

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-126942

(P2012-126942A)

(43) 公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.		F 1				テーマコード (参考)
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	L	4 K 0 1 7
B 2 2 F	9/20	(2006.01)	B 2 2 F	9/20	E	4 K 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-277934 (P2010-277934)
 (22) 出願日 平成22年12月14日 (2010.12.14)

(71) 出願人 502362758
 J X 日鉱日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100093296
 弁理士 小越 勇
 (72) 発明者 芳賀 隆宏
 茨城県日立市白銀町1丁目1番地2号 J
 X日鉱日石金属株式会社技術開発センター
 内
 Fターム(参考) 4K017 AA02 BA05 EH18 FB07
 4K018 BA02 BB03 BB04 BD04 KA33

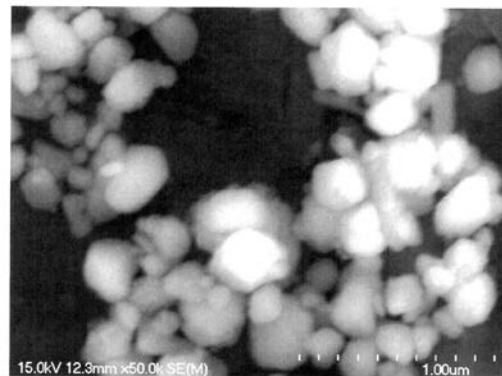
(54) 【発明の名称】 球状銅微粉及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 導電フィラー用に好適な粒度分布が狭い球状微細銅粉ならびにその製造法を提供する。

【解決手段】 不均化反応により得られた銅粉であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が0.25 μm以下であり、かつ粉末粒径が単一のピークのみを有する球状銅微粉。アラビアゴムの添加剤を含む水性媒体中に、亜酸化銅を添加してスラリーを作製し室温以下に保持し、このスラリーに室温以下の温度の希硫酸を5秒以内に一度に添加して、不均化反応を10分間で終了し銅微粉を得る。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不均化反応により得られた球状銅微粉であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が $0.25 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ粉末粒径の単一のピークのみを有することを特徴とする球状銅微粉。

【請求項 2】

レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{90} が $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の球状銅微粉。

【請求項 3】

レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の球状銅微粉。 10

【請求項 4】

不均化反応により得られた球状銅微粉であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が $0.25 \mu\text{m}$ 以下であり、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{10} 、 D_{90} 、 D_{max} が以下の関係式 ($D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$) を満たし、かつ粉末粒径の単一のピークのみを有することを特徴とする球状銅微粉。

【請求項 5】

アラビアゴムの添加剤を含む水性媒体中に、亜酸化銅を添加してスラリーを作製し、このスラリーに希硫酸を 5 秒以内に一度に添加して、不均化反応を行い、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が $0.25 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ粉末粒径の単一のピークのみを有することを特徴とする不均化反応による球状銅微粉の製造方法。 20

【請求項 6】

前記スラリーを室温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$) 以下に保持すると共に、同様に室温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$) 以下に保持した希硫酸を添加して、不均化反応を行うことを特徴とする請求項 5 記載の球状銅微粉の製造方法。

【請求項 7】

前記スラリーを 7°C 以下に保持すると共に、同様に 7°C 以下に保持した希硫酸を添加して、不均化反応を行うことを特徴とする請求項 5 記載の球状銅微粉の製造方法。 30

【請求項 8】

不均化反応を 10 分間で終了することを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法。

【請求項 9】

スラリー中のアラビアゴムの濃度を $0.229 \sim 1.143 \text{g/L}$ とすることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法。

【請求項 10】

レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{90} が $0.4 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法。

【請求項 11】

レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法。 40

【請求項 12】

不均化反応により得られた球状銅微粉の製造方法であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径を $0.25 \mu\text{m}$ 以下とし、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{10} 、 D_{90} 、 D_{max} が以下の関係式 ($D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$) を満たし、かつ粉末粒径の単一のピークのみとすることを特徴とする球状銅微粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、制御された粒形あるいは粒度の球状金属銅粒子、特により微細な球状銅微粉を迅速に効率良く、かつ安定して製造できる球状銅微粉の製造方法とそれによって得られた球状銅微粉に関する。

【背景技術】

【0002】

銅粉の製造方法には、古くから電解法およびアトマイズ法がある。これらの方法によって製造された銅粉は含油軸受、電刷子などの粉末冶金用途には良いが、近年需要増大が見込まれている塗料、ペースト、樹脂などの導電フィラー用には、より微粒子で粒度粒形の制御されたものが望まれている。

10

これらの用途に適合するより微細な金属銅粒子の製造方法としては、

- (1) 銅塩水溶液の水素加圧還元法
- (2) 銅塩水溶液の化学薬品添加還元法
- (3) 有機銅塩の熱分解法

などがあるが、設備費および運転費が高価である問題があり、また所定の粒形粒度に制御するには、歩留りがわるく、表面酸化を起こしやすい、あるいは薬品代が高価であるなどの欠点があって、満足すべき方法はない。

【0003】

このようなことから、亜酸化銅粒子と酸を反応させる方法が、生成する金属銅粒子の粒形と粒度を好適に制御することができ、またpH、温度、平均滞留時間などの反応条件を管理することによって、所定の粒形粒度を調整し、高純度の金属銅微粒子を製造することができることが分った。

20

また、反応条件を選ぶことによって鎖状などの凝集連結粉を得ることもできるようになった(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

この特許文献は、昭和60年に公開されたもので、当時の銅粉製造技術としては最も高いレベルの技術であった。

この技術の内容は、1) 亜酸化銅粒子と酸を反応させることによって銅塩水溶液と金属銅粒子を生成させ、固液分離することによって金属銅粒子を回収する方法において反応槽に希酸溶液を生産すべき金属銅粒子の目標粒度に対応する所定の平均滞留時間を得るような流量で連続的に流入させつつ、亜酸化銅粒子を反応槽のpHを所定の値に維持するような添加速度で添加し、液温50°C以下において反応させ、生成する金属銅粒子スラリーを前記溶液流入量に応じた速度で排出させ、こうして排出された金属銅粒子スラリーから固液分離手段を経て金属銅粒子を回収することにより、制御された粒度の金属銅粒子を製造することを特徴とする金属銅粒子の製造方法、2) 亜酸化銅粒子と酸を反応させることによって銅塩水溶液と金属銅粒子を生成させ、固液分離することによって金属銅粒子を回収する方法において所定の粒子形状および粒度を得るべき液温を維持しつつ反応を行わせることを特徴とする金属銅粒子の製造方法というものである。

30

【0005】

しかし、最近ではこのような銅粉を、より微粉化しかつ均一化を図ることが要請され、また迅速な製造技術が求められている。このようなことから、本発明者は、亜酸化銅を、天然樹脂、多糖類又はその誘導体の添加剤を含む水性媒体中で、酸による不均化反応を行って銅微粉を製造する際に、不均化反応開始温度を10°C以下とすることを特徴とする銅微粉の製造方法を提案した(特許文献2参照)。

40

この方法は、微細な銅微粉を迅速に製造する方法で、極めて有効な方法である。しかし、これは銅微粉の平均粒径は0.5µm~3.0µmレベルであり、さらに微細化する手法を探索していた。

【0006】

この他の参考文献として、樹枝状の電解銅粉をジェットミルで粉碎して平均粒径1~6µmの微小銅粉を製造する技術が開示されている(特許文献3参照)。また、亜酸化銅を

50

ヒドラジン系還元剤で還元することにより、銅粉を製造する技術（特許文献４）、溶融した銅にホウ素を添加後、アトマイズ法により粉末化する銅粉末の製造方法（特許文献５参照）が開示されている。

【０００７】

また、特許文献６には、水酸化銅を分散させた懸濁液に超音波を照射しながら還元剤を添加し、キャビテーション効果により、一次粒子を $0.1\mu\text{m}$ 以下の球状銅粉末を還元析出する技術が開示されている。特許文献７には、一次粒子と二次粒子があり、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した粒径で、一次粒子が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲にあり、二次粒子が $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲にある銅粒子が記載されている。特許文献８には、短径と長径が 100nm 未満である微粒子銅粉が記載されている。特許文献９には、亜酸化銅粉のスラリーをヒドロキシルカルボン酸と硫酸の混合酸と混合して、平均結晶粒径が $10\sim 50\text{nm}$ である銅微粉の製造方法が記載されている。

以上については、微細な銅粉を得る試みがなされているが、単一の粒度分布を有する銅粉が得られているかどうか不明であり、場合によっては２種の粒度分布を持つ銅粉を積極的に製造することが提案されている（上記特許文献７）。

【０００８】

さらに、本出願人（改称前の日鉱金属）が提案した特許文献１０が本願発明に近似しており、本願発明はこの特許文献１０が基礎となっている。しかし、この場合、銅微粉の粒径が $0.05\sim 0.25\mu\text{m}$ であり、また銅粉の比表面積（ＢＥＴ）が、 $2.5\sim 15.0\text{m}^2/\text{g}$ の広範囲となっているが、銅微粉の粒径が均一化した粒径を持つものではなかった。すなわち、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉については、粉末粒径の単一のピークが得られるものではなかった。

【０００９】

上記の通り、従来法では、確かに条件を制御することにより、上記の平均粒径が得られるが、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の製造条件では、 $0.1\mu\text{m}$ の微粉が混入し、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の製造条件では、 $0.8\mu\text{m}$ の粗粉が混入することがあった。また、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ の製造条件では、完全に $0.1\mu\text{m}$ 粉と $0.8\mu\text{m}$ 粉の混合状態となり、 $0.1\mu\text{m}$ 粉と $0.8\mu\text{m}$ 粉の平均値が得られているに過ぎない状態であった。即ち、平均値は制御できても２種類の粒径を有する分布までを制御できていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開昭６０－３３３０４号公報

【特許文献２】特開２００５－２５６０１２号公報

【特許文献３】特開２００８－１３８３７号公報

【特許文献４】特開２００８－５０６６１号公報

【特許文献５】特開２００８－９５１６９号公報

【特許文献６】特開２００５－０２３４１７号公報

【特許文献７】特開２００４－２５６８５７号公報

【特許文献８】特開２００４－２１１１０８号公報

【特許文献９】特開２００８－０３１４９１号公報

【特許文献１０】国際公開ＷＯ２００９／００１７１０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、制御された粒形あるいは粒度の球状金属銅粒子、特に粉末の粒径が小さく、均一な銅微粉を迅速に効率良く、かつ安定して製造できる球状銅微粉の製造方法と、それによって得られた球状銅微粉を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明は、

- 1) 不均化反応により得られた球状銅微粉であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ粉末粒径の単一のピークのみを有することを特徴とする球状銅微粉
- 2) レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{90} が $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1)記載の球状銅微粉
- 3) レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{max} が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1)記載の球状銅微粉
- 4) 不均化反応により得られた球状銅微粉であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であり、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{10} 、 D_{90} 、 D_{max} が以下の関係式($D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$)を満たし、かつ粉末粒径の単一のピークのみを有することを特徴とする球状銅微粉、を提供する。

10

【0013】

上記において、球状とは、個々の銅粒子の短径と長径との比が150%以下、特に120%以下であるものを言う。したがって、短径と長径との比が150%を超えるものは、扁平な形状を有しており、これを球状とは言わない。本願発明は、扁平の銅微粉が混入している場合でも、その量は全体の20%以下、好ましくは10%以下、さらに5%以下である。実質的に、このような扁平の銅微粉を含有しないことが良い。

なお、上記レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径のピークについては、メインピークとサブピークの比率で95:5~100:0までであれば、単一のピークとする。すなわち、この場合のサブピークはピークと見なさないこととする。以下特許請求を含め、上記の解釈(定義)とする。

20

【0014】

また、本発明は、

- 5) アラビアゴムの添加剤を含む水性媒体中に、亜酸化銅を添加してスラリーを作製し、このスラリーに希硫酸を5秒以内に一度に添加して、不均化反応を行い、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ粉末粒径の単一のピークのみを有することを特徴とする不均化反応による球状銅微粉の製造方法、を提供する。

30

【0015】

また、本発明は、

- 6) 前記スラリーを室温($20 \sim 25\ ^\circ\text{C}$)以下に保持すると共に、同様に室温($20 \sim 25\ ^\circ\text{C}$)以下に保持した希硫酸を添加して、不均化反応を行うことを特徴とする上記5)記載の球状銅微粉の製造方法
- 7) 前記スラリーを $7\ ^\circ\text{C}$ 以下に保持すると共に、同様に $7\ ^\circ\text{C}$ 以下に保持した希硫酸を添加して、不均化反応を行うことを特徴とする上記5)記載の球状銅微粉の製造方法、を提供する。

【0016】

また、本発明は、

- 8) 不均化反応を10分間で終了することを特徴とする上記4)~6)のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法
- 9) スラリー中のアラビアゴムの濃度を $0.229 \sim 1.143\ \text{g/L}$ とすることを特徴とする上記5)~8)のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法、を提供する。

40

このスラリー中のアラビアゴムの濃度を $0.229 \sim 1.143\ \text{g/L}$ に低減することにより、従来の添加剤濃度に対し、相対比30wt%で平均粒径 $0.207\ \mu\text{m}$ の球状銅微粉を得ること、さらには相対比20wt%で平均粒径 $0.243\ \mu\text{m}$ の球状銅微粉を得ることができる。

【0017】

- 10) レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{90} が $0.4\ \mu\text{m}$ 以下

50

とすることを特徴とする上記5)～9)のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法。

11) レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉のDmaxが1μm以下とすることを特徴とする上記5)～9)のいずれか一項に記載の球状銅微粉の製造方法。

12) 不均化反応により得られた球状銅微粉の製造方法であって、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の平均粒径を0.25μm以下とし、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉のD₁₀、D₉₀、Dmaxが以下の関係式(Dmax = D₅₀ × 3、D₉₀ = D₅₀ × 2、D₁₀ = D₅₀ × 0.5)を満たし、かつ粉末粒径の単一のピークのみとすることを特徴とする球状銅微粉の製造方法、を提供する。

【0018】

前記亜酸化銅のスラリー濃度は500g/L以下が適当であるが、通常300g/L以下で実施する。このスラリー濃度は適宜選択でき、特に制限はない。しかし、亜酸化銅のスラリー濃度を極端に低濃度にすると、反応が進まず、コスト高になるだけなので、上記の濃度は適宜調節することが望ましい。

一方、希硫酸のモル比(酸水溶液/スラリーのモル数)については、1.00～2.00で実施するのが望ましい。モル比は等量(1.0)以上であれば反応に問題ない。過剰に加えてもそれほど効果が上がる訳ではない。逆に、酸濃度が濃過ぎる場合は、亜酸化銅スラリーに酸を添加する際に発熱量が大きくなり、反応系の温度が上昇し、微粉化に不利になると予想されるので、コスト的に不利となる虞がある。他方、酸濃度が薄い場合は結果的に反応速度が低下することになるので、微粉化に不利となる。以上から、モル比(酸の規定数/スラリーのモル数)については、1.00～2.00とするのが望ましいと言える。

【0019】

水性媒体中で、酸による不均化反応を行って銅微粉を製造する際に、不均化反応開始温度を10℃以下、特に7℃以下とすることが望ましい。これは、微細な銅微粉を形成するのに有効である。しかしながら、常温(20～25℃)でも実施可能である。後述する実施例では、その例も示す。

【0020】

さらに、この酸水溶液は、一括して添加することが非常に重要である。すなわち、5分以内に一度に添加する。これによって、平均粒径0.25μm以下の球状銅微粉を得ることができる。この迅速な添加による不均化反応が微細な球状銅粉を達成できる。この短時間の一度の添加が銅微粉の製造に有効である理由は必ずしも明確ではない。

しかし、この短時間の不均化反応は、銅粒子の成長を抑制する作用を行っていると考えられる。したがって、微細化のためには、短時間の一括添加は有効である。酸水溶液の添加時間は、好ましくは3分以内の短時間であること、特に1分以内であることが望ましい。

【0021】

不均化反応後に得られた銅微粉スラリーの固液分離と水洗浄を行い、これをアルカリ溶液による還元処理を行い、さらに得られた微粉スラリーの固液分離と水洗浄を繰り返して銅粉を得る。このアルカリ溶液による還元処理は、得られた銅微粉に残る酸化物と未反応の亜酸化銅を還元することにより、銅粒子の化学組成の均一化に効果がある。

前記微粉スラリーの固液分離と水洗浄を繰り返す途中において、酸による酸性化処理を行うこともできる。この酸による酸性化処理は、防錆処理を行う場合に、防錆効果をより高めることができる。最終的に水洗浄処理した後、銅粉をろ過し、さらにこれを真空乾燥して銅粉を得る。

【発明の効果】

【0022】

本発明の銅微粉の製造方法は、制御された粒形あるいは粒度の球状金属銅粒子、特に粉末の粒径が小さく、均一な銅微粉を迅速に効率良く、かつ安定して製造できるという優れた効果を有する。本発明の球状銅微粉は、特に積層セラミック内部電極に使用する粉末に有効である。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例4に示す、平均粒径0.21 μmの球状銅微粉のFE-SEM写真である。

【図2】実施例5に示す、平均粒径0.24 μmの球状銅微粉のFE-SEM写真である。

【図3】実施例1に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図4】実施例2に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図5】実施例3に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図6】実施例4に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図7】実施例5に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図8】比較例1に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図9】比較例2に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図10】比較例3に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【図11】比較例4に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

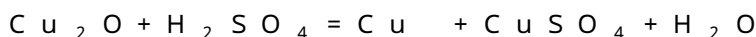
【図12】比較例5に示す方法により得た銅微粉を、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の粒子径と粒子量の関係（粒度分布）を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

亜酸化銅粒子は、銅塩水溶液から塩化第一銅を経由するなどの公知の方法で製造されたもので良い。すなわち、用いる亜酸化銅粒子の粒度と本発明の方法によって得られる金属銅粒子の粒度の間には直接的な関係がないので、粗粒の亜酸化銅粒子を用いることもできる。

酸は、希硫酸を使用する。希硫酸を使用した場合、不均化反応は次の反応式により、硫酸銅水溶液と金属銅粒子が生成する。



【0025】

亜酸化銅に対する酸の添加比率を大きくすれば反応系のpHが低くなり、逆の場合にはpHが高くなるので、酸又は亜酸化銅の添加比率により、pHを制御することができる。

反応中に不純物沈殿が生成するのを避け、また、亜酸化銅が残留せず反応を迅速に進行させるためにはpHを2.5以下に、望ましくは1.0付近に維持する。

このような、亜酸化銅の不均化反応による銅微粉の製造に際し、アラビアゴムの添加剤を含む水性媒体中で、希硫酸による不均化反応を行う。これが本発明の大きな特徴の一つである。この添加剤は、粒子成長を抑制する働きがあり、また粒子同志の接触頻度を低減する作用を行う。したがって、微細粒子の製造に有効である。

【0026】

前記添加剤としては、一般に知られている松脂、ゼラチン、にかわ、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、デキストリン、カゼインは一切使用しない。これらの添加剤を使用すると、銅微粉の粒径が均一化した粒径を持つものを得ることができない。

すなわち、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉については、粉末粒径の単一のピークが得られるものではないからである。

10

20

30

40

50

特に、にかわを使用した場合は、一見平均粒径が $0.25 \mu\text{m}$ 以下の微粉化が可能であるように見えるが、粉末粒径の複数のピークが観察される。これは、粉末の粒径のばらつきを意味するものである。

【0027】

反応中の液温は、金属銅微粒子を製造する場合には、 25°C 以下、好ましくは 10°C 以下、さらには 7°C 以下とする。液温が 25°C を超える場合、金属銅微粒子同志が凝集連結する傾向があるからである。特に、微細化を図るためには、不均化反応開始温度を 10°C 以下、さらには 7°C 以下とすることが望ましい。この反応温度を低下させることにより、粒子成長を効果的に抑制することができ、より微粉化が可能となる。

【0028】

この 10°C 以下の温度は、可能ならば反応終了まで持続させると、より効果的である。反応温度が 25°C を越える温度にすることも可能である。この場合は、金属銅粒子同志が凝集連結する事実に着目し、特殊な粒形のものを得ようとするものである。このように、反応温度により、生成する金属銅粒子の粒形および粒度を制御することができる。本発明は、このような温度コントロールの全てを包含する。

【0029】

また、本発明は、亜酸化銅の酸による不均化反応を行って銅微粉を製造する際に、この酸水溶液は、一括して添加することが非常に重要である。すなわち、5分以内、好ましくは3分以内、さらに好ましくは1分以内に一度に添加する。これによって、平均粒径 $0.25 \mu\text{m}$ 以下の球状銅微粉を得ることができる。

この迅速な添加による不均化反応が微細な球状銅粉を達成できる。すなわち、酸の添加速度を速めることにより、核発生を粒子成長よりも優勢にし、銅粉をより微細化させる。

この短時間の不均化反応は、銅粒子の成長を抑制する作用を行っていると考えられる。微細化のためには、短時間の一括添加は必要不可欠である。また、反応スケールを小さくすることにより、反応系内の不均化のばらつきを低減し、粒子成長による粗粉の発生を抑制する効果がある。

具体的には、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した D_{90} が $0.4 \mu\text{m}$ 以下或いは D_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下と粗粉が少ない。さらには、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した銅微粉の D_{10} 、 D_{90} 、 D_{max} について以下の関係式 ($D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$) を満たし、粉末粒径のばらつきは小さい。

【0030】

このようにして得られた超微細球状銅粉は、空气中又は液体中で凝集する可能性がある。しかし、この凝集体は、水溶液中での超音波を印加するなどの手段により、再度分散させることは可能である。それは、あくまで初期の粒子が、平均粒径 $0.25 \mu\text{m}$ 以下の球状銅微粉であることが前提であることは理解されるべきことである。粉碎の手段で、微細化することによっては、球状の微細銅粉は得られないからである。

【0031】

回分式に反応を行わせる場合には、亜酸化銅粒子スラリーに酸を添加してもよく、逆に酸溶液に亜酸化銅粒子あるいは亜酸化銅粒子スラリーを添加しても良い。

いずれの場合も、得られる金属銅粒子は高純度であり、かつ表面活性に富んでいる。従って、固液分離によって得られた金属銅粒子に対しては、適当な防錆処理を施してから乾燥する。

このように、添加剤の溶解 スラリー化 (添加剤を含む水性媒体中に亜酸化銅を添加してスラリーを作製する工程) 不均化反応 (酸水溶液の添加) 洗浄 防錆 乾燥 解砕 分級の工程を経て製造される。

以上の工程により製造された本願発明の球状銅微粉は、特に積層セラミック内部電極に使用する粉末に有効である。

【実施例】

【0032】

10

20

30

40

50

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0033】

(実施例1)

350mlの純水に、アラビアゴム0.4gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して7°C以下で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約1.143g/Lであった。

一方、7°C以下に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比(酸水溶液/スラリー)：1.5に調整し、100ccを準備した。

【0034】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内に、すばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、SALD-2100)で測定した銅微粉の平均粒径は0.109μmで、かつ単一ピークのみを有し、2つ以上のピークを認められなかった。粒子径と相対粒子量の関係(粒度分布)を、図3に示す。この図3に示すように、ピークは1つである。また、 D_{90} は0.163μmと0.4μmより小さく、 D_{max} も0.217μmと1μmより小さい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていることがわかった。

【0035】

(実施例2)

350mlの純水に、アラビアゴム0.4gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して室温(20~25°C)で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約1.143g/Lであった。

次いで室温(20~25°C)に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比(酸水溶液/スラリー)：1.5に調整し、100ccを準備した。

【0036】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内に、すばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、SALD-2100)で測定した銅微粉の平均粒径は0.109μmで、かつ単一ピークのみを有し、2つ以上のピークを認められなかった。測定した粒子径と相対粒子量の関係(粒度分布)を図4に示す。この図4に示すように、ピークは1つである。また、 D_{90} は0.164μmと0.4μmより小さく、 D_{max} も0.217μmと1μmより小さい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていることがわかった。

【0037】

(実施例3)

350mlの純水に、アラビアゴム0.2gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して室温(20~25°C)で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約0.571g/Lであった。

次いで室温(20~25°C)に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比(酸水溶液/スラリー)：1.5に調整し、100ccを準備した。

10

20

30

40

50

【0038】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内に、すばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は0.099 μ mで、かつ単一ピークのみを有し、2つ以上のピークを認められなかった。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図5に示す。この図5に示すように、ピークは1つである。また、 D_{90} は0.149 μ mと0.4 μ mより小さく、 D_{max} も0.217 μ mと1 μ mより小さい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていることがわかった。

10

【0039】

(実施例4)

350mlの純水に、アラビアゴム0.12gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して室温（20～25 $^{\circ}$ C）で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約0.343g/Lであった。

次いで、室温（20～25 $^{\circ}$ C）に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液/スラリー）：1.5に調整し、100ccを準備した。

20

【0040】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内に、すばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

このようにして得られた球状銅微粉のFE-SEM写真を図2に示す。図2に示すように、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は0.207 μ mで、かつ単一ピークのみを有し、2つ以上のピークを認められなかった。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図6に示す。この図6に示すように、ピークは1つである。また、 D_{90} は0.289 μ mと0.4 μ mより小さく、 D_{max} も0.405 μ mと1 μ mより小さい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていることがわかった。

30

【0041】

(実施例5)

350mlの純水に、アラビアゴム0.08gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して室温（20～25 $^{\circ}$ C）で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約0.229g/Lであった。

次いで、室温（20～25 $^{\circ}$ C）に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液/スラリー）：1.5に調整し、100ccを準備した。

40

【0042】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内にすばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

このようにして得られた球状銅微粉のFE-SEM写真を図3に示す。図3に示すように、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は0.243 μ mで、かつ単一ピークのみを有し、2つ以上のピークを

50

認められなかった。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図7に示す。この図7に示すように、ピークは1つである。また、 D_{90} は $0.332\ \mu\text{m}$ と $0.4\ \mu\text{m}$ より小さく、 D_{max} も $0.365\ \mu\text{m}$ と $1\ \mu\text{m}$ より小さい。さらに、 $D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていることがわかった。

【0043】

（比較例1）

350mlの純水に、アラビアゴム0.04gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して室温（20～25℃）で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約0.114g/Lであった。この場合、実施例に比べてアラビアゴムの添加量が少なく、スラリー中のアラビアゴム濃度が、かなり低い。

次いで室温（20～25℃）に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液/スラリー）：1.5に調整し、100ccを準備した。

【0044】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内に、すばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は $0.368\ \mu\text{m}$ で、2つ以上のピークが認められた。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図8に示す。この図8に示すように、離れた位置にもピークがあり、ピークは2つである。また、 D_{90} は $0.1898\ \mu\text{m}$ と $0.4\ \mu\text{m}$ より大きく、 D_{max} も $3.254\ \mu\text{m}$ と $1\ \mu\text{m}$ より大きい。さらに、 $D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ の関係式を満たしていない。

【0045】

（比較例2）

350mlの純水に、アラビアゴムを溶解せずに、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して室温（20～25℃）で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約0g/Lであった。

次いで、室温（20～25℃）に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液/スラリー）：1.5に調整し、100ccを準備した。

【0046】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸100ccを5秒以内にすばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、20gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は $0.378\ \mu\text{m}$ で、かつ単一ピークではなく、2つ以上のピークが認められた。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図9に示す。この図9に示すように、離れた位置にもピークがあり、ピークは2つである。また、 D_{90} は $1.279\ \mu\text{m}$ と $0.4\ \mu\text{m}$ より大きく、 D_{max} も $4.936\ \mu\text{m}$ と $1\ \mu\text{m}$ より大きい。さらに、 $D_{\text{max}} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていない。

【0047】

（比較例3）

3500mlの純水に、アラビアゴム4.0gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅500gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して7℃以下で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のアラビアゴム濃度は約1.143g/Lであった。

次いで7°C以下に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液／スラリー）：1.5に調整し、1000ccを準備した。

【0048】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸1000ccを16分間で添加し、不均化反応を行った。この添加時間は、実施例に比べて長時間である。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、220gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は0.752μmで、2つ以上のピークが認められた。

メインピークは0.8μm付近に、サブピークは0.1μm付近に最大値を有する。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図10に示す。この図10に示すように、離れた位置にもピークがあり、ピークは2つである。また、 D_{90} は1.324μmと0.4μmより大きく、 D_{max} も2.145μmと1μmより大きい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていない。

【0049】

（比較例4）

3500mlの純水に、ニカワ4.0gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅50gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して7°C以下で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のニカワ濃度は約1.143g/Lであった。

次いで、7°C以下に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液／スラリー）：1.5に調整し、1000ccを準備した。

【0050】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸1000ccを16分間で添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、220gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は0.449μmで、2つ以上のピークが認められた。

2つのピークは0.8μm及び0.1μm付近に最大値を有し、ピークの比は、4：6程度であった。測定した粒子径と相対粒子量の関係（粒度分布）を図11に示す。この図11に示すように、離れた位置にもピークがあり、ピークは2つである。また、 D_{90} は1.044μmと0.4μmより大きく、 D_{max} も4.447μmと1μmより大きい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} = D_{50} \times 0.5$ の関係式を満たしていない。

ニカワの添加は、本願発明の課題を解決するには、不十分であった。

【0051】

（比較例5）

3500mlの純水に、ニカワ4.0gを溶解し、攪拌しつつさらに亜酸化銅500gを添加して懸濁させ、スラリーを調製して7°C以下で保持した。スラリー中の亜酸化銅濃度は約143g/L、スラリー中のニカワ濃度は約1.143g/Lであった。この場合、比較例4に比べて、亜酸化銅量を10倍に増やした場合である。

次いで、7°C以下に保持した希硫酸を、濃度38質量%：9N、モル比（酸水溶液／スラリー）：1.5に調整し、1000ccを準備した。

【0052】

亜酸化銅スラリーを攪拌させた状態で、スラリー中に上記希硫酸1000ccを5秒以内に、すばやく添加し、不均化反応を行った。反応は、希硫酸添加後、約10分間で終了した。生成した銅微粉を洗浄し、さらに所定の防錆油を表面に塗布して防錆処理した後さらに乾燥し、220gの銅微粉を得た。

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2100）で測定した銅微粉の平均粒径は0.153μmで、2つ以上のピークが認められた。

10

20

30

40

50

メインピークは0.1 μm付近に最大値を有するが、サブピークは0.8 μm付近に最大値を有する。測定した粒子径と相対粒子量の関係(粒度分布)を図12に示す。この図12に示すように、離れた位置にもピークがあり、ピークは2つであるまた、 D_{90} は0.642 μmと0.4 μmより大きく、 D_{max} も1.414 μmと1 μmより大きい。さらに、 $D_{max} = D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} = D_{50} \times 2$ の関係式を満たしていない。

この比較例5でも、ニカワの添加は、本願発明の課題を解決するには、不十分であった。

【0053】

以上の結果を、表1に示す。この表1に示すように、本願発明の条件に外れている比較例は、全てレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の平均粒径は、2つ以上のピークが認められた。これに対して、本願発明の実施例は、全てレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した銅微粉の平均粒径が、1つピークであり、微小かつ複合した粉末が存在せず、均一な粉末が得られた。

【0054】

【 表 1 】

	添加剤種	添加剤濃度 (g/L)	反応開始温度 (°C)	硫酸添加時間 (sec)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (平均粒径) (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{max} (μm)	ピーク数 (ヶ)
実施例1	アラビアゴム	1.143	20~25	5以下	0.072	0.109	0.163	0.217	1
実施例2	アラビアゴム	1.143	7以下	5以下	0.072	0.109	0.164	0.217	1
実施例3	アラビアゴム	0.571	7以下	5以下	0.069	0.099	0.149	0.217	1
実施例4	アラビアゴム	0.343	7以下	5以下	0.143	0.207	0.289	0.405	1
実施例5	アラビアゴム	0.229	7以下	5以下	0.168	0.243	0.332	0.365	1
比較例1	アラビアゴム	0.114	7以下	5以下	0.251	0.368	1.898	3.254	2以上
比較例2	アラビアゴム	0	7以下	5以下	0.108	0.378	1.279	4.936	2以上
比較例3	アラビアゴム	1.143	7以下	960	0.129	0.752	1.324	2.145	2以上
比較例4	ニカワ	1.143	7以下	960	0.114	0.449	1.044	4.447	2以上
比較例5	ニカワ	1.143	7以下	5以下	0.096	0.153	0.642	1.414	2以上

【 産業上の利用可能性 】

10

20

30

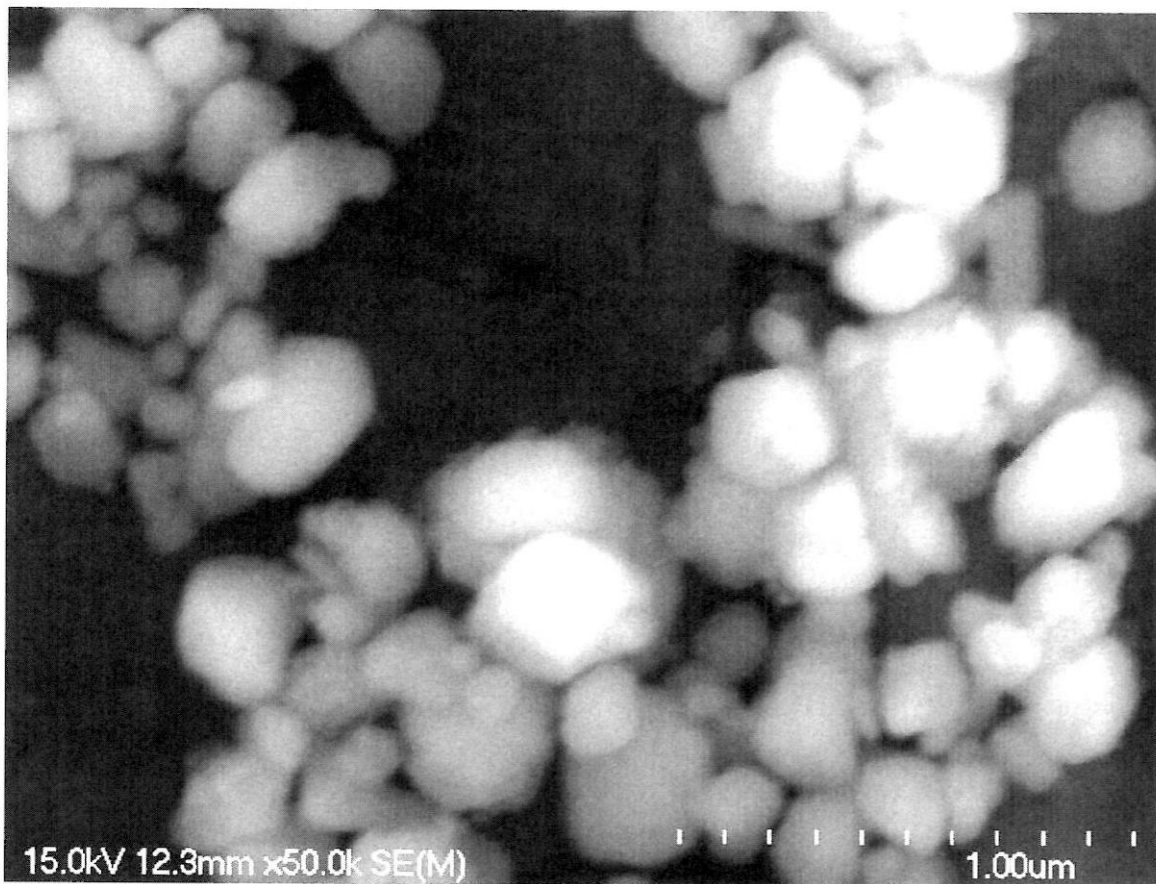
40

50

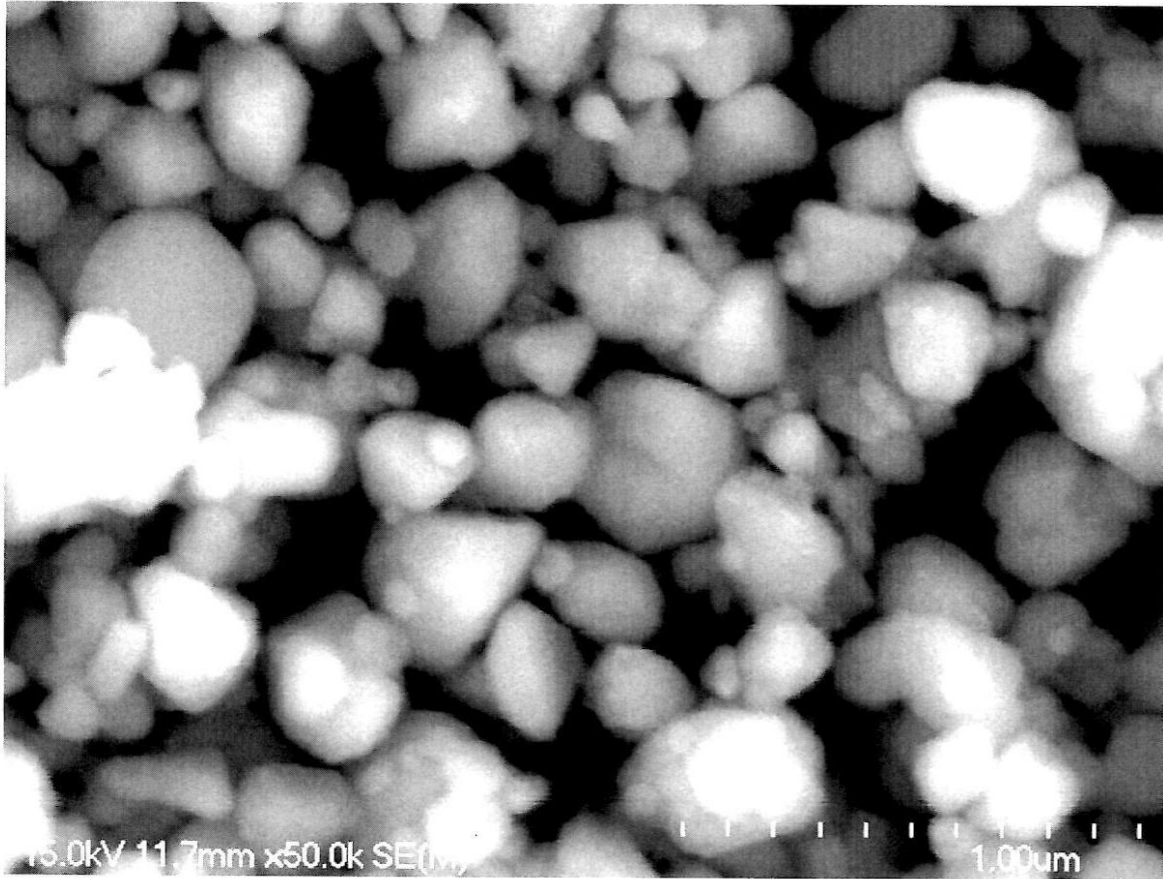
【 0 0 5 5 】

本発明によって製造された球状銅微粉は、粉末の粒径が小さく均一であり、また比表面積が大きいので、含油軸受や電刷子用の粉末だけでなく、塗料、ペースト、樹脂などの導電性フィラーとして有用である。

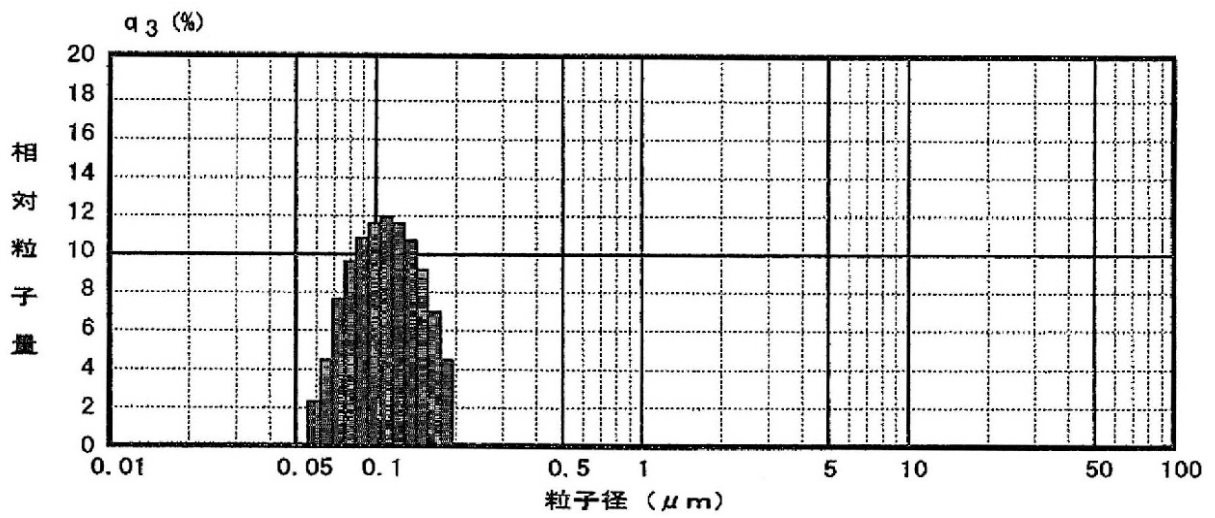
【 図 1 】



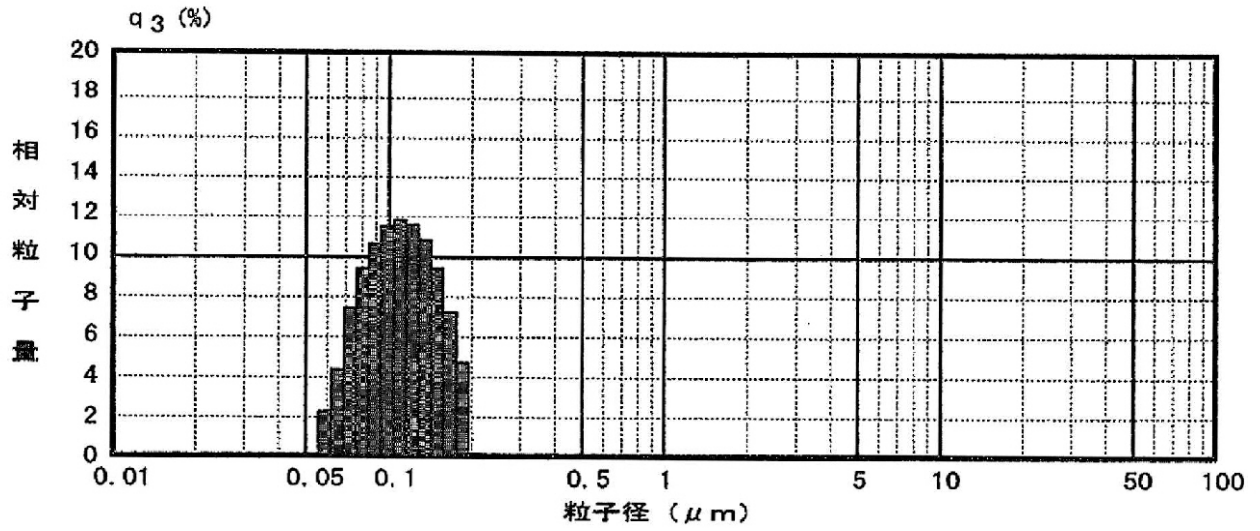
【 図 2 】



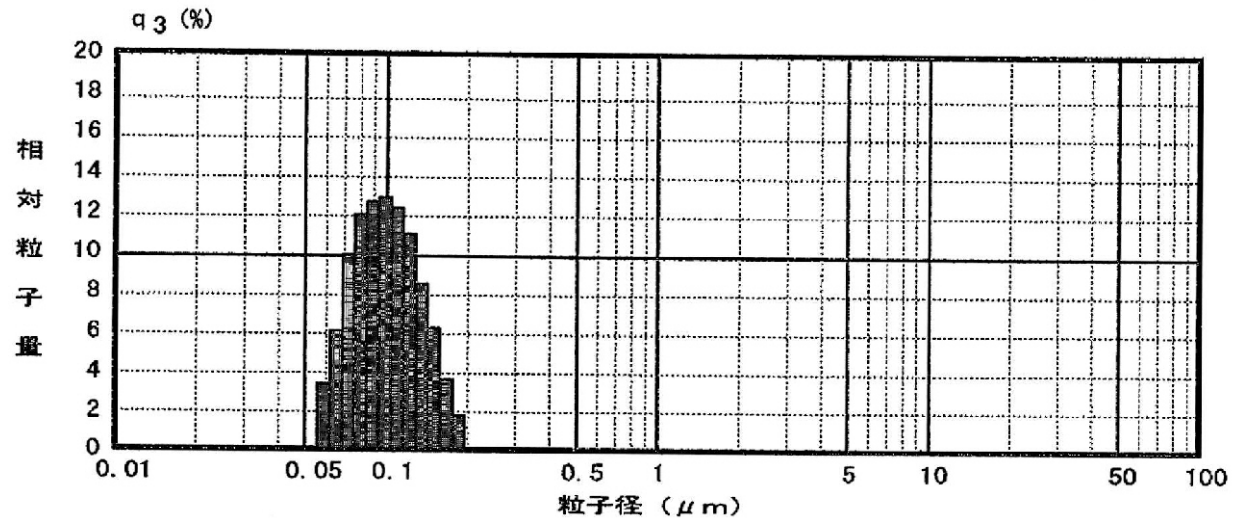
【 図 3 】



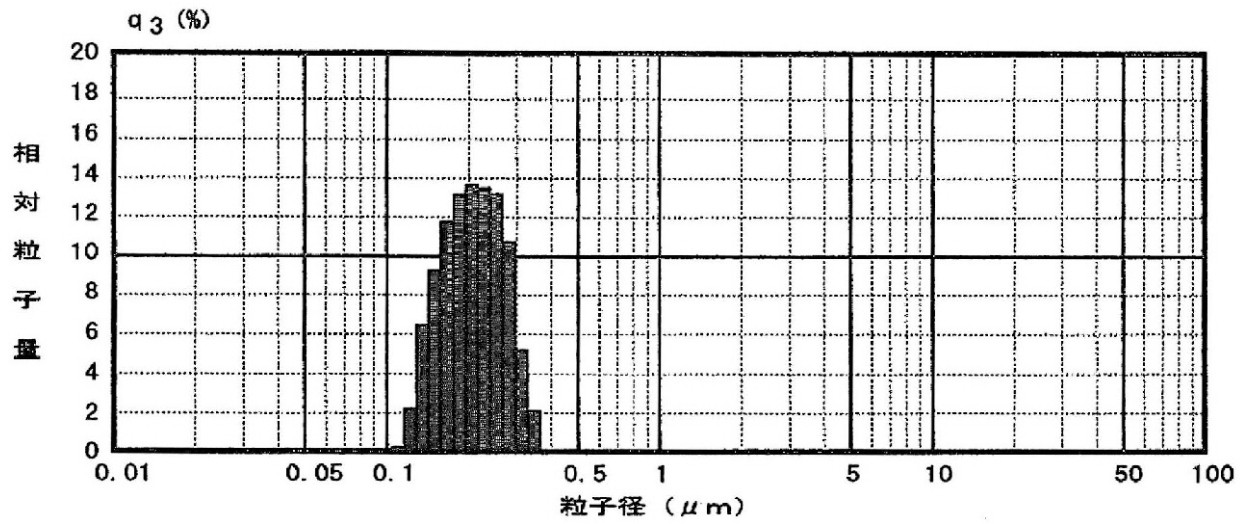
【 図 4 】



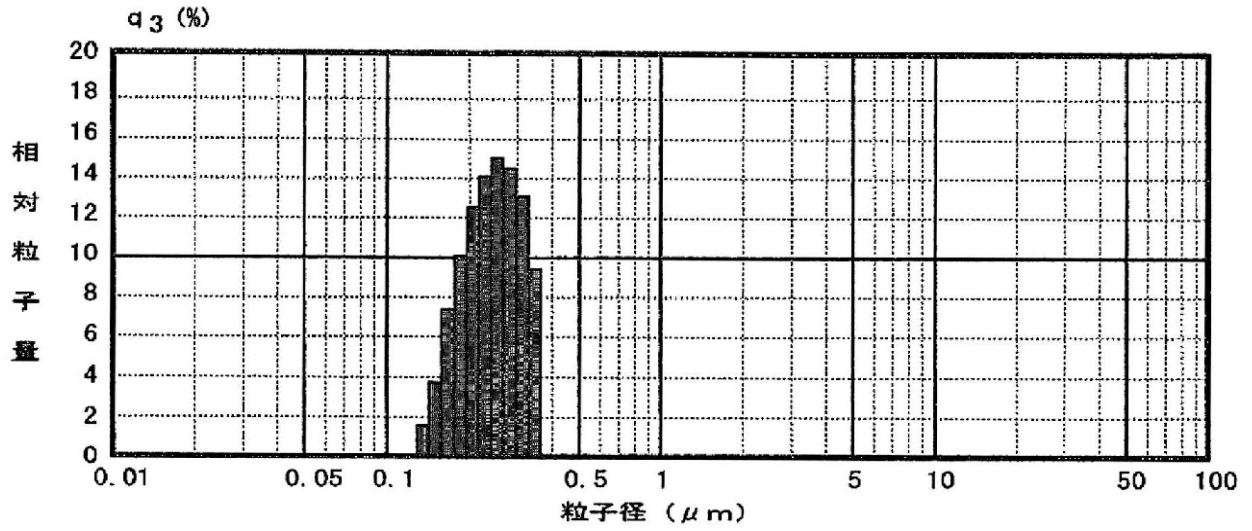
【 図 5 】



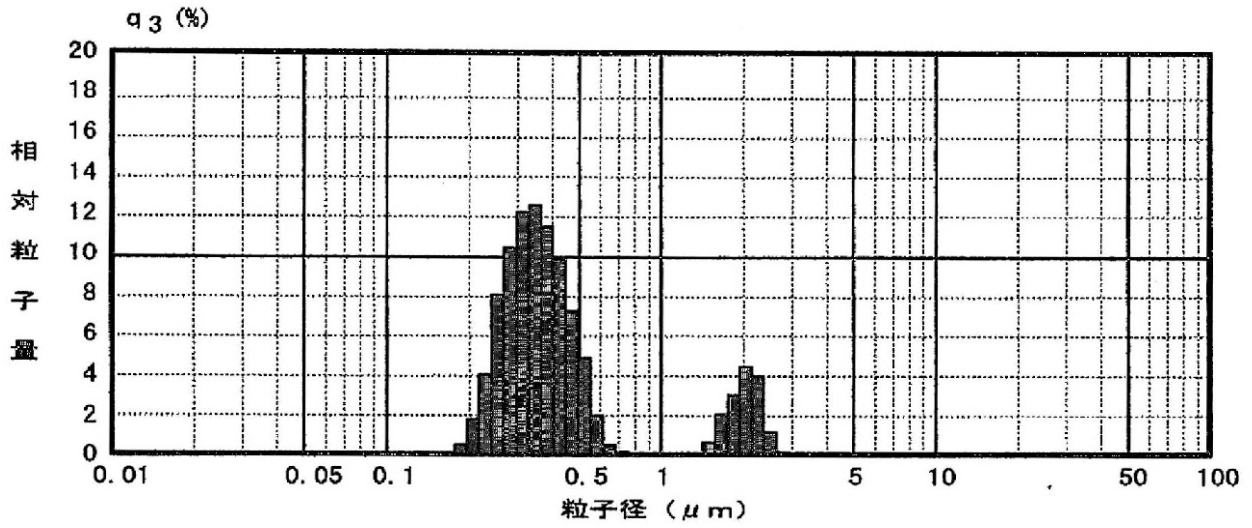
【 図 6 】



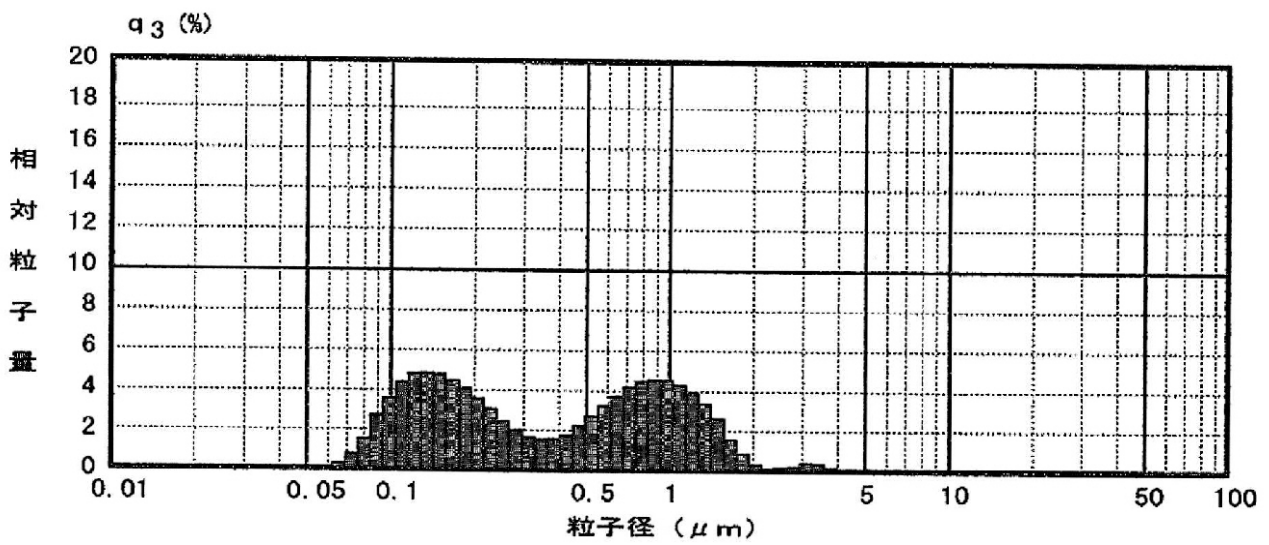
【图 7】



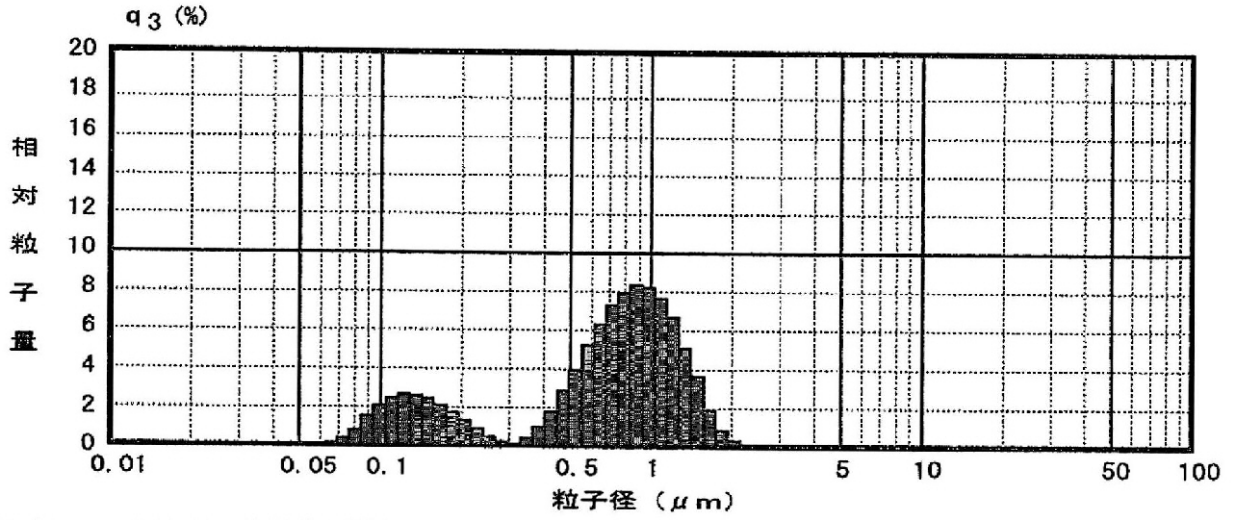
【图 8】



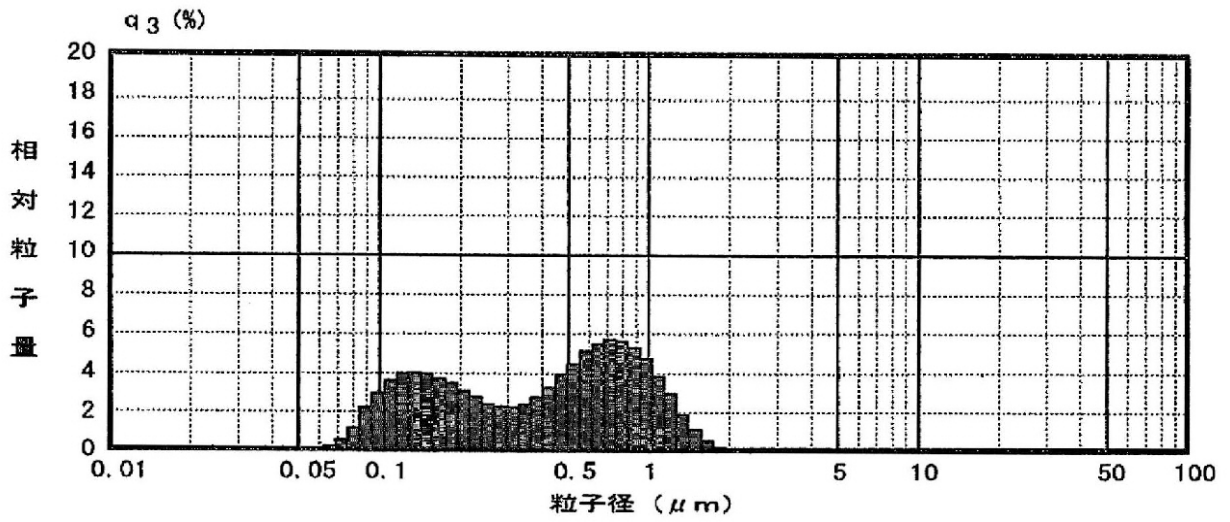
【图 9】



【图 1 0】



【图 1 1】



【图 1 2】

