

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0025515 (43) 공개일자 2009년03월11일
(51) Int. Cl. <i>B22F 9/24</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0090432 (22) 출원일자 2007년09월06일 심사청구일자 2007년09월06일	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교 (72) 발명자 구기갑 서울 마포구 신수동 서강대학교 화공생명공학과 김재경 서울 마포구 신수동 서강대학교 화공생명공학과 (74) 대리인 백남훈, 이학수, 김영우	

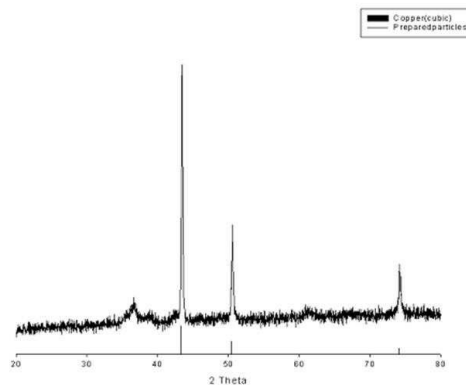
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 티오우레아 착화제를 이용한 구리 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 구리 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 황산구리 5수화물을 증류수에 용해시키고, 착화제로 티오우레아(thiourea)를 투입하여 생성된 구리 착화합물에 환원제로서 차아인산 수용액을 첨가하여 미세 구리 분말을 제조함으로써 기존의 구리 분말 제조방법에 비해 실온에서 환원 가능하며, 계면활성제와 유기용매를 필요로 하지 않는 구리 분말의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

황산구리 5수화물을 20 ~ 30 ℃에서 증류수에 용해시켜 황산구리 수용액을 제조하는 단계;
 상기 황산구리 수용액에 착화제로서 티오우레아를 첨가하여 구리-티오우레아 착화합물을 생성하는 단계;
 상기 착화합물에 환원제를 첨가하여 구리 분말 침전물을 제조하는 단계; 및
 상기 침전된 구리 분말을 여과, 세척 및 건조하는 단계
 를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 환원제는 차아인산 또는 차아인산 수용액인 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 구리 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 황산구리 5수화물을 증류수에 용해시키고, 착화제로 티오우레아(thiourea)를 투입하여 생성된 구리 착화합물에 환원제로서 차아인산 수용액을 첨가하여 미세 구리 분말을 제조함으로써 기존의 구리 분말 제조방법에 비해 실온에서 환원 가능하며, 계면활성제와 유기용매를 필요로 하지 않는 구리 분말의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 구리 분말은 양호한 전기 전도도를 지닌 저렴한 금속 소재로서 프린트 배선기판의 회로 형성재료, 각종 전기 접점부 재료, 콘덴서 등 외부 전극재, 적층세라믹콘덴서(Multi-layer Ceramic Condenser, MLCC)의 내부 전극, PDP(plasma display panel), FED(Field Emission Display), 자동차 열선 등 전기적 통전을 확보하기 위한 재료로서 광범위하게 이용되고 있다.

<3> 구리 분말의 제조에 관한 연구는 오래전부터 수행되어 왔으며 증발/응축법, 열분해법, 화학적 환원법, 마이크로-에멀전(micro-emulsion)법, 수열합성법, 졸-겔(sol-gel)법 등 다양한 방법이 알려져 있다. 기상 환원법은 높은 순도의 구리 분말을 제조할 수 있는 이점 때문에 널리 이용되고 있지만 낮은 생산성, 대량의 환원성 기체 사용, 구리염의 분해 과정에서 발생하는 유해 기체 발생, 높은 환원 온도로 인해서 문제점을 안고 있다. 전술한 기상 환원법에 비하여 화학적 환원법은 낮은 순도의 구리 분말이 제조되지만 비교적 낮은 환원 온도, 빠른 환원 시간, 높은 생산성으로 인해서 기상 환원법의 단점이 보완될 수 있다.

<4> 국내와 일본 특허 출원에 의해서 공지된 화학적 환원법에 의한 구리 분말의 제조 방법은 일부 수용성 구리염이 이용되고 있지만 대부분 불용성 구리염인 산화구리(Cu_2O , CuO), 수산화구리, 탄산구리를 계면활성제(극히 일부는 착화제)가 포함되어 있는 수용성 매체(또는 유기 용매)에 분산시키고 구리염을 분해시키거나 환원제로서 하이드라진(hydrazine)과 하이드라진 유도체를 투입하여 구리 이온을 환원시키는 단계로서 구성되어 있다. 불용성 구리염을 대신하여 수용성 구리염이 구리 분말의 제조 방법으로서 이용된 특허 출원 사례는 다음과 같다.

<5> 일본 특허 공개 평03-287707호는 포름산 구리, 염화구리, 피로인산 구리($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$)를 용해시킨 수용액에 하이드라진을 혼합시켜 20 ~ 150 ℃에서 가열 환원하는 방법으로 구리 입자를 제조하는 방법을 공지하였다. 일본 특허 공개 평04-235205호는 황산구리를 증류수에 용해시킨 후 로셀염(potassium sodium tartrate), 계면활성제로서 젤라틴을 첨가하고 완전히 용해시킨 후 수산화나트륨(또는 수산화칼륨)을 가했을 때 생성된 수산화구리, 무수 포도당, 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)로부터 구리분말을 제조하는 방법을 공지하였다. 일본 특허 공개 소63-310911호는 150 ℃ 이상의 고온에서 금속 구리망과 계면활성제를 첨가한 pH 1의 황산구리 수용액으로부터 접촉 반응에 의해 얻어진 황산 제1구리 수용액을 비산화성 분위기, 100 ℃ 이하로서 급냉시켜 단분산 구리 분말 제조 방법을 공지하였다. 일본 특허 공개 소62-077406호는 30 ℃에서 계면활성제로서 아

라비아 겐, 환원제로서 하이드라진 수용액(hydrazine hydrate), 수용성 구리염인 황산구리 수용액으로부터 구리 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 대한민국 등록 특허 제486604호는 염화구리 수용액에 수산화나트륨을 가해서 수산화구리와 산화구리를 생성시키고 환원제로서 하이드라진을 가해서 미세 구리입자의 제조방법에 관한 것이다. 대한민국 공개 특허 제2005-3169호는 황산구리, 염화구리, 질산구리에서 선택된 수용성 구리염, 착화제로서 암모니아수, 환원제로서 아스코르빈산, 계면활성제를 이용한 구리 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

환원 온도는 35 ℃ 이하로서 유지되었다. 대한민국 공개 특허 제2001-61982호는 수용성 구리염과 알칼리 염을 반응시켜 얻은 수산화구리를 글루코오스 수용액으로서 1차 환원시켜 얻은 아산화구리를 증류수에 분산시킨 후, 암모니아수를 가하였다. 환원제로서 하이드라진 수화물을 현탁액에 가하고 2차 환원시켜 구리 입자를 제조하였다.

<6> 이상과 같이 구리 분말의 제조방법은 구리화합물로서 산화구리, 탄산구리, 수산화구리(수용성 구리염이 이용되는 경우)로부터 환원제로서 히드라진 화합물, 계면 활성제와 착화제를 이용하였다. 종래 기상 환원에 의한 구리 제조 방법에 비해서 화학적 환원법은 비교적 낮은 환원 온도, 짧은 환원시간, 대량 생산, 유해 기체 화합물 생성과 처리 측면에서 유리하다. 그렇지만 구리 이온의 핵생성제로서 이용되는 Ag 화합물 및 Pd 화합물은 매우 고가이며 환원 후 구리 입자에 다른 이온이 포함되므로 순도가 낮아지며 다가 알코올이 환원제와 가열 분해를 위한 매질로서 이용될 경우 낮은 용해도, 고온 환원 조작(180 ℃)을 하지 않으면 구리 입자의 대량 생산에 제약이 있다. 하이드라진 유도체 화합물과 포름알데히드는 넓은 pH 범위와 잔류되는 생성물이 적은 강력한 환원제이지만 고가(140 ~ 920 원/g) 또는 호흡기 독성(발암성)이 높은 문제점을 안고 있다. 그러므로 저렴한 환원제(18 ~ 34원/g) 사용, 유기 용매 배제, 고온 환원 조건(유기 용매로서 다가 알코올(polyhydric alcohol) 또는 지방산 에스테르가 이용될 때) 완화를 위한 구리 분말의 제조방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 이에, 본 발명자들은 지금까지 알려져 있는 구리분말 제조 문헌을 검토한 결과로부터 비교적 인체에 대한 악영향이 적으며 저렴한 환원제를 이용하여 계면활성제와 유기 용매를 회피하며, 실온 부근에서 구리 환원 반응을 일으킬 수 있는 구리 환원 방법을 연구하였으며 수용성 구리염으로서 황산구리 5수화물, 환원제로서 차아인산 또는 차아인산 수용액(phosphinic acid), 착화제로서 티오우레아(thiourea)를 이용하여 상기 조건을 만족할 수 있는 구리 분말의 제조방법을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<8> 따라서, 본 발명의 목적은 황산구리 5수화물을 실온(20 ~ 30 ℃)에서 물에 용해시킨 후, 티오우레아(thiourea)를 소량 가하여 구리 이온과 티오우레아 착화합물 제조한 뒤, 환원제를 첨가하여 환원된 구리 분말 용액을 제조하고 이를 각각 여과, 세척, 건조하여 구리 분말을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<9> 상기 발명 목적을 달성하기 위하여,

<10> 본 발명은

<11> 황산구리 5수화물을 20 ~ 30 ℃에서 증류수에 용해시켜 황산구리 수용액을 제조하는 단계;

<12> 상기 황산구리 수용액에 착화제로서 티오우레아를 첨가하여 구리-티오우레아 착화합물을 생성하는 단계;

<13> 상기 착화합물에 환원제를 첨가하여 구리 분말 침전물을 제조하는 단계; 및

<14> 상기 침전된 구리 분말을 여과, 세척 및 건조하는 단계

<15> 을 포함하는 구리 분말의 제조방법을 그 특징으로 한다.

효 과

<16> 상술한 바와 같이, 본 발명은 황산구리 수용액으로부터 환원제를 이용하여 높은 환원온도, 계면활성제 및 유기 용매를 필요로 하지 않고 구리 분말을 대량으로 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 구리 분말은 프린트 배선기판의 회로 형성재료, 각종 전기 접점부 재료, 콘덴서 등 외부 전극재, 적층세라믹콘덴서(Multi-layer Ceramic Condenser, MLCC)의 내부 전극, PDP(plasma display panel), FED(Field Emission Display), 자동차 열선 등에 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <17> 본 발명은 황산구리 5수화물을 증류수에 용해시키고, 착화제로서 티오우레아(thiourea)를 투입하여 생성된 구리-티오우레아 착화합물에 환원제로서 차아인산 수용액을 첨가하여 미세 구리 분말을 제조함으로써 기존의 구리 분말 제조방법에 비해 비교적 저독성 및 저가의 환원제 사용(18 ~ 34원/g), 고온 환원 조건, 계면활성제를 이용하지 않고 대량 생산이 가능한 구리 분말의 제조방법에 관한 것이다.
- <18> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <19> 20 ~ 30 ℃에서 증류수에 용해되는 황산구리의 최대 농도는 상압 조건에서 황산구리의 평형 용해도로부터 결정되는데, 대략적으로 17 ~ 20 중량%이다. 본 발명에서 환원된 구리 입자의 여과 시간 단축, 2차 입자 생성, 불필요한 부반응을 회피하기 위해서 황산구리 5수화물의 농도는 2 ~ 5 중량%로서 설정되었다.
- <20> 구리-티오우레아 착화합물 생성을 위해서 가해지는 티오우레아와 황산구리 5수화물의 중량비는 1 : 2에서 1 : 10 범위에서 설정되었다. Donna 등의 연구에 의하면 구리-티오우레아 화합물은 2개의 구리 이온에 대해서 7 분자의 티오우레아가 부착되어 착화합물을 형성함으로써 티오우레아와 황산구리 5수화물의 중량비는 거의 1 : 1에 근접하지만 그렇게 될 경우 티오우레아에서 분해된 황 성분이 구리 입자 표면에 결합되어 제거되지 않으며 착화제가 너무 적을 경우 높은 구리의 환원 퍼텐셜 때문에 구리의 환원 반응이 진행되지 않는 문제점이 있다 [Doona et al., Inorganic Chemistry, 35, 3210(1996)].
- <21> 구리-티오우레아 착화합물의 구조와 환원 반응 메커니즘이 완전히 규명되지 않은 점과 느린 환원 반응 속도로 인해서 본 발명에서 첨가되는 차아인산 수용액의 양은 황산구리 5수화물에 대해서 25중량배 ~ 55중량배로서 설정되었다.
- <22> 본 발명은 환원제로서 차아인산 또는 차아인산 수용액을 사용하며, 시판되는 공업용 차아인산 수용액은 차아인산의 농도가 37 중량% 또는 50 중량%인 것을 적용하였으며 두 종류 모두 이용될 수 있다.
- <23> 구리의 환원 반응이 10초 ~ 5분 이내 종료된 후 구리 분말이 생성되어 반응기의 바닥에 가라앉으면 반응 모액으로부터 공극 크기 약 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 구리 분말이 회수한다. 구리 분말은 20 ~ 30 ℃에서 증류수로서 세척하고, 80 ~ 120 ℃에서 건조한다. 세척 과정이 불완전할 경우 구리 입자 표면에 녹황색 침전물이 생성된다.
- <24> 본 발명으로부터 제조된 구리 분말은 프린트 배선기관의 회로 형성재료, 각종 전기 접점부 재료, 콘덴서 등 외부 전극재, 적층세라믹 콘덴서(Multi-layer Ceramic Condenser, MLCC)의 내부 전극, PDP(plasma display panel), FED(Field Emission Display), 자동차 열선 등에 이용될 수 있다.
- <25> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세히 기술할 것이나 본 발명의 범위를 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <26> **실시예 1**
- <27> 결정성 황산구리 5수화물 1.22 g를 25 ℃의 증류수에 완전히 용해시켜 황산구리 수용액을 얻었다. 이때 가해지는 증류수 양은 42.7 g였다. 황산구리 5수화물이 완전히 용해된 후, 티오우레아 0.5 g이 가해졌다. 티오우레아를 황산구리 수용액에 완전히 용해시킨 후 환원제인 차아인산 수용액(phosphinic acid) 49.49 g이 가해졌다. 환원제 첨가 후 구리이온의 급격한 환원이 급속하게 진행되었으며(2분 18초), 짙은 붉은색 구리분말 침전물이 생성되었다. 침전물을 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 여과, 세척, 100 ℃에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 구리 분말은 0.347 g이었다(수율 48.5%). 도 1은 실시예 1에서 얻어진 구리 분말의 X선 회절곡선이다 [도 1 참조].
- <28> **실시예 2**
- <29> 결정성 황산구리 5수화물 1.5 g를 25 ℃의 증류수에 완전히 용해시켜 황산구리 수용액을 얻었다. 이때 가해지는 증류수 양은 40.03 g였다. 황산구리 5수화물이 완전히 용해된 후, 티오우레아 0.5 g이 가해졌다. 티오우레아를 황산구리 수용액에 완전히 용해시킨 후 환원제인 차아인산 수용액(phosphinic acid) 40.13 g이 가해졌다. 환원 반응 종료(3분 11초) 후 짙은 붉은색 구리 분말 침전물이 생성되었다. 침전물은 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 여과, 세척, 100 ℃에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 구리 분말은 0.626 g이었다(수율 65.3%).

<30> 실시예 3

<31> 결정성 황산구리 5수화물 1.12 g을 25 ℃의 증류수에 완전히 용해시켜 황산구리 수용액을 얻었다. 이때 가해지는 증류수 양은 40.13 g였다. 황산구리 5수화물이 완전히 용해된 후, 티오우레아 0.15 g가 가해졌다. 티오우레아를 황산구리 수용액에 완전히 용해시킨 후 환원제인 차아인산 수용액(phosphinic acid) 49.7 g가 가해졌다. 환원 반응 종료(41초) 후 짙은 붉은색 구리 분말 침전물이 생성되었다. 침전물은 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 여과, 세척, 100 ℃에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 구리 분말은 0.594 g이었다(수율 83%).

<32> 실시예 4

<33> 결정성 황산구리 5수화물 1.19 g을 25 ℃의 증류수에 완전히 용해시켜 황산구리 수용액을 얻었다. 이때 가해지는 증류수 양은 40.04 g였다. 황산구리 5수화물이 완전히 용해된 후, 티오우레아 0.14 g이 가해졌다. 티오우레아를 황산구리 수용액에 완전히 용해시킨 후 환원제인 차아인산 수용액(phosphinic acid) 64.37 g이 가해졌다. 환원 반응 종료(3분 51초) 후 짙은 붉은색 구리 분말 침전물이 생성되었다. 침전물은 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 여과, 세척, 100 ℃에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 구리 분말은 0.563 g이었다(수율 74%).

도면의 간단한 설명

<34> 도 1은 실시예 1로부터 얻어진 구리 분말의 XRD 회절곡선을 나타낸 것이다.

도면

도면1

