

明 細 書

発明の名称：銅微粒子分散体

技術分野

[0001] 本発明は、銅微粒子分散体、及び該銅微粒子分散体を用いる接合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年インバータ等の電力変換・制御装置としてパワーデバイスと呼ばれる半導体デバイスの重要性が高まっている。パワーデバイスは、メモリやマイクロプロセッサといった情報処理用の半導体素子と異なり、大電流を制御するためのものであり、動作時の発熱量が大きくなる。更に、その半導体素子の高効率化及び省スペース化を実現するために、セラミックス板の両面に銅を配置した基板上に複数の半導体素子が搭載されることがある。

ここで、半導体素子と基板とを接合し、放熱及び導電を担う物が接合材料である。この接合材料は、高い接合強度及び耐熱性が要求される。更に、このような接合材料は、例えばペースト状にして、基板上に印刷して用いられることが一般的である。

[0003] 上記のような接合材料としては、金属微粒子を分散媒に分散させた金属微粒子分散体が広く用いられている。金属微粒子分散体は焼成することにより金属微粒子同士が焼結し金属の連続体、いわゆる金属接合体を形成し、被接合物を接合する。そして、放熱性と導電性の観点から金属微粒子分散体の金属種としては、主に銀又は銅が用いられている。

一方、前述のとおり、パワーデバイスの動作時の発熱量は近年更に大きくなってきており、250℃までに達するといわれている中、銀微粒子分散体を焼成して得られた銀接合体は、銀原子の拡散係数が大きいためか構造変化を起こし脆化する問題がある。そのため、銀より拡散係数が低く構造変化を起こしにくい銅微粒子分散体が期待されている。

[0004] 例えば、特開2022-013164号（特許文献1）には、スクリーン

印刷法であっても、体積抵抗率が低い厚膜の導体膜を形成可能な銅ペーストを提供することを目的として、メジアン径が $2.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 未満である球状の銅含有粒子（A）と、メジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満である球状の銅含有粒子（B）と、メジアン径が $0.03\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 未満である扁平状の銅含有粒子（C）と、分散媒と、を含有する、導体形成用銅ペーストが提案されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が 50nm 以上 350nm 以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が 2500 質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、（a）炭化水素基及び（b）ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上である、銅微粒子分散体に関する。

発明を実施するための形態

[0006] ところで、従来の接合材料では、基板上に印刷する際に、接合材料が所望の印刷範囲外に流出し、半導体素子同士が短絡する場合がある。そのため、所望の印刷範囲内に精度よく印刷できる、印刷寸法性に優れた接合材料が求められている。このような接合材料には、チクソトロピー性を該接合材料に発現させるための剤、いわゆるチクソ剤が用いられる。特許文献1に記載された銅ペーストでも、各銅含有粒子及び分散剤の他に、チクソ剤としてエチルセルロースが配合されている。

しかしながら、特許文献1の銅ペーストを接合材料として用いた場合には、印刷パターンの形状は比較的良好に保持されるが、チクソ剤が銅微粒子同士の焼結を阻害する可能性があり、焼結性が低下し、接合強度に不良が発生する場合があった。

そのため、銅微粒子分散体の印刷寸法性と、接合強度との両立においては、更なる改善が求められている。

本発明は、印刷寸法性に優れ、かつ高い接合強度を有する接合体を得ることができる銅微粒子分散体、及び該銅微粒子分散体を用いる接合体の製造方法に関する。

[0007] 本発明者らは、銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、該銅ナノ粒子Aの平均粒径を所定の範囲とし、さらに、該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量を所定の値以下とし、該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であることによって、印刷寸法性に優れ、かつ高い接合強度を有する接合体を得ることができることを見出した。

すなわち、本発明は、次の[1]～[5]に関する。

[1] 銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上である、銅微粒子分散体。

[2] 銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であ

り、

該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、

該改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)であり

、

該改質セルロース繊維(I)の結晶化度が20%以上90%以下である、銅微粒子分散体。

[3]銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cと、銅マイクロ粒子とを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、

該改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)であり

、

該改質セルロース繊維(I)の結晶化度が20%以上90%以下であり、

該銅マイクロ粒子の平均粒径が0.35μm超10μm以下である、銅微

粒子分散体。

[4] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の銅微粒子分散体を複数の金属部材の間に介在させて加熱する工程を含む、接合体の製造方法。

[5] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の銅微粒子分散体の、接合材ペーストへの使用。

[0008] 本発明によれば、印刷寸法性に優れ、かつ高い接合強度を有する接合体を得ることができる銅微粒子分散体、及び該銅微粒子分散体を用いる接合体の製造方法を提供することができる。

[0009] [銅微粒子分散体]

本発明に係る銅微粒子分散体は、銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有し、該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上である。

[0010] 本発明に係る銅微粒子分散体によれば、印刷寸法性に優れ、かつ高い接合強度を有する接合体を得ることができるという効果を奏する。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明に係る銅微粒子分散体は、改質セルロースBを含有し、該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であることにより、該銅微粒子分散体にチクソトロピー性が付与されて、優れた印刷寸法性を発揮する。一方で、本発明に係る銅微粒子分散体中の改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であることで、該銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Aの比率を高めることができ、該銅ナノ粒子Aの配置の乱れを抑制することができ、さらに、該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であることから、接合体を形成する際には該銅ナノ粒子Aの融合が容易となるため、接合強度を高めることができ、優れた印刷

寸法性と高い接合強度とを両立させることができると考えられる。

なお、本明細書において「印刷寸法性」とは、銅微粒子分散体の印刷時における、銅微粒子分散体の印刷範囲外への逸脱度合いを表す指標であり、実施例に記載の方法で測定される。銅微粒子分散体の印刷時における銅微粒子分散体の印刷範囲外への逸脱度合いは小さい方が好ましい。また、本明細書において、銅微粒子分散体を焼成して得られた接合体を250℃の環境下、1000時間保存した後の該接合体の接合性を「250℃耐熱性」ともいう。

[0011] <銅ナノ粒子A>

本発明に係る銅微粒子分散体は、銅ナノ粒子Aを含有する。

銅ナノ粒子A中の銅の含有量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上、更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。

ここで「実質的に100質量%」とは、意図せずに含まれる成分を含みうることを意味する。意図せずに含まれる成分としては、例えば、不可避免的不純物が挙げられる。

[0012] 銅ナノ粒子Aの平均粒径は、銅微粒子分散体の印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、50nm以上であり、好ましくは100nm以上、より好ましくは105nm以上、更に好ましくは110nm以上、より更に好ましくは115nm以上、より更に好ましくは120nm以上であり、そして、銅微粒子分散体の印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、350nm以下であり、好ましくは270nm以下、より好ましくは250nm以下、更に好ましくは240nm以下、より更に好ましくは230nm以下、より更に好ましくは220nm以下である。

銅ナノ粒子Aの平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

銅ナノ粒子Aの平均粒径は、還元金属率及び還元温度等の銅ナノ粒子Aの製造条件等によって、調整することができる。

[0013] 本発明に係る銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Aの含有量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは52質量%以上であり、そして、銅微粒子分散体の印刷寸法性を向上させる観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは94質量%以下、更に好ましくは93質量%以下である。

[0014] <分散剤D>

本発明に係る銅ナノ粒子Aは、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、接合体を得る際の銅ナノ粒子Aの凝集による偏在を抑制して、本発明に係る銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、分散剤Dで分散されてなるものであることが好ましい。

分散剤Dとしては、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、カルボキシ基を有する低分子量分散剤及び親水性基を含むポリマー分散剤からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

[0015] カルボキシ基を有する低分子量分散剤としては、例えば、炭素数1以上24以下の脂肪族カルボン酸、及び炭素数2以上34以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

低分子量分散剤の分子量は、好ましくは100以上、より好ましくは150以上であり、そして、好ましくは1,000以下、より好ましくは800以下、更に好ましくは600以下、より更に好ましくは400以下である。

[0016] 親水性基を含むポリマー分散剤は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは非イオン性基、カチオン性基及びアニオン性基からなる群から選ばれる1種以上を有するポリマーである。親水性基は、該ポリマーの側鎖に有す

ることがより好ましい。

親水性基としては、ヒドロキシ基、アミド基、オキシアルキレン基等の非イオン性基；アミノ基等のカチオン性基；カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等のアニオン性基が挙げられる。

非イオン性基を有するポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

カチオン性基を有するポリマーとしては、ポリアリルアミン、ポリエチレンジイミン等が挙げられる。

アニオン性基を有するポリマーとしては、カルボキシ基を有するものが好ましい。カルボキシ基を有するポリマーの基本構造としては、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等のビニル系ポリマー；ポリエステル、ポリウレタン等の縮合系ポリマー等が挙げられる。

親水性基を含むポリマー分散剤は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

[0017] これらの中でも、分散剤Dは、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくはカルボキシ基を有するモノマー（ $p-1$ ）由来の構成単位及びポリアルキレングリコールセグメントを有するモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位を含むビニル系ポリマーPである。ビニル系ポリマーPは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれでもよい。

[0018] [カルボキシ基を有するモノマー（ $p-1$ ）]

モノマー（ $p-1$ ）としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸等が好ましく挙げられる。なお、前記不飽和ジカルボン酸は無水物であってもよい。

モノマー（ $p-1$ ）は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いてもよい。

モノマー (p-1) は、銅ナノ粒子 A の分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは (メタ) アクリル酸及びマレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、より好ましくは (メタ) アクリル酸であり、更に好ましくはメタクリル酸である。

本明細書において「(メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を意味する。

[0019] [ポリアルキレングリコールセグメントを有するモノマー (p-2)]

モノマー (p-2) としては、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

モノマー (p-2) は、1 種を単独で又は 2 種以上を併用して用いてもよい。

本明細書において「(メタ) アクリレート」とはアクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種である。

[0020] モノマー (p-2) は、銅ナノ粒子 A の分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート及びアルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、より好ましくはアルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートである。該アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートのアルコキシ基の炭素数は、前記と同様の観点から、好ましくは 18 以下、より好ましくは 14 以下、更に好ましくは 12 以下である。

該アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートとしては、例えば、メトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、プロポキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、オクトキシポリアルキレングリコール (メタ) アク

リレート、ラウロキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。これらの中でも、メトキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0021] モノマー（ $p-2$ ）のポリアルキレングリコールセグメントは、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは炭素数2以上4以下のアルキレンオキシド由来の単位を含む。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられ、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはエチレンオキシドである。

前記ポリアルキレングリコールセグメント中のアルキレンオキシド由来の単位数は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上であり、そして、好ましくは100以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは50以下、より更に好ましくは40以下、より更に好ましくは35以下である。

前記ポリアルキレングリコールセグメントは、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、エチレンオキシド由来の単位とプロピレンオキシド由来の単位を含む共重合体であってもよい。

エチレンオキシド由来の単位とプロピレンオキシド由来の単位を含む共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

[0022] 商業的に入手しうるモノマー（ $p-2$ ）の具体例としては、新中村化学工業株式会社製のNKエステルAM-90G、同AM-130G、同AM-230G、同AMP-20GY、同M-20G、同M-40G、同M-90G、同M-230G等；日油株式会社製のブレンマーPE-90、同PE-200、同PE-350、同PME-100、同PME-200、同PME-

400、同PME-1000、同PME-4000、同PP-500、同PP-500D、同PP-800、同PP-1000、同PP-2000D、同AP-150、同AP-400、同AP-550、同50PEP-300、同50POEP-800B、同43PAPE-600B、同PLE-1300等が挙げられる。

[0023] 「疎水性モノマー (p-3)」

ビニル系ポリマーPは、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、疎水性モノマー (p-3) 由来の構成単位を含有してもよい。

本明細書において「疎水性モノマー」とは、モノマーを25℃のイオン交換水100gへ飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が10g未満であることをいう。モノマー (p-3) の前記溶解量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下である。

モノマー (p-3) としては、好ましくは芳香族基含有モノマー及び脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0024] 芳香族基含有モノマーは、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6以上22以下の芳香族基を有するビニルモノマーであり、より好ましくは、スチレン系モノマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種である。芳香族基含有モノマーの分子量は、500未満が好ましい。

スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-ビニルトルエン(4-メチルスチレン)、及びジビニルベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられるが、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、スチレン、及び α -メチルスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種が

より好ましく、スチレンが更に好ましい。

芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェノキシエチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種等が好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0025] 脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する（メタ）アクリレートは、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは炭素数22以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有するもの、より好ましくは炭素数12以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有するもの、更に好ましくは炭素数8以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有するもの、より更に好ましくは炭素数4以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有するものである。脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート、分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート、及び脂環式アルキル基を有する（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。これらの中でも、メチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソドデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、2

ーエチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。

脂環式アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。

モノマー（ $p-3$ ）は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いてもよい。

[0026] モノマー（ $p-3$ ）は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは芳香族基含有モノマー及び直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはスチレン系モノマー及び炭素数1以上4以下の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-ビニルトルエン（4-メチルスチレン）、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、及びブチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン及びメチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはスチレン及びメチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0027] ビニル系ポリマーPは、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、より好ましくはモノマー（ $p-1$ ）として（メタ）アクリル酸及びマレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種由来の構成単位、及びモノマー（ $p-2$ ）としてアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート由来の構成単位を含む。

[0028] ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（ $p-1$ ）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（ $p-1$ ）由来の構成単位の含有量は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは3質量

%以上、より好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは3.5質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは1.8質量%以下である。

また、ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（p-2）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（p-2）由来の構成単位の含有量は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは5.5質量%以上、より好ましくは6.0質量%以上、更に好ましくは6.5質量%以上であり、そして、好ましくは9.7質量%以下、より好ましくは9.5質量%以下である。

[0029] なお、ビニル系ポリマーPがモノマー（p-1）、モノマー（p-2）及びモノマー（p-3）由来の構成単位を含む場合、ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（p-1）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（p-1）由来の構成単位の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは9質量%以上、更に好ましくは1.3質量%以上であり、そして、好ましくは3.5質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは1.8質量%以下である。

また、ビニル系ポリマーPがモノマー（p-1）、モノマー（p-2）及びモノマー（p-3）由来の構成単位を含む場合、ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（p-2）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（p-2）由来の構成単位の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは5.5質量%以上、より好ましくは6.0質量%以上、更に好ましくは6.5質量%以上であり、そして、好ましくは9.2質量%以下、より好ましくは8.5質量%以下、更に好ましくは8.0質量%以下、より更に好ましくは7.5質量%以下、より更に好ましくは7.0質量%以下である。

また、ビニル系ポリマーPがモノマー（p-1）、モノマー（p-2）及

びモノマー（ $p-3$ ）由来の構成単位を含む場合、ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（ $p-3$ ）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（ $p-3$ ）由来の構成単位の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0030] 更に、ビニル系ポリマーPがモノマー（ $p-1$ ）及びモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位のみからなる場合、ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（ $p-1$ ）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（ $p-1$ ）由来の構成単位の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

また、ビニル系ポリマーPがモノマー（ $p-1$ ）及びモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位のみからなる場合、ビニル系ポリマーP製造時における原料モノマー中のモノマー（ $p-2$ ）の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは65質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは85質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上であり、そして、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。

[0031] 本発明においてビニル系ポリマーP製造時における、原料モノマー中におけるモノマー（ $p-1$ ）及びモノマー（ $p-2$ ）の合計の含有量又はビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（ $p-1$ ）由来の構成単位及びモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位の合計の含有量は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは58質量%以上、より好ましくは75質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。

[0032] ビニル系ポリマーPの数平均分子量 M_n は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは4,000以上、より好ましくは6,000以上、更に好ましくは7,000以上であり、そして、好ましくは50,000以下、より好ましくは30,000以下、更に好ましくは20,000以下、より更に好ましくは15,000以下、より更に好ましくは10,000以下である。前記数平均分子量 M_n は、実施例に記載の方法により測定される。

[0033] ビニル系ポリマーPの酸価は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは20mg KOH/g以上、より好ましくは25mg KOH/g以上、更に好ましくは30mg KOH/g以上、より更に好ましくは35mg KOH/g以上、より更に好ましくは40mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは250mg KOH/g以下、より好ましくは200mg KOH/g以下、更に好ましくは150mg KOH/g以下、より更に好ましくは110mg KOH/g以下である。

ビニル系ポリマーPの酸価は、実施例に記載の方法により測定することができるが、構成するモノマーの質量比から算出することもできる。

[0034] 本発明に係る銅微粒子分散体中の分散剤Dの含有量は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上、より更に好ましくは0.4質量%以上、より更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.7質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下、より更に好ましくは1.5質量%以下である。

[0035] 本発明に係る銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子A及び分散剤Dの合計含有量に対する分散剤Dの含有量の質量比〔分散剤D / (銅ナノ粒子A + 分散剤D

)] (以下、「分散剤質量比」ともいう。)は、銅ナノ粒子Aの分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.006以上、より更に好ましくは0.008以上、より更に好ましくは0.010以上であり、そして、好ましくは0.025以下、より好ましくは0.020以下、更に好ましくは0.018以下、より更に好ましくは0.016以下、より更に好ましくは0.012以下である。

前記分散剤質量比は、示差熱重量同時測定装置(TG/DTA)を用いて実施例に記載の方法により測定される銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Aの含有量及び分散剤Dの含有量から算出される。

[0036] <改質セルロースB>

本発明に係る銅微粒子分散体は、改質セルロースBを含有する。改質セルロースBは、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上である。改質セルロースBは、銅微粒子分散体にチクソトロピー性を付与する役割を担う。

[0037] [アニオン変性セルロース繊維]

本発明において、「アニオン変性セルロース繊維」とは、セルロース繊維の少なくとも一部に、アニオン性基を有するセルロース繊維である。

アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、(亜)リン酸基及びスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

アニオン変性セルロース繊維としては、入手容易性及び効果の観点から、アニオン性基としてカルボキシ基を有するアニオン変性セルロース繊維が好ましい。

カルボキシ基を有するアニオン変性セルロース繊維は、セルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位のヒドロキシメチル基($-CH_2OH$)が選択的にカルボキシ基に変換されたカルボキシ変性セルロース繊維、すなわちセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位の炭素原子がカ

ルボキシ基を構成する炭素原子である変性セルロース繊維（以下「カルボキシ変性セルロース繊維」とも称する）が好ましい。

[0038] アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基含有量としては、修飾基の導入により、解繊性を高める観点から、好ましくは 0.1 mmol/g 以上、より好ましくは 0.5 mmol/g 以上、更に好ましくは 1.0 mmol/g 以上である。また、該アニオン性基含有量は、製造容易性の観点から、好ましくは 3 mmol/g 以下、より好ましくは 2 mmol/g 以下、更に好ましくは 1.8 mmol/g 以下である。なお、アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基含有量は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

[0039] (a) 炭化水素基

(a) 炭化水素基としては、一価の炭化水素基、例えば、直鎖又は分岐鎖の鎖式飽和炭化水素基、直鎖又は分岐鎖の鎖式不飽和炭化水素基、環式飽和炭化水素基、アリール基、アラルキル基及び複素環式芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

(a) 炭化水素基の炭素数は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、1以上であり、好ましくは3以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは18以下である。

直鎖又は分岐鎖の鎖式飽和炭化水素基は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは直鎖の鎖式飽和炭化水素基である。直鎖又は分岐鎖の鎖式飽和炭化水素基としては、例えば、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、ドコシル基、オクタコサニル基が好適に挙げられる。

直鎖又は分岐鎖の鎖式不飽和炭化水素基としては、例えば、プロペニル基

、ブテニル基、イソブテニル基、イソプレニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、オクタデセニル基が好適に挙げられる。

環式飽和炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロオクタデシル基が好適に挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ターフェニル基、及びこれらの基が後述する置換基で置換された基が好適に挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、及びこれらの基が後述する置換基で置換された基が好適に挙げられる。

複素環式芳香族炭化水素基としては、例えば、イミダゾール基、メチルイミダゾール基、エチルイミダゾール基、プロピルイミダゾール基、2-フェニルイミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、及びこれらの基が後述する置換基で置換された基が好適に挙げられる。

なお、上記のような（a）炭化水素基は、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基に修飾基を導入するための修飾用化合物として、上記の（a）炭化水素基を含有するアミン化合物を用いて導入することが好ましい。このようなアミン化合物としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン及び第4級アンモニウム化合物からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

[0040] （b）ポリマー基

本明細書において「（b）ポリマー基」とは、同じ構成単位の2個以上の

繰り返し構造を含有する官能基である。なお、本発明において、(b) ポリマー基は、上記の (a) 炭化水素基を除く。

(b) ポリマー基の式量(分子量)は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは100以上、より好ましくは500以上、更に好ましくは1,000以上、より更に好ましくは1,500以上であり、そして、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは10,000以下、より更に好ましくは7,000以下、より更に好ましくは5,000以下、より更に好ましくは4,000以下、より更に好ましくは3,500以下、より更に好ましくは2,500以下である。

(b) ポリマー基は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは、酸素原子を有する構造によって連結される繰り返し構造を有する官能基、より好ましくは、ポリオキシアルキレン構造、ポリシロキサン構造等の、酸素原子によって連結される繰り返し構造を有する官能基であり、更に好ましくは、ポリオキシアルキレン構造を有する官能基であり、より更に好ましくはアルコキシポリオキシアルキレン基である。

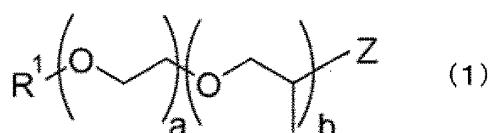
ポリオキシアルキレン構造は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは炭素数が2以上8以下のオキシアルキレンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のオキシアルキレンの(共)重合体構造、より好ましくは炭素数が2以上4以下のオキシアルキレンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のオキシアルキレンの(共)重合体構造、更に好ましくはエチレンオキシド(以下「EO」ともいう)及びプロピレンオキシド(以下「PO」ともいう)からなる群から選ばれる1種又は2種のオキシアルキレンの(共)重合体構造、より更に好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドがランダム又はブロック状に重合した共重合体構造(以下「EO/PO共重合体構造」ともいう)である。

なお、上記のような(b) ポリマー基は、修飾用化合物として、上記の (b) ポリマー基を含有するアミン化合物を用いて導入することが好ましい。

すなわち本発明の修飾基が（b）ポリマー基である場合、該修飾基は上記の（b）ポリマー基を含有するアミン化合物に由来するものであることが好ましい。アミン化合物としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン及び第4級アンモニウム化合物からなる群から選ばれる1種以上が好適に挙げられる。

（b）ポリマー基がE O／P O共重合体構造を含有するアミン化合物に由来する基である場合、該（b）ポリマー基を含有するアミン化合物の好適な構造としては下記の式（1）で示される構造が挙げられる。

[0041] [化1]



[0042] 前記式（1）中、R¹は水素原子、又は炭素数1以上6以下の炭化水素基を示す。E O由来の単位及びP O由来の単位はランダム又はブロック状に存在し、aはE Oの平均付加モル数を示す正の数、bはP Oの平均付加モル数を示す正の数である。

また、前記式（1）中のZは、E O／P O共重合体の片方の末端に存在するアミノ基を示す。

[0043] R¹は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、より好ましくはメチル基である。

aは、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは1以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは6以上、より更に好ましくは11以上、より更に好ましくは15以上、より更に好ましくは20以上、より更に好ましくは25以上、より更に好ましくは30以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは100以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは60以下、より更に好ましくは50以下、より更に好ましくは40以下、より更に好ましくは35以下である。

bは、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは1以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは5以上であり、そして、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下、より更に好ましくは25以下、より更に好ましくは20以下、より更に好ましくは15以下、より更に好ましくは10以下である。

前記式におけるa+bはEOとPOの合計の平均付加モル数を示す。a+bは、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上、より更に好ましくは10以上、より更に好ましくは20以上、より更に好ましくは30以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは100以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは60以下、より更に好ましくは50以下である。

[0044] EO/PO共重合体構造におけるPO由来の単位の含有率(モル%)は、前記aとbに基づいて計算することが可能であり、具体的には $b \times 100 / (a + b)$ より求めることができる。PO由来の単位の含有率は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは7モル%以上、より更に好ましくは10モル%以上、より更に好ましくは15モル%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下、更に好ましくは75モル%以下、より更に好ましくは60モル%以下、より更に好ましくは50モル%以下、より更に好ましくは40モル%以下、より更に好ましくは30モル%以下である。

[0045] 本発明において、改質セルロースBは、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)(以下「改質セルロース繊維(I)」とも称する)であることが好ましい。

改質セルロースBが上記特徴を有することで、銅ナノ粒子Aと改質セルロース繊維(1)のイオン結合部位又はアミド結合部位が相互作用して銅微粒子分散体にネットワーク構造を形成させ、より効率的にチクソトロピー性を発現できることができると考えられる。

また、前述のとおり、パワーデバイスの動作時の発熱量は更に大きくなってきており、250℃までに達すると言われている中、接合体としては、更に、250℃の環境下においても高い接合強度を維持することができる耐熱性も要求される場合がある。本発明に係る銅微粒子分散体によれば、特定の銅ナノ粒子A及び特定の改質セルロース繊維(1)を含有する場合には、得られる接合体を250℃の環境下で長期間保存された際においても高い接合強度を維持することができる耐熱性に優れた接合体を得ることもできると考えられる。

[0046] [改質セルロース繊維(B1)]

本発明において「アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(B1)」(以下「改質セルロース繊維(B1)」とも称する)とは、アニオン変性セルロース繊維が有するアニオン性基と、修飾基とがイオン結合を形成しているものである。すなわち、改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(B1)である場合は、該改質セルロース繊維(B1)は、好ましくはアニオン変性セルロース繊維と修飾基を構成する修飾用化合物(以下「修飾用化合物」ともいう)との塩であり、より好ましくはセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位のヒドロキシメチル基($-CH_2OH$)が選択的にカルボキシ基に変換されたカルボキシ変性セルロース繊維と修飾用化合物との塩であり、すなわちセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位の炭素原子がカルボキシ基を構成する炭素原子である変性セルロース繊維と修飾用化合物との塩である。

[0047] (改質セルロース繊維(B1)の修飾基)

改質セルロース繊維（Ｂ１）の修飾基は、前述の（ａ）炭化水素基及び（ｂ）ポリマー基からなる群から選ばれる１種以上である。これらの修飾基は１種又は２種以上が組み合わさって、アニオン変性セルロース繊維にイオン結合していてもよい。

（ａ）炭化水素基及び（ｂ）ポリマー基のより好適な範囲も、前記の通りである。

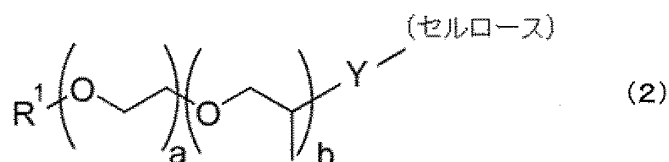
[0048] 改質セルロース繊維（Ｂ１）の修飾基が（ａ）炭化水素基である場合、前述の修飾用化合物は、好ましくは前記（ａ）炭化水素基を含有するアミン化合物であり、より好ましくは第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン及び第４級アンモニウム化合物からなる群から選ばれる１種以上であり、更に好ましくは第４級アンモニウム化合物であり、より更に好ましくはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）である。

該改質セルロース繊維（Ｂ１）の修飾基が（ｂ）ポリマー基であって、更に（ｂ）ポリマー基がＥＯ／ＰＯ共重合体構造を有するアミン化合物に由来するものである場合、該（ｂ）ポリマー基を含有するアミン化合物の好適な構造としては前記式（１）で示される構造が好ましく挙げられる。この場合、前記式（１）中、Ｚで表わされるアミノ基は、アニオン変性セルロース繊維に導入されたアニオン性基とイオン結合を形成する。

前記式（１）中、Ｚで表されるＥＯ／ＰＯ共重合体構造の片方の末端に存在するアミノ基の化学構造は、好ましくは－ＮＨ₂である。

すなわち、改質セルロース繊維（Ｂ１）において、ＥＯ／ＰＯ共重合体構造の片方の末端に存在する官能基がアミノ基であり、アニオン変性セルロース繊維がカルボキシ変性セルロース繊維であって、イオン結合をＹで表した場合の好適な構造としては、下記の式（２）で示される構造が挙げられる。

[0049] [化2]



[0050] 前記式(2)中、 R^1 、a、及びbは、前記式(1)と同じであり、 R^1 、a、及びbの具体例又は好ましい態様は、前記式(1)におけるものと同じである。また、前記式(2)中のYは $-N^+H_3-OOC-$ で表されるものであることが好ましい。

前記式(2)中のYが $-N^+H_3-OOC-$ で表されるものである場合、 $-N^+H_3-OOC-$ のうち、 $-NH_2$ は前記式(1)で示されるEO/PO共重合体構造の片方の末端に存在するZで表されるアミノ基に由来する基であることが好ましく、 $HOOC-$ はカルボキシ変性セルロース繊維のカルボキシ基に由来する基であることが好ましい。

EO/PO共重合体構造の片方の末端に存在する官能基がアミノ基である場合、修飾用化合物の市販品としては、米国ハンツマン(Huntzman)社製、ジェファーマミン(Jeffamine)Mシリーズなどが挙げられる。

[0051] 「改質セルロース繊維(BII)」

改質セルロース繊維(BII)（以下「改質セルロース繊維(BII)」とも称する）は、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維であり、好ましくは前述のセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位のヒドロキシメチル基($-CH_2OH$)が選択的にカルボキシ基に変換されたカルボキシ変性セルロース繊維と、前述の修飾用化合物とのアミド化反応によって生成されたもの、すなわちセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位の炭素原子がカルボキシ基を構成する炭素原子である変性セルロース繊維と、前述の修飾用化合物とのアミド化反応によって生成されたものである。

[0052] (改質セルロース繊維(BII)の修飾基)

改質セルロース繊維(BII)の修飾基としては、前述の(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、これらの中でも、(b)ポリマー基が好ましい。

(a) 炭化水素基及び (b) ポリマー基のより好適な範囲も、前記の通りである。

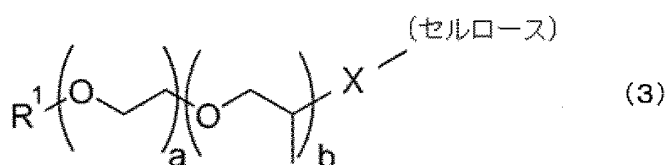
[0053] 改質セルロース繊維 (BII) の修飾基が (a) 炭化水素基である場合、前述の修飾用化合物は、好ましくは前記 (a) 炭化水素基を含有するアミン化合物であり、より好ましくは第 1 級アミン及び第 2 級アミンからなる群から選ばれる 1 種以上であり、更に好ましくは炭素数 3 以上 30 以下の直鎖又は分岐鎖の鎖式飽和炭化水素基を含有する第 1 級アミンである。

該改質セルロース繊維 (BII) の修飾基が (b) ポリマー基であって、更に (b) ポリマー基が EO/PO 共重合体構造を有するアミン化合物に由来するものである場合、該 (b) ポリマー基を含有するアミン化合物の好適な構造としては前記式 (1) で示される構造が挙げられる。この場合、前記式 (1) 中、Z で表わされるアミノ基は、アニオン変性セルロース繊維に導入されたアニオン性基 (カルボキシ基) とアミド結合を形成する。

Z で表される EO/PO 共重合体構造の片方の末端に存在するアミノ基の化学構造は、好ましくは $-NH_2$ である。

改質セルロース繊維 (BII) において、該改質セルロース繊維 (BII) の修飾基が前記 (b) ポリマー基であって、更に (b) ポリマー基が EO/PO 共重合体構造を有するアミン化合物に由来するものである場合、アミド結合を X で表した場合の好適な構造としては、下記の式 (3) で示される構造が挙げられる。

[0054] [化3]



[0055] 前記式 (3) 中、 R^1 、a、及び b は、前記式 (1) と同じであり、 R^1 、a、及び b の具体例又は好ましい態様は、前記式 (1) におけるものと同じである。また、前記式 (3) 中の X はアミド結合を示す。

X で表されるアミド結合は、 $-NH-CO-$ で表されるものであることが

好ましい。ここで —NH—OC— のうち、 —NH— は前記式(1)で示される E—O/P—O 共重合体の片方の末端に存在する Z で表されるアミノ基に由来する基であることが好ましく、 OC— はカルボキシ変性セルロース繊維のカルボキシ基に由来する基であることが好ましい。

[0056] 以上のとおり、改質セルロースBは、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)であり、より好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)であり、更に好ましくはセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位の炭素原子がアミド結合を構成する炭素原子であり、かつ、該アミド結合を介して修飾基を有する改質セルロース繊維である。

[0057] [改質セルロース繊維(I)の製造方法]

改質セルロースBが改質セルロース繊維(I)である場合には、改質セルロース繊維(I)は、例えば、原料のセルロース繊維にアニオン性基を導入してアニオン変性セルロース繊維を製造し(工程1)、次いで、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基に修飾基を導入させること(工程2)によって、製造することが好ましい。

[0058] (工程1)

《原料のセルロース繊維》

アニオン変性セルロース繊維の原料であるセルロース繊維としては、環境面から天然セルロースが好ましく、例えば、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ等の木材パルプ；コットンリントー、コットンリントのような綿系パルプ；麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ；バクテリアセルロース

が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

原料のセルロース繊維の平均繊維径は、取扱い性及びコストの観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下である。原料のセルロース繊維の平均繊維径は後述の実施例に記載の方法で求められる。

また、原料のセルロース繊維の平均繊維長は特に限定されないが、入手性及びコストの観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは $5,000\mu\text{m}$ 以下である。原料のセルロース繊維の平均繊維長は、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0059] 《アニオン性基の導入方法》

セルロース繊維にアニオン性基としてカルボキシ基を導入する方法としては、例えばセルロース繊維のヒドロキシ基を酸化してカルボキシ基に変換する方法や、セルロース繊維のヒドロキシ基に、カルボキシ基を有する化合物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を反応させる方法が挙げられる。

セルロース繊維のヒドロキシ基を酸化処理する方法としては、例えば、特開2015-143336号又は特開2015-143337号に記載の、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル (TEMPO) を触媒として、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤及び臭化ナトリウム等の臭化物を原料のセルロース繊維と反応させる方法が挙げられる。TEMPOを触媒としてセルロース繊維の酸化を行うことにより、セルロース繊維を構成するグルコースユニットのC6位のヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) が選択的にカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) に変換され、前述のカルボキシ変性セルロース繊維を得ることができる。本発明において、セルロース繊維にアニオン性基としてカルボキシ基を導入する方法としては、セルロース繊維のヒドロキシ基を酸化してカルボキシ基に変換する方法が好ましい。セルロー

ス繊維のヒドロキシ基を酸化してカルボキシ基に変換する方法としては、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル (TEMPO) を触媒として、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤及び臭化ナトリウム等の臭化物を原料のセルロース繊維と反応させる方法が好ましい。

セルロース繊維へアニオン性基としてスルホン酸基を導入する方法としては、セルロース繊維に硫酸を添加し加熱する方法等が挙げられる。

セルロース繊維へアニオン性基として(Ⅲ)リン酸基を導入する方法としては、乾燥状態又は湿潤状態のセルロース繊維に、(Ⅲ)リン酸又は(Ⅲ)リン酸誘導体の粉末や水溶液を混合する方法や、セルロース繊維の分散液に(Ⅲ)リン酸又は(Ⅲ)リン酸誘導体の水溶液を添加する方法等が挙げられる。これらの方法を採用した場合、一般的に、(Ⅲ)リン酸又は(Ⅲ)リン酸誘導体の粉末や水溶液を混合又は添加した後に、脱水処理及び加熱処理等を行う。本明細書において「(Ⅲ)リン酸」とは、亜リン酸及びリン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を意味する。

[0060] (工程2)

アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基への修飾基の導入は、アニオン性基に修飾基を導入するための修飾用化合物とアニオン変性セルロース繊維とを反応させることで達成され、改質セルロースBとして改質セルロース繊維(Ⅰ)が得られる。修飾基を導入する方法としては、(1)アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BⅠ)を得る場合は特開2015-143336号を参考にすることができ、(2)アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BⅡ)を得る場合は特開2015-143337号を参考にすることができる。

工程2の終了後、未反応の化合物等を除去するために、後処理を適宜行ってもよい。後処理の方法としては、例えば、ろ過、遠心分離、又は透析を用いることができる。

[0061] (微細化工程)

改質セルロース繊維(1)の製造方法のいずれかの段階においてセルロース繊維を微細化することにより、マイクロメートルスケールのセルロース繊維をナノメートルスケールに微細化することができる。微細化工程は、セルロース繊維を効率よく微細化する観点から、上記工程2の前、又は上記工程2の後に行うことが好ましく、上記工程2の後に行うことがより好ましい。また、セルロース繊維の平均繊維径をナノメートルサイズにまで小さくすることによって、銅微粒子分散体にチクソトロピー性をより有効的に付与できるため、好ましい。

微細化処理は公知の微細化処理方法を採用することができる。例えば、改質セルロース繊維(1)の平均繊維径をナノメートルサイズとする場合は、マスコロイダー等の磨砕機を用いた処理方法や、媒体中で高圧ホモジナイザーを用いた処理方法を実施すればよい。

媒体としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)といった炭素数1以上6以下のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等の炭素数3以上6以下のケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル等の炭素数4以上6以下のエステル；炭素数5又は6の飽和炭化水素又は不飽和炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；炭素数2以上5以下の低級アルキルエーテル；N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドといった極性溶媒が好適に挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。媒体の使用量は、セルロース繊維に対して、好ましくは1質量倍以上500質量倍以下である。

[0062] (短繊維化処理)

改質セルロース繊維(1)の製造方法のいずれかの段階において、セルロース繊維を短繊維化処理してもよい。

短繊維化処理は、対象のセルロース繊維をアルカリ処理、酸処理、熱処理、紫外線処理、電子線処理、機械処理及び酵素処理からなる群から選ばれる少なくとも１種の処理方法を施すことにより、行うことができる。

[0063] 〔改質セルロース繊維（Ⅰ）の性質〕

本発明における改質セルロース繊維（Ⅰ）の主な性質は以下の通りである。

（結晶構造）

改質セルロース繊維（Ⅰ）は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、セルロースⅠ型結晶構造を有するものが好ましい。

改質セルロース繊維（Ⅰ）の結晶化度は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは２０％以上、より好ましくは２５％以上、更に好ましくは３０％以上、より更に好ましくは３５％以上、より更に好ましくは４０％以上であり、そして、原料入手性の観点から、好ましくは９０％以下、より好ましくは８５％以下、更に好ましくは８０％以下、より更に好ましくは７５％以下、より更に好ましくは７０％以下である。なお、本明細書において、改質セルロース繊維（Ⅰ）の結晶化度は、Ｘ線回折法による回折強度値から算出したセルロースⅠ型結晶化度であり、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。なお、「セルロースⅠ型」とは天然セルロースの結晶形のことであり、「セルロースⅠ型結晶化度」とは、セルロース繊維全体のうち結晶領域量の占める割合のことを意味する。セルロースⅠ型結晶構造の有無は、Ｘ線回折測定において、 $2\theta = 22.6^\circ$ にピークがあることで判定することができる。

[0064] （平均繊維径）

改質セルロース繊維（Ⅰ）は、ナノメートルサイズになるように微細化処理を受けたものが好ましい。従って、改質セルロース繊維（Ⅰ）の平均繊維径は、取扱い性、入手性、及びコストの観点から、好ましくは１ｎｍ以上、より好ましくは２ｎｍ以上であり、そして、取扱い性、分散性及び銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは３００ｎｍ以下、より好

ましくは200nm以下、更に好ましくは100nm以下、より更に好ましくは50nm以下、より更に好ましくは30nm以下、より更に好ましくは20nm以下、より更に好ましくは15nm以下、より更に好ましくは10nm以下、より更に好ましくは5nm以下である。

[0065] (平均繊維長)

改質セルロース繊維(1)の平均繊維長は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは30nm以上、更に好ましくは50nm以上、より更に好ましくは100nm以上、より更に好ましくは200nm以上、より更に好ましくは250nm以上、より更に好ましくは280nm以上であり、そして、好ましくは1000nm以下、より好ましくは500nm以下、更に好ましくは400nm以下、より更に好ましくは350nm以下、より更に好ましくは320nm以下である。

[0066] (平均アスペクト比(平均繊維長/平均繊維径))

改質セルロース繊維(1)の平均アスペクト比(平均繊維長/平均繊維径)は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは30以上、より更に好ましくは50以上、より更に好ましくは70以上、より更に好ましくは80以上、より更に好ましくは90以上であり、そして、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは120以下、より更に好ましくは100以下である。より具体的には、好ましくは5以上300以下、より好ましくは10以上200以下、更に好ましくは30以上120以下、より更に好ましくは50以上120以下、より更に好ましくは70以上100以下、より更に好ましくは80以上95100以下、より更に好ましくは90以上100以下である。

改質セルロース繊維(1)の平均繊維径、平均繊維長及び平均アスペクト比は、後述の実施例に記載の方法によって求められる。

[0067] (修飾基の結合量及び導入率)

改質セルロース繊維（Ⅰ）における修飾基の結合量は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは 0.1 mmol/g 以上、より好ましくは 1.0 mmol/g 以上、更に好ましくは 2.0 mmol/g 以上、より更に好ましくは 2.5 mmol/g 以上であり、そして、好ましくは 5.5 mmol/g 以下、より好ましくは 4.5 mmol/g 以下、更に好ましくは 3.5 mmol/g 以下、より更に好ましくは 3.1 mmol/g 以下、より更に好ましくは 3.0 mmol/g 以下、より更に好ましくは 2.9 mmol/g 以下、より更に好ましくは 2.8 mmol/g 以下である。

改質セルロース繊維（Ⅰ）における修飾基の導入率は、分散性の観点から、好ましくは $10\text{ mol}\%$ 以上、より好ましくは $20\text{ mol}\%$ 以上、更に好ましくは $40\text{ mol}\%$ 以上、より更に好ましくは $50\text{ mol}\%$ 以上、より更に好ましくは $53\text{ mol}\%$ 以上であり、改質セルロースの生産性向上の観点から、好ましくは $90\text{ mol}\%$ 以下、より好ましくは $70\text{ mol}\%$ 以下、更に好ましくは $60\text{ mol}\%$ 以下である。

修飾基の結合量及び導入率は、修飾用化合物の種類や添加量、反応温度、反応時間、溶媒の種類等によって調整することができる。「修飾基の結合量（ mmol/g ）」及び「導入率（ $\text{mol}\%$ ）」とは、改質セルロース繊維（Ⅰ）において、アニオン性基に修飾基が導入された（結合した）量及び割合のことである。改質セルロース繊維（Ⅰ）における修飾基の結合量及び導入率は、例えば、アニオン性基がカルボキシ基の場合には、後述の実施例に記載の方法で算出される。

[0068] 本発明に係る銅微粒子分散体中の改質セルロースBの含有量は、該銅微粒子分散体から接合体の接合強度を高める観点から、 2500 質量ppm以下であり、好ましくは 2000 質量ppm以下、より好ましくは 1500 質量ppm以下、更に好ましくは 1000 質量ppm以下、より更に好ましくは 700 質量ppm以下である。そして、本発明に係る銅微粒子分散体中の改質セルロースBの含有量は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から

、好ましくは1質量ppm以上、より好ましくは10質量ppm以上、更に好ましくは50質量ppm以上、より更に好ましくは100質量ppm以上、より更に好ましくは150質量ppm以上である。より具体的には、優れた印刷寸法性と高い接合強度とを両立させる観点から、好ましくは1質量ppm以上2500質量ppm以下、より好ましくは10質量ppm以上2000質量ppm以下、更に好ましくは10質量ppm以上1500質量ppm以下、より更に好ましくは10質量ppm以上1000質量ppm以下、より更に好ましくは10質量ppm以上700質量ppm以下、より更に好ましくは50質量ppm以上700質量ppm以下、より更に好ましくは100質量ppm以上700質量ppm以下、より更に好ましくは150質量ppm以上700質量ppm以下である。本発明において「質量ppm」とは、質量基準での百万分率を意味する。

本発明において改質セルロースBがアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維（BI）、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維（BII）からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維（I）である場合は、その含有量が上記のように少ない場合であっても、銅ナノ粒子Aと改質セルロース繊維（I）のイオン結合部位又はアミド結合部位が銅ナノ粒子Aと特異的に相互作用することによって、物理的にネットワークを形成することができ、銅ナノ粒子Aを含有する銅微粒子分散体に十分なチクソトロピー性を付与できる。そのため、本発明に係る銅微粒子分散体は、改質セルロース繊維（I）の含有量が少なくても、印刷寸法性により優れ、また得られる接合体の接合強度はより高いものとなる。

[0069] 本発明に係る銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Aの含有量に対する改質セルロースBの含有量の質量比〔改質セルロースB／銅ナノ粒子A〕が、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは0.00001以上、より好ましくは0.00002以上、更に好ましくは0.0001以上、よ

り更に好ましくは0.0002以上、より更に好ましくは0.0003以上であり、一方、接合強度を有する接合体を得る観点から、好ましくは0.01以下、より好ましくは0.005以下、更に好ましくは0.001以下、より更に好ましくは0.0006以下、より更に好ましくは0.00055以下、より更に好ましくは0.0004以下である。

[0070] <分散媒C>

本発明に係る銅微粒子分散体は、分散媒Cを含有する。

分散媒Cは、銅微粒子分散体の分散安定性及び印刷寸法性の観点、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、(ポリ)アルキレングリコール、(ポリ)アルキレングリコール誘導体、テルペンアルコール、グリセリン(沸点:290℃、分子量:92)及びグリセリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

本明細書において「(ポリ)アルキレングリコール」とは、アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を意味する。「(ポリ)アルキレングリコール誘導体」も同義である。また、本明細書において「ポリアルキレングリコール」とはアルキレングリコール構造が2個以上連結されたグリコールを意味する。

[0071] (ポリ)アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール(沸点:197℃、分子量:62)、プロピレングリコール(沸点:188℃、分子量:76)、ジエチレングリコール(沸点:244℃、分子量:106)、トリエチレングリコール(沸点:287℃、分子量:150)、ジプロピレングリコール(沸点:232℃、分子量:134)、トリプロピレングリコール(沸点:273℃、分子量:192)、テトラプロピレングリコール(沸点:300℃以上、分子量:250)、ポリエチレングリコール(数平均分子量が好ましくは180以上1000以下、より好ましくは180以上600以下、更に好ましくは180以上400以下)、ポリプロピレングリコール(数平均分子量が好ましくは232以上1000以下、より好ましくは232以上600以下、更に好ましくは232以上500以下)、2

ーエチルー 1, 3-ヘキサンジオール（沸点：244℃、分子量：146）等が好ましく挙げられる。これらの中でも、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びポリエチレングリコール（数平均分子量が好ましくは180以上1000以下、より好ましくは180以上600以下、更に好ましくは180以上400以下）からなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、ジエチレングリコール、及びポリエチレングリコール（平均分子量が180以上400以下）からなる群から選ばれる1種以上が更に好ましい。

[0072] （ポリ）アルキレングリコール誘導体としては、例えば、前記（ポリ）アルキレングリコールの末端のヒドロキシ基がエーテル化又はエステル化された化合物等が挙げられる。

前記ポリアルキレングリコールの両末端のヒドロキシ基がエーテル化又はエステル化された化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：162℃、分子量：134）、ジエチレングリコールジブチルエーテル（沸点：254℃、分子量：218）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：216℃、分子量：178）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点：217℃、分子量：176）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点：247℃、分子量：204）が好ましく挙げられる。

前記ポリアルキレングリコールの片末端のヒドロキシ基がエーテル化又はエステル化された化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点：202℃、分子量：134）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点：231℃、分子量：162）が好ましく挙げられる。これらの中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

[0073] テルペンアルコールとしては、例えば、 α -テルピネオール（沸点：219℃、分子量：154）、リナロール（沸点：198℃、分子量：154）、ゲラニオール（沸点：229℃、分子量：154）、シトロネロール（沸点：225℃、分子量：156）等のモノテルペンアルコールが好ましく挙

げられる。これらの中でも、 α -テルピネオールがより好ましい。

[0074] グリセリン誘導体としては、グリセリンに由来する構造を含む溶媒であれば特に制限はなく、例えば、グリセリンのエーテル誘導体、グリセリンのエステル誘導体、ポリグリセリン、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物（例えばエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物）を挙げることができる。ポリグリセリンとしては、例えば、ジグリセリンやトリグリセリンが好ましく挙げられ、商業的に入手しうるポリグリセリンとして、例えば、阪本薬品工業株式会社製のポリグリセリン#310、ポリグリセリン#500、ポリグリセリン#750が好ましく挙げられる。グリセリンのエーテル誘導体としては、例えば、3-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,2-プロパンジオール（沸点：325℃、分子量204）が好ましく挙げられる。グリセリンのエステル誘導体としては、例えば、グリセリルトリブチレート（沸点：305℃、分子量302）が好ましく挙げられる。

[0075] 分散媒Cは、銅微粒子分散体の分散安定性及び印刷寸法性の観点、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは（ポリ）アルキレングリコール、（ポリ）アルキレングリコール誘導体及びテルペンアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、より好ましくはジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（数平均分子量が好ましくは180以上1000以下、より好ましくは180以上600以下、更に好ましくは180以上400以下）、 α -テルピネオール、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種を含み、更に好ましくはジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（数平均分子量180以上400以下）、 α -テルピネオール、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種を含む。

[0076] 分散媒Cの1気圧での沸点は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは180℃以上、より好ましくは200℃以上、更に好ましくは210℃以上、より更に好ましくは215℃以上であ

り、そして、好ましくは400℃以下、より好ましくは360℃以下、更に好ましくは330℃以下、より更に好ましくは300℃以下である。なお、分散媒Cとして2種以上を併用する場合には、該分散媒Cの沸点は、各分散媒の含有量（質量％）で重み付けした加重平均値である。

[0077] 分散媒Cの分子量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは60以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは130以上、より更に好ましくは150以上であり、そして、好ましくは600以下、より好ましくは450以下、更に好ましくは400以下、より更に好ましくは350以下、より更に好ましくは300以下である。分散媒Cとして2種以上を併用する場合には、該分散媒Cの分子量は、各分散媒の含有量（質量％）で重み付けした加重平均値である。

特に、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、分散媒Cの沸点が180℃以上であり、かつ、分散媒Cの分子量が600以下であることが好ましい。

[0078] 分散媒C中の（ポリ）アルキレングリコール、（ポリ）アルキレングリコール誘導体、テルペンアルコール、グリセリン及びグリセリン誘導体（以下、「分散媒C1」ともいう）の合計含有量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは50質量％以上、より好ましくは70質量％以上、更に好ましくは80質量％以上、より更に好ましくは90質量％以上、より更に好ましくは95質量％以上、より更に好ましくは98質量％以上、より更に好ましくは99質量％以上、より更に好ましくは99.9質量％以上、より更に好ましくは実質的に100質量％である。ここで「実質的に100質量％」とは、意図せずに含まれる成分を含みうることを意味する。意図せずに含まれる成分としては、例えば、分散媒C1に含まれる分散媒C1以外の分散媒Cが挙げられる。

[0079] 分散媒C中の（ポリ）アルキレングリコール、（ポリ）アルキレングリコール誘導体及びテルペンアルコール（以下、「分散媒C2」ともいう）の合計含有量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点か

ら、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは99.9質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。ここで「実質的に100質量%」とは、意図せずに含まれる成分を含みうることを意味する。意図せずに含まれる成分としては、例えば、分散媒C2中に含まれる分散媒C2以外の分散媒Cが挙げられる。

[0080] 分散媒C中のジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（数平均分子量180以上400以下）、 α -テルピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（以下、「分散媒C3」ともいう）の合計含有量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは99.9質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。ここで「実質的に100質量%」とは、意図せずに含まれる成分を含みうることを意味する。意図せずに含まれる成分としては、例えば、分散媒C3中に含まれる分散媒C3以外の分散媒Cが挙げられる。

[0081] 本発明に係る銅微粒子分散体中の分散媒Cの含有量は、銅微粒子分散体の分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは4質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは6質量%以上であり、そして、銅微粒子分散体の印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

[0082] 本発明に係る銅微粒子分散体中の分散媒Cの含有量に対する改質セルロースBの含有量の質量比〔改質セルロースB／分散媒C〕は、銅微粒子分散体の印刷寸法性を高める観点から、好ましくは0.0001以上、より好ましくは0.002以上、更に好ましくは0.005以上、より更に好ましくは0.007以上である。

また、質量比〔改質セルロースB／分散媒C〕は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.05以下、更に好ましくは0.04以下、より更に好ましくは0.03以下、より更に好ましくは0.02以下、より更に好ましくは0.01以下、より更に好ましくは0.008以下、より更に好ましくは0.006以下、より更に好ましくは0.004以下である。

そして、質量比〔改質セルロースB／分散媒C〕は、優れた印刷寸法性と高い接合強度とを両立させる観点からは、好ましくは0.0001以上0.1以下、より好ましくは0.002以上0.1以下、更に好ましくは0.002以上0.05以下、より更に好ましくは0.002以上0.04以下、より更に好ましくは0.002以上0.03以下、より更に好ましくは0.002以上0.02以下、より更に好ましくは0.002以上0.01以下、より更に好ましくは0.002以上0.008以下、より更に好ましくは0.002以上0.006以下、より更に好ましくは0.002以上0.004以下である。

[0083] 本発明に係る銅微粒子分散体中の水の含有量は、銅の酸化を抑制する観点、銅微粒子分散体の分散安定性、保存安定性及び印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度を高める観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.1質量%以下、より更に好ましくは0.01質量%以下である。

[0084] <銅マイクロ粒子>

本発明に係る銅微粒子分散体は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接

合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、銅マイクロ粒子を更に含有してもよい。

銅マイクロ粒子中の銅の含有量は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上、更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。

ここで「実質的に100質量%」とは、意図せずに含まれる成分を含みうることを意味する。意図せずに含まれる成分としては、例えば、不可避免的不純物が挙げられる。

[0085] 銅マイクロ粒子の平均粒径は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、好ましくは0.35 μm 超、より好ましくは0.5 μm 以上、更に好ましくは0.6 μm 以上、より更に好ましくは0.7 μm 以上であり、そして、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは8 μm 以下、更に好ましくは7 μm 以下、より更に好ましくは6 μm 以下である。

銅マイクロ粒子の平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0086] 本発明に係る銅微粒子分散体が銅マイクロ粒子を含む場合、該銅微粒子分散体中の銅マイクロ粒子の含有量は、銅微粒子分散体の分散安定性、保存安定性及び印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは65質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

[0087] 本発明に係る銅微粒子分散体が、銅マイクロ粒子を含む場合、銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子A及び銅マイクロ粒子の合計含有量に対する銅ナノ粒子Aの含有量の質量比〔銅ナノ粒子A／（銅ナノ粒子A＋銅マイクロ粒子）〕は、銅微粒子分散体の分散安定性、保存安定性及び印刷寸法性、並びに銅微

粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.4以上、更に好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは1.0未満、より好ましくは0.9以下、更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.75以下、より更に好ましくは0.7以下である。

[0088] [銅微粒子分散体の組成]

本発明に係る銅微粒子分散体において、銅微粒子分散体の分散安定性、保存安定性及び印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、銅ナノ粒子Aの含有量が好ましくは30質量%以上95質量%以下、分散剤Dの含有量が好ましくは0.05質量%以上10質量%以下、改質セルロースBの含有量が好ましくは1質量ppm以上2500質量ppm以下、分散媒Cの含有量が好ましくは4質量%以上60質量%以下、銅マイクロ粒子の含有量が好ましくは0質量%以上65質量%以下であることが好ましい。

本発明に係る銅微粒子分散体において、銅微粒子分散体の分散安定性、保存安定性及び印刷寸法性、並びに銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、銅ナノ粒子Aの含有量が好ましくは50質量%以上95質量%以下、分散剤Dの含有量が好ましくは0.1質量%以上3質量%以下、改質セルロースBの含有量が好ましくは10質量ppm以上700質量ppm以下、分散媒Cの含有量が好ましくは4質量%以上10質量%以下、銅マイクロ粒子の含有量が好ましくは0質量%以上45質量%以下であることがより好ましい。

[0089] 本発明に係る銅微粒子分散体は、本発明の効果を阻害しない範囲で、前記成分以外の他の成分として、各種添加剤を含んでもよい。該添加剤としては、銅ナノ粒子A及び銅マイクロ粒子以外の金属粒子、ガラスフリット等の焼結促進剤、酸化防止剤、粘度調整剤、pH調整剤、緩衝剤、消泡剤、レベリング剤、揮発抑制剤等が挙げられる。銅ナノ粒子A及び銅マイクロ粒子以外の金属粒子としては、例えば、亜鉛、ニッケル、銀、金、パラジウム、白金

といった金属粒子が挙げられる。

本発明に係る銅微粒子分散体中の添加剤の含有量は、1質量%以下であることが好ましい。

[0090] (界面活性剤)

本発明に係る銅微粒子分散体は、界面活性剤を更に含有してもよい。界面活性剤は、レベリング剤としての機能も有するものが好ましい。界面活性剤としては、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられ、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、アセチレン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型界面活性剤、多価アルコール型界面活性剤、脂肪酸アルカノールアミド、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が挙げられる。

これらの中でも、界面活性剤は、好ましくはアセチレン系界面活性剤である。

[0091] アセチレン系界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、及びこれらのエチレンオキシド (EO) 付加物が好ましく挙げられる。これらの中でも、より好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO付加物からなる群から選ばれる1種以上である。

アセチレン系界面活性剤のエチレンオキシドの平均付加モル数 (以下、「EO平均付加モル数」ともいう) は、好ましくは1モル以上であり、そして、好ましくは3.5モル以下、より好ましくは3.0モル以下、更に好ましくは

25モル以下、より更に好ましくは20モル以下、より更に好ましくは15モル以下、より更に好ましくは10モル以下である。

- [0092] アセチレン系界面活性剤のHLB値は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは18以下、より好ましくは17以下、更に好ましくは15以下である。

本明細書においてHLB値は、親水性親油性バランス (Hydrophilic-Lipophile Balance) として界面活性剤の水及び油への親和性を示す値であり、グリフィン法により次式から求めることができる。また、各製品のカタログ値を参照することもできる。

$$\text{HLB 値} = 20 \times \left[\left(\text{界面活性剤中に含まれる親水基の式量の総和} \right) / \left(\text{界面活性剤の分子量} \right) \right]$$

界面活性剤中に含まれる親水基としては、例えば、ヒドロキシ基、エチレンオキシ基が挙げられる。

- [0093] アセチレン系界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフィノール104 (2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール)、サーフィノール420 (2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO付加物 (EO平均付加モル数: 1.3)、HLB値: 4 (カタログ値))、サーフィノール440 (2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO付加物 (EO平均付加モル数: 3.5)、HLB値: 8 (カタログ値))、サーフィノール465 (2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO付加物 (EO平均付加モル数: 10)、HLB値: 13 (カタログ値))、サーフィノール485 (2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO付加物 (EO平均付加モル数: 30)、HLB値: 17 (カタログ値)) (以上、日信化学工業株式会社製) が挙げられる。

- [0094] [銅微粒子分散体の製造]

本発明に係る銅微粒子分散体は、公知の方法により予め調製した銅ナノ粒子Aに分散媒C、改質セルロースB、及び必要に応じて、分散剤D、銅マイ

クロ粒子や各種添加剤等を添加及び混合する方法；銅原料化合物、還元剤、分散剤D、及び必要に応じて銅原料化合物及び還元剤を分散させるための溶媒を混合して、該銅原料化合物を還元して銅ナノ粒子Aの分散体を得た後、分散媒C、改質セルロースB、及び必要に応じて銅マイクロ粒子や各種添加剤等を添加及び混合する方法等により得ることができる。これらの中でも、銅微粒子分散体の分散安定性を向上させて、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、予め分散剤Dを含む銅ナノ粒子Aの乾燥粉（以下、「銅ナノ粒子乾燥粉」ともいう）を得た後、分散媒C、改質セルロースB、及び必要に応じて銅マイクロ粒子や各種添加剤等を添加及び混合する方法が好ましい。

銅ナノ粒子乾燥粉は、銅原料化合物、還元剤、及び分散剤Dを混合し、該銅原料化合物が還元剤により還元され、分散剤Dで分散されてなる銅ナノ粒子Aの分散体を得た後、該銅ナノ粒子Aの分散体を凍結乾燥等により乾燥させて得ることが好ましい。

また、改質セルロースBは、予め分散媒Cを用いて分散させた後、分散体として配合されることが好ましい。

[0095] 銅原料化合物としては、銅を含む化合物であれば特に制限はない。

銅原料化合物としては、例えば、硫酸銅、硝酸銅、酸化第二銅、酸化第一銅、ギ酸銅、酢酸銅、シュウ酸銅が好ましく挙げられる。銅原料化合物は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0096] 還元剤としては、銅原料化合物を還元できる化合物であれば特に制限はない。

還元剤としては、例えば、ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン及び抱水ヒドラジンといったヒドラジン系化合物；水素化ホウ素ナトリウムといったホウ素化合物；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムといった無機酸塩が好ましく挙げられる。

還元剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0097] 銅原料化合物及び還元剤を分散させる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールが好ましく挙げられる。

[0098] 還元反応の温度は、銅ナノ粒子Aの粒径を小さくし、均一にする観点から、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは20℃以上、より更に好ましくは30℃以上であり、そして、安定に銅ナノ粒子を生産する観点から、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは60℃以下、より更に好ましくは50℃以下の範囲で行うことが好ましい。還元反応は、空気雰囲気下であってもよく、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下であってもよい。

[0099] 銅微粒子分散体の製造においては、未反応の還元剤、銅ナノ粒子Aの分散に寄与しない余剰の分散剤D等の不純物を除去する観点から、凍結乾燥の前に銅ナノ粒子Aの分散体を精製してもよい。

銅ナノ粒子Aの分散体を精製する方法は、特に制限はなく、透析、限外濾過等の膜処理；遠心分離処理等の方法が挙げられる。これらの中でも、不純物を効率的に除去する観点から、膜処理が好ましく、透析がより好ましい。透析に用いる透析膜の材質としては、再生セルロースが好ましい。

透析膜の分画分子量は、不純物を効率的に除去する観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは70,000以下である。

本発明に係る銅微粒子分散体は、更に必要に応じて前述の各種添加剤を添加し、フィルター等による濾過処理を行うことにより得ることができる。

[0100] 本発明に係る銅微粒子分散体は、銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性が良好であるため、各種電子電気機器の導電性部材の形成に用いることができる。該導電性部材は、はんだ等の接合材；RF

I D (radio frequency identifier) タグ等のアンテナ；MLCC（積層セラミックコンデンサ）等のコンデンサ；電子ペーパー；液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の画像表示装置；有機EL素子；有機トランジスタ；プリント配線板、フレキシブル配線板等の配線板；有機太陽電池；フレキシブルセンサー等のセンサー等に用いることが好ましい。これらの中でも、本発明に係る銅微粒子分散体は、該銅微粒子分散体から得られる接合体の接合強度及び250℃耐熱性を高める観点から、複数の金属部材の接合に用いることが好ましく、接合材ペーストとして用いることがより好ましい。

[0101] [接合体の製造方法]

本発明に係る接合体の製造方法は、銅微粒子分散体を複数の金属部材の間に介在させて加熱する工程を含む、接合体の製造方法であって、銅微粒子分散体が、前述の本発明に係る銅微粒子分散体である。

本発明に係る銅微粒子分散体は、複数の金属部材の接合に用いる場合、該銅微粒子分散体を複数の金属部材の間に介在させて加熱する工程を含む、接合体の製造方法に用いることが好ましい。

[0102] 前記加熱する工程における加熱処理の温度は、接合強度の観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、更に好ましくは200℃以上であり、好ましくは350℃以下、より好ましくは300℃以下、更に好ましくは260℃以下である。

前記加熱する工程における加熱処理は、無加圧下及び加圧下のいずれでも行うことができるが、接合強度の観点から、加圧下が好ましい。前記加熱する工程における加熱処理の圧力は、接合強度を向上させる観点から、好ましくは5MPa以上、より好ましくは8MPa以上、更に好ましくは10MPa以上、より更に好ましくは15MPa以上であり、生産性の観点から、好ましくは50MPa以下、より好ましくは30MPa以下、更に好ましくは20MPa以下である。

前記加熱する工程における加熱処理の時間は、加熱処理の温度や圧力によって適宜調整することができる。

前記加熱する工程における雰囲気は、空気雰囲気であってもよく、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であってもよく、水素ガス等の還元性ガス雰囲気でもよいが、銅の酸化の抑制と安全性の観点から、窒素ガス雰囲気がより好ましい。

[0103] 本発明において接合する金属部材としては、例えば金基板、金メッキ基板、銀基板、銀メッキ金属基板、銅基板、パラジウム基板、パラジウムメッキ金属基板、プラチナ基板、プラチナメッキ金属基板、アルミニウム基板、ニッケル基板、ニッケルメッキ金属基板、スズ基板、スズメッキ金属基板等の金属系基板又は金属製基板；電気絶縁性基板の電極等の金属部分が好ましく挙げられる。本発明で用いる複数の金属部材は、同じ種類の金属部材であっても、異なる種類の金属部材であってもよい。

本発明における金属部材の接合は、コンデンサ、抵抗等のチップ部品と回路基板との接合；メモリ、ダイオード、トランジスタ、IC、CPU等の半導体チップとリードフレーム又は回路基板との接合；高発熱の半導体チップと冷却板との接合等に用いることができる。

[0104] 前記銅微粒子分散体の金属部材への付与方法としては、スロットダイコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、ドクターブレードイング、ナイフエッジコーティング、バーコーティング等の各種塗布方法；ステンシル印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、ディスペンサー印刷、インクジェット印刷等の各種パターンニング印刷方法が挙げられる。これらの中ではステンシル印刷が好ましい。

前記銅微粒子分散体の金属部材への付与量は、接合する金属部材の大きさ、種類に応じて適宜調整することができる。

[0105] 前記接合体の接合強度は、好ましくは20MPa以上である。前記接合強度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0106] 上述の実施形態に関し、本発明は更に以下の実施態様を開示する。

<1>

銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上である、銅微粒子分散体。

<2>

銅ナノ粒子Aの平均粒径が、好ましくは100nm以上、より好ましくは105nm以上、更に好ましくは110nm以上、より更に好ましくは115nm以上、より更に好ましくは120nm以上であり、そして、好ましくは270nm以下、より好ましくは250nm以下、更に好ましくは240nm以下、より更に好ましくは230nm以下、より更に好ましくは220nm以下である、<1>に記載の銅微粒子分散体。

<3>

銅ナノ粒子Aが、分散剤Dで分散されてなるものである、<1>又は<2>に記載の銅微粒子分散体。

<4>

分散剤Dが、カルボキシ基を有する低分子量分散剤及び親水性基を含むポリマー分散剤からなる群から選ばれる1種以上である、<3>に記載の銅微粒子分散体。

<5>

前記低分子量分散剤が、炭素数1以上24以下の脂肪族カルボン酸、及び炭素数2以上34以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸からなる群から選ばれる1種以上である、<4>に記載の銅微粒子分散体。

<6>

前記ポリマー分散剤が、カルボキシ基を有するモノマー（ $p-1$ ）由来の構成単位及びポリアルキレングリコールセグメントを有するモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位を含むビニル系ポリマーPである、＜4＞に記載の銅微粒子分散体。

＜7＞

モノマー（ $p-1$ ）が、好ましくは（メタ）アクリル酸及びマレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは（メタ）アクリル酸であり、更に好ましくはメタクリル酸である、＜6＞に記載の銅微粒子分散体。

＜8＞

モノマー（ $p-2$ ）が、好ましくは、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート及びアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートである、＜6＞又は＜7＞に記載の銅微粒子分散体。

＜9＞

ビニル系ポリマーPの全構成単位中におけるモノマー（ $p-1$ ）由来の構成単位の含有量が、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である、＜6＞～＜8＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜10＞

ビニル系ポリマーPの全構成単位中のモノマー（ $p-2$ ）由来の構成単位の含有量が、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは65質量%以上であり、そして、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下である、＜6＞～＜9＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜11＞

ビニル系ポリマーPの酸価が、好ましくは20 mg KOH/g以上、より好ましくは25 mg KOH/g以上、更に好ましくは30 mg KOH/g以上、より更に好ましくは35 mg KOH/g以上、より更に好ましくは40 mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは250 mg KOH/g以下、より好ましくは200 mg KOH/g以下、更に好ましくは150 mg KOH/g以下、より更に好ましくは110 mg KOH/g以下である、＜6＞～＜10＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜12＞

前記銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Aの含有量が、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは52質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは94質量%以下、更に好ましくは93質量%以下である、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜13＞

前記銅微粒子分散体中の分散剤Dの含有量が、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上、より更に好ましくは0.4質量%以上、より更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.7質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下、より更に好ましくは1.5質量%以下である、＜3＞～＜12＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜14＞

前記銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子A及び分散剤Dの合計含有量に対する分散剤Dの含有量の質量比〔分散剤D／（銅ナノ粒子A＋分散剤D）〕が、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.006以上、より更に好ましくは0.008以上、より更に好ましくは0.010以上であり、そして、好ましくは0.025以下、より好まし

くは0.020以下、更に好ましくは0.018以下、より更に好ましくは0.016以下、より更に好ましくは0.012以下である、 $\langle 3 \rangle \sim \langle 13 \rangle$ のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 1 5 >

前記改質セルロース B が、好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維（B I）、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維（B II）からなる群から選ばれる 1 種以上の改質セルロース繊維（I）であり、より好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維（B II）である、＜1＞～＜14＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 1 6 >

前記アニオン変性セルロース繊維が、セルロース繊維を構成するグルコースユニットのC 6 位の炭素原子がカルボキシ基を構成する炭素原子である変性セルロース繊維である、＜1 5＞に記載の銅微粒子分散体。

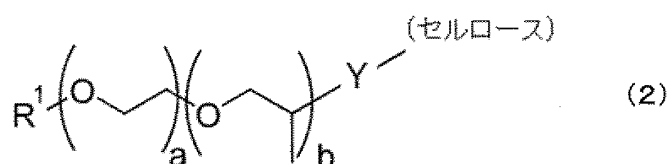
< 1 7 >

改質セルロース繊維（Ｂ１）の修飾基が、好ましくは（ｂ）ポリマー基である、＜１５＞又は＜１６＞に記載の銅微粒子分散体。

< 1 8 >

改質セルロース繊維（Ｂ１）が、下記の式（２）で示される構造を有する、＜１５＞～＜１７＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

[化4]



(式(2)中、Yはイオン結合を示し、R¹は水素原子、又は炭素数1以上6

以下の炭化水素基を示す。E O由来の単位及びP O由来の単位はランダム又はブロック状に存在し、aはE Oの平均付加モル数を示す正の数、bはP Oの平均付加モル数を示す正の数である。)

< 1 9 >

改質セルロース繊維 (BII) が、好ましくはセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC 6位の炭素原子がアミド結合を構成する炭素原子であり、かつ、該アミド結合を介して修飾基を有する改質セルロース繊維である、< 1 5 > ~ < 1 8 >のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 2 0 >

改質セルロース繊維 (BII) が、好ましくはセルロース繊維を構成するグルコースユニットのC 6位のヒドロキシメチル基 ($-CH_2OH$) が選択的にカルボキシ基に変換されたカルボキシ変性セルロース繊維と修飾用化合物とのアミド化反応によって生成されたものである、< 1 5 > ~ < 1 8 >のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

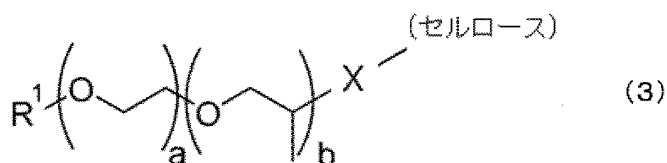
< 2 1 >

改質セルロース繊維 (BII) の修飾基が、好ましくは (b) ポリマー基である、< 1 5 > ~ < 2 0 >のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 2 2 >

改質セルロース繊維 (BII) が、下記の式 (3) で示される構造を有する、< 1 5 > ~ < 2 1 >のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

[化5]



(式 (3) 中、Xはアミド結合を示し、R¹は水素原子、又は炭素数1以上6以下の炭化水素基を示す。E O由来の単位及びP O由来の単位はランダム又はブロック状に存在し、aはE Oの平均付加モル数を示す正の数、bはP Oの平均付加モル数を示す正の数である。)

< 2 3 >

改質セルロース B が、好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維 (B I)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維 (B II) からなる群から選ばれる 1 種以上の改質セルロース繊維 (I) であり、より好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維 (B II) であり、更に好ましくはセルロース繊維を構成するグルコースユニットの C 6 位の炭素原子がアミド結合を構成する炭素原子であり、かつ、該アミド結合を介して修飾基を有する改質セルロース繊維である、< 1 > ~ < 2 2 > のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 2 4 >

改質セルロース繊維 (I) の結晶化度が、好ましくは 2 0 % 以上、より好ましくは 2 5 % 以上、更に好ましくは 3 0 % 以上、より更に好ましくは 3 5 % 以上、より更に好ましくは 4 0 % 以上であり、そして、好ましくは 9 0 % 以下、より好ましくは 8 5 % 以下、更に好ましくは 8 0 % 以下、より更に好ましくは 7 5 % 以下、より更に好ましくは 7 0 % 以下である、< 1 5 > ~ < 2 3 > のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 2 5 >

改質セルロース繊維 (I) の平均繊維径が、好ましくは 1 n m 以上、より好ましくは 2 n m 以上であり、そして、好ましくは 3 0 0 n m 以下、より好ましくは 2 0 0 n m 以下、更に好ましくは 1 0 0 n m 以下、より更に好ましくは 5 0 n m 以下、より更に好ましくは 3 0 n m 以下、より更に好ましくは 2 0 n m 以下、より更に好ましくは 1 5 n m 以下、より更に好ましくは 1 0 n m 以下、より更に好ましくは 5 n m 以下である、< 1 5 > ~ < 2 4 > のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

< 2 6 >

改質セルロース繊維（１）の平均アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）が、好ましくは５以上、より好ましくは１０以上、更に好ましくは３０以上、より更に好ましくは５０以上、より更に好ましくは７０以上、より更に好ましくは８０以上、より更に好ましくは９０以上であり、そして、好ましくは３００以下、より好ましくは２００以下、更に好ましくは１２０以下、より更に好ましくは１００以下である、＜１５＞～＜２５＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜２７＞

前記銅微粒子分散体中の改質セルロースＢの含有量が、好ましくは２００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１５００質量ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０００質量ｐｐｍ以下、より更に好ましくは７００質量ｐｐｍ以下であり、そして、好ましくは１質量ｐｐｍ以上、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以上、更に好ましくは５０質量ｐｐｍ以上、より更に好ましくは１００質量ｐｐｍ以上、より更に好ましくは１５０質量ｐｐｍ以上である、＜１＞～＜２６＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜２８＞

前記銅微粒子分散体中の改質セルロースＢの含有量が、好ましくは１質量ｐｐｍ以上２５００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以上２０００質量ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０質量ｐｐｍ以上１５００質量ｐｐｍ以下、より更に好ましくは１０質量ｐｐｍ以上１０００質量ｐｐｍ以下、より更に好ましくは１０質量ｐｐｍ以上７００質量ｐｐｍ以下、より更に好ましくは５０質量ｐｐｍ以上７００質量ｐｐｍ以下、より更に好ましくは１００質量ｐｐｍ以上７００質量ｐｐｍ以下、より更に好ましくは１５０質量ｐｐｍ以上７００質量ｐｐｍ以下である、＜１＞～＜２７＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜２９＞

前記銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Ａの含有量に対する改質セルロースＢの含有量の質量比〔改質セルロースＢ／銅ナノ粒子Ａ〕が、好ましくは０．

0.0001以上、より好ましくは0.0002以上、更に好ましくは0.0001以上、より更に好ましくは0.0002以上、より更に好ましくは0.0003以上であり、そして、好ましくは0.01以下、より好ましくは0.005以下、更に好ましくは0.001以下、より更に好ましくは0.0006以下、より更に好ましくは0.00055以下、より更に好ましくは0.0004以下である、＜1＞～＜28＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜30＞

分散媒Cが、（ポリ）アルキレングリコール、（ポリ）アルキレングリコール誘導体、テルペンアルコール、グリセリン及びグリセリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、＜1＞～＜29＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜31＞

分散媒Cの1気圧での沸点が、好ましくは180℃以上、より好ましくは200℃以上、更に好ましくは210℃以上、より更に好ましくは215℃以上であり、そして、好ましくは400℃以下、より好ましくは360℃以下、更に好ましくは330℃以下、より更に好ましくは300℃以下である、＜1＞～＜30＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜32＞

前記銅微粒子分散体中の分散媒Cの含有量が、好ましくは4質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは6質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である、＜1＞～＜31＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜33＞

前記銅微粒子分散体中の分散媒Cの含有量に対する改質セルロースBの含有量の質量比〔改質セルロースB／分散媒C〕は、好ましくは0.0001

以上、より好ましくは0.002以上、更に好ましくは0.005以上、より更に好ましくは0.007以上であり、そして、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.05以下、更に好ましくは0.04以下、より更に好ましくは0.03以下、より更に好ましくは0.02以下、より更に好ましくは0.01以下、より更に好ましくは0.008以下、より更に好ましくは0.006以下、より更に好ましくは0.004以下である、＜1＞～＜32＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜34＞

前記銅微粒子分散体中の分散媒Cの含有量に対する改質セルロースBの含有量の質量比〔改質セルロースB／分散媒C〕が、好ましくは0.0001以上0.1以下、より好ましくは0.002以上0.1以下、更に好ましくは0.002以上0.05以下、より更に好ましくは0.002以上0.04以下、より更に好ましくは0.002以上0.03以下、より更に好ましくは0.002以上0.02以下、より更に好ましくは0.002以上0.01以下、より更に好ましくは0.002以上0.008以下、より更に好ましくは0.002以上0.006以下、より更に好ましくは0.002以上0.004以下である、＜1＞～＜33＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜35＞

銅マイクロ粒子を更に含有する、＜1＞～＜34＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜36＞

銅マイクロ粒子の平均粒径が、好ましくは0.35 μm 超、より好ましくは0.5 μm 以上、更に好ましくは0.6 μm 以上、より更に好ましくは0.7 μm 以上であり、そして、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは8 μm 以下、更に好ましくは7 μm 以下、より更に好ましくは6 μm 以下である、＜35＞に記載の銅微粒子分散体。

＜37＞

前記銅微粒子分散体中の銅マイクロ粒子の含有量が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは65質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、＜35＞又は＜36＞に記載の銅微粒子分散体。

＜38＞

前記銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子A及び銅マイクロ粒子の合計含有量に対する銅ナノ粒子Aの含有量の質量比〔銅ナノ粒子A／（銅ナノ粒子A＋銅マイクロ粒子）〕が、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.4以上、更に好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは1.0未満、より好ましくは0.9以下、更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.75以下、より更に好ましくは0.7以下である、＜35＞～＜37＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

＜39＞

銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、（a）炭化水素基及び（b）ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、

該改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維（B1）、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維（

B II) からなる群から選ばれる 1 種以上の改質セルロース繊維 (I) であり、

該改質セルロース繊維 (I) の結晶化度が 20% 以上 90% 以下である、銅微粒子分散体。

< 40 >

銅ナノ粒子 A と、改質セルロース B と、分散媒 C と、銅マイクロ粒子とを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子 A の平均粒径が 50 nm 以上 350 nm 以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロース B の含有量が 2500 質量 ppm 以下であり、

該改質セルロース B が、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a) 炭化水素基及び (b) ポリマー基からなる群から選ばれる 1 種以上であり、

該改質セルロース B が、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維 (B I)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維 (B II) からなる群から選ばれる 1 種以上の改質セルロース繊維 (I) であり、

該改質セルロース (I) の結晶化度が 20% 以上 90% 以下であり、

該銅マイクロ粒子の平均粒径が 0.35 μ m 超 10 μ m 以下である、銅微粒子分散体。

< 41 >

銅ナノ粒子 A と、改質セルロース B と、分散媒 C と、分散剤 D と、銅マイクロ粒子とを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子 A が、分散剤 D で分散されてなるものであり、

該銅ナノ粒子 A の平均粒径が 50 nm 以上 350 nm 以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、

該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、

該改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)であり、

該改質セルロース(I)の結晶化度が20%以上90%以下であり、

該銅マイクロ粒子の平均粒径が0.35 μ m超10 μ m以下である、銅微粒子分散体。

<42>

複数の金属部材の接合に用いる、<1>~<41>のいずれかに記載の銅微粒子分散体。

<43>

<1>~<41>のいずれかに記載の銅微粒子分散体を複数の金属部材の間に介在させて加熱する工程を含む、接合体の製造方法。

<44>

前記銅微粒子分散体の金属部材への付与方法がステンシル印刷である、<43>に記載の接合体の製造方法。

<45>

前記加熱する工程における加熱処理の温度が、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、更に好ましくは200℃以上であり、そして、好ましくは350℃以下、より好ましくは300℃以下、更に好ましくは

260℃以下である、＜43＞又は＜44＞に記載の接合体の製造方法。

＜46＞

前記加熱する工程における加熱処理の圧力が、好ましくは5MPa以上、より好ましくは8MPa以上、更に好ましくは10MPa以上、より更に好ましくは15MPa以上であり、生産性の観点から、好ましくは50MPa以下、より好ましくは30MPa以下、更に好ましくは20MPa以下である、＜43＞～＜45＞のいずれかに記載の接合体の製造方法。

＜47＞

＜1＞～＜41＞のいずれかに記載の銅微粒子分散体の、接合材ペーストへの使用。

実施例

[0107] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

各種物性は、以下の方法により測定又は算出した。

[0108] [ビニル系ポリマーPの数平均分子量Mnの測定]

ビニル系ポリマーPの数平均分子量Mnはゲル浸透クロマトグラフィー法により求めた。測定試料は、ガラスバイアル中にポリマー0.1gを溶離液10mLと混合し、25℃で10時間、マグネチックスターラーで攪拌し、シリンジフィルター（DISMIC-13HP PTFE 0.2μm、アドバンテック東洋株式会社製）で濾過したものをを用いた。測定条件を下記に示す。

GPC装置：東ソー株式会社製「HLC-8320GPC」

カラム：東ソー株式会社製「TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolumn Super AW-H」

溶離液：N，N-ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液

流速：0.5 mL/min

標準物質：単分散ポリスチレンキット 東ソー株式会社製「PSt Quick B (F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PSt Quick C (F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)」

[0109] [ビニル系ポリマーPの酸価の測定]

ビニル系ポリマーPの酸価は、JIS K0070-1992（電位差滴定方法）に準じて測定した。ただし、測定溶媒のみJIS K0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン＝4：6（容量比））に変更した。

[0110] [銅ナノ粒子Aの平均粒径及び銅マイクロ粒子の平均粒径の測定]

走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテク製、電解放出型走査電子顕微鏡：S-4800）を用い、銅ナノ粒子A又は銅マイクロ粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）像を撮影した。倍率は粒子の粒径に応じて決定し、5000倍から150000倍の範囲で撮影を行った。画像解析ソフトImageJ（アメリカ国立衛生研究所）を用いてSEM像を解析し、1サンプルあたり100個以上の粒子について粒径を求め、それらの算術平均値をそれぞれ銅ナノ粒子Aの平均粒径及び銅マイクロ粒子の平均粒径とした。

[0111] [分散剤質量比〔分散剤D／（銅ナノ粒子A＋分散剤D）〕の算出]

示差熱重量同時測定装置（TG/DTA）（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、商品名：STA7200RV）を用いて、試料（分散剤Dを含む銅ナノ粒子Aの乾燥粉）10mgをアルミパンセルに計量し、50mL/分の窒素フロー下で10℃/分の昇温速度で35℃から550℃まで昇温し、質量減少量を測定した。35℃から550℃までの質量減少量を分散剤Dの質量、550℃での残質量を銅ナノ粒子Aの質量として、分散剤質量比〔分散剤D／（銅ナノ粒子A＋分散剤D）〕を以下の式で算出した。

分散剤質量比＝（35℃から550℃までの質量減少量）／（35℃から550℃までの質量減少量＋550℃での残質量）

[0112] [改質セルロース繊維（１）、アニオン変性セルロース繊維、及び短繊維化アニオン変性セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長及びアスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）の算出]

測定対象のセルロース繊維のサイズによって、下記（１）及び（２）の測定方法のうちのいずれかを選択して測定した。

（１）改質セルロース繊維（１）

測定対象のセルロース繊維に脱イオン水又はN，N－ジメチルホルムアミド（DMF）を加えて、その含有率が0．0001質量％の分散液を作製した。該分散液をマイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡（AFM）（Digital instrument社製、Nanoscope II Tappingmode AFM；プローブはナノセンサーズ社製、Point Probe（NCH）を使用）を用いて、該観察試料中のセルロース繊維の繊維高さ（繊維のあるところとないところの高さの差）を測定した。その際、該セルロース繊維が確認できる顕微鏡画像において、セルロース繊維を100本抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径を算出した。繊維方向の距離より、平均繊維長を算出した。また、算出した平均繊維径及び平均繊維長から、アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）を算出した。

（２）アニオン変性セルロース繊維、短繊維化アニオン変性セルロース繊維

測定対象のセルロース繊維に脱イオン水を加えて、その含有率が0．01質量％の分散液を作製した。該分散液を湿式分散タイプ画像解析粒度分布計（ジャスコインターナショナル社製、商品名：IF－3200）を用いて、フロントレンズ：2倍、テレセントリックズームレンズ：1倍、画像分解能：0．835μm／ピクセル、シリンジ内径：6515μm、スぺーサー厚み：500μm、画像認識モード：ゴースト、閾値：8、分析サンプル量：1mL、サンプリング：15％の条件で測定した。そして、セルロース繊維を長方形と近似した際の短軸の長さを繊維径、長軸の長さを繊維長として、それぞれの値をセルロース繊維100本について測定し、平均値を算出した

。また、算出した平均繊維径及び平均繊維長から、アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）を算出した。

- [0113] [アニオン変性セルロース繊維、短繊維化アニオン変性セルロース繊維及び改質セルロース繊維（Ⅰ）のアニオン性基（カルボキシ基）含有量の測定]

乾燥質量 0.5 g の測定対象のセルロース繊維をビーカーにとり、脱イオン水又はメタノール／脱イオン水＝2／1（体積比）の混合溶媒を加えて全体で 55 mL とし、ここに 0.01 M 塩化ナトリウム水溶液 5 mL を加えて分散液を調製した。測定対象のセルロース繊維が十分に分散するまで該分散液を撹拌した。この分散液に 0.1 M 塩酸を加えて pH を 2.5～3 に調整し、自動滴定装置（東亜ディーケーケー株式会社製、AUT-701）を用い、0.05 M 水酸化ナトリウム水溶液を、待ち時間 60 秒の条件で該分散液に滴下し、1 分ごとの電導度及び pH の値を測定した。pH 11 程度になるまで測定を続け、電導度曲線を得た。この電導度曲線から、水酸化ナトリウム水溶液滴定量を求め、次式により、測定対象のセルロース繊維のアニオン性基含有量を算出した。

アニオン性基含有量（mmol/g）＝[水酸化ナトリウム水溶液滴定量（mL）×水酸化ナトリウム水溶液濃度（0.05 M）]／[測定対象のセルロース繊維の質量（0.5 g）]

- [0114] [改質セルロース繊維 B（改質セルロース繊維（Ⅰ））の修飾基の結合量及び導入率]

修飾基の結合量を次の IR 測定方法により求め、下記式によりその結合量及び導入率を算出した。IR 測定は、具体的には、乾燥させた改質セルロース繊維 B（改質セルロース繊維（Ⅰ））の赤外吸収スペクトルを赤外吸収分光装置（IR）（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、Nicolet 6700）を用い ATR 法にて測定し、式 A 及び B により、修飾基の結合量及び導入率を算出した。以下はアニオン性基がカルボキシ基の場合、即ち、カルボキシ変性セルロース繊維（アニオン変性セルロース繊維）の場合を示す。以下の「 1720 cm^{-1} のピーク強度」は、カルボニル基に由

来するピーク強度である。なお、カルボキシ基以外のアニオン性基の場合は波数の値を適宜変更し、修飾基の結合量及び導入率を算出すればよい。

<式A>

$$\text{修飾基の結合量 } d \text{ (mmol/g)} = a \times (b - c) \div b$$

a : カルボキシ変性セルロース繊維（アニオン変性セルロース繊維）のカルボキシ基含有量 (mmol/g)

b : カルボキシ変性セルロース繊維（アニオン変性セルロース繊維）の 1720 cm^{-1} のピーク強度

c : 改質セルロース繊維B（改質セルロース繊維（I））の 1720 cm^{-1} のピーク強度

<式B>

$$\text{修飾基の導入率 } e \text{ (mol\%)} = 100 \times d / a$$

[0115] [ゲル又は分散液中の固形分含有量の測定]

ハロゲン水分計(株式会社島津製作所製；商品名「MOC-120H」)を用いて測定する。サンプル1gに対して 150°C 恒温で30秒ごとの測定を行い、質量減少がサンプルの初期量の0.1%以下となった値を固形分含有量とする。なお、高沸点な有機溶媒を使用したため上記分析法で固形分濃度を分析することが困難な場合は、別途フェノール硫酸法などの既知の代替手法を用いてもよい。

[0116] [アニオン変性セルロース繊維、短繊維化アニオン変性セルロース繊維及び改質セルロース繊維（I）の結晶化度]

アニオン変性セルロース繊維、短繊維化アニオン変性セルロース繊維及び改質セルロース繊維（I）の結晶化度は、X線回折計（株式会社リガク製、MiniFlex II）を用いて以下の条件で測定することにより求めた。

測定ペレット作製条件：錠剤成形機で $10\sim 20\text{ MPa}$ の範囲で、対象のセルロース繊維に圧力を印加することで、面積 320 mm^2 ×厚さ 1 mm の平滑なペレットを作製した。

X線回折分析条件：ステップ角 0.01° 、スキンスピード $10^{\circ}/\text{m}$

i n、測定範囲：回折角 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$

X線源：Cu/K α -radiation、管電圧：15 kV、管電流：30 mA

ピーク分割条件：バックグラウンドノイズを除去した後、 $2\theta = 13 - 23^\circ$ の間の誤差が5%以内に収まるようにガウス関数でフィッティングした。

アニオン変性セルロース繊維、短繊維化アニオン変性セルロース繊維及び改質セルロース繊維（I）のセルロースI型結晶構造の結晶化度は、前述のピーク分割により得られたX線回折ピークの面積を用いて以下の式（A）に基づいて算出した。

$$\text{セルロースI型結晶化度 (\%)} = [I_{cr} / (I_{cr} + I_{am})] \times 100 \quad (A)$$

〔式中、 I_{cr} は、X線回折における格子面（002面）（回折角 $2\theta = 22 - 23^\circ$ ）の回折ピークの面積、 I_{am} はアモルファス部（回折角 $2\theta = 18.5^\circ$ ）の回折ピークの面積を示す。〕

[0117]（ビニル系ポリマーPの製造）

・製造例1（ポリマーP-1）

温度計、100 mL窒素バイパス付き滴下ロート2本、還流装置を具備した1000 mL四つ口丸底フラスコに、エタノール（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）20.0 gを入れ、オイルバスにて該フラスコの内温を80℃まで加温した後、窒素バブリングを10分間行った。次いで、メタクリル酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）15.3 g、メトキシポリエチレングリコール（EO23モル）メタクリレート（日油株式会社製「PME-1000」）67.5 g、メタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）7.2 g、スチレン（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）10.0 g、3-メルカプトプロピオン酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）1.0 g、エタノール28.7 gをポリビーカー中で溶解し、滴下ロート（1）に入れた。別途、エタノ

ール5 1. 3 g 及び2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル) (富士フィルム和光純薬株式会社製「V - 6 5」、重合開始剤) 1. 3 g をポリビーカー中で溶解し、滴下ロート (2) に入れた。次いで、上記フラスコにむけ、滴下ロート (1) 及び滴下ロート (2) 内の混合物を同時にそれぞれ9 0分かけて滴下した。その後、該フラスコ内の内温を9 0℃に昇温した後、更に1 時間撹拌を続け、反応を終了させた。その樹脂溶液を、ドライチャンバー (東京理化器械株式会社製、型式: DRC - 1 0 0 0) を付属した凍結乾燥機 (東京理化器械株式会社製、型式: FDU - 2 1 1 0) を用いて、乾燥条件 (- 2 5℃1 時間凍結、- 1 0℃9 時間減圧、2 5℃5 時間減圧。減圧度5 P a) で乾燥することにより、絶乾したポリマーP - 1 (メタクリル酸/メトキシポリエチレングリコール (EO 2 3モル) メタクリレート/メタクリル酸メチル/スチレン共重合体、Mn : 9, 0 0 0、酸価: 1 0 0 m g KOH / g) を得た。

[0118] ・製造例 2 (ポリマーP - 2)

表 1 に示すようにモノマー組成を代えた以外は、製造例 1 と同様の製造方法にて製造し、絶乾したポリマーP - 2 を得た。

[0119] [表1]

表1

			製造例	
			1	2
ビニル系ポリマーP			P-1	P-2
モノマー組成 (質量部)	モノマー(p-1)	MAA	15.3	7.0
	モノマー(p-2)	MPEG(23)MA	67.5	93.0
	モノマー(p-3)	MMA	7.2	-
		St	10.0	-
物性	数平均分子量Mn		9000	9000
	酸価(mg KOH/g)		100	46

- ・ M A A : メタクリル酸 (富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬)
- ・ M P E G (2 3) M A : メトキシポリエチレングリコール (EO 2 3モル) メタクリレート (日油株式会社製「PME - 1 0 0 0」)
- ・ M M A : メタクリル酸メチル (富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試

薬)

- ・ S t : スチレン (富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬)

[0120] (銅ナノ粒子Aの乾燥粉の合成)

- ・ 合成例 1 (ポリマーP-1を含む銅ナノ粒子A-1の乾燥粉)

2 L のビーカーに、銅原料化合物として硫酸銅 5 水和物 (富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬) を 88.4 g、分散剤 D として製造例 1 で得られた絶乾したポリマー P-1 を 0.7 g、イオン交換水を 1000 g 投入し、40℃にて、マグネチックスターラーを用いて目視で透明になるまで攪拌し、混合液を得た。

次いで、50 mL の滴下ロートに入れたヒドラジーン水和物 (富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬) 17.8 g を、25℃にて、60 分かけて前記混合液に滴下した。その後、オイルバスで反応液の温度を 40℃に制御しながら 5 時間攪拌し、次いで空冷して、分散された銅ナノ粒子 A-1 を含有する赤褐色の分散液を得た。

得られた分散液全量を、透析チューブ (REPLIGEN 社製、商品名: スペクトラ/ポア 6、透析膜: 再生セルロース、分画分子量 (MWCO) = 50 K) に投入し、チューブ上下をクローサーにて密封した。このチューブを、5 L ガラスビーカー中の 5 L のイオン交換水に浸漬し、水温を 20~25℃に保持して 1 時間攪拌した。その後、イオン交換水を 1 時間ごとに全量交換する作業を繰り返した。イオン交換水の交換をする前にサンプリングを行い、銅微粒子の分散液の導電率が 7 mS/m 以下となったときに透析を終了し、銅ナノ粒子 A-1 の分散液を得た。導電率は、イオン交換水で希釈して銅濃度を 1% に調整して測定した。

精製した銅ナノ粒子 A-1 の分散液を、ドライチャンバー (東京理化器械株式会社製、型式: DRC-1000) を付属した凍結乾燥機 (東京理化器械株式会社製、型式: FDU-2110) を用いて、凍結乾燥することにより、ポリマー P-1 を含む銅ナノ粒子 A-1 の乾燥粉 21.3 g を得た。乾燥条件は -25℃で 1 時間凍結し、-10℃で 9 時間、5 Pa にて減圧乾燥

し、さらに25℃、5時間5Paで減圧乾燥し、ポリマーP-1を含む銅ナノ粒子A-1の乾燥粉（以下、「銅ナノ粒子A-1の乾燥粉」ともいう。）を得た。得られた銅ナノ粒子A-1は平均粒径が120nm、分散剤質量比が0.016であった。

[0121] ・合成例2（ポリマーP-2を含む銅ナノ粒子A-2の乾燥粉）

分散剤Dを製造例2で得られた絶乾したポリマーP-2に変更した以外は合成例1と同様に行いポリマーP-2を含む銅ナノ粒子A-2の乾燥粉（以下、「銅ナノ粒子A-2の乾燥粉」ともいう。）を得た。得られた銅ナノ粒子A-2の平均粒径は200nm、分散剤質量比が0.010であった。

[0122] ・合成例3（ポリマーP-2を含む銅ナノ粒子A-3の乾燥粉）

絶乾したポリマーP-2の添加量を0.4gに変更した以外は合成例2と同様に行いポリマーP-2を含む銅ナノ粒子A-3の乾燥粉（以下、「銅ナノ粒子A-3の乾燥粉」ともいう。）を得た。得られた銅ナノ粒子A-3の平均粒径は300nm、分散剤質量比が0.006であった。

[0123] （改質セルロースBの分散体の調製）

・調製例1（改質セルロース繊維B1-1のPEG200分散体）

（1）天然セルロースとして針葉樹の漂白クラフトパルプ（ウエストフレザー社製、商品名：ヒントン）10g、990gのイオン交換水、該パルプ10gに対し、TEMPO（ALDRICH社製、Free radical、98質量%）0.13g、臭化ナトリウム1.3g、10.5質量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液（10.5質量%水溶液）27gをこの順で添加する。自動滴定装置（東亜ディーケーケー株式会社製、AUT-701）でpHスタート滴定を用い、0.5M水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10.5に保持する。攪拌速度200rpmにて反応を20℃で120分行い、アニオン性基がカルボキシ基である変性セルロース繊維（即ち、カルボキシ変性セルロース繊維）の懸濁液を得る。

得られた変性セルロース繊維の懸濁液に0.01Mの塩酸を加えてpHを2とし、コンパクト電気伝導率計（株式会社堀場製作所製、LAQUAtw

in EC-33B)を用いた電導度測定によってろ液が $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで、前記変性セルロース繊維をイオン交換水で十分に洗浄し、次いで脱水処理を行って、ケーキ状の変性セルロース繊維を得る。得られた変性セルロース繊維の平均繊維長は $594\mu\text{m}$ 、平均繊維径は $2.7\mu\text{m}$ 、アスペクト比は220、カルボキシ基含有量は $1.5\text{mmol}/\text{g}$ である。この変性セルロース繊維は酸型である。

(2) 上記(1)で得られるケーキ状の変性セルロース繊維を絶乾質量で1.8g仕込み、内容物の質量が36gとなるまで、イオン交換水を添加する。次いで、攪拌しながらこの混合物を 95°C で3時間処理することで、短繊維化変性セルロース繊維の水懸濁液を得る。得られた変性セルロース繊維の平均繊維長は $210\mu\text{m}$ 、平均繊維径は $3.3\mu\text{m}$ 、アスペクト比は64、カルボキシ基含有量は $1.5\text{mmol}/\text{g}$ である。この変性セルロース繊維は酸型である。

(3) 上記(2)で得られる短繊維化変性セルロース繊維の水懸濁液を、ポリエチレングリコール200(富士フイルム和光純薬株式会社製、一級試薬「PEG200」と略記する。)で3回洗浄して分散媒置換を行った。得られたゲル11.2g(固形分含有量13.4質量%)及びメトキシポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)-2-プロピルアミン(米国ハンツマン(Huntsman)社製、ジェファミン(Jeffamine)M2070、PO/EO(モル比)=10/31、「EOPOアミン」と略記する。)4g(変性セルロース繊維のカルボキシ基に対して1当量に相当)をビーカーに入れて混合し、そこにPEG200を14.8g加えて合計30gとした。この溶液をメカニカルスターラーで1時間、常温で攪拌した後、高圧ホモジナイザー(吉田機械興業株式会社製、商品名:ナノヴェイタLERES)にて 150MPa で5パス処理させることで、EOPOアミンがイオン結合を介して連結した改質セルロース繊維B1-1のPEG200分散体(改質セルロース繊維B1-1の含有量(改質セルロース固形分):5質量%、分散媒C:PEG200)を得た。得られた改質セルロース繊維B1-1の結

晶化度は43%、平均繊維径は4 nm、平均繊維長は350 nm、平均アスペクト比は88となった。

[0124] ・調製例2（改質セルロース繊維BI-2のPEG200分散体）

調製例1（3）において、改質セルロース繊維BI-1のEOPOAミン4 gを25質量%のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（「TBAH」と略記する。）水溶液2.0 g、PEG200を14.8 gから16.8 gに変更した以外は、調製例1と同様にして、テトラブチルアンモニウムがイオン結合を介して連結した改質セルロース繊維BI-2のPEG200分散体（改質セルロース繊維BI-2の含有量（改質セルロース固形分）：5質量%、分散媒C：PEG200）を得た。得られた改質セルロース繊維BI-2の結晶化度は43%、平均繊維径は4 nm、平均繊維長は350 nm、アスペクト比は88となった。

[0125] ・調製例3（改質セルロース繊維BII-3のPEG200分散体）

調製例1（2）で得られた短繊維化変性セルロース繊維の水懸濁液を、PEG200で3回洗浄して分散媒置換を行った。得られたゲル11.2 g（固形分含有量13.4質量%）及びEOPOAミン4 gをビーカーに入れて混合し、そこに4-メチルモルホリン0.26 g、縮合剤である4-（4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリウムクロライド（東京化成株式会社製、「DMT-MM」と略記する。）を1.49 g、PEG200を300 g加えた。この溶液をメカニカルスターラーで14時間、常温で攪拌し反応させた。反応終了後ろ過し、エタノールにて洗浄、DMT-MM塩を除去しPEG200で洗浄および置換し、合計30 gとした。その後高圧ホモジナイザー（吉田機械興業株式会社製、商品名：ナノヴェイタL-ES）にて150 MPaで5パス処理させることで、EOPOAミンがアミド結合を介して結合した改質セルロース繊維BII-3のPEG200分散体（改質セルロース繊維BII-3の含有量（改質セルロース固形分）：5質量%、分散媒C：PEG200）を得た。得られた改質セルロース繊維BII-3の結晶化度は43%、平均繊維径は3 nm、平

均繊維長は300nm、アスペクト比は100となった。

[0126] ・調製例4（改質セルロース繊維BII-4のPEG200分散体）

（1）天然セルロースとして針葉樹の漂白クラフトパルプ（ウエストフレザー社製、商品名：ヒントン）10gを400gの20質量%水酸化ナトリウム溶液に浸漬し、攪拌速度200rpmにて5分攪拌（30℃）を行った後、スラリーを加圧濾過してウェットケーキを得た。そのウェットケーキを400gのイオン交換水に浸漬し、攪拌速度200rpmで攪拌しながら0.01Mの塩酸を加えpH=2になるよう調整した後コンパクト電気伝導率計（株式会社堀場製作所製、LAQUAtwin EC-33B）を用いた電導度測定によってろ液が200 μ S/cm以下になるまで、前記パルプをイオン交換水で十分に洗浄し、次いで固形分が99.5質量%以上になるまで脱水乾燥処理して、水酸化ナトリウム浸漬処理したパルプを得た。

（2）調製例1（1）において、天然セルロースとして針葉樹の漂白クラフトパルプ（ウエストフレザー社製、商品名：ヒントン）10gに替えて、上記（1）で得られた水酸化ナトリウム浸漬処理したパルプ10gを用いた以外は調製例1（1）及び（2）を行い短繊維化変性セルロース繊維の水懸濁液を得た後、引き続き調製例3と同様の操作により、EOPアミンがアミド結合を介して結合した改質セルロース繊維BII-4のPEG200分散体（改質セルロース繊維BII-4の含有量（改質セルロース固形分）：5質量%、分散媒C：PEG200）を得た。得られた改質セルロース繊維BII-4の結晶化度は25%、平均繊維径は3nm、平均繊維長は260nm、アスペクト比は87となった。

[0127] ・調製例5（改質セルロース繊維BII-5のPEG200分散体）

調製例1（2）で得られた短繊維化変性セルロース繊維の水懸濁液を、PEG200で3回洗浄して分散媒置換を行った。得られたゲル11.2g（固形分含有量13.4質量%）及びオクチルアミン（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）4gをビーカーに入れて混合し、そこに4-メチルモルホリン0.26g、縮合剤であるDMT-MMを1.49g、PEG2

00を300g加えた。この溶液をメカニカルスターラーで14時間、常温で攪拌し反応させた。反応終了後ろ過し、エタノールにて洗浄、DMT-M塩を除去しPEG200で洗浄および置換し、合計30gとした。その後高圧ホモジナイザー（吉田機械興業株式会社製、商品名：ナノヴェイタレーES）にて150MPaで5パス処理させることで、オクチルアミンがアミド結合を介して結合した改質セルロース繊維BII-5のPEG200分散体（改質セルロース繊維BII-5の含有量（改質セルロース固形分）：5質量%、分散媒C：PEG200）を得た。得られた改質セルロース繊維BII-5の結晶化度は43%、平均繊維径は3nm、平均繊維長は300nm、アスペクト比は100となった。

[0128] ・比較調製例1（変性セルロースBC-1のPEG200分散体）

エチルセルロースとして、Ethyl Cellulose 5% in Toluene + Ethanol（80：20）（東京化成工業株式会社）100gを95gのPEG200に浸漬し、真空自転・公転ミキサーあわとり練太郎真空タイプ（シンキー株式会社、ARV-310P）を用いて、大気下2000rpmで5分間攪拌した。その後、真空に引きながら2000rpmで5分間攪拌を5回繰り返しトルエンとエタノールを揮発させ、エチルセルロース（変性セルロースBC-1）のPEG200分散体（変性セルロースBC-1の含有量（変性セルロース固形分）：5質量%、分散媒C：PEG200）を得た。結晶化度は0%であった。

[0129] ・比較調製例2（変性セルロース繊維BC-2のPEG200分散体）

調製例1（2）で得られる短繊維化変性セルロース繊維の水懸濁液を、PEG200で3回洗浄して分散媒置換を行った。得られたゲル11.2g（固形分含有量13.4質量%）及びPEG20018.8gをビーカーに入れて混合し、合計30gとした。この溶液をメカニカルスターラーで1時間、常温で攪拌した後、高圧ホモジナイザー（吉田機械興業株式会社製、商品名：ナノヴェイタレーES）にて150MPaで5パス処理させることで、変性セルロース繊維BC-2のPEG200分散体（変性セルロース繊維B

C-2の含有量（変性セルロース固形分）：5質量％、分散媒C：PEG200）を得た。得られた変性セルロース繊維BC-2の結晶化度は43％、平均繊維径は8nm、平均繊維長は600nm、平均アスペクト比は75となった。

[0130] 調製例1～5で得られた各改質セルロースBの各物性及び構造を表2にまとめて示す。

[0131] [表2]

		調製例				
		1	2	3	4	5
改質セルロースB		BI-1	BI-2	BII-3	BII-4	BII-5
性質	結晶化度(%)	43	43	43	25	43
	平均繊維径(nm)	4	4	3	3	3
	平均繊維長(nm)	350	350	300	260	300
	平均アスペクト比	88	88	100	87	100
修飾用化合物又は修飾基		EOPOアミン	TBAH	EOPOアミン	EOPOアミン	オクチルアミン
修飾基の結合型		イオン結合型	イオン結合型	アミド結合型	アミド結合型	アミド結合型
修飾基の結合量(mmol/g)		3.00	3.00	2.78	3.06	2.78
修飾基の導入率(mol%)		50	50	54	49	54

[0132] 実施例1

（銅微粒子分散体の調製）

ジエチレングリコール（富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬）0.3g、PEG200（富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬）0.3g、改質セルロース繊維BI-1のPEG200分散体0.1g、ポリマーP-1を含む銅ナノ粒子A-1の乾燥粉9.3gをメノウ乳鉢に加え、乾燥粉が目視で見えなくなるまで混練し、得られた混合液をポリ瓶に移した。密栓をしたポリ瓶を、自転公転型攪拌装置（株式会社シンキー製、Planetary Vacuum Mixer ARV-310）を用いて、2000min⁻¹（2000回転／分）で5分間攪拌し、実施例1の銅微粒子分散体を得た。

[0133] 実施例 2 ～ 20、比較例 1 ～ 6

銅微粒子分散体の組成を表 3 及び表 4 に示す組成に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、実施例 2 ～ 20 及び比較例 1 ～ 6 の銅微粒子分散体をそれぞれ得た。

[0134] 銅微粒子分散体の製造に用いた原料を以下に示す。

(銅ナノ粒子 A)

銅ナノ粒子 A-4 の乾燥粉 : CH-0200L1 (三井金属鉱業株式会社製、銅ナノ粒子 A-4 の平均粒径 190 nm、分散剤 D としてラウリン酸 1.3 質量%含有)

(分散媒 C)

ジエチレングリコール : 富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬

PEG200 : ポリエチレングリコール 200、富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬、平均分子量 : 180 ~ 220

α -テルピネオール : 富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬

ジエチレングリコールモノブチルエーテル : 富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬

(銅マイクロ粒子)

MA-C025 (三井金属鉱業株式会社製、平均粒径 5.0 μ m)

1050Y (三井金属鉱業株式会社製、平均粒径 0.8 μ m)

(界面活性剤)

サーフィノール 104 : 日信化学工業株式会社製、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール

サーフィノール 420 : 日信化学工業株式会社製、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの EO 付加物、EO 平均付加モル数 : 1.3

サーフィノール 465 : 日信化学工業株式会社製、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの EO 付加物、EO 平均付加モル数 : 1.0

[0135] 実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 6 によって得られた銅微粒子分散体を用いて、以下の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0136] <評価>

[印刷寸法性]

以下の手順に従って、実施例及び比較例で得られた各銅微粒子分散体の印刷寸法性を評価した。

まず、30 mm × 30 mm の銅板（厚さ：1 mm）上に、6 mm × 6 mm 正方形の開口を 3 列有するステンレス製のメタルマスク（厚さ：150 μm）を載せ、メタルスキージを用いたステンシル印刷により銅微粒子分散体を銅板上に塗布した。その後、デジタルマイクロスコープ（キーエンス株式会社製、製品名：VHX-7000）を用いて、銅板上に転写された銅微粒子分散体の 3 つの画像の横幅と縦幅（単位 mm）を測定した。その後、以下の式（1）にて印刷寸法性を算出した。印刷寸法性の算出は、銅板上の転写された銅微粒子分散体の 3 つの画像それぞれについて行い、3 つの画像から算出して得た値の平均値を銅微粒子分散体の印刷寸法性とした。なお、印刷寸法性は、数値が低いほど優れている。

$$\text{印刷寸法性 (\%)} = \left[\frac{(\text{縦幅} + \text{横幅})}{(6 \text{ mm} + 6 \text{ mm})} - 1 \right] \times 100 \quad (1)$$

[0137] [接合強度]

以下の手順に従って、実施例及び比較例で得られた各銅微粒子分散体の接合強度を測定した。

30 mm × 30 mm の銅板（厚さ：1 mm）上に、6 mm × 6 mm 正方形の開口を 3 列有するステンレス製のメタルマスク（厚さ：150 μm）を載せ、メタルスキージを用いたステンシル印刷により銅微粒子分散体を銅板上に塗布した。その後、大気雰囲気下、シャマルホットプレート（アズワン株式会社製、型番：HHP-441）上で 120℃ にて 10 分加熱乾燥を行った。その後、5 mm × 5 mm のシリコンチップ（厚さ：400 μm）に対して、チタン、ニッケル、金がこの順番でスパッタ処理されたシリコンチップ

を用意し、銅板に塗布された銅微粒子分散体上に、金が銅微粒子分散体と接するように該シリコンチップを載せた。これにより銅板、銅微粒子分散体及びシリコンチップがこの順で積層されてなる積層体を得た。

得られた積層体を以下の方法で焼成し、接合体を得た。

まず、積層体を加圧加熱接合装置（明昌機工株式会社製、型番：H T M－1 0 0 0）にセットし、炉内に窒素を5 0 0 m L／分で流して炉内の空気を窒素に置換した。その後、上下の加熱ヘッドにより積層体を2 0 M P aで加圧しながら1 0分間かけて加熱ヘッドの温度を2 5 0℃まで昇温させた。昇温後、2 5 0℃で1 5 0秒間保持して焼結処理し接合体を得た。焼結処理後、加熱ヘッドを－6 0℃／分で水冷し、加熱ヘッドの温度が1 0 0℃以下となった時点で接合体を空気中に取り出した。

得られた接合体を、万能型ボンドテスター（ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社製、製品名：マテリアルテスター、型番：P r o s p e c t o r）を用い、試験速度5 m m／分、シエア高さ5 0 μ mで接合体のシリコンチップを水平方向に押し、接合体のダイシエア強度を測定した。接合体のそれぞれ3個について行い、3個の接合体を測定して得た値の平均値を接合体の接合強度とした。接合強度の数値が大きいほど、接合性に優れる。

[0138] [2 5 0℃耐熱性]

以下の手順に従って、実施例1及び実施例7で得られた銅微粒子分散体の2 5 0℃耐熱性を測定した。

上記接合強度の測定で得られた接合体を大気圧下大気雰囲気中、2 5 0℃の環境下で1 0 0 0時間保存し、その後、前述の接合強度の評価方法と同様の方法により2 5 0℃の環境下で1 0 0 0時間保存後の接合体の接合強度を測定した。

実施例1及び実施例7の銅微粒子分散体の2 5 0℃耐熱性は、それぞれ2 8 M P a及び3 8 M P aであった。

[0139]

[表3]

銅微粒子分散体		実施例								比較例					
		1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5	6
銅ナノ粒子Aの乾燥粉	配合量(質量部)	93	93	93	93	53	53	53			93	93	93	93	93
	銅ナノ粒子Aの種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1	A-1	A-1			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	銅ナノ粒子Aの平均粒径 (nm)	120	200	300	190	120	120	120			120	120	120	120	120
	分散剤Dの種類	P-1	P-2	P-2	ラウリン酸	P-1	P-1	P-1			P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	質量比[分散剤D / (銅ナノ粒子A + 分散剤D)]	0.016	0.010	0.006	0.013	0.016	0.016	0.016			0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
配合組成	配合量(質量部)	1	1	1	1	1	1	1		1	1	6.3	1	6.3	6.3
	改質セルロースBの種類	BI-1	BI-1	BI-1	BI-1	BI-1	BI-1	BI-3		BI-1	BC-1	BC-1	BC-2	BC-2	BI-3
	改質セルロースBの結晶化度 (%)	43	43	43	43	43	43	43		43	0	0	43	43	43
	ジエチレングリコール配合量(質量部)	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3	3
	PEG200配合量(質量部)	3	3	3	3	3	3	3		3	3	2.7	3	2.7	2.7
銅マイクロ粒子	配合量(質量部)					40	40	40		93					
	種類					1050Y	MA-C025	1050Y		1050Y					
	平均粒径 (μm)					0.8	5.0	0.8		0.8					
	銅ナノ粒子Aの含有量(質量%)	92	92	92	92	52	52	52		0	92	87	92	87	87
	改質セルロースBの含有量(質量ppm)	500	500	500	500	500	500	500		500	500	3000	500	3000	3000
評価	質量比[改質セルロースB/分散剤C]	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072		0.0072	0.0072	0.0270	0.0072	0.0270	0.0270
	質量比[改質セルロースB/銅ナノ粒子A]	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0010	0.0010	0.0010		-	0.0005	0.0034	0.0005	0.0034	0.0034
	印刷寸法性 (%)	3	4	7	4	8	8	2		11	13	3	16	10	1
	接合強度 (MPa)	30	34	26	29	36	39	39		5	29	10	29	9	12

表3

[0140]

[表4]

銅微粒子分散体		実施例														
		1	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
銅ナノ粒子A の乾燥粉	配合量(質量部)	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	
	銅ナノ粒子Aの種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	銅ナノ粒子Aの平均粒径 (nm)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
	分散剤Dの種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	
	質量比[分散剤D /(銅ナノ粒子A+分散剤D)]	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	
	配合量(質量部)	1	1	1	1	1	0.03	0.3	0.5	4	1	1	1	1	1	
	改質セルロースBの種類	BI-1	BI-2	BI-3	BI-4	BI-5	BI-3	BI-3	BI-3	BI-3	BI-1	BI-1	BI-3	BI-3	BI-3	
	改質セルロースBの 結晶化度(%)	43	43	43	25	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	
	ジエチレングリコール 配合量(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	2			3	3	3	
	PEG200 配合量(質量部)	3	3	3	3	3	4	3.7	3.5	1	3	3	2.5	2.5	2.9	
α-テルピネオール ジエチレングリコール モノブチルエーテル サーフィノール104 サーフィノール420 サーフィノール465	配合量(質量部)															
	配合量(質量部)											3				
	配合量(質量部)															
	配合量(質量部)															
	配合量(質量部)												0.5			
銅ナノ粒子Aの含有量(質量%) 改質セルロースBの含有量(質量ppm) 質量比[改質セルロースB/分散媒C] 質量比[改質セルロースB/銅ナノ粒子A]	配合量(質量部)															
	配合量(質量部)															
	配合量(質量部)	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	
	配合量(質量部)	500	500	500	500	500	15	150	250	2000	500	500	500	500	500	
評価	質量比[改質セルロースB/分散媒C]	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0002	0.0021	0.0036	0.0294	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	
	質量比[改質セルロースB/銅ナノ粒子A]	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.00002	0.0002	0.0003	0.0022	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	
	印刷寸法性(%)	3	3	1	5	1	7	3	2	1	3	4	1	1	1	
接合強度(MPa)		30	30	31	30	29	44	40	40	22	29	29	32	31	31	

[0141] 実施例1～20の銅微粒子分散体は、比較例1～6の銅微粒子分散体に比

べて、印刷寸法性が良好であり、接合体の接合強度も良好であった。以上から、本発明に係る銅微粒子分散体は印刷寸法性に優れ、本発明に係る銅微粒子分散体を用いて得られる接合体は接合強度に優れる。

また、実施例 1 及び実施例 7 の銅微粒子分散体を用いて得られる接合体は、250℃耐熱性も良好であった。このことから、本発明に係る銅微粒子分散体は更に250℃耐熱性にも優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、
該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、
該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が250質量ppm以下であり、
該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、
該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上である、銅微粒子分散体。
- [請求項2] 前記改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)である、請求項1に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項3] 前記改質セルロース繊維(I)の結晶化度が20%以上90%以下である、請求項2に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項4] 前記改質セルロース繊維(I)の平均繊維径が1nm以上300nm以下である、請求項2又は3に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項5] 前記分散媒Cの含有量に対する前記改質セルロースBの含有量の質量比〔改質セルロースB／分散媒C〕が0.0001以上0.1以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項6] 前記銅ナノ粒子Aの含有量に対する前記改質セルロースBの含有量の質量比〔改質セルロースB／銅ナノ粒子A〕が、0.00001以上0.01以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の銅微粒子分散体。

- [請求項7] 前記分散媒Cの1気圧での沸点が180℃以上400℃以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項8] 前記銅微粒子分散体中の銅ナノ粒子Aの含有量が30質量%以上95質量%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項9] 銅マイクロ粒子を更に含有し、該銅マイクロ粒子の平均粒径が0.35 μm 超10 μm 以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の銅微粒子分散体。
- [請求項10] 銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、
該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50 nm以上350 nm以下であり、
該銅微粒子分散体中の該改質セルロースBの含有量が2500質量ppm以下であり、
該改質セルロースBが、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、
該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、
該改質セルロースBが、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維(BI)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(BII)からなる群から選ばれる1種以上の改質セルロース繊維(I)であり、
該改質セルロース繊維(I)の結晶化度が20%以上90%以下である、銅微粒子分散体。
- [請求項11] 銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cとを含有する銅微粒子分散体であって、
該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50 nm以上350 nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロース B の含有量が 2 5 0 0 質量 ppm 以下であり、

該改質セルロース B が、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a) 炭化水素基及び (b) ポリマー基からなる群から選ばれる 1 種以上であり、

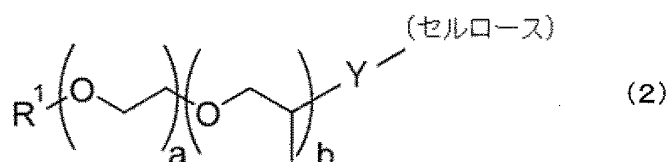
該改質セルロース B が、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維 (B 1) であり、該アニオン変性セルロース繊維が、セルロース繊維を構成するグルコースユニットの C 6 位の炭素原子がカルボキシ基を構成する炭素原子である変性セルロース繊維であり、

該改質セルロース繊維 (B 1) の結晶化度が 2 0 % 以上 9 0 % 以下である、銅微粒子分散体。

[請求項 12]

前記改質セルロース繊維 (B 1) が、下記の式 (2) で示される構造を有する、請求項 1 1 に記載の銅微粒子分散体。

[化 1]



(式 (2) 中、Y はイオン結合を示し、R¹ は水素原子、又は炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を示す。エチレンオキシド由来の単位及びプロピレンオキシド由来の単位はランダム又はブロック状に存在し、a はエチレンオキシドの平均付加モル数を示す正の数、b はプロピレンオキシドの平均付加モル数を示す正の数である。)

[請求項 13]

銅ナノ粒子 A と、改質セルロース B と、分散媒 C とを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子 A の平均粒径が 5 0 nm 以上 3 5 0 nm 以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロース B の含有量が 2 5 0 0 質量

p p m以下であり、

該改質セルロース B が、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a)炭化水素基及び(b)ポリマー基からなる群から選ばれる1種以上であり、

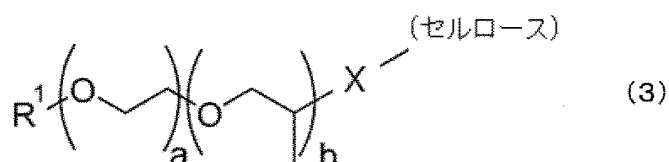
該改質セルロース B が、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入されてなる改質セルロース繊維(B II)であり、該改質セルロース繊維(B II)が、アニオン変性セルロース繊維を構成するグルコースユニットのC 6 位の炭素原子がアミド結合を構成する炭素原子であり、かつ、該アミド結合を介して修飾基を有する改質セルロース繊維であり、

該改質セルロース繊維(B II)の結晶化度が20%以上90%以下である、銅微粒子分散体。

[請求項14]

前記改質セルロース繊維(B II)が、下記の式(3)で示される構造を有する、請求項13に記載の銅微粒子分散体。

[化2]



(式(3)中、Xはアミド結合を示し、R¹は水素原子、又は炭素数1以上6以下の炭化水素基を示す。エチレンオキシド由来の単位及びプロピレンオキシド由来の単位はランダム又はブロック状に存在し、aはエチレンオキシドの平均付加モル数を示す正の数、bはプロピレンオキシドの平均付加モル数を示す正の数である。)

[請求項15]

銅ナノ粒子Aと、改質セルロースBと、分散媒Cと、銅マイクロ粒子とを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子Aの平均粒径が50nm以上350nm以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロース B の含有量が 2 5 0 0 質量 ppm 以下であり、

該改質セルロース B が、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a) 炭化水素基及び (b) ポリマー基からなる群から選ばれる 1 種以上であり、

該改質セルロース B が、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維 (B I)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入される改質セルロース繊維 (B II) からなる群から選ばれる 1 種以上の改質セルロース繊維 (I) であり、

該改質セルロース繊維 (I) の結晶化度が 2 0 % 以上 9 0 % 以下であり、

該銅マイクロ粒子の平均粒径が 0. 3 5 μ m 超 1 0 μ m 以下である、銅微粒子分散体。

[請求項16]

銅ナノ粒子 A と、改質セルロース B と、分散媒 C と、分散剤 D と、銅マイクロ粒子とを含有する銅微粒子分散体であって、

該銅ナノ粒子 A が、分散剤 D で分散されてなるものであり、

該銅ナノ粒子 A の平均粒径が 5 0 n m 以上 3 5 0 n m 以下であり、

該銅微粒子分散体中の該改質セルロース B の含有量が 2 5 0 0 質量 ppm 以下であり、

該改質セルロース B が、修飾基を有するアニオン変性セルロース繊維であり、

該修飾基が、(a) 炭化水素基及び (b) ポリマー基からなる群から選ばれる 1 種以上であり、

該改質セルロース B が、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にイオン結合を介して前記修飾基を有する改質セルロース繊維 (B

Ⅰ)、及びアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基がカルボキシ基であり、該カルボキシ基のアミド化により前記修飾基が導入される改質セルロース繊維（B II）からなる群から選ばれる１種以上の改質セルロース繊維（Ⅰ）であり、

該改質セルロース（Ⅰ）の結晶化度が２０％以上９０％以下であり

、

該銅マイクロ粒子の平均粒径が０．３５μm超１０μm以下である、銅微粒子分散体。

[請求項17] 複数の金属部材の接合に用いる、請求項１～１６のいずれか１項に記載の銅微粒子分散体。

[請求項18] 請求項１～１６のいずれか１項に記載の銅微粒子分散体を複数の金属部材の間に介在させて加熱する工程を含む、接合体の製造方法。

[請求項19] 請求項１～１６のいずれか１項に記載の銅微粒子分散体の、接合材ペーストへの使用。