



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0091532
(43) 공개일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0010761

(22) 출원일자 2009년02월10일

심사청구일자 2009년02월10일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

구기갑

서울특별시 강남구 청담동 134(30/7) 청담두산아파트 101-712

김재경

대전광역시 유성구 노은동 553-8 스타돔주상복합아파트-1017

(74) 대리인

백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 7 항

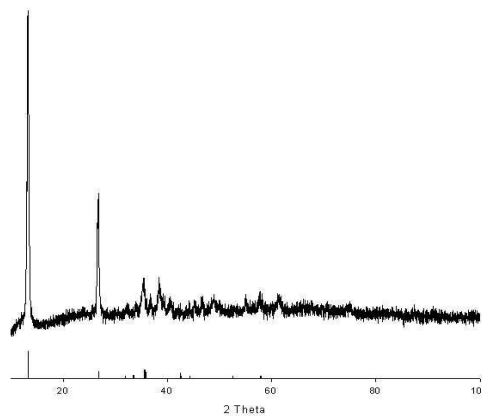
(54) 구리 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 구리 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 황산구리 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 수산화구리 침전물을 만든 후, 환원제로서 지방족 알데히드를 사용하여 구리 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제조방법은 180 ~ 200 ℃ 이상의 높은 온도에서 환원시키는 기존 제조방법과는 달리 실온에서 자동 환원반응에 의해 구리분말의 제조가 가능하며, 환원시간이 대폭 감소시킬 수 있기 때문에 생산성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 구리분말 제조과정에 있어서, 중간체인 히드라진-구리 착화합물 또는 구리 이온 핵생성제인 질산은 없이 구리 분말의 제조가 가능하며, 계면활성제 및 유기용매를 필요로 하지 않는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

황산구리 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 수산화구리 침전물을 제조하는 제 1 단계; 및

환원제로서 지방족 알데히드를 첨가하여 침전된 구리 분말을 제조하는 제 2 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 단계와 제 2 단계는 10 ~ 35 ℃ 온도 하에서 진행되는 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 지방족 알데히드는 포름알데히드 수용액, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 황산구리 수용액은 황산구리와 증류수를 1:2 ~ 1:8 중량비로 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 황산구리 수용액은 황산구리와 증류수를 함유하고 있으며, 상기 수산화나트륨은 상기 황산구리 1 중량비에 대하여 0.35 ~ 0.65 중량비인 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 황산구리 수용액은 황산구리와 증류수를 함유하고 있으며, 상기 지방족 알데히드는 상기 황산구리 1 중량비에 대하여 0.1 ~ 0.4 중량비인 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 황산구리는 결정성 황산구리 5수화물인 것을 특징으로 하는 구리 분말의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 계면활성제 및 유기용매를 사용하지 않고 구리분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 실온에서, 황산구리 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 수산화구리 침전물을 만든 후, 환원제로서 지방족 알데히드를 사용하여 구리 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 구리 분말의 제조에 관한 연구는 오래전부터 수행되어 왔으며 가스 분무법, 증발/응축법, 열분해법, 습식환원법, 마이크로-에멀전(micro-emulsion)법, 수열합성법, 졸-겔(sol-gel)법 등 다양한 방법이 알려져 있다.
- [0003] 가스 분무법(gas atomization)은 고압의 불활성가스를 노즐에서 금속 용융물(melt)과 함께 분사시켜 미세 입자를 제조하는 방법이며 대량생산에 적합하지만 낮은 회수율, 불활성 분위기로 인해서 대규모 공정으로는 이용되지 않는다. 열분해법(thermal decomposition method)은 금속 화합물 전구체와 기체 환원제로 열분해하여 금속 분말을 제조하는 방법으로 미세 금속 입자의 제조가 가능하지만 열처리 과정에서 입자간 용착, 응집으로 인해 별도의 분급 공정 및 분쇄 공정이 필요하며 후막재료용 금속 분말 제조법으로 회수율이 많이 떨어진다는(일본 공개특허 공보 2002-259003호). 증발/응축법(Gas evaporation method)은 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 혹은 메탄, 암모니아 등의 활성 가스 중에서 금속 전구체 화합물을 가열 증발시키고 증발된 증기를 다시 가스 중에서 응축시킴으로 미세 금속 분말을 제조하는 방법으로 평균 입경 1 μm 이하의 금속 분말 제조에 유리한 방법이지만 생산량이 극히 작아 금속 분말의 제조 단가가 매우 높다는 단점이 있다. 전술한 기상 환원법에 비하여 분말의 형상제어가 용이하고, 서브마이크론(submicron)부터 마이크로(micron) 단위까지 미세 금속 분말의 제조가 용이한 액상 환원법은 금속염 용해, 금속 이온 환원, 금속 입자 석출 등이 액체 상태에서 진행된다.
- [0004] 지금까지 알려져 있는 구리 분말 제조 방법은 다음과 같이 분류될 수 있다. ①수산화구리, 산화구리, 탄산구리 화합물을 다가 알코올(ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol), 황 화합물 수용액, 증류수에 분산시킨 후 계면활성제, 착화제, 환원제로 구리 화합물을 환원시켜 미세 구리 입자를 제조하는 방법(PCT WO 2006/1944호), ②환원반응 촉진제(카르복시기 2개 이상 화합물), Ag염 또는 Pd 염을 첨가시켜 ①과 동일한 환원과정으로 구리 분말을 제조하는 방법(일본국 공개특허 공보 2005-307335호)과 ③수용성 구리 화합물을 증류수에 용해시키고 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물을 첨가시켜 수산화구리로 침전물을 생성하고 계면활성제와 환원제로 환원시켜 미세 구리 입자를 제조하는 방법(일본국 공개특허 공보 2000-268630호, 대한민국 공개특허 공보 10-486604호, 대한민국 공개특허 공보 10-3169호)이 알려져 있다.
- [0005] 습식 환원에 의한 구리 입자 제조 방법으로 공통적으로 이용되고 있는 부분은 ①구리 화합물로 산화구리(유기 용매로 polyol 화합물이 이용되는 경우), 수산화구리, 염화구리, 황산구리, 탄산구리(증류수가 용매로 이용되는 경우)가 이용되고 있으며, ②계면활성제로서 PVA(polyvinyl alcohol), PVP (polyvinylpyrrolidone), PEI(polyethylene imine), 젤라틴(gelatin), 덱스트린(dextrin), 알부민(albumin)을, 그리고 환원제로서 히드라진(hydrazine), 히드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)가 이용되고 있다. 종래 습식환원에 의한 구리 제조 방법은 비교적 낮은 환원 온도(유기 용매로 폴리에올이 이용되는 경우는 제외), 나노 크기 및 마이크로 크기 구리 입자 제조, 짧은 환원시간이 유리한 점이다. 또한, 비교적 저렴한 구리 화합물인 산화구리 화합물이 구리 분말을 제조하기 위한 원료로 이용된다. 그러나, 현재 이용되고 있는 구리 분말의 제조 방법의 단점은 ①핵생성제로 이용되는 Ag 및 Pd 이온은 제조된 구리 입자에 포함되므로 순도가 낮고, ②다가 알코올이 유기 용매로 이용될 경우 구리 화합물의 낮은 용해도로 인해서 대량 생산에 제약이 있고 고온 환원 온도(180 - 200 $^{\circ}\text{C}$)가 요구되며, ③환원제로 이용되는 히드라진 화합물(hydrazine, hydrazine hydrate, hydrazine 수용액, hydrazine sulfate, hydrazine dihydrochloride)은 강력한 환원력을 보이지만 유사한 환원 퍼텐셜을 보이는 포름알데히드보다 5배 ~ 50배 이상 고가이므로 산화구리를 원료로 이용한 이점이 상실되는 문제가 있을 뿐만 아니라, 호흡기 독성(발암성)이 높은 문제점이 있다.
- [0006] 이러한 분위기 하에서 저렴한 환원제 사용, 유기용매의 배제, 고온 환원 조건(유기 용매로 polyol 또는 지방산 에스테르가 이용될 때)의 회피를 위한 구리 분말 제조 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 이에, 본 발명자들은 비교적 인체에 대한 악영향이 적으며, 저렴한 환원제를 이용하고 계면활성제와 유기 용매를 사용하지 않고서 구리 분말을 제조하고자 노력, 연구한 결과, 환원제로서 지방족 알데히드를 이용한 자동 환원반응을 통하여 상온에서 계면활성제와 유기 용매 및 구리 이온 핵생성제의 사용 없이도 실온에서 짧은 환원 시간에 구리 분말을 제조할 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다. 즉, 본 발명은 새로운 구리

분말 제조방법을 제공하여, 생산성 및 경제성이 우수한 구리 분말을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 황산구리 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 수산화구리 침전물을 제조하는 제 1 단계; 및 환원제인 지방족 알데히드를 첨가하여 침전된 구리 분말을 제조하는 제 2 단계;를 포함하는 것을 그 특징으로 한다. 그리고 상기 제 1 단계와 제 2 단계는 10 ~ 35 ℃의 온도 조건에서 진행되는 것에 그 특징이 있다.

효 과

[0009] 이러한 본 발명의 구리 분말의 제조방법은 유기 용매가 구리 화합물의 환원 용매로 이용될 경우 필수적으로 동반되는 가열 환원 조작(180 ℃ 이상) 또는 고가의 히드라진 화합물이 필요하지 않으며, 저렴한 환원제를 이용할 뿐만 아니라 환원시간이 대폭 감소시킬 수 있는 바, 생산성이 높은 구리 분말 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이와 같은 본 발명의 구리 분말의 제조방법을 상세하게 설명을 하겠다.

[0011] 본 발명의 구리 분말 제조방법은 황산구리 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 수산화구리 침전물을 제조하는 제 1 단계; 및 환원제인 지방족 알데히드를 첨가하여 침전된 구리 분말을 제조하는 제 2 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명의 제조방법은 상기 2 단계 외에 침전된 구리 분말을 여과, 세척 및 건조하는 제 3 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 그리고 상기 제 1 단계 ~ 제 3 단계는 10 ~ 35 ℃에서, 더욱 바람직하게는 실온인 15 ~ 30℃에서 진행시킬 수 있는데 그 특징이 있다.

[0014] 제 1 단계에 있어서, 상기 황산구리 수용액은 증류수에 황산구리를, 더욱 바람직하게는 결정성 황산구리 5수화물이 용해시켜서 제조하는데, 이때, 상기 황산구리와 증류수의 중량비는 1:2 ~ 1:8를, 더욱 바람직하게는 1:3 ~ 1:5 중량비가 적합하다. 이러한 중량 비율은 온도 범위 20 ℃ ~ 30 ℃에서 황산구리의 용해도로부터 결정되며, 상기 범위를 벗어 날 경우, 구리 이온의 급격한 환원 반응에 의해서 조대한 구리 입자가 생성되거나 생성되는 구리 분말의 양이 작아지기 때문에 산업적 이용 가능성이 낮아진다. 또한, 열역학적으로 정해진 용해도 범위를 벗어날 경우 상기 황산구리를 용해시키는 데 소요되는 증류수 양이 증가되는 문제가 발생할 수 있으므로 상기 범위 내에서 증류수와 결정성 황산구리 5수화물을 사용하는 것이 가장 좋다.

[0015] 그리고 수산화구리 침전을 위해서 가해지는 상기 수산화나트륨은 상기 황산구리 1 중량비에 대하여, 0.35 ~ 0.65 중량비를, 더욱 바람직하게는 0.4 ~ 0.5 중량비를 사용하는 것이 좋다. 여기서, 수산화나트륨을 황산구리 1 중량비에 대하여 0.35 미만으로 사용 시 수산화나트륨이 침전되지 않고 증류수에 용해된 상태로 존재하는 문제가 발생할 수 있고, 0.65 중량비를 초과하여 사용하면 구리이온과 수산화 이온의 착화합물 형성으로 인해서 환원 반응에 대한 영향이 있을 수 있으므로 수산화나트륨의 혼합 비율은 상기 조건을 벗어나지 않는 것이 바람직하다.

[0016] 제 2 단계에 있어서, 구리 이온의 환원제로 이용된 지방족 알데히드는 황산구리 수용액에서 수산화나트륨 첨가에 의해 생성되는 수산화구리에 대해서 뛰어난 환원력을 나타내는데 수산화구리의 환원을 위해서 가해지는 지방족 알데히드 중량은 상기 황산구리 1 중량비에 대하여 0.1 ~ 0.4 중량비를, 더욱 바람직하게는 1 : 0.12 ~ 0.3 중량비로 첨가하는 것이 좋은데, 상기 중량비는 수산화구리 또는 산화구리와 지방족 알데히드의 화학양론 반응식으로부터 결정되며, 환원 반응을 최소한으로 유도하기 위한 환원제 농도와 실험적으로 결정된 환원 반응의 폭 주 범위를 벗어나기 위하여 상기 범위 내에서 지방족 알데히드를 사용하는 것이 좋다. 그리고 바람직하게는 상기 지방족 알데히드는 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드 중에서 선택된 1 종을 사용하는 것이 좋으며, 가장 바람직하게는 포름알데히드를 사용하는 것이 좋다. 이러한 반응을 통하여 제 2 단

계에서 이루어지는 구리 환원반응은 대략 10초 ~ 20분 내에 종료된다.

[0017] 제 2 단계의 환원 반응이 종료된 후, 구리 입자가 생성되어 바닥에 가라앉으면 상등액은 폐기되고 여과와 상온의 증류수로 세척 및 건조시켜서 구리 분말을 얻을 수 있으며, 상기 여과, 세척 및 건조는 당업계에서 사용하는 일반적인 방법을 사용할 수 있으며 특별히 한정하지는 않는다. 그리고 상기 세척이 불완전할 때는 구리 입자 표면에 녹황색 침전물이 생성될 수 있으므로, 완전하게 세척을 시켜야 한다.

[0018] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 다음의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예

[0019] 실시예 1 : 구리 분말의 제조

[0020] 실온(23 ~ 27℃)에서 결정성 황산구리 5수화물 4.5 g를 증류수 27 g에 완전히 용해시켜서 황산구리 수용액을 얻은 후, 상기 황산구리 수용액에 수산화나트륨 1.7 g가 가하고 교반하였다. 수산화나트륨 첨가 후, 질은 푸른색 수산화구리 침전물이 생성되었으며, 수산화구리 침전물의 생성여부를 XRD 회절분석을 통하여 확인하였고 그 결과는 도 1과 같다. 상기 수산화구리 침전물이 생성된 수용액에 환원제인 포름알데히드 0.54 g이 용해된 포름알데히드 수용액(37 중량%) 1.46 g를 실온에서 가했다. 포름알데히드 수용액의 첨가 후 침전물의 환원은 급속하게 진행되었으며(2단계 환원시간: 3분 17초), 질은 붉은색 구리 분말이 생성되었다. 그 후, 반응 모액으로부터 공극 크기 약 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 구리 분말을 회수했다. 다음으로 회수된 구리 분말을 24 ~ 25℃에서 증류수로 세척 및 100℃에서 건조시켜서 0.8 g의 구리 분말을 얻었다.(수율 70%). 그리고, 도 2에 생성된 구리 분말의 XRD 회절선도를 나타내었다.

[0021] 실시예 2

[0022] 실온(23 ~ 27℃)에서 결정성 황산구리 5수화물 3.1 g를 증류수 9.3 g에 완전히 용해시켜서 황산구리 수용액을 얻은 후, 수산화나트륨 1.21 g가 가하고 교반하였다. 수산화나트륨 첨가 후, 질은 푸른색 수산화구리 침전물이 생성되었으며, 환원제인 포름알데히드 0.37 g이 용해된 포름알데히드 수용액(37%) 1 g를 실온에서 가했다. 포름알데히드 수용액의 첨가 후 침전물의 환원은 급속하게 진행되었으며(2단계 환원시간: 6분 42초), 질은 붉은색 구리 분말이 생성되었다. 그 후, 반응 모액으로부터 공극 크기 약 1.3 μm 의 GF/C 여과지로 구리 분말을 회수했다. 다음으로 회수된 구리 분말을 24 ~ 25℃에서 증류수로 세척 및 100℃에서 건조시켜서 0.65 g의 구리 분말을 얻었다(수율 83%). 그리고, 도 3에 생성된 구리 분말의 XRD 회절선도를 나타내었다.

[0023] 실시예 3

[0024] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수산화나트륨을 2 g를 사용하여 수산화구리 침전물을 생성시켰고, 구리 분말 1 g를 얻었다(2단계 환원시간: 2분 12초, 수율 88.9 %)

[0025] 실시예 4

[0026] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 결정성 황산구리 5수화물 4.5 g를 증류수 15 g에 완전히 용해시켜서 제조한 황산구리 수용액을 사용하여 구리 분말 1.05 g를 얻었다.(2단계 환원시간: 1분 35초, 수율 93.3 %)

[0027] 실시예 5

[0028] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 포름알데히드 수용액(37%) 1.91 g를 사용하였으며, 구리 분말 0.77 g를 얻었다(2단계 환원시간: 3분 10초, 수율 67.4 %).

[0029] 실시예 6

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 포름알데히드 수용액(37%) 대신 아세트알데히드 0.84 g를 사용하였으며, 구리 분말 0.51 g을 얻었다(2단계 환원시간: 13분 1초, 수율 43.75 %).

[0031] 실시예 7

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 프로피온알데히드 1.2 g를 사용하였으며, 구리 분말 0.46 g 을 얻었다(2단계 환원시간: 14분 26초, 수율 40.25 %).

[0033] 실시예 8

[0034] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 부틸알데히드 수용액 1.3 g를 사용하였으며, 구리 분말 0.24 g 을 얻었다(2단계 환원시간: 18분 35초, 수율 21 %).

[0035] 상기 실시예를 통하여 본 발명은 높은 환원온도, 계면활성제, 유기용매를 필요로 하지 않고 높은 수율로 구리 분말 생산할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0036] 본 발명의 생산성이 높은 제조방법으로 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 널리 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

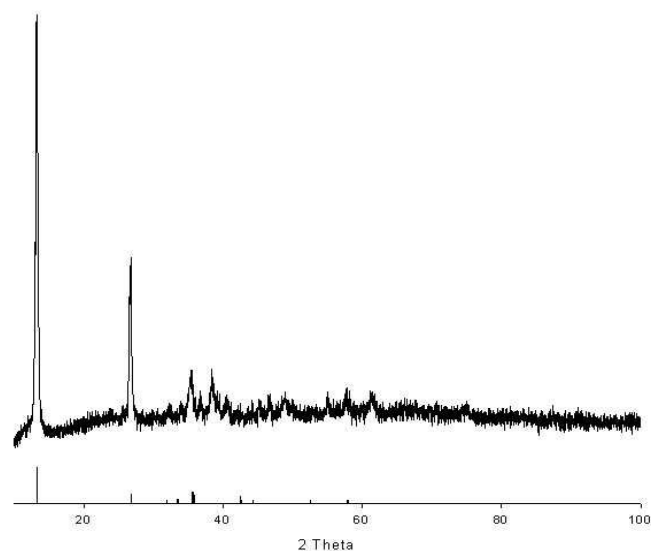
[0037] 도 1은 실시예 1에 따른 수산화구리의 XRD 회절곡선이다.

[0038] 도 2는 실시예 1에서 제조한 구리 분말의 XRD 회절곡선이다.

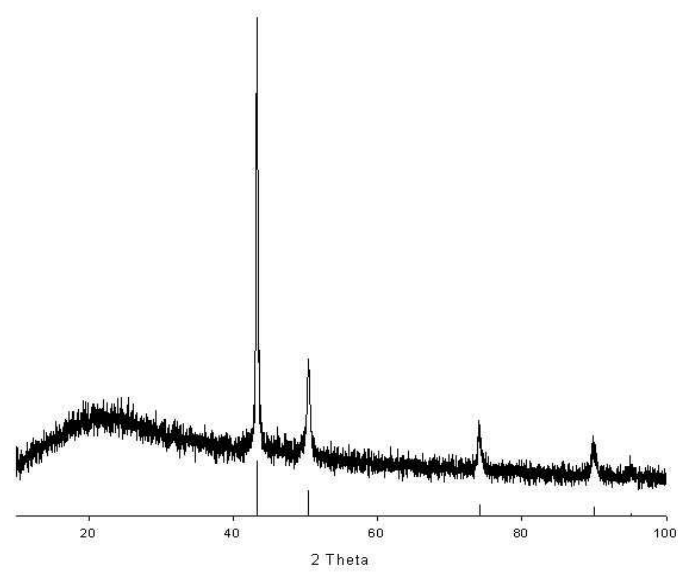
[0039] 도 3은 실시예 2에서 제조한 구리 분말의 XRD 회절곡선이다.

도면

도면1



도면2



도면3

