的優異銅粉。

【0058】 <銅粒子B之製造方法>

繼而，對銅粒子B之較佳製造方法進行說明。本製造方法具備如下2個還原步驟：第1還原步驟，還原銅離子而生成氧化亞銅；及第2還原步驟，於二磷酸以上之多磷酸或其等之鹽(以下，亦將其稱為多磷酸類)之存在下還原氧化亞銅而生成銅粒子。

可使多磷酸類於進行第2還原步驟時、或進行第2還原步驟前之任一

階段存在於反應系統中。即，可使多磷酸類於進行第1還原步驟前或進行第1還原步驟時存在於反應系統中，於該狀態下進行第2還原步驟。作為替代，亦可於第1還原步驟中不使多磷酸類存在於反應系統中，而於第1還原步驟結束後、進行第2還原步驟時或即將進行第2還原步驟之前使多磷酸類存在於反應系統中。

【0059】就兼顧還原反應之均勻控制、及由此所獲得之銅粒子之生產性提昇、以及製造成本之降低之觀點而言，本製造方法較佳為任一還原步驟均於在水性液體中進行還原之濕式條件下進行，又，較佳為任一還原步驟均於同一反應系統中進行。以下，以於濕式條件下且在同一反應系統中之製造方法為例進行說明。

【0060】首先，製備包含銅源及還原性化合物之反應液，進行第1還原步驟，還原銅離子而於溶液中生成氧化亞銅。關於反應液之製備，可將各原料同時添加於溶劑中而製成反應液，亦可以任意順序將各原料添加於溶劑中。

就容易控制銅離子之還原反應，提高製造時之處理性之觀點而言，較佳為預先將銅源與溶劑混合而製成含銅溶液後，將固體之還原性化合物、或預先溶解於溶劑中之還原性化合物溶液添加於含銅溶液中。還原性化合物可一次添加，亦可逐次添加。

【0061】於第1還原步驟中，如上所述，多磷酸類可包含於反應液中，亦可不包含於反應液中。於使多磷酸類存在於反應液中之情形時，就能夠有效地進行藉由還原性化合物所進行之銅離子之還原及結晶生長之控制之方面而言，較佳為依序添加銅源、多磷酸類及還原性化合物。

【0062】反應液中之溶劑可使用水、或甲醇、乙醇、丙醇等低級

醇。該等可單獨使用或組合複數種使用。

【0063】 作為第1還原步驟所使用之銅源，可例舉於反應液中生成銅離子之化合物，較佳為例舉水溶性之銅化合物。作為此種銅源之具體例，可例舉：甲酸銅、乙酸銅、丙酸銅等銅有機酸鹽、或硝酸銅、硫酸銅等銅無機酸鹽等各種銅化合物。該等銅化合物可為無水物，亦可為水合物。該等銅化合物可單獨使用或組合複數種使用。

【0064】 第1還原步驟中之反應系統中之銅源之含量以銅元素之莫耳濃度表示較佳為0.01 mol/L以上2.0 mol/L以下，更佳為0.1 mol/L以上1.5 mol/L以下。藉由處於此種範圍，能夠高生產性地製造粒徑較小且特定結晶面之微晶尺寸較小之銅粒子。

【0065】 作為還原性化合物，較佳為例舉水溶性化合物。作為還原性化合物之具體例，可例舉：胼、鹽酸胼、硫酸胼及水合胼等胼系化合物；硼氫化鈉或二甲胺硼烷等硼化合物及其鹽；亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉及硫代硫酸鈉等硫氧酸鹽；亞硝酸鈉及次硝酸鈉等氮氧酸鹽；亞磷酸、亞磷酸鈉、次磷酸及次磷酸鈉等磷氧酸及其鹽。該等還原性化合物可為無水物，亦可為水合物。該等還原性化合物可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0066】 就容易控制第1還原步驟中之還原產物成為氧化亞銅，容易控制之後之還原步驟中之銅之晶粒生長而容易獲得具有規定之微晶尺寸之粒子之觀點、及減少還原後碳元素等雜質意外混入之觀點而言，還原性溶液中之還原性化合物較佳為使用胼系化合物，進而較佳為使用胼之無水物或水合物。

【0067】 相對於銅元素1莫耳，第1還原步驟中之反應液中之還原性

化合物之含量較佳為設為0.1莫耳以上2莫耳以下，更佳為設為0.1莫耳以上1莫耳以下。藉由將還原性化合物之濃度控制於此種範圍內，能夠適度地控制銅離子之還原反應及晶粒生長之進展，高生產性地獲得粒徑較小且特定結晶面之微晶尺寸較小之銅粒子。

【0068】 於使用還原性化合物、尤其是胍系化合物之情形時，就能夠將還原性之程度適度地控制為進行向氧化亞銅之還原，且不進行向金屬銅之還原之程度，並且容易使第2還原步驟中進行之銅之結晶生長具有各向異性之方面而言，第1還原步驟中之反應液較佳為處於其25℃下之pH值為3以上5以下之酸性條件下。就能夠適當地控制銅離子之還原之程度之方面而言，較佳為於第1還原步驟中，在進行了pH值之調整之後，添加還原性化合物。

【0069】 關於pH值之調整，只要發揮本發明之效果即可，可使用各種酸或鹼性物質，或使多磷酸類存在於反應液中。尤其是，調整pH值時，藉由使用多磷酸類，即便不將其他物質添加於反應系統中亦能夠有效率地進行之後之反應，因此就防止雜質意外混入，有效率地獲得目標銅粒子之方面而言有利。

【0070】 關於第1還原步驟中之還原反應，可於不對反應液加熱之狀態下進行，亦可於加熱狀態下進行。於任一情形時，反應液之溫度均較佳為設為10℃以上60℃以下，更佳為設為20℃以上50℃以下。第1還原步驟中之反應時間以上述溫度範圍作為條件，較佳為設為0.1小時以上2小時以下，更佳為設為0.2小時以上1小時以下。又，就還原反應之均勻性之觀點而言，亦較佳為自反應開始時間點至反應結束時間點，持續攪拌反應液。

【0071】 繼而，進行還原第1還原步驟中所獲得之氧化亞銅，生成金屬銅之粒子的第2還原步驟。第2還原步驟亦較佳為與第1還原步驟相同地於濕式條件下進行，又，更佳為兩還原步驟於同一反應系統中進行。

【0072】 如上所述，較佳為於進行第2還原步驟時、或進行第2還原步驟前之任一階段中，使多磷酸類存在於反應系統中。作為本製造方法所使用之多磷酸類，可例舉：二磷酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、三磷酸(三聚磷酸、 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、四聚磷酸($\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$)等於結構中具有較佳為2個以上8個以下、更佳為2個以上5個以下之磷酸單體單元之多磷酸及該等之鹽。作為多磷酸鹽，可例舉鹼金屬鹽、或鹼土族金屬鹽、其他金屬鹽、銨鹽等。該等可單獨使用或組合複數種使用。

【0073】 相對於銅元素1莫耳，第2還原步驟中之多磷酸類之含量較佳為設為0.1毫莫耳以上，更佳為設為0.1毫莫耳以上1莫耳以下。藉由使多磷酸類之濃度處於此種範圍，能夠以使因氧化亞銅之還原反應所進行之銅之結晶生長具有各向異性之方式進行，能夠高生產性地獲得粒徑較小且特定結晶面之微晶尺寸較小之銅粒子。再者，於在第1還原步驟之時間點含有多磷酸類之情形時，多磷酸類在第1還原步驟之反應中未被消耗，多磷酸類之濃度在第1還原步驟前後實質上未發生變化，因此於第1還原步驟中藉由以上述濃度範圍將多磷酸類添加於反應系統中，能夠充分達成適於第2還原步驟中之向金屬銅之還原及晶粒生長之多磷酸類之存在量。

【0074】 於第2還原步驟中，可添加上述還原性化合物，而還原為金屬銅。相對於銅元素1莫耳，第2還原步驟中之反應液中之還原性化合物之含量較佳為設為1莫耳以上8莫耳以下，更佳為設為2莫耳以上6莫耳以下。於在與第1還原步驟同一反應系統中進行第2還原步驟之情形時，就兼

顧提昇還原性及控制雜質減少之觀點而言，較佳為以成為上述含量之方式進一步向溶液中添加還原性化合物。又，還原性化合物之種類亦較佳為於各還原步驟中使用相同化合物。

藉由將還原性化合物之濃度控制為此種範圍，能夠充分進行還原為金屬銅之反應，高生產性地獲得粒徑較小且特定結晶面之微晶尺寸較小之銅粒子。

【0075】 第2還原步驟中之還原性化合物可一次添加，亦可逐次添加。就高效率地獲得滿足上述微晶尺寸之比或粒徑之銅粒子之觀點而言，較佳為採用逐次添加。

【0076】 於使用還原性化合物、尤其是胼系化合物之情形時，就能夠有效率地進行反應液中殘存之銅離子及氧化亞銅向金屬銅之還原，使銅之結晶生長具有各向異性之方面而言，第2還原步驟中之反應液較佳為處於其25℃下之pH值為7.0以上之非酸性條件(中性或鹼性條件)下。就能夠適當地控制銅離子之還原之程度之方面而言，pH值之調整較佳為於第2還原步驟中添加還原性化合物之前進行。pH值之調整可使用各種酸或鹼性物質。

於在與第1還原步驟同一反應系統中進行第2還原步驟之情形時，第1還原步驟後之反應液成為酸性條件，因此較佳為藉由添加氫氧化鈉或氫氧化鉀等鹼性物質，而調整反應液之pH值。就能夠有效率地還原銅離子及氧化亞銅之方面而言，較佳為於第2還原步驟中，在進行了pH值之調整之後，添加還原性化合物。

【0077】 就高效率地進行反應液中之銅離子及氧化亞銅之還原，高生產性地獲得具有規定之微晶尺寸之銅粒子之觀點而言，較佳為於第2還

原步驟中，對反應液進行加熱。關於反應液之加熱條件，較佳為自第2還原步驟之開始時間點即還原性化合物之添加時間點至反應結束時間點，以維持於 10°C 以上 60°C 以下、尤其是 20°C 以上 50°C 以下之方式進行加熱。反應時間較佳為於上述溫度條件下設為30分鐘以上720分鐘以下。又，就均勻地發生還原反應，獲得粒徑之差異較小之銅粒子之觀點而言，亦較佳為自反應開始時間點至反應結束時間點，持續攪拌反應液。

【0078】 關於在本製造方法中，藉由進行銅離子經由氧化亞銅還原為金屬銅之兩個階段之還原步驟、及進行第2還原步驟時存在多磷酸類，能夠獲得燒結溫度較低之銅粒子之原因，本發明人推測如下。

首先，於第1還原步驟中，藉由反應液中之還原性化合物還原銅離子，於反應液中生成氧化亞銅之非常微小之粒子。繼而，於第2還原步驟中，自氧化亞銅粒子中溶出之一價銅離子被還原，形成金屬銅之核。該核非常不穩定，因此反覆進行核彼此之合體、或向反應液中之再溶解，最終粒子生長。若在該粒子生長時存在多磷酸類，則多磷酸類吸附於銅之特定結晶面，抑制該結晶面方向之生長。另一方面，未吸附多磷酸類之結晶面之生長未被抑制，進行該結晶面方向之生長。

基於金屬銅容易採用面心立方結構之結晶結構之方面及所獲得之銅粒子之X射線繞射測定之結果，推定吸附多磷酸類之結晶面為該粒子中之銅之(111)面，且推定未吸附多磷酸類之結晶面為位於銅之(111)面之垂直方向之銅之(220)面。由此認為，成為銅之(111)面之生長被抑制，且進行銅之(220)面之生長的各向異性生長，結果，成為燒結溫度較低之扁平狀之銅粒子。

【0079】 又，關於銅粒子B之較佳製造方法，尤其是藉由於第1還原

步驟中在酸性條件下進行還原反應，能夠控制為可將銅離子還原為氧化亞銅之程度且無法還原至金屬銅之程度之還原力。除此以外，亦容易控制之後之金屬銅生成反應。其後，藉由設為非酸性條件，能夠降低氧化亞銅之溶出速度，控制一價銅離子之供給。藉由於該環境下進行第2還原，能夠將還原為金屬銅之反應速度調整為緩慢之條件，因此就能夠控制核生長速度之方面而言特別有利。

【0080】經以上步驟所獲得之銅粒子B即便於不含有機胺或胺基醇、還原糖等控制結晶生長之有機成分之情形時，亦滿足上述較佳微晶尺寸及其比、較佳粒徑、碳元素等各種元素之較佳含量，且具有扁平狀之形狀。

又，以此方式獲得之銅粒子B之存在於主面且於與主面正交之方向上生長之結晶之結晶面、及存在於側面且於沿主面之方向上生長之結晶之結晶面分別具有特定之配向方向，於一個方向上均勻地形成了各結晶面。因此，於使用包含銅粒子B之銅粉，在銅粒子B之主面彼此接觸之狀態、或銅粒子B之側面彼此接觸之狀態下進行燒成之情形時，由於均等地排列之相同結晶面彼此接觸，因此不過度需要熔接所需之能量，能夠於低溫下燒結。

【0081】關於經以上步驟所獲得之銅粒子B，在視需要進行洗淨或固液分離之後，可以使銅粒子B分散於水或有機溶劑等溶劑中而成之漿料之形態與銅粒子A混合，亦可對該粒子進行乾燥，以作為銅粒子B之集合體之乾燥粉末之形態與銅粒子A混合。於任一情形時，銅粒子B均為燒結溫度較低之優異之銅粒子。銅粒子B視需要為了提昇粒子彼此之分散性，可進一步藉由脂肪酸或其鹽等有機物、或矽系化合物等無機物實施表面被

覆處理。再者，只要發揮本發明之效果即可，容許所獲得之銅粒子B之表面不可避免地微量氧化等而包含除銅元素以外之其他元素。

【0082】 <銅粒子A及銅粒子B之混合方法>

銅粒子A及銅粒子B可以乾式或濕式進行混合，就混合之簡便性之觀點而言，較佳為以乾式進行混合。乾式混合可使用公知之乾式混合裝置來進行。關於濕式混合，具體而言，可於有機溶劑或水溶劑中進行混合。

【0083】 本發明之銅粉亦可進而分散於有機溶劑或樹脂等中，以導電性油墨或銅漿等導電性組合物之形態使用。

於將本發明之銅粉製成導電性組合物之形態之情形時，導電性組合物至少包含銅粉及有機溶劑。作為有機溶劑，可無特別限制地使用與包含金屬粉之導電性組合物之技術領域中以往所使用者相同之溶劑。作為此種有機溶劑，例如可例舉：一元醇、多元醇、多元醇烷基醚、多元醇芳基醚、聚醚、酯類、含氮雜環化合物、醯胺類、胺類及飽和烴等。該等有機溶劑可單獨使用或組合兩種以上使用。該等中，就具有較高之還原作用，防止燒結時銅粒子意外氧化之觀點而言，較佳為使用聚乙二醇及聚丙二醇等聚醚。就相同之觀點而言，於使用聚乙二醇作為有機溶劑之情形時，其數量平均分子量較佳為120以上400以下，更佳為180以上400以下。

【0084】 視需要亦可進而向包含本發明之銅粉之導電性組合物中添加分散劑、有機媒劑及玻璃料之至少一種。作為分散劑，可例舉：不含鈉、鈣、磷、硫及氯等之非離子性界面活性劑等分散劑等。作為有機媒劑，例如可例舉：包含丙烯酸系樹脂、環氧樹脂、乙基纖維素、羧乙基纖維素等樹脂成分、與萜品醇及二氫萜品醇等萜烯系溶劑、乙基卡必醇及丁基卡必醇等醚系溶劑等溶劑之混合物。作為玻璃料，例如可例舉：硼矽酸

玻璃、硼矽酸鋇玻璃、硼矽酸鋅玻璃等。

【0085】 包含本發明之銅粉之導電性組合物可藉由如下方式形成包含銅之導電膜：將其塗佈於基板上而形成塗膜，並對該塗膜進行燒成。導電膜例如適宜用於形成印刷佈線板之電路或確保陶瓷電容器之外部電極之電導通。作為基板，根據使用銅粒子之電子電路之種類，可例舉：包含玻璃環氧樹脂等之印刷基板、或包含聚醯亞胺等之軟性印刷基板。

【0086】 包含本發明之銅粉之導電性組合物中之銅粉及有機溶劑之調配量可根據該導電性組合物之具體用途或該導電性組合物之塗佈方法進行調整，導電性組合物中之銅粉之含有比率較佳為5質量%以上95質量%以下，更佳為80質量%以上90質量%以下。作為塗佈方法，例如可使用噴墨法、分配法、微分配法、凹版印刷法、網版印刷法、浸漬塗佈法、旋轉塗佈法、噴塗法、棒式塗佈法、輥塗法等。

【0087】 對所形成之塗膜進行燒結時之加熱溫度為銅粉之燒結起始溫度以上即可，例如可設為150℃以上220℃以下。關於加熱時之氛圍，例如可於氧化性氛圍下或非氧化性氛圍下進行。作為氧化性氛圍，例如可例舉含氧氛圍。作為非氧化性氛圍，例如可例舉：氫氣或一氧化碳等還原性氛圍、氫氣-氮氣混合氛圍等弱還原性氛圍、氫氣、氮氣、氨氣及氬氣等惰性氛圍。於使用任一氛圍之情形時，加熱時間以於上述溫度範圍內進行加熱作為條件，均較佳為設為1分鐘以上3小時以下，進而較佳為設為3分鐘以上2小時以下。

【0088】 以此方式獲得之導電膜係藉由本發明之銅粉之燒結而獲得，因此於在相對低溫之條件下進行燒結之情形時，亦能夠充分進行燒結。又，在燒結時，構成銅粉之銅粒子於低溫下亦會熔融，因此能夠增大

銅粒子彼此、或銅粒子與基材之表面之接觸面積，結果，與接合對象物之密接性較高，且能夠高效率地形成緻密之燒結結構。進而，所獲得之導電膜之連續性、緻密性及導電可靠性較高。

【0089】 以上，對於本發明基於其較佳實施方式進行了說明，但本發明不限於上述實施方式。例如，本發明之銅粉亦可於發揮預期效果之範圍內包含除銅粒子A及銅粒子B以外之銅粒子。

【0090】 本發明之上述實施方式包含以下技術思想。

[1]一種銅粉，其包含以下之銅粒子A及銅粒子B，且

相對於銅粒子A與銅粒子B之合計，銅粒子A之含有比率為60質量%以上99質量%以下，銅粒子B之含有比率為1質量%以上40質量%以下，

[銅粒子A]

該銅粒子具備包含銅之核心粒子、及被覆該核心粒子之表面之被覆層，

上述被覆層由脂肪族有機酸之銅鹽形成，且

該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上0.6 μm 以下；

[銅粒子B]

該銅粒子根據X射線繞射測定中源自銅之(111)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第1微晶尺寸S1相對於根據BET比表面積所算出之BET直徑B的比(S1/B)為0.23以下，

上述第1微晶尺寸S1相對於根據X射線繞射測定中源自銅之(220)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第2微晶尺寸S2的比(S1/S2)為1.35以下，且

該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上2.0 μm 以下。

[2]如[1]中所記載之銅粉，其中銅粒子B之上述第1微晶尺寸S1相對於根據X射線繞射測定中源自銅之(311)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第3微晶尺寸S3的比($S1/S3$)為1.35以下。

[3]如[1]或[2]中所記載之銅粉，其中銅粒子B包含碳元素，且該碳元素之含量為5000 ppm以下。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之銅粉，其中銅粒子B包含磷元素，且該磷元素之含量為300 ppm以上。

[5]一種銅漿，其包含如[1]至[4]中任一項所記載之銅粉。

[6]一種導電膜之製造方法，其係將如[5]中所記載之銅漿塗佈於基材而形成塗膜，並對該塗膜進行燒成。

實施例

【0091】 以下，藉由實施例更加詳細地對本發明進行說明。然而，本發明之範圍不限於該實施例。除非特別說明，否則「%」意指「質量%」。

【0092】 於以下實施例及比較例中，使用銅粒子A-1、銅粒子A-2及銅粒子B-1至B-3作為銅粒子。該等中之銅粒子A-2使用日本專利特開2015-168878號公報中所記載之球狀銅粒子。

其他銅粒子係藉由以下方法製造。

【0093】 [銅粒子A-1之製造]

按照日本專利特開2015-168878號公報之實施例1中所記載之方法，製造未施加表面處理劑之球狀核心粒子(銅：100質量%)分散於水中而成之漿料。藉由旋轉過濾器將該漿料於25℃下洗淨30分鐘，獲得經洗淨處理之核心粒子之漿料。洗淨後之導電率為1.0 mS，具有球狀之形狀。又，

漿料中之包含銅之核心粒子之含量為1000 g(10質量%)。

【0094】 繼而，將經洗淨處理之核心粒子之漿料加熱至50℃，於該狀態下，瞬時添加使17 g之月桂酸銅(II)溶解於4 L之異丙醇中而成之溶液作為表面處理劑，於50℃下攪拌1小時。其後，藉由過濾進行固液分離，以固形物成分獲得於核心粒子之表面形成有脂肪族有機酸之銅鹽之被覆層之銅粒子。所獲得之銅粒子之表面處理劑之含量以碳原子換算為0.7質量%。

繼而，對於銅粒子A-1及A-2，進行以下評價。

【0095】 [一次粒子之平均圖像解析直徑之測定]

銅粒子之一次粒子之平均圖像解析直徑係藉由上述方法進行測定。將結果示於以下表1。

【0096】 [基於BET比表面積之BET直徑A之計算]

首先，藉由上述測定方法，基於BET單點法測定銅粒子A-1及A-2之比表面積，基於該比表面積算出BET直徑A。將結果示於表1。

【0097】 [減少10%質量時之溫度之評價]

在上述條件下測定於自25℃加熱至1000℃時之熱重量分析中，質量減少值相對於500℃下之質量減少值之比率成為10%時之溫度。將結果示於表1。

【0098】 [紅外線吸收峰之評價]

對於銅粒子A-1及A-2，藉由上述方法進行基於紅外光譜法之測定。將1504 cm⁻¹以上1514 cm⁻¹以下、及1584 cm⁻¹以上1596 cm⁻¹以下之各範圍作為對象，分別獨立地將具有紅外線吸收峰者評價為「有」，將不具有紅外線吸收峰者評價為「無」。將結果示於表1。

【0099】 [表1]

銅粒子		銅粒子A-1	銅粒子A-2
表面處理劑	種類	月桂酸銅(II)	月桂酸
	碳原子換算之添加量[%]	1.7	1.3
BET直徑A[μm]		0.21	0.22
一次粒子之平均圖像解析直徑(一次粒徑)[μm]		0.18	0.19
有無紅外線吸收峰	1504～1514 cm ⁻¹	有	有
	1584～1596 cm ⁻¹	無	有
10%質量減少溫度[℃]		187	246

【0100】 [銅粒子B-1之製造]

<第1還原步驟>

向裝有5.0升之溫純水及5.0升之甲醇之不鏽鋼製罐中加入作為銅源之2.5 kg之乙酸銅一水合物及作為多磷酸類之8.0 g之三聚磷酸鈉(相對於銅元素1莫耳之莫耳比率：0.002)，於液溫25℃下攪拌30分鐘，使兩者溶解。

繼而，將235.0 g之胂(相對於銅元素1莫耳之莫耳比率：1.55)添加於溶液中後，於液溫25℃之非加熱條件下持續攪拌30分鐘，於溶液中生成氧化亞銅之微粒子。生成氧化亞銅後，將反應液攪拌30分鐘。

【0101】 <第2還原步驟>

繼而，向第1還原步驟中之反應液中添加25%NaOH水溶液，將溶液之pH值調整為7.0。其後，將液溫加熱至40℃，歷時10分鐘向溶液中定量地逐次添加1900.0 g之胂(相對於銅元素1莫耳之莫耳比率：3.0)，進行第2還原步驟。其後，進行冷卻以使液溫成為30℃，持續攪拌150分鐘，獲得氧化亞銅之微粒子被還原為金屬銅之銅粒子。

【0102】 對以此方式獲得之銅粒子之水性漿料進行傾析洗淨，進行洗淨直至電導率成為1.0 mS為止(洗淨漿料)。

將經洗淨處理之核心粒子之漿料加熱至50℃，於該狀態下，瞬時添

加使4 g之月桂酸銅(II)溶解於1 L之異丙醇中而成之溶液作為表面處理劑，於50℃下攪拌1小時。其後，藉由過濾進行固液分離，以固形物成分獲得於核心粒子之表面形成有脂肪族有機酸之銅鹽之被覆層之銅粒子。其後，進行乾燥，獲得包含銅粒子之集合體之銅粉。所獲得之銅粒子之銅元素含量超過98質量%，具有扁平狀之形狀。

【0103】 [銅粒子B-2之製造]

除將三聚磷酸鈉之添加量設為24 g(相對於銅元素1莫耳之莫耳比率：0.006)以外，以與銅粒子B-1相同之方式進行製造，獲得銅粒子B-2。所獲得之銅粒子之銅元素含量超過98質量%，具有扁平狀之形狀。

【0104】 [銅粒子B-3之製造]

使4 kg之硫酸銅五水合物及120 g之胺基乙酸溶解於水中，製作8 L之液溫70℃之銅鹽水溶液。然後，一面攪拌該水溶液，一面歷時約5分鐘以一定速度添加6.6 kg之25質量%氫氧化鈉溶液。繼而，於液溫70℃下攪拌60分鐘，進行熟化直至溶液顏色完全成為黑色為止，生成氧化銅。其後，放置30分鐘，添加1.5 kg之葡萄糖，進行1小時熟化，藉此將氧化銅還原為氧化亞銅。進而，歷時5分鐘定量地添加1 kg之水合肼，還原氧化亞銅，藉此製成金屬銅，生成銅粉漿料。對所獲得之銅粉漿料進行過濾，利用純水充分洗淨，再次過濾後，進行乾燥。使用日本專利4227373號所記載之扁平化方法使所獲得之Cu粉塑性變形，藉此使大致球形之銅粉成為扁平狀之銅粉。此時，所使用之顆粒直徑不為0.7 mm，而變更為0.2 mm。

【0105】 繼而，對銅粒子B-1至B-3進行以下評價。

【0106】 [一次粒子之平均圖像解析直徑之測定]

關於銅粒子B-1至B-3，各銅粒子之一次粒子之平均圖像解析直徑係藉由上述方法進行測定。將結果示於表2。

【0107】 [基於BET比表面積之BET直徑B之計算]

利用與銅粒子A之BET直徑A相同之方法測定銅粒子B-1至B-3之BET直徑B。將結果示於以下表2。

【0108】 [碳元素及磷元素之含量之測定]

關於銅粒子B-1至B-3之銅粒子中之碳元素之含量，使用碳-硫分析裝置(LECO Japan有限責任公司製造之CS844)，將0.50 g之銅粒子B-1至B-3之任一者加入至磁性坩堝中，以載氣為氧氣(純度：99.5%)、分析時間為40秒進行測定。將測定結果示於以下表2。

關於銅粒子中之磷元素之含量，將使1.00 g之銅粒子B-1至B-3之任一者溶解於50 mL之15%硝酸水溶液中而成之溶解液導入至ICP發射光譜分析裝置(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造之PS3520VDDII)中進行測定。將測定結果示於以下表2。

【0109】 [微晶尺寸之測定]

利用以下方法對銅粒子B-1至B-3進行測定。首先，使用銅粒子B-1至B-3之洗淨漿料，製備20質量%水性漿料。其後，向加熱至50℃之該漿料中一次添加作為表面被覆處理劑之溶解有12 g之月桂酸銅之異丙醇溶液，攪拌1小時。其後，藉由過濾進行固液分離而獲得固形物成分，對該固形物成分進行真空乾燥，使用75 μm之網眼之篩對獲得實施了表面被覆處理之銅粒子之銅粉進行分級，將其篩下成分作為樣品。將該樣品填充於樣品架，使用X射線繞射裝置(Rigaku股份有限公司製造之Ultima IV)，於以下條件下進行測定。

其後，將繞射峰中之相當於銅之(220)面、(111)面或(311)面之位置之主峰作為對象，基於該峰之半值寬之全寬，使用上述謝樂公式，算出各微晶尺寸S1至S3、以及S1/S2及S1/S3比。又，根據所獲得之各微晶尺寸，算出S1/B比。將結果示於以下表2。

【0110】 <X射線繞射測定條件>

- 管球：CuK α 射線
- 管電壓：40 kV
- 管電流：50 mA
- 測定繞射角： $2\theta = 20 \sim 100^\circ$
- 測定步長：0.01 $^\circ$
- 收集時間：3 sec/步
- 受光狹縫寬度：0.3 mm
- 發散縱向限制狹縫寬度：10 mm
- 檢測器：高速一維X射線檢測器 D/teX Ultra250

【0111】 <X射線繞射用試樣之製備方法>

將測定對象之銅粉鋪滿測定架，以銅粉之厚度為0.5 mm且變得平滑之方式，使用玻璃板進行平滑化。

【0112】 使用於上述測定條件下獲得之X射線繞射圖案，於以下條件下，利用解析用軟體進行解析。解析時，峰寬之修正係使用LaB6值進行修正。微晶尺寸係使用峰之半值寬之全寬及謝樂常數(0.94)算出。

【0113】 <測定資料解析條件>

- 解析軟體：Rigaku製造之PDXL2
- 平滑處理：高斯函數，平滑化參數＝10

- 背景去除：擬合方式
- K α 2去除：強度比為0.497
- 峰搜索：二次微分法
- 輪廓擬合：FP(Fundamental Parameter，基本參數)法
- 微晶尺寸分佈類型：勞倫茲模型
- 謝樂常數：0.9400

【0114】 再者，進行解析時所使用之X射線繞射圖案之峰如下所示。以下所示之密勒指數與上述銅之結晶面同義。

- 位於 $2\theta = 71^{\circ} \sim 76^{\circ}$ 附近之以密勒指數(220)賦予指數之峰。
- 位於 $2\theta = 40^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 附近之以密勒指數(111)賦予指數之峰。
- 位於 $2\theta = 87.5^{\circ} \sim 92.5^{\circ}$ 附近之以密勒指數(311)賦予指數之峰。

【0115】 [表2]

銅粒子	銅粒子B-1	銅粒子B-2	銅粒子B-3
BET直徑B[μm]	0.24	0.35	0.28
一次粒子之平均圖像解析直徑[μm]	0.32	0.44	0.42
(111)面微晶尺寸S1[nm]	35	32.8	28.8
(220)面微晶尺寸S2[nm]	34.3	29.6	18
(311)面微晶尺寸S3[nm]	30.4	30.4	12.9
S1/B比	0.14	0.09	0.10
S1/S2比	1.02	1.11	1.60
S1/S3比	1.15	1.08	2.23
碳元素之含量[ppm]	4000	2700	2000
磷元素之含量[ppm]	335	360	<10

【0116】 [實施例1至7及9以及比較例1至7]

按照以下表3所示之比率將銅粒子A-1、A-2及B-1至B-3混合，獲得各實施例及各比較例之銅粉。具體而言，以表3所示之比率向100 mL容器中加入各銅粒子，繼而，使用小型球磨機(Asahi Rika製造之AV-1)進行混合，藉此獲得各實施例及各比較例之銅粉。混合係以100 rpm進行1小時。

使用三輥混練機將以上述方式獲得之銅粉及數量平均分子量為200之聚乙二醇混合，獲得包含85質量%之銅粉之銅漿。

再者，表3中示出了各銅粒子成分相對於銅粒子之合計100質量份之含量。又，「固形物成分濃度」表示銅粉之質量相對於銅漿整體之質量之比率。

【0117】 [漿液印刷性之評價]

基於以下評價基準對各實施例及各比較例之漿液印刷性進行評價。

< 漿液印刷性之評價基準 >

合格：能夠塗敷於以縱2 cm、橫1 cm之大小遮蔽之玻璃板上。

不合格：於上述條件下無法形成具有連續性之塗膜。

【0118】 [導電膜之製造]

將各實施例及各比較例之銅漿塗佈於玻璃基板上，將該基板於氮氣氛圍下在190℃下燒成10分鐘，於玻璃基板上形成導電膜。

所獲得之導電膜為縱2 cm、橫1 cm、厚度30 μm，對其等進行以下評價。

【0119】 [製膜強度之評價]

基於以下評價基準對各導電膜之製膜強度進行評價。

< 製膜強度之評價基準 >

高：對導電膜表面進行刮擦，手不沾粉。

低：對導電膜表面進行刮擦，手會沾粉。

【0120】 [導電膜之電阻率之測定]

使用電阻率計(Mitsubishi Chemical Analytech股份有限公司製造之 Loresta-GP MCP-T610)測定各導電膜之電阻率。對測定對象之導電膜進

行3次測定，將其算術平均值作為電阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)。電阻率越低，表示導電膜之電阻越小，較佳為 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。將結果示於以下表3。

【0121】 [導電膜之厚度評價]

關於Cu漿液之燒成膜之厚度，使用數位測長機(Nikon公司製造之MFC-101)，測定導電膜及玻璃基板之厚度與僅玻璃基板之厚度，求出該等厚度之差量作為導電膜之厚度。

【0122】 [導電膜之表面粗糙度Ra之測定]

關於各導電膜之表面粗糙度(平均粗糙度Ra)，使用表面粗糙度、輪廓形狀測定機(東京精密公司製造之SURFCOM 130A)，對各導電膜測定3處，求出所獲得之值之平均值。將結果示於表3。

就電阻之觀點而言，表面粗糙度Ra較佳為2.0以下。又，導電膜之表面粗糙度Ra較小意指該導電膜之緻密性較高。

【0123】 [接合強度之測定]

對於單面經#800之研磨片研磨之5 mm見方之銅片，以2 mm×2 mm×30 μm 之形狀將銅漿網版印刷至研磨側，以研磨面成為接合面之方式載置單面經#800之研磨片研磨之3 mm見方之銅片。其後，一面使用加壓燒成機(井元製作所製造之IMC-1AB6)，以5 MPa進行加壓，一面於氮氣氛圍下在200℃下燒成30分鐘，使其接合。對於所獲得之接合體，使用黏結強度試驗機(XYZTEC公司製造之Condor Sigma)測定接合強度。

將上述測定實施3次，算出接合強度之最大值及平均值。將其示於表3。於表3中，接合強度係以比較例3之接合強度成為1.0之方式進行標準化之值。又，於表3中，「-」表示未測定。

【0124】 [表3]

	銅漿組成						評價結果						
	銅粒子 A-1[質 量份]	銅粒子 A-2[質 量份]	銅粒子 B-1[質 量份]	銅粒子 B-2[質 量份]	銅粒子 B-3[質 量份]	固形物 成分濃 度[%]	漿液 印刷 性	製膜 強度	導電 膜之 厚度 [μm]	電阻率 [μΩ· cm]	表面粗 糙度 Ra[μm]	接合強度(標準 化值)	
												最大值	平均值
實施例 1	85	0	0	15	0	85	合格	高	31	37	1.5	-	
實施例 2	80	0	0	20	0	85	合格	高	29	36	1.8	1.6	1.3
實施例 3	75	0	0	25	0	85	合格	高	33	44	1.4	-	-
實施例 4	70	0	0	30	0	85	合格	高	26	34	0.8	-	-
實施例 5	60	0	0	40	0	85	合格	高	24	32	1.9	-	-
實施例 6	80	0	20	0	0	85	合格	高	30	38	0.7	-	-
實施例 7	60	0	40	0	0	85	合格	高	24	42	0.8	-	-
實施例 9	95	0	0	5	0	85	合格	高	27	20	-	1.5	1.5
比較例 1	80	0	0	0	20	85	合格	高	43	73917	0.9	-	-
比較例 2	0	80	0	20	0	85	合格	低	29	超過測 定上限	無法測 定	-	-
比較例 3	100	0	0	0	0	85	合格	高	35	58	4.0	1.0	1.0
比較例 4	0	100	0	0	0	85	合格	低	35	超過測 定上限	無法測 定	-	-
比較例 5	0	0	100	0	0	85	合格	高	25	170	1.1	-	-
比較例 6	0	0	0	100	0	85	合格	高	26	384	1.8	0.7	0.5
比較例 7	0	0	0	0	100	85	合格	低	42	超過測 定上限	無法測 定	-	-

【0125】 如表3所示，儘管各實施例之導電膜均藉由190℃之相對低溫下之燒成而製造，但仍具有較低之電阻率。由此可知，各實施例所使用之銅粉具有較低之燒結溫度。又，亦可知各實施例之導電膜由於漿液印刷性優異，且表面粗糙度Ra較低，故而具有良好之連續性及緻密性。

又，由實施例2與比較例1之比較可知，即便為相同之扁平狀銅粒子，於使用銅粒子B-3等經機械性扁平化之銅粒子之情形時，銅粉之燒結溫度亦上升，導電膜之電阻率亦變高。

【0126】 [實施例8、比較例8及比較例9]

如以下表4所示，使用三輥混練機將銅粉與數量平均分子量為200之聚乙二醇混合時，變更銅粉與聚乙二醇之混合比率，製作包含90質量%之銅粉之銅漿，除此以外，以與實施例2、比較例3及比較例5相同之方式，製作實施例8、比較例8、及比較例9之銅漿及其導電膜。對於該等銅漿及其導電膜，進行與實施例1至7及比較例1至7相同之評價。將結果示於表4。

【0127】 [表4]

	銅漿組成			評價結果			
	銅粒子A-1[質量份]	銅粒子B-1[質量份]	固形物成分濃度[%]	漿液印刷性	製膜強度	電阻率[μΩ·cm]	表面粗糙度Ra[μm]
實施例2	80	20	85	合格	高	36	1.8
實施例8	80	20	90	合格	高	33	2.6
比較例3	100	0	85	合格	高	58	4.0
比較例8	100	0	90	合格	高	825	3.5
比較例5	0	100	85	合格	高	170	1.1
比較例9	0	100	90	合格	高	超過測定上限	3.1

【0128】 如表4所示，關於包含銅粒子A-1及B-1之兩者之實施例2及8之銅粉，即便於變更了銅漿中之有機溶劑之含量之情形時，導電膜之電阻率及表面粗糙度Ra亦不易受不良影響。另一方面，如比較例8及比較例9所示，可知於使用僅包含銅粒子A-1及B-1之任一者之銅粉之情形時，若將銅漿中之有機溶劑之含量設為10質量%，則尤其是導電膜之電阻率會大幅度上升。

[產業上之可利用性]

【0129】 根據本發明，提供一種能夠製造連續性及緻密性較高之導電膜，且燒結溫度較低之銅粉。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種銅粉，其包含以下之銅粒子A及銅粒子B，且

相對於銅粒子A與銅粒子B之合計，銅粒子A之含有比率為60質量%以上99質量%以下，銅粒子B之含有比率為1質量%以上40質量%以下，

[銅粒子A]

該銅粒子具備包含銅之核心粒子、及被覆該核心粒子之表面之被覆層，

上述被覆層由脂肪族有機酸之銅鹽形成，且

該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上0.6 μm 以下；

[銅粒子B]

該銅粒子根據X射線繞射測定中源自銅之(111)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第1微晶尺寸S1相對於根據BET比表面積所算出之BET直徑B的比(S1/B)為0.23以下，

上述第1微晶尺寸S1相對於根據X射線繞射測定中源自銅之(220)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第2微晶尺寸S2的比(S1/S2)為1.35以下，且

該銅粒子之一次粒徑為0.1 μm 以上2.0 μm 以下。

【請求項2】

如請求項1之銅粉，其中銅粒子B之上述第1微晶尺寸S1相對於根據X射線繞射測定中源自銅之(311)面之峰之半值寬並藉由謝樂公式所求出之第3微晶尺寸S3的比(S1/S3)為1.35以下。

【請求項3】

如請求項1之銅粉，其中銅粒子B包含碳元素，且該碳元素之含量為5000 ppm以下。

【請求項4】

如請求項1之銅粉，其中銅粒子B包含磷元素，且該磷元素之含量為300 ppm以上。

【請求項5】

一種銅漿，其包含如請求項1至4中任一項之銅粉。

【請求項6】

一種導電膜之製造方法，其係將如請求項5之銅漿塗佈於基材而形成塗膜，並對該塗膜進行燒成。