



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I696509 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：105105757 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 26 日

(51) Int. Cl. : **B22F9/24 (2006.01)** **B22F1/00 (2006.01)**
H01B1/22 (2006.01) **H01B13/00 (2006.01)**

(30) 優先權：2015/02/27 日本 2015-038204

(71) 申請人：日商日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：浦島航介 URASHIMA, KOHSUKE (JP) ; 米倉元氣 YONEKURA, MOTOKI (JP) ;
神代恭 KUMASHIRO, YASUSHI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56) 參考文獻：

TW	200637673A	CN	101024246B
JP	2005-240088A		

審查人員：熊正一

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 31 頁

(54) 名稱

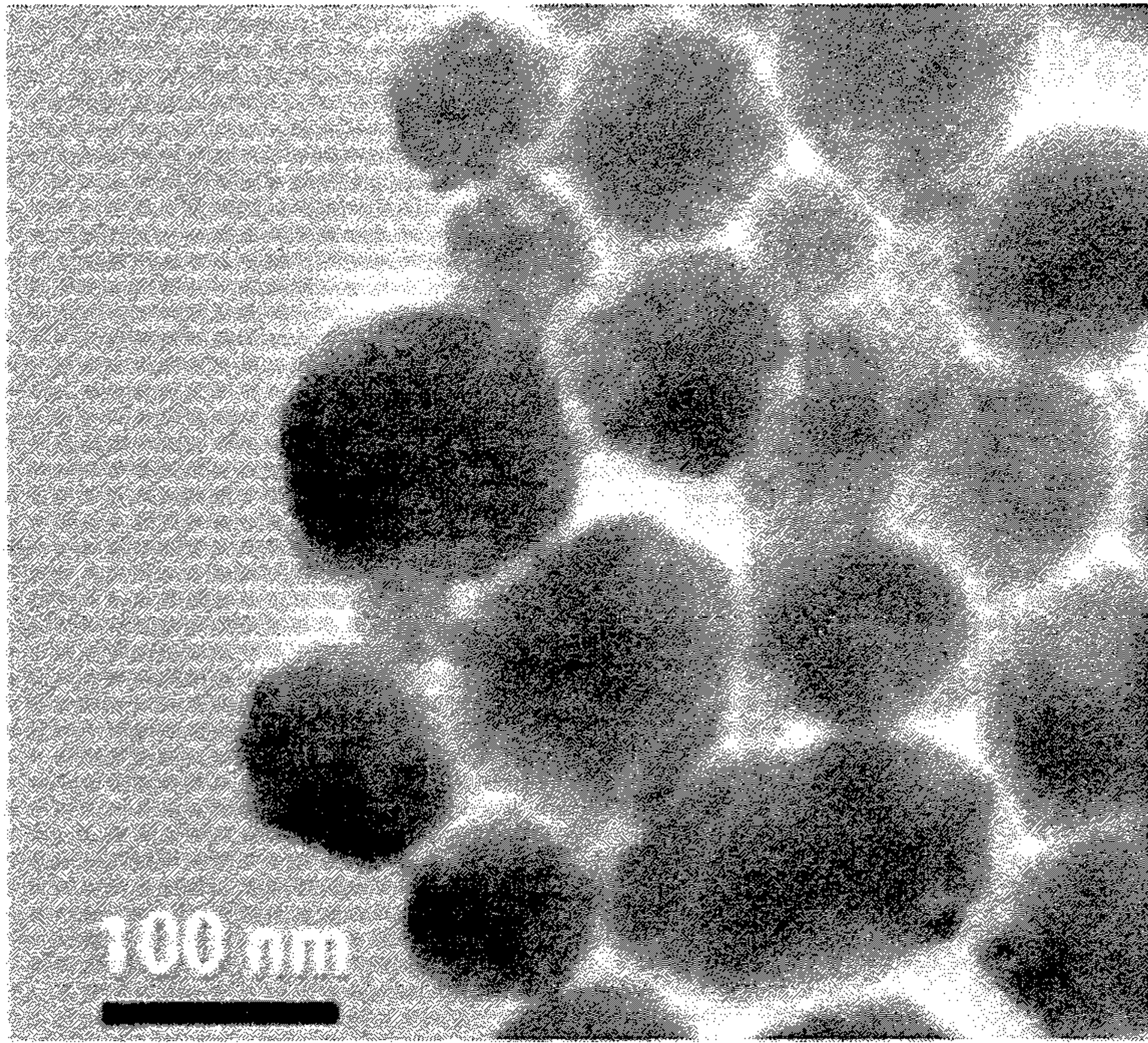
含銅粒子、導體形成組成物、導體的製造方法、導體以及電子零件

(57) 摘要

一種含銅粒子，其具有包含銅的核心粒子、存在於所述核心粒子的表面的至少一部分的有機物，長軸的長度為 50nm 以下的含銅粒子的比例為 55 個%以下。

Copper-containing particles that comprise core particles and an organic substance that exists on at least a portion of a surface of the core particles, wherein the proportion of copper-containing particles with the long axis of 50 nm or less in length is 55% by number or less.

指定代表圖：



【圖1】



I696509

【發明摘要】

【中文發明名稱】含銅粒子、導體形成組成物、導體的製造方法、導體以及電子零件

【英文發明名稱】 COPPER-CONTAINING PARTICLES, COMPOSITION FOR FORMING CONDUCTOR, METHOD OF PRODUCING CONDUCTOR, CONDUCTOR AND ELECTRONIC COMPONENT

【中文】

一種含銅粒子，其具有包含銅的核心粒子、存在於所述核心粒子的表面的至少一部分的有機物，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例為 55 個%以下。

【英文】

Copper-containing particles that comprise core particles and an organic substance that exists on at least a portion of a surface of the core particles, wherein the proportion of copper-containing particles with the long axis of 50 nm or less in length is 55% by number or less.

【指定代表圖】 圖1。

【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】含銅粒子、導體形成組成物、導體的製造方法、導體以及電子零件

【英文發明名稱】COPPER-CONTAINING PARTICLES, COMPOSITION FOR FORMING CONDUCTOR, METHOD OF PRODUCING CONDUCTOR, CONDUCTOR AND ELECTRONIC COMPONENT

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種含銅粒子、導體形成組成物、導體的製造方法、導體以及裝置。

【先前技術】

【0002】 作為金屬圖案的形成方法，已知有包括如下步驟的所謂印刷電子產品（Printed Electronics）法：藉由噴墨印刷、網版印刷等將包含銅等金屬粒子的墨水、糊劑等導電材料賦予至基材上的步驟；對導電材料進行加熱使金屬粒子熔合而表現出導電性的導體化步驟。作為導電材料中所含的金屬粒子，已知有為了抑制金屬的氧化而提高保存性，於表面附著作為包覆材的有機物的金屬粒子。

【0003】 在日本專利特開 2012-72418 號公報中記載了可於低溫下熔合、經表現出良好的導電性的有機物包覆的銅粒子及其製造方法。日本專利特開 2012-72418 號公報中所記載的銅粒子可藉由包括如下步驟的方法而製造：將草酸銅等銅前驅物與胼等還原性

化合物加以混合而獲得複合化合物的步驟；在烷基胺的存在下對所述複合化合物進行加熱的步驟。在日本專利特開 2012-72418 號公報的實施例中，將包含所製作的銅粒子的墨水在氬氣環境中，以 60°C/min 升溫至 300°C，保持 30 分鐘而達成導體化。

【0004】 在日本專利特開 2014-148732 號公報中，關於日本專利特開 2012-72418 號公報中所記載的方法，記載了使用脂肪酸銅作為銅前驅物的銅粒子的製造方法。在日本專利特開 2014-148732 號公報的實施例中記載了將所得的銅粒子的薄膜進行 200°C 的加熱而導體化。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 近年來，以生產效率的提高、所使用的基材的種類的多樣化等為背景，要求開發出可在更低溫（例如 150°C 以下）下進行金屬粒子的熔合的技術。因此，要求開發出可在比日本專利特開 2012-72418 號公報及日本專利特開 2014-148732 號公報中所記載的溫度更低的溫度下熔合的金屬粒子及使用其的導體化方法。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明鑒於所述課題，其目的在於提供在低溫下的熔合性優異的含銅粒子、包含所述含銅粒子的導體形成組成物、可在低溫下實施的導體的製造方法、可在低溫下製造的導體、及包含所述導體的裝置。

【0007】 解決所述課題之手段包含以下的實施方式。

< 1 > 一種含銅粒子，其具有包含銅的核心粒子、存在於所述核心粒子的表面的至少一部分的有機物，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例為 55 個%以下。

< 2 > 如< 1 >所述的含銅粒子，其中，長軸的長度為 70 nm 以上的含銅粒子的比例為 30 個%以上。

< 3 > 如< 1 >或< 2 >所述的含銅粒子，其中，長軸的長度的平均值為 55 nm 以上。

< 4 > 如< 1 > ~ < 3 > 中任一項所述的含銅粒子，其中，長軸的長度的平均值為 500 nm 以下。

< 5 > 如< 1 > ~ < 4 > 中任一項所述的含銅粒子，其包含圓形度為 0.70 ~ 0.99 的含銅粒子。

< 6 > 一種導體形成組成物，其包含如< 1 > ~ < 5 > 中任一項所述的含銅粒子、分散介質。

< 7 > 一種導體的製造方法，其包括對如< 6 >所述的導體形成組成物進行加熱的步驟。

< 8 > 一種導體，其具有如< 1 > ~ < 5 > 中任一項所述的含銅粒子熔合而成的結構。

< 9 > 一種裝置，其包含如< 8 >所述的導體。

[發明的效果]

【0008】 根據本發明，可提供在低溫下的熔合性優異的含銅粒子、包含所述含銅粒子的導體形成組成物、可在低溫下實施的導體的製造方法、可在低溫下製造的導體、及包含所述導體的裝置。

【圖式簡單說明】**【0009】**

圖 1 是實施例 1 中所合成的含銅粒子的穿透式電子顯微鏡相片。

圖 2 是比較例 1 中所合成的含銅粒子的穿透式電子顯微鏡相片。

【實施方式】

【0010】 以下，對用以實施本發明的形態加以詳細說明。但本發明並不限定於以下的實施方式。在以下的實施方式中，其構成要素（亦包括要素步驟等）除了特別明示的情況、認為原理上明確地必需的情況等以外，並非必須。關於數值及其範圍亦同樣，並不限制本發明。

【0011】 在本說明書中，「步驟」的用語不僅僅是獨立的步驟，即使在無法與其他步驟明確地區別的情況下，如果達成該步驟的目的，則亦包含於本用語中。而且，在本說明書中使用「～」而表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值而分別作為最小值及最大值的範圍。而且，在本說明書中，組成物中的各成分的含量在組成物中存在多種相當於各成分的物質的情況下，若無特別說明，則表示組成物中所存在的該多種物質的合計量。而且，在本說明書中，組成物中的各成分的粒徑在組成物中存在多種相當於各成分的粒子的情況下，若無特別說明，則表示關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。在本說明書中，「膜」

的用語是在作為平面圖而觀察時，除了形成在整個面的形狀的構成以外，亦包含形成於一部分的形狀的構成。

【0012】 在本說明書中，所謂「導體化」是指使含金屬粒子熔合而變化為導體。所謂「導體」是指具有導電性的物體，更具體而言是指體積電阻率為 $300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的物體。「個%」表示個數基準的比例（百分率）。

【0013】 <含銅粒子>

本發明的含銅粒子具有包含銅的核心粒子、存在於所述核心粒子的表面的至少一部分的有機物，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例為 $55 \text{ 個}\%$ 以下。

【0014】 本說明書中，所謂「含銅粒子的長軸」是表示以與含銅粒子外接、相互平行的二平面間的距離變得最大的方式而選擇的二平面間的距離。在本說明書中，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例是在隨機選擇的 200 個含銅粒子中所佔的比例。例如在長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子在 200 個中為 110 個的情況下，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例為 $55 \text{ 個}\%$ 。

【0015】 藉由使本發明的含銅粒子為所述構成，可使低溫（例如 150°C ）下的熔合性優異。

亦即，本發明的含銅粒子的存在於含有銅的核心粒子的表面的至少一部分的有機物起到作為保護材的作用，抑制核心粒子的氧化。因此，即使在大氣中長期保存後，亦可維持低溫下的良好的熔合性。另外，該有機物由於使含銅粒子熔合而製造導體時的

加熱來發生熱分解而消失。

另外，藉由使長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子（以下亦稱為「小徑粒子」）的比例為 55 個%以下，可使作為含銅粒子整體的低溫下的熔合性優異。

【0016】 若含銅粒子中的小徑粒子的比例為 55 個%以下，則低溫下的熔合性優異的理由尚不明確，但本發明者等人認為如下所述。含銅粒子本來存在越小則越容易熔融的傾向。然而，由於粒子表面的有機物容易脫離而容易受到氧化的影響，生成粒子表面的觸媒活性高而妨礙熔融的物質等某些主要原因，存在由於小而帶來的易熔融性被抵消，反而變得難以熔融的可能性。在本實施方式中，藉由將含銅粒子中的小徑粒子的比例抑制為 55 個%以下，可良好地維持低溫下的熔合性。

【0017】 在日本專利特開 2012-72418 號公報及日本專利特開 2014-148732 號公報中記載了銅粒子的平均粒徑為 50 nm 以下，進一步而言平均粒徑為 20 nm 以下。而且，在日本專利特開 2014-148732 號公報中記載了在實施例中所得的銅粒子中，粒徑為 10 nm 以下的銅粒子與粒徑為 100 nm~200 nm 的銅粒子混合存在。然而，在任一文獻中均無關於小徑粒子在銅粒子整體中所佔的比例的具體記載，亦無暗示若小徑粒子的比例少，則熔合性提高的記載。

【0018】 自低溫下的熔合性的觀點考慮，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例較佳為 50 個%以下，更佳為 35 個%以下，進

一步更佳為 20 個%以下。

【0019】 自低溫下的熔合性的觀點考慮，長軸的長度為 70 nm 以上的含銅粒子的比例較佳為 30 個%以上，更佳為 50 個%以上，進一步更佳為 60 個%以上。在本說明書中，長軸的長度為 70 nm 以上的含銅粒子的比例是在隨機選擇的 200 個含銅粒子中所佔的比例。

【0020】 自低溫下的熔合性的觀點考慮，長軸的長度的平均值較佳為 55 nm 以上，更佳為 70 nm 以上，進一步更佳為 90 nm 以上。在本說明書中，長軸的長度的平均值是關於隨機選擇的 200 個含銅粒子而測定的長軸的長度的算術平均值。

【0021】 自低溫下的熔合性的觀點考慮，長軸的長度的平均值較佳為 500 nm 以下，更佳為 300 nm 以下，進一步更佳為 200 nm 以下。

【0022】 自低溫下的熔合性的觀點考慮，長軸的長度最長的含銅粒子（以下亦稱為「最大徑粒子」）的長軸的長度較佳為 500 nm 以下，更佳為 300 nm 以下，進一步更佳為 250 nm 以下。在本說明書中，最大徑粒子的長軸的長度是在隨機選擇的 200 個含銅粒子中，長軸的長度最長的含銅粒子的長軸的長度。

【0023】 自低溫下的熔合性的觀點考慮，長軸的長度最短的含銅粒子（以下亦稱為「最小徑粒子」）的長軸的長度較佳為 5 nm 以上，更佳為 8 nm 以上，進一步更佳為 10 nm 以上。在本說明書中，最小徑粒子的長軸的長度是在隨機選擇的 200 個含銅粒子中，長

軸的長度最短的含銅粒子的長軸的長度。

【0024】 含銅粒子的長軸的長度例如可藉由調節後述的含銅粒子的製造方法中的原材料的種類、混合原材料時的溫度、反應時間、反應溫度、清洗步驟、清洗溶媒等條件而進行調整。

【0025】 自促進低溫下的熔合的觀點考慮，本發明的含銅粒子較佳為包含在表面具有凹凸的含銅粒子，更佳為包含圓形度為 0.70~0.99 的含銅粒子而作為在表面具有凹凸的含銅粒子。圓形度是以 $4\pi \times S / (\text{周長})^2$ 而表示的值， S 是測定對象粒子的面積，周長是測定對象粒子的周長。圓形度可藉由使用影像處理軟體對電子顯微鏡相片進行分析而求出。

【0026】 藉由使含銅粒子包含在表面具有凹凸的含銅粒子而促進低溫下的熔合的理由尚不明確，但推測由於在含銅粒子的表面存在凹凸而產生所謂的奈米尺寸效果所帶來的熔點降低，從而促進低溫下的熔合性。

【0027】 含銅粒子的形狀並無特別限制，可根據用途而選擇。例如可自作為含銅粒子的長軸與短軸的比（長軸/短軸）的縱橫比為 1.0~10.0 的範圍中選擇。在藉由印刷法而將含銅粒子與分散介質等混合而成者賦予至基材上的情況下，若含銅粒子的長軸與短軸的比（長軸/短軸），亦即縱橫比的平均值為 1.5~8.0，則容易調整混合物的黏度，因此較佳。「含銅粒子的短軸」是表示以與含銅粒子外接、相互平行的二平面間的距離變得最小的方式而選擇的二平面間的距離。含銅粒子的縱橫比可藉由利用電子顯微鏡的觀察

等通常方法而調查。

【0028】 在本發明的某實施方式中，縱橫比的平均值較佳為 1.0 ~ 8.0，更佳為 1.1 ~ 6.0，進一步更佳為 1.2 ~ 3.0。在本說明書中，縱橫比的平均值是分別求出隨機選擇的 200 個含銅粒子的長軸的算術平均值與短軸的算術平均值，將所得的長軸的算術平均值除以短軸的算術平均值而所得的值。

【0029】 含銅粒子的縱橫比例如可藉由調節後述的含銅粒子的製造方法中所使用的脂肪酸的碳數等條件而進行調整。

【0030】 含銅粒子的長軸的長度、表面凹凸的有無、圓形度及縱橫比可藉由利用電子顯微鏡的觀察等公知方法而測定。藉由電子顯微鏡進行觀察的情況下的倍率並無特別限制，例如可於 20 倍 ~ 50000 倍下進行。另外，將粒徑不足 3.0 nm 的含銅粒子自測定對象中除外。

【0031】 在本發明的某實施方式中，存在於含有銅的核心粒子的表面的至少一部分的有機物包含源自烷基胺的物質。有機物及烷基胺的存在可藉由如下方式而確認：在氮氣環境中、有機物熱分解的溫度以上的溫度下對含銅粒子進行加熱，比較加熱前後的重量。烷基胺可列舉後述的含銅粒子的製造方法中所使用的烷基胺。

【0032】 存在於核心粒子的表面的至少一部分的有機物較佳為其比例相對於核心粒子及有機物的合計而言為 0.1 質量% ~ 20 質量%。若有機物的比例為 0.1 質量%以上，則存在獲得充分的耐氧化性的傾向。若有機物的比例為 20 質量%以下，則存在低溫下的

熔合性變良好的傾向。有機物相對於核心粒子及有機物的合計的比例更佳為 0.3 質量%~10 質量%，進一步更佳為 0.5 質量%~5 質量%。

【0033】 核心粒子至少包含金屬銅，亦可視需要包含其他物質。作為銅以外的物質，可列舉金、銀、鉑、錫、鎳等金屬或包含該些金屬元素的化合物、後述的脂肪酸銅、還原性化合物或源自烷基胺的有機物、氧化銅、氯化銅等。自形成導電性優異的導體的觀點考慮，核心粒子中的金屬銅的含有率較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進一步更佳為 70 質量%以上。

【0034】 含銅粒子在核心粒子的表面的至少一部分存在有機物，因此即使在大氣中保存亦可抑制銅的氧化，氧化物的含有率小。例如在某實施方式中，含銅粒子中的氧化物的含有率為 5 質量%以下。含銅粒子中的氧化物的含有率例如可藉由 X 射線繞射（X-ray diffraction，XRD）而測定。

【0035】 <含銅粒子的製造方法>

含銅粒子的製造方法並無特別限制。例如含銅粒子可藉由包括對包含脂肪酸與銅的金屬鹽、還原性化合物、烷基胺的組成物進行加熱的步驟的方法而製造。所述方法亦可視需要包括加熱步驟後的離心分離步驟、清洗步驟等步驟。

【0036】 所述方法使用脂肪酸與銅的金屬鹽而作為銅前驅物。藉此可與使用草酸銅等作為銅前驅物的日本專利特開 2012-72418 號公報中所記載的方法相比較而言，變得可使用沸點更低（亦即分

子量小)的烷基胺而作為反應介質。其結果，在所得的含銅粒子中，存在於核心粒子的表面的有機物變得更容易熱分解或揮發，變得更容易在低溫下實施導體化。

【0037】 (脂肪酸)

脂肪酸是以 RCOOH 而表示的 1 價羧酸 (R 是鏈狀的烴基，可為直鏈狀亦可具有分支)。脂肪酸可以是飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸的任一者。自有效率地包覆核心粒子而抑制氧化的觀點考慮，較佳為直鏈狀的飽和脂肪酸。脂肪酸可僅僅為一種，亦可為兩種以上。

【0038】 脂肪酸的碳數較佳為 9 以下。作為碳數為 9 以下的飽和脂肪酸，可列舉乙酸 (碳數為 2)、丙酸 (碳數為 3)、丁酸及異丁酸 (碳數為 4)、戊酸及異戊酸 (碳數為 5)、己酸及異己酸 (碳數為 6)、庚酸及異庚酸 (碳數為 7)、辛酸及異辛酸 (碳數為 8)、壬酸及異壬酸 (碳數為 9) 等。作為碳數為 9 以下的不飽和脂肪酸，可列舉在所述飽和脂肪酸的烴基中具有一個以上的雙鍵者。

【0039】 脂肪酸的種類可對含銅粒子在分散介質中的分散性、融合性等性質造成影響。因此，較佳為根據含銅粒子的用途而選擇脂肪酸的種類。自粒子形狀的均一化的觀點考慮，較佳為併用碳數為 5~9 的脂肪酸與碳數為 4 以下的脂肪酸。例如較佳為併用碳數為 9 的壬酸與碳數為 2 的乙酸。併用碳數為 5~9 的脂肪酸與碳數為 4 以下的脂肪酸的情況下的比率並無特別限制。

【0040】 獲得脂肪酸與銅的鹽化合物 (脂肪酸銅) 的方法並無特

別限制。例如可藉由將氫氧化銅與脂肪酸在溶媒中加以混合而獲得，亦可使用市售的脂肪酸銅。或者亦可藉由將氫氧化銅、脂肪酸及還原性化合物在溶媒中加以混合，在相同步驟中進行脂肪酸銅的生成、及脂肪酸銅與還原性化合物之間所形成的錯合物的生成。

【0041】（還原性化合物）

在將還原性化合物與脂肪酸銅混合時，在兩化合物之間形成錯合物等複合化合物。藉此，還原性化合物成為對於脂肪酸銅中的銅離子的電子的施體，變得容易產生銅離子的還原，與未形成錯合物的狀態的脂肪酸銅相比而言，變得更容易產生由於自發的熱分解而帶來的銅原子的游離。還原性化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0042】 還原性化合物具體而言可列舉胼、胼衍生物、鹽酸胼、硫酸胼、水合胼等胼化合物，羥胺、羥胺衍生物等羥胺化合物，硼氫化鈉、亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、硫代硫酸鈉、次磷酸鈉等鈉化合物等。

【0043】 自容易對於脂肪酸銅中的銅原子形成配位鍵、容易在維持脂肪酸銅的結構的狀態下形成錯合物等觀點考慮，較佳為具有胺基的還原性化合物。作為具有胺基的還原性化合物，可列舉胼及其衍生物、羥胺及其衍生物等。

【0044】 自使對包含脂肪酸銅、還原性化合物及烷基胺的組成物進行加熱的步驟（以下亦稱為「加熱步驟」）中的加熱溫度變低（例

如 150°C 以下)的觀點考慮，較佳為選擇可在並不產生烷基胺的蒸發或分解的溫度範圍中，產生銅原子的還原及游離且形成錯合物的還原性化合物。此種還原性化合物可列舉胼及其衍生物、脛胺及其衍生物等。該些還原性化合物可使構成骨架的氮原子與銅原子形成配位鍵而形成錯合物。而且，該些還原性化合物一般情況下與烷基胺相比較而言還原力強，因此存在如下傾向：所生成的錯合物在比較溫和的條件下產生自發的分解，產生銅原子的還原及游離。

【0045】 藉由自該些衍生物中選擇適宜者而代替胼或脛胺，可調節與脂肪酸銅的反應性，可生成在所期望的條件下產生自發分解的錯合物。胼衍生物可列舉甲基胼、乙基胼、正丙基胼、異丙基胼、正丁基胼、異丁基胼、第二丁基胼、第三丁基胼、正戊基胼、異戊基胼、新戊基胼、第三戊基胼、正己基胼、異己基胼、正庚基胼、正辛基胼、正壬基胼、正癸基胼、正十一烷基胼、正十二烷基胼、環己基胼、苯基胼、4-甲基苯基胼、苄基胼、2-苯基乙基胼、2-胼基乙醇、乙醯胼等。脛胺的衍生物可列舉 N,N-二(磺乙基)脛胺、單甲基脛胺、二甲基脛胺、單乙基脛胺、二乙基脛胺、N,N-二(羧基乙基)脛胺等。

【0046】 脂肪酸銅中所含的銅與還原性化合物的比率若為形成所期望的錯合物的條件，則並無特別限制。例如可將所述比率（銅：還原性化合物）設為以莫耳基準計而言為 1：1~1：4 的範圍，較佳為設為 1：1~1：3 的範圍，更佳為設為 1：1~1：2 的

範圍。

【0047】 (烷基胺)

烷基胺作為由脂肪酸銅與還原性化合物所形成的錯合物的分解反應的反應介質而發揮功能。另外，捕捉由於還原性化合物的還原作用而生成的質子，抑制反應溶液偏向酸性而銅原子被氧化的情況。

【0048】 烷基胺表示 RNH_2 (R 是烴基，亦可為環狀或分支狀) 所表示的一級胺、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ (R_1 及 R_2 是可相同亦可不同的烴基，亦可為環狀或分支狀) 所表示的二級胺、在烴鏈上取代有兩個胺基的烷二胺等。烷基胺亦可具有一個以上的雙鍵，亦可具有氧、矽、氮、硫、磷等原子。烷基胺可僅僅為一種亦可為兩種以上。

【0049】 烷基胺的烴基的碳數較佳為 7 以下。若烷基胺的烴基的碳數為 7 以下，則存在如下傾向：在用以使含銅粒子熔合而形成導體的加熱時，烷基胺容易熱分解，可達成良好的導體化。烷基胺的烴基的碳數更佳為 6 以下，進一步更佳為 3 以上。

【0050】 作為一級胺，具體而言可列舉乙基胺、2-乙氧基乙基胺、丙基胺、丁基胺、異丁基胺、戊基胺、異戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二烷基胺、十六烷基胺、油胺、3-甲氧基丙基胺、3-乙氧基丙基胺等。

【0051】 作為二級胺，具體而言可列舉二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、乙基丙基胺、乙基戊基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺等。

【0052】 作為烷二胺，具體而言可列舉乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、1,3-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,3-二胺基丙烷、N,N'-二甲基-1,3-二胺基丙烷、N,N-二乙基-1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基-2-甲基戊烷、1,6-二胺基己烷、N,N'-二甲基-1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,12-二胺基十二烷等。

【0053】 烷基胺較佳為包含烴基的碳數為 7 以下的烷基胺的至少一種。藉此可製造低溫下的熔合性更優異的含銅粒子。烷基胺可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。烷基胺亦可包含烴基的碳數為 7 以下的烷基胺與烴基的碳數為 8 以上的烷基胺。在併用烴基的碳數為 7 以下的烷基胺與烴基的碳數為 8 以上的烷基胺的情況下，烴基的碳數為 7 以下的烷基胺在烷基胺整體中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進一步更佳為 70 質量%以上。

【0054】 脂肪酸銅中所含的銅與烷基胺的比率若為獲得所期望的含銅粒子的條件，則並無特別限制。例如所述比率（銅：烷基胺）可設為以莫耳基準計而言為 1：1~1：8 的範圍，較佳為設為 1：1~1：6 的範圍，更佳為設為 1：1~1：4 的範圍。

【0055】 （加熱步驟）

用以實施對包含脂肪酸銅、還原性化合物及烷基胺的組成物進行加熱的步驟的方法並無特別限制。例如可列舉：將脂肪酸銅

與還原性化合物混合於溶媒中之後，添加烷基胺而進行加熱的方法；將脂肪酸銅及烷基胺與溶媒混合後，進一步添加還原性化合物而進行加熱的方法；將作為脂肪酸銅的起始物質的氫氧化銅、脂肪酸、還原性化合物及烷基胺混合於溶媒中而進行加熱的方法；將脂肪酸銅與烷基胺混合於溶媒中後，添加還原性化合物而進行加熱的方法等。

【0056】 加熱步驟可藉由使用碳數為 9 以下的脂肪酸銅而作為銅前驅物，在比較低的溫度下進行。例如可在 150°C 以下進行，較佳為在 130°C 以下進行，更佳為在 100°C 以下進行。

【0057】 包含脂肪酸銅、還原性化合物及烷基胺的組成物亦可進一步包含溶媒。自促進利用脂肪酸銅與還原性化合物形成錯合物的觀點考慮，較佳為包含極性溶媒。此處所謂「極性溶媒」是表示在 25°C 下溶解於水中的溶媒。存在藉由使用醇而促進形成錯合物的傾向。其理由尚不明確，但認為其原因在於：一面使固體的脂肪酸銅溶解，一面促進與水溶性還原性化合物的接觸。溶媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0058】 極性溶媒可列舉在 25°C 下溶解於水中的醇。作為在 25°C 下溶解於水中的醇，可列舉碳數為 1~8、在分子中具有一個以上的羥基的醇。此種醇可列舉直鏈狀的烷基醇、苯酚、在分子內具有醚鍵的羥的氫原子經羥基取代而成者等。自表現出更強的極性的觀點考慮，亦可較佳地使用在分子中含有兩個以上的羥基的醇。而且，亦可根據所製造的含銅粒子的用途而使用包含硫原子、

磷原子、矽原子等的醇。

【0059】 醇具體而言可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、烯丙醇、苜醇、頻哪醇、丙二醇、薄荷醇、兒茶酚、對苯二酚、柳醇、甘油、季戊四醇、蔗糖、葡萄糖、木糖醇、甲氧基乙醇、三乙二醇單甲醚、乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇等。

【0060】 醇中較佳為對水的溶解度極大的甲醇、乙醇、1-丙醇及2-丙醇，更佳為1-丙醇及2-丙醇，進一步更佳為1-丙醇。

【0061】 < 導體形成組成物 >

本發明的導體形成組成物包含本發明的含銅粒子與分散介質。本發明的導體形成組成物包含低溫下的熔合性優異的本發明的含銅粒子，可在低溫下進行導體化。導體形成組成物可列舉導電塗料、導電糊劑、導電墨水等。

【0062】 導體形成組成物中所含的含銅粒子的形狀並無特別限制。具體而言可列舉球狀、長粒狀、扁平狀、纖維狀等，可根據含銅粒子的用途而選擇。在將導體形成組成物應用於印刷法中的情況下，含銅粒子的形狀較佳為球狀或長粒狀。

【0063】 分散介質的種類並無特別限制，可根據導體形成組成物的用途而自一般所使用的有機溶媒中選擇，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。在將導體形成組成物應用於印刷法中的情況下，自導體形成組成物的黏度控制的觀點考慮，較佳為包含選自萜品醇、異冰片基環己醇、二氫萜品醇及二氫萜品醇乙酸酯所

構成的群組中的至少一種。

【0064】 導體形成組成物的黏度並無特別限制，可根據導體形成組成物的使用方法而選擇。例如在將導體形成組成物應用於網版印刷法中的情況下，黏度較佳為 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。在將導體形成組成物應用於噴墨印刷法中的情況下，雖然亦根據所使用的噴墨頭的規格而定，但黏度較佳為 $0.1 \text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $5 \text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。糊劑的黏度是使用 E 型黏度計（東機產業股份有限公司製造、產品名：VISCOMETER-TV22、應用錐板型轉子： $3^\circ \times R17.65$ ）而測定 25°C 的值。

【0065】 導體形成組成物亦可視需要包含含銅粒子及分散介質以外的成分。此種成分可列舉矽烷偶合劑、高分子化合物、自由基起始劑、還原劑等。

【0066】 < 導體的製造方法 >

本發明的導體的製造方法包括對本發明的導體形成組成物進行加熱的步驟（加熱步驟）。在加熱步驟中，使導體形成組成物中所含的含銅粒子的表面的有機物熱分解，且使含銅粒子熔合。本發明的導體形成組成物可在低溫下導體化，因此可在 200°C 以下、較佳為 150°C 以下的溫度下進行加熱步驟。

【0067】 實施加熱步驟的環境中的成分並無特別限制，可自通常的導體的製造步驟中所使用的氮、氫等中選擇。而且，亦可在氮氣等飽和的環境中對氫、甲酸等還原性物質進行加熱。加熱時的

壓力並無特別限制，但存在藉由設為減壓而促進更低溫下的導體化的傾向。

【0068】 加熱步驟可以固定的升溫速度而進行，亦可使其不規則地變化。加熱步驟的時間並無特別限制，可考慮加熱溫度、加熱環境、含銅粒子的量等而選擇。加熱方法並無特別限制，可列舉利用熱板的加熱、利用紅外加熱器的加熱、利用脈衝雷射的加熱等。

【0069】 導體的製造方法亦可視需要而包括其他步驟。作為其他步驟，可列舉：在加熱步驟前將導體形成組成物賦予至基材上的步驟；在加熱步驟前藉由乾燥等將導體形成組成物中的揮發成分的至少一部分除去的步驟；在加熱步驟後，在還原環境中藉由加熱而對所生成的氧化銅進行還原的步驟；在加熱步驟後進行光焙燒而將殘存成分除去的步驟；對加熱步驟後所得的導體施加負載的步驟等。

【0070】 < 導體 >

本發明的導體具有本發明的含銅粒子熔合而成的結構。導體的形狀並無特別限制，可列舉薄膜狀、圖案狀等。本發明的導體可用於各種電子零件的配線、覆膜等的形成中。特別是本發明的導體可在低溫下製造，因此適宜用於在樹脂等耐熱性低的基材上形成金屬箔、配線圖案等的用途中。而且，亦可適宜用於並不以通電為目的之裝飾、印刷等用途中。

【0071】 於基材上賦予導體形成組成物，進行加熱而形成導體的

情況下，基材的材質並無特別限制，可具有導電性亦可不具有導電性。具體而言可列舉 Cu、Au、Pt、Pd、Ag、Zn、Ni、Co、Fe、Al、Sn 等金屬，該些金屬的合金，ITO、ZnO、SnO、Si 等半導體，玻璃，黑鉛、石墨等碳材料，樹脂，紙，該些的組合等。本發明的導體可藉由低溫下的加熱而獲得，因此可特別適宜地應用於使用包含耐熱性比較低的材質的基材的情況。作為耐熱性比較低的材質，可列舉熱塑性樹脂。熱塑性樹脂可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等聚烯烴樹脂、聚碳酸酯樹脂等。基材的形狀並無特別限制，可為板狀、棒狀、卷狀、膜狀等。

【0072】 導體的體積電阻率較佳為 $75 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，更佳為 $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，進一步更佳為 $30 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，特佳為 $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【0073】 本發明的導體可用於各種用途中。具體而言可作為於積層板、太陽電池面板、顯示器、電晶體、半導體封裝、積層陶瓷電容器等電子零件中使用的電氣配線、散熱膜、表面包覆膜等構件而利用。特別是本發明的裝置中所含的導體可形成於樹脂等基材上，因此適於可撓性積層板、太陽電池面板、顯示器等製造。

【0074】 本發明的導體亦可作為鍍覆晶種層而適宜使用，關於金屬的種類或電解、無電解的任一鍍敷法均可應用。而且，實施了鍍敷的本發明的導體可於所述各種用途中使用。

【0075】 <裝置>

本發明的裝置包含本發明的導體。裝置的種類並無特別限

制。例如可列舉具有包含本發明的導體的配線、覆膜等的積層板、太陽電池面板、顯示器、電晶體、陶瓷電容器及半導體封裝等電子零件。而且，內藏有該些電子零件的電子機器、家電、工業用機械、輸送用機械等亦包含於本發明的裝置中。

[實施例]

【0076】 以下，基於實施例對本發明加以說明，但本發明並不受該些實施例任何限定。

【0077】 [1.1] 壬酸銅的合成

在 91.5 g (0.94 mol) 氫氧化銅（關東化學股份有限公司、特級）中加入 150 mL 1-丙醇（關東化學股份有限公司、特級）而進行攪拌，於其中加入 370.9 g (2.34 mol) 壬酸（關東化學股份有限公司、90%以上）。將所得的混合物在可分離式燒瓶中、90°C 下進行 30 分鐘的加熱攪拌。在加熱的狀態下對所得的溶液進行過濾而將未溶解物除去。其後放置冷卻，抽吸過濾所生成的壬酸銅，藉由己烷進行清洗直至清洗液變透明。將所得的粉體在 50°C 的防爆烘箱中進行 3 小時乾燥而獲得壬酸銅（II）。產量為 340 g（產率為 96 質量%）。

【0078】 [1.2] 含銅粒子的合成

將 15.01 g (0.040 mol) 所述所得的壬酸銅(II)與 7.21 g (0.040 mol) 乙酸銅（II）無水物（關東化學股份有限公司、特級）放入至可分離式燒瓶中，添加 22 mL 1-丙醇與 32.1 g (0.32 mol) 己基胺（東京化成工業股份有限公司、純度為 99%），在油浴中、80°C

下進行加熱攪拌而使其溶解。將其移至冰浴中，進行冷卻直至內溫成為 5°C，然後加入 7.72 mL (0.16 mol) 胍單水合物 (關東化學股份有限公司、特級)，進一步在冰浴中進行攪拌。另外，銅：己基胺的莫耳比為 1：4。其次，在油浴中、90°C 下進行 10 分鐘加熱攪拌。此時進行伴隨著發泡的還原反應，可分離式燒瓶的內壁呈銅光澤，溶液變化為暗紅色。以 9000 rpm (轉/分鐘) 實施 1 分鐘的離心分離而獲得固體物。進一步反覆進行 3 次藉由 15 mL 己烷對固形物進行清洗的步驟，將酸殘渣除去而獲得包含具有銅光澤的含銅粒子的粉體的銅濾餅 A。

【0079】 實施 20 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 B。

【0080】 實施 5 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 C。

【0081】 實施 2 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 D。

【0082】 以 1000 rpm (轉/分鐘) 實施 10 秒的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 E。

【0083】 以 1000 rpm (轉/分鐘) 實施 20 秒的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 F。

【0084】 以 1000 rpm (轉/分鐘) 實施 30 秒的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 G。

【0085】 實施 20 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，且以 200

rpm (轉/分鐘) 實施 30 秒的離心分離而回收上清液，再次以 9000 rpm (轉/分鐘) 實施 1 分鐘的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 H。

【0086】 實施 20 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，且以 200 rpm (轉/分鐘) 實施 10 秒的離心分離而回收上清液，再次以 9000 rpm (轉/分鐘) 實施 1 分鐘的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 I。

【0087】 實施 20 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，且以 1000 rpm (轉/分鐘) 實施 10 秒的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 J。

【0088】 實施 20 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，且以 1000 rpm (轉/分鐘) 實施 20 秒的離心分離，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 K。

【0089】 實施 300 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 L。

【0090】 實施 210 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 M。

【0091】 實施 120 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 N。

【0092】 實施 360 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 O。

【0093】 實施 600 分鐘的伴隨著還原反應的加熱攪拌，除此以外

與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 P。

【0094】 將王酸銅（II）與乙酸銅（II）無水物的莫耳比自 50：50 變更為 40：60（王酸銅：乙酸銅），除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 Q。

【0095】 將王酸銅（II）與乙酸銅（II）無水物的莫耳比自 50：50 變更為 10：90（王酸銅：乙酸銅），除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 R。

【0096】 將王酸銅（II）與乙酸銅（II）無水物的莫耳比自 50：50 變更為 30：70（王酸銅：乙酸銅），除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 S。

【0097】 將王酸銅（II）與乙酸銅（II）無水物的莫耳比自 50：50 變更為 20：80（王酸銅：乙酸銅），除此以外與[1.2]同樣地進行而獲得銅濾餅 T。

【0098】 <含銅粒子的觀察>

藉由穿透式電子顯微鏡（日本電子股份有限公司製造、產品名：JEM-2100F）觀察所述方法中所製作的銅濾餅 A～銅濾餅 T 的含銅粒子。將各銅濾餅中的隨機選擇的 200 個長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例（個%）、長軸的長度為 70 nm 以上的含銅粒子的比例（個%）、長軸的長度的平均值（nm）、及圓形度表示於表 1 中。

順便將銅濾餅 A 的含銅粒子的穿透式電子顯微鏡相片表示於圖 1 中，將銅濾餅 C 的含銅粒子的穿透式電子顯微鏡相片表示於

圖 2 中。如圖 1 及圖 2 所示那樣，在銅濾餅 A 中較多地存在大的含銅粒子，相對於此，在銅濾餅 C 中大的含銅粒子與小的含銅粒子混合存在。

【0099】 <低溫導體化的評價>

[實施例 1]

將銅濾餅 A (60 質量份)、萘品醇 (20 質量份)、及異冰片基環己醇 (商品名: Tersorb MTPH、日本萘烯化學股份有限公司) (20 質量份) 加以混合而製備導電材料。將所得的導電材料塗佈於聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 膜上，進行加熱而形成金屬銅的薄膜。加熱藉由如下方式而進行：在將氮氣中的氧濃度設為 100 ppm 以下的環境中，以 40°C/min 的升溫速度加熱至 140°C，保持 60 分鐘。

【0100】 根據藉由 4 探針表面電阻測定器而測定的表面電阻值、藉由非接觸表面·層剖面形狀計測系統 (VertScan、菱化系統股份有限公司) 而求出的膜厚，計算所得的金屬銅的薄膜的體積電阻率。將結果表示於表 1 中。進一步藉由穿透式電子顯微鏡 (日本電子股份有限公司製造、產品名: JEM-2100F) 而觀察金屬銅的薄膜，結果觀察到含銅粒子彼此熔合的樣子。

【0101】 [比較例 1]

除了使用銅濾餅 C 以外，與實施例 1 同樣地進行而形成金屬銅的薄膜，計算體積電阻率。進一步藉由穿透式電子顯微鏡 (日本電子股份有限公司製造、產品名: JEM-2100F) 觀察金屬銅的薄膜，結果觀察到較多的未與鄰接的含銅粒子熔合的含銅粒子。

【0102】 [實施例 2~實施例 18、比較例 2]

使用與表 1 對應的銅濾餅，除此以外與實施例 1 同樣地進行而形成金屬銅的薄膜，計算體積電阻率。將結果表示於表 1 中。

表中的「 \leq 」表示測定值與其右側的數值相同，或者比其小。

【0103】 [表 1]

項目	銅濾餅	長軸的長度為 50 nm 以下的銅粒子比例 (個%)	長軸的長度為 70 nm 以上的銅粒子比例 (個%)	長軸的長度的平均值 (nm)	圓形度	體積電阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
實施例 1	A	50	20	45	0.83	60
實施例 2	B	30	40	60	0.85	22
比較例 1	C	60	30	40	0.88	800
比較例 2	D	80	5	20	0.85	2000
實施例 3	E	50	35	50	0.84	50
實施例 4	F	30	50	65	0.83	22
實施例 5	G	15	70	90	0.85	17
實施例 6	H	50	15	40	0.85	70
實施例 7	I	40	35	60	0.87	24
實施例 8	J	30	60	80	0.82	20
實施例 9	K	10	85	100	0.85	17
實施例 10	L	≤ 1	99	480	0.81	210
實施例 11	M	≤ 1	99	300	0.83	200
實施例 12	N	≤ 5	90	150	0.83	17
實施例 13	O	≤ 1	99	520	0.80	240
實施例 14	P	≤ 1	99	700	0.79	280
實施例 15	Q	15	70	90	0.71	17
實施例 16	R	15	70	90	0.96	20
實施例 17	S	15	70	90	0.65	90
實施例 18	T	15	70	90	0.55	100

【0104】 如表 1 的結果所示：長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例超過 55 個%的比較例 1、比較例 2 中所製作的金屬銅的薄膜的體積電阻率大於長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比

例為 55 個%以下的實施例中所製作的金屬銅的薄膜的體積電阻率。認為其原因在於：長軸的長度為 50 nm 以下的粒子比大於其的粒子更容易氧化，於金屬銅的薄膜中存在更多的阻礙導體化的氧化銅粒子。

【0105】 而且，如實施例 1~實施例 14 的結果所示，未必存在長軸的長度的平均值越大，則體積電阻率越小的傾向，暗示若為一定的範圍內，則體積電阻率良好。同樣地，如實施例 15~實施例 18 的結果所示，暗示了關於含銅粒子的圓形度，亦存在體積電阻率變良好的範圍。

【0106】 日本專利申請第 2015-038204 號的揭示藉由參照而將其整體併入至本說明書中。作為本說明書中所記載的所有文獻、專利申請及技術規格，與具體且各個地記載藉由參照而併入各個文獻、專利申請及技術規格之情形同等程度地，藉由參照而併入至本說明書中。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種含銅粒子，其具有包含銅的核心粒子、以及存在於所述核心粒子的表面的至少一部分的有機物，長軸的長度為 50 nm 以下的含銅粒子的比例為 55 個%以下，

所述有機物包含源自烷基胺的物質。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的含銅粒子，其中，長軸的長度為 70 nm 以上的含銅粒子的比例為 30 個%以上。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含銅粒子，其中，長軸的長度的平均值為 55 nm 以上。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含銅粒子，其中，長軸的長度的平均值為 500 nm 以下。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含銅粒子，其包含圓形度為 0.70~0.99 的含銅粒子。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含銅粒子，其中所述烷基胺包含烴基的碳數為 7 以下的烷基胺。

【第 7 項】一種導體形成組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的含銅粒子、以及分散介質。

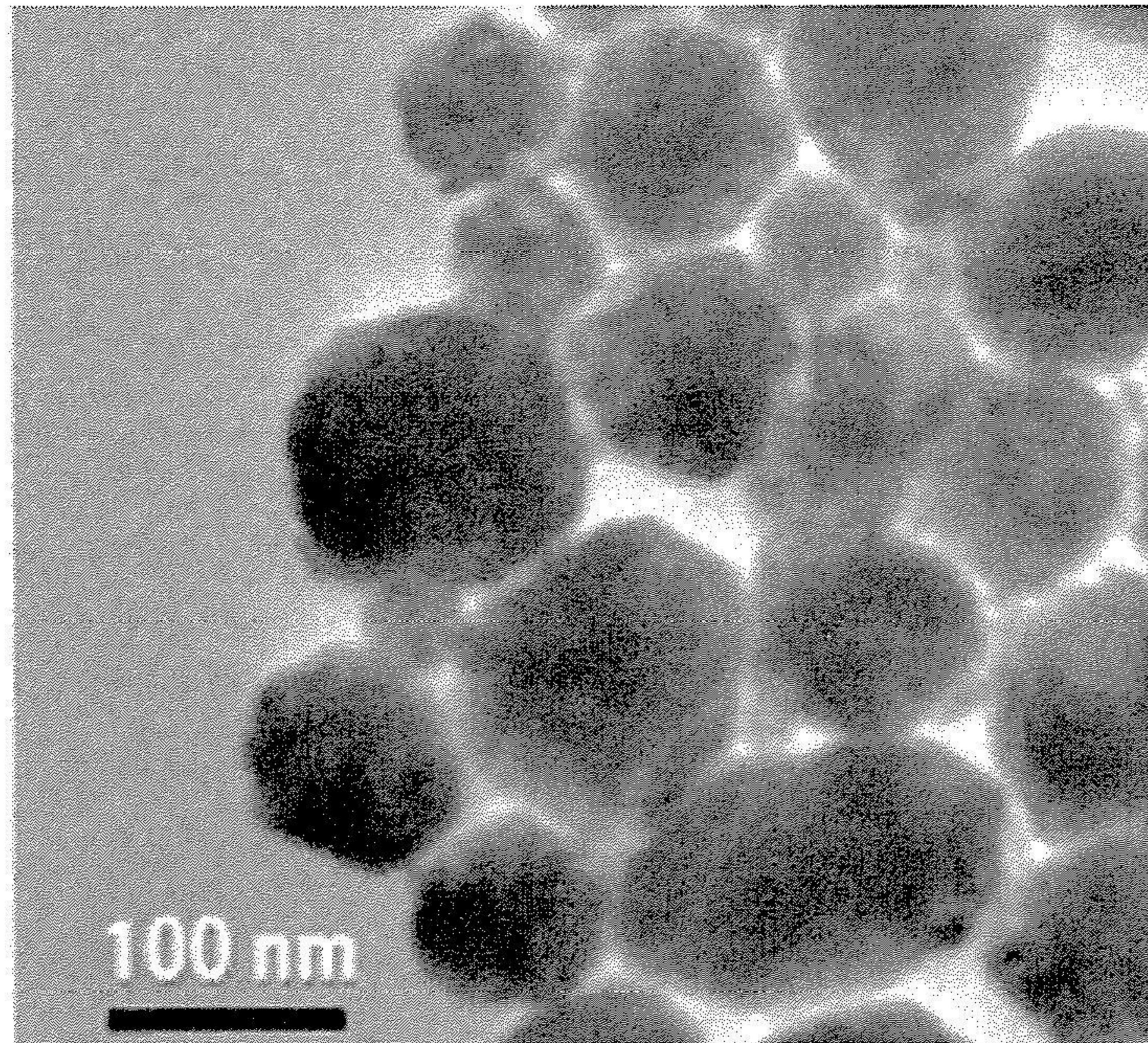
【第 8 項】一種導體的製造方法，其包括對如申請專利範圍第 7 項所述的導體形成組成物進行加熱的步驟。

【第 9 項】一種導體，其具有如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的含銅粒子熔合而成的結構。

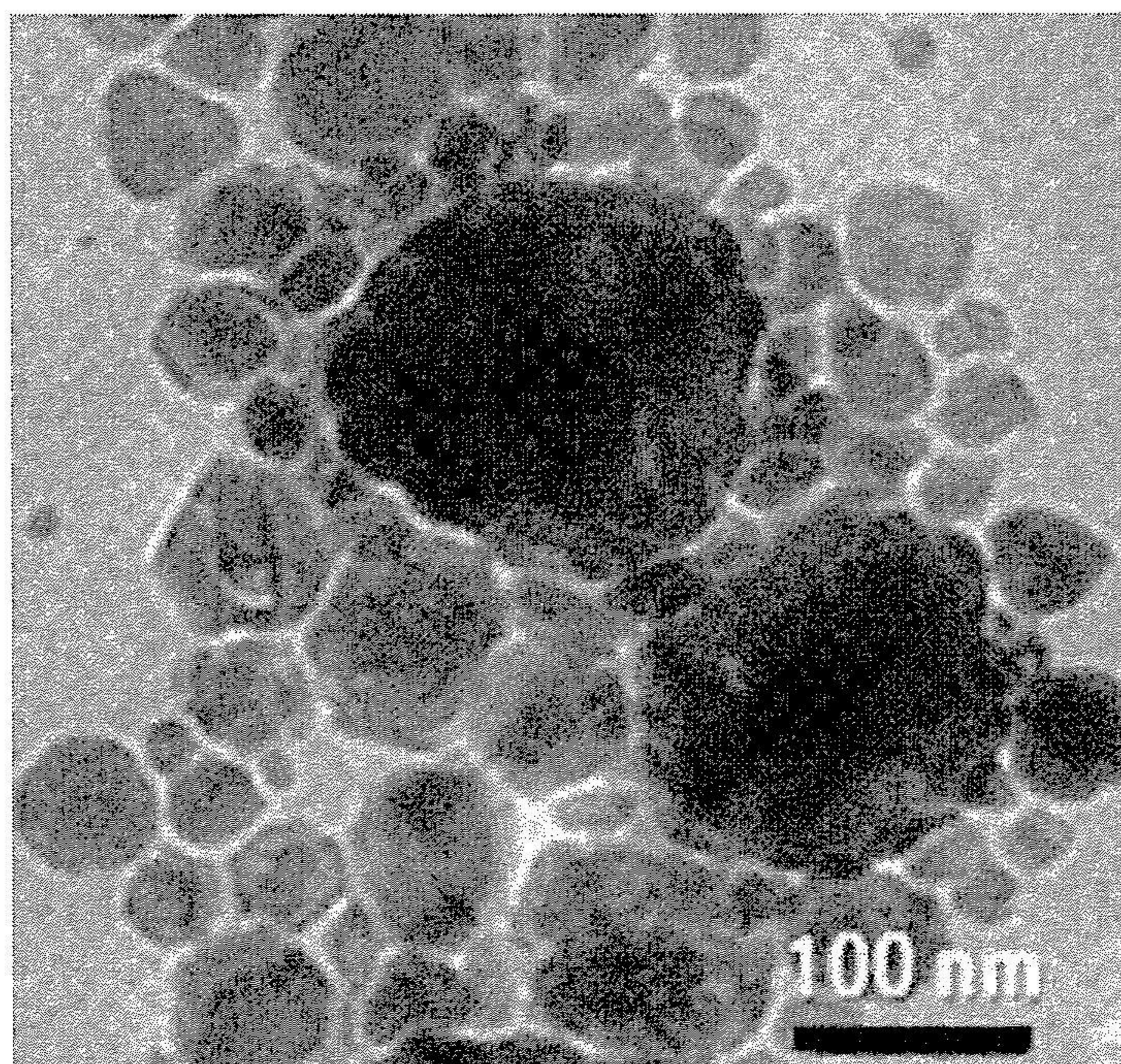
【第 10 項】一種電子零件，其包含如申請專利範圍第 9 項所述的

導體。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】