(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2005-12957
(P2005-12957A)
(43)公開日　平成17年1月13日(2005.1.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H02K 13/00	H02K 13/00	P	4G132
C04B 35/52	H01R 39/20		5H613
H01R 39/20	C04B 35/54	C	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 23 頁）

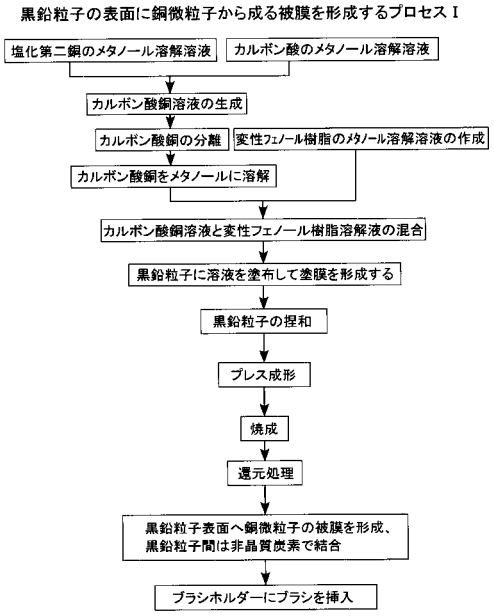
(21)出願番号　特願2003-176054(P2003-176054)
(22)出願日　平成15年6月20日(2003.6.20)

(71)出願人　000000011
アイシン精機株式会社
愛知県刈谷市朝日町２丁目１番地
(74)代理人　100081776
弁理士　大川　宏
(72)発明者　小林　博
愛知県刈谷市朝日町２丁目１番地　アイシン精機株式会社内

Ｆターム(参考)　4G132 AA02 AA64 AA68 BA07 CA05 CA18 GA05 GA17 GA24 GA30 GA35 GA50
5H613 BB04 BB14 GA09 GB06 GB08 GB12 GB13 GB16

(54)【発明の名称】金属黒鉛質材料及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】火花放電によるダメージを受けにくく、火花放電が発生する際の電気的ノイズレベルの低減にも役立つブラシ等の金属黒鉛質材料及びその製造方法を提供する。
【解決手段】金属黒鉛質材料は、黒鉛と銅とを主要成分とする黒鉛粒子の集合体を成形した金属黒鉛質材料において、黒鉛粒子の表面には銅微粒子の群が担持されており、銅微粒子のサイズは平均で５～１００ナノメートルである。金属黒鉛質材料の製造方法は、銅の錯塩を含む溶液を黒鉛粒子の表面に塗布し、塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する工程と、黒鉛粒子の集合体を成形した成形体を酸素含有雰囲気で焼成する工程と、その後、成形体を還元性雰囲気で加熱することにより金属黒鉛質材料を製造する工程とを含む。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
黒鉛と銅とを主要成分とし、黒鉛粒子の集合体と銅粒子とを成形した金属黒鉛質材料において、
前記黒鉛粒子の表面には銅微粒子の群が担持されており、
前記銅微粒子のサイズは平均で５～１００ナノメートルであり、前記銅微粒子は互いに接触した構造を有し、前記銅微粒子の構造によって、前記黒鉛粒子から誘起された電荷が伝導する導電通路を、前記黒鉛粒子の表面に形成させたことを特徴とする金属黒鉛質材料。
【請求項２】
請求項１において、非晶質炭素をバインダーとして前記銅微粒子を前記黒鉛粒子の表面に固着させたことを特徴とする金属黒鉛質材料。
【請求項３】
請求項１または請求項２に記載された金属黒鉛質材料を、モータ用ブラシに用いたことを特徴とする金属黒鉛質材料。
【請求項４】
銅を主要成分とする錯塩を含む溶液を黒鉛粒子の表面に塗布し、前記溶液の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する工程と、
前記塗膜を形成した黒鉛粒子の集合体を成形した成形体を酸素含有雰囲気で焼成する工程と、
その後、前記成形体を還元性雰囲気で加熱することにより請求項１に係る金属黒鉛質材料を製造する工程とを含むことを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項５】
請求項４において、前記銅を主要成分とする錯塩はカルボン酸銅であることを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項６】
請求項５において、前記カルボン酸銅は、ブタン酸銅、オクタン酸銅、アクリル酸銅、デカン酸銅、ラウリン酸銅、ドデカン酸銅、ヘキサデカン酸銅からなる群から選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項７】
請求項４～請求項６のうちのいずれか一項において、前記塗膜を形成する溶液は、前記塗膜を黒鉛粒子に付着させるためのバインダーを含むことを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項８】
請求項７において、前記バインダーは、変性フェノール樹脂、グリセリン、グリセリンの誘導体のうちいずれかであることを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項９】
請求項４～請求項８のうちのいずれか一項において、銅を主要成分とする錯塩を含む溶液は、
（ａ）塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅のうちの少なくとも１種を含む溶液とカルボン酸を含む溶液とを混合し、カルボン酸銅を含むカルボン酸銅溶液を形成する操作と、
（ｂ）前記カルボン酸銅溶液から分離したカルボン酸銅を溶媒に溶解した溶液と、バインダーを含むバインダー溶液とを混合して混合溶液を形成する操作と、を含む工程により形成されることを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項１０】
請求項５～請求項９のうちのいずれか一項において、前記成形体を酸素含有雰囲気において焼成する温度は、２００～５００℃であることを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法。
【請求項１１】
請求項５～請求項１０のうちのいずれか一項において、前記成形体を還元性雰囲気において加熱する温度は、２００～５００℃であることを特徴とする金属黒鉛質材料の製造方法

。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は黒鉛粒子と銅とを主要成分とする金属黒鉛質材料及びその製造方法に関する。本発明は、例えば、モータ等の導電通路において用いられる金属黒鉛質ブラシに適用することができる。
【０００２】
【従来の技術】
金属黒鉛質ブラシを例にとって従来技術を説明する。下記に引用した公知例は、金属黒鉛質ブラシの寿命向上に関する事例である。第一の公知例（特許文献１）は、金属黒鉛質ブラシの製造方法に関するもので、特に、ブラシの構成物である金属黒鉛質の摩擦係数を低減させると共に、結合強度を高めるために、特定の黒鉛結合剤を特定量で用いた金属黒鉛質ブラシの製造方法に関するものである。
この第一の公知例におけるブラシの摩耗寿命の向上については、ブラシの結合剤としてノボラック型フェノール樹脂とフルフラール樹脂とを特定割合で混合して成形し、次いで焼成することで、焼成前に均一に存在する結合剤が炭化して非晶質炭素（ススス）になるので、黒鉛と黒鉛との結合力が向上し、ブラシ表面の被膜を調整する耐摩耗剤作用を実現することが出来、この結果、被膜の潤滑作用によってブラシの摩擦抵抗を下げ、ブラシの摩耗寿命を延ばすことができる、と記述されている。
【０００３】
第二の公知例（特許文献２）は、上記の公知例と同様に金属黒鉛質ブラシの製造方法に関わるもので、特に、ブラシの構成物である銅粉を、粒子の大きさが異なる微細粒子と大粒子とから構成させ、両者を特定の配合比で構成することによって、ブラシとコンミテータ（整流子）との摩擦摺動音を抑制し、発熱量を低下させブラシの摩耗を低下させる金属黒鉛ブラシの製造方法に関するものである。
【０００４】
第二の公知例におけるブラシの摩耗寿命の向上については、大きい粒子径をもつ銅粉によってコンミテータとの接触抵抗が下がり、同時に発熱量が低下して摩耗特性が改善され、結果として摩耗寿命が向上することが記述されている。
【０００５】
上述したようにブラシの摩耗寿命の向上については、上記の実施例では異なる手段を用いている。即ち、第一の公知例では、黒鉛の結合剤としてノボラック型フェノール樹脂とフルフラール樹脂とを混合して成形し、次いで焼成することで得られる潤滑作用を持つ被膜を用いた。また第二の公知例では、粒径が異なる２種類の銅粉からブラシを構成させ、粒径が大きい銅粉のコンミテータとの接触抵抗を下げる手段を用いた。
【０００６】
【特許文献１】特許第２６４１６９５号公報
【特許文献２】特開平５－１４４５３４号公報
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、いずれの公知例においても、機械的摩耗に着目しているものの、ブラシの摩耗の原因となる火花放電に着目しているものではない。金属黒鉛質ブラシの摩耗については、一般的に、ブラシとコンミュテータとの摺接による機械的摩耗と、火花放電の電気的負荷による摩耗とがある。しかし、金属黒鉛質ブラシの火花放電のエネルギーを縮減し、以ってブラシの寿命を向上させる公知例は見られない。黒鉛粒子の集合体を造粒し、この処理黒鉛粒子に電界銅粉を略均一に分散させた金属黒鉛ブラシにおいては、現実に火花放電は発生し、これによってブラシの摩耗は進行する。
【０００８】
ブラシに所定電圧が印加され、電圧が印加されたブラシがコンミュテータから離れること

によって、火花放電が発生する。火花放電は、こうしたブラシの通常の使い方から発生するため、火花放電の現象は、ブラシにおいて当然起こるべき現象であり、許容すべき現象として認知されている。

【０００９】

本発明は、金属黒鉛質の摩耗の原因となる火花放電に着目し、火花放電によるダメージのメカニズムを解明し、このメカニズムに基づいてダメージが受けにくいブラシ等の金属黒鉛質材料及びその製造方法を提供することを課題とする。さらに本発明は、火花放電の電気的エネルギーを縮減できるので、火花放電が発生する際の電気的ノイズレベルの低減にも役立つブラシ等の金属黒鉛質材料及びその製造方法を提供することを課題とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

（１）本発明者は、実験によって金属黒鉛質材料の電気的な負荷による摩耗メカニズムが以下によるものであることを明らかにした。従来の金属黒鉛質ブラシは、ブラシに流す電流密度を用途に応じて制御するため、必要となる電流密度に応じて体積割合で４割から７割の電界銅粉が分散されている。本発明者は、この銅粉の分散構造がブラシの電気的摩耗の要因になることを知見した。

【００１１】

即ち、従来の金属黒鉛質ブラシは、未変性タイプのフェノール樹脂溶解溶液をバインダーとして用いて天然黒鉛粒子を捏和し、捏和された黒鉛粒子を所定形状に造粒し、この造粒された黒鉛粒子に、ブラシに流す電流密度に応じた量の銅粉と、必要量の固体潤滑剤とを混合し、この後、所定形状の成形体を成形し、この後、酸素を遮断した非酸化性雰囲気で成形体を焼成して、製作される。次に、上記のような従来製法で製作される金属黒鉛質ブラシに発生する火花放電について説明する。ブラシがコンミュテータから離れると、ブラシとコンミュテータとの微小ギャップ間に電界が印加される。この電界によってブラシに電荷が誘起される。この誘起された電荷は、導電率が相対的に高い物質に向かって、黒鉛質ブラシの場合には銅粉に向かって移動する。銅粉は電荷を蓄積する能力が小さいため、銅粉に移動した電荷の塊が、銅粉の外に向かって放電される。これが火花放電である。

【００１２】

火花放電は、火花放電の核になる局所的な部位がブラシ内に形成され、この放電の核になる部位に電荷がチャージされ、この核となる部位から電荷の塊が放出されることで、火花放電が起きると考えられる。従って、火花放電の核となる部位を微小にして分散化させることによって、火花放電のエネルギーを弱めることが出来る。ブラシがコンミュテーターから離れた瞬間に、ブラシに電界が印加され、これによって電荷が誘起され、誘起された電荷が放出される際に、火花放電が起きるので、ブラシの使われ方を抜本的に変えるか、ブラシを構成する材料を根本から変更しなければ、火花放電を無くすことは出来ない。本発明は、金属黒鉛質材料において火花放電の核を微小にして分散化させる技術である。

【００１３】

上記した金属黒鉛質材料によれば、電荷の塊が放出される放電現象によって、放電の核になる部位近傍において急激に温度が上昇し、次の２つの現象が起きると考えられる。一つは、急激な温度上昇によって銅粉と黒鉛粒子が急激に体積膨張し、銅粉と黒鉛との体積膨張の違いから、銅粉と黒鉛粒子との結合が破壊される。二つ目は、黒鉛に比べ昇華点が低い銅粉が先行して昇華し、銅粉の昇華による体積減少によって銅粉と黒鉛粒子との結合が破壊される。こうした２つの現象によって銅粉と黒鉛粒子との結合が破壊され、この結果、黒鉛粒子から銅粉が脱落し、ブラシの摩耗として現れる。さらにまた火花放電時に放出される電荷量に応じたノイズ信号が発生する。

【００１４】

上述した現象から、従来の金属黒鉛質材料によれば、火花放電およびその過程により、金属黒鉛質材料は以下のようなダメージを受ける。すなわち、銅粒子が金属黒鉛質材料の内部で孤立して分散された状態で存在するため、金属黒鉛質材料に誘起された電荷は、電荷に最も近い銅粉を目指して移動する。しかし、導電率が銅粉に比べ相対的に低く、かつ配

合割合は相対的に多いという特性をもつ黒鉛粒子から銅粉に向けて電荷が移動することで、黒鉛粒子が発熱されると考えられる。

【００１５】

銅粉が分散され孤立した構造ではなく、銅粉が電荷を伝達する連続的な通路を形成していれば、この電荷を伝える通路内で電荷の伝導が進み、電荷の伝導に伴う昇温は抑止される。金属黒鉛質材料においては、流れる電流密度の制約があるため、電荷を伝える連続的な通路は、集積した銅微粒子の群で構成された伝導通路として形成させることで実現できる。また、従来の金属黒鉛質材料によれば、銅粉が金属黒鉛質材料の内部で孤立して分散された状態で存在するため、銅粉に移動する電荷は、誘起された電荷に最も近い銅粉に向けて電荷が移動し、電荷の塊となって一つの銅粉に集結する。このため、一つの銅粉から放出される電荷量が多くなり、火花放電による昇温が高くなる。

【００１６】

そこで、本発明のように、微小レベルの銅微粒子の群が金属黒鉛質材料において無数に分散されていれば、火花放電の核となる部位が無数に形成されるので、火花は無数の銅の部位から放電されることになる。更に金属黒鉛材料を構成する黒鉛粒子の表面に銅微粒子の群が形成されていれば、黒鉛粒子から誘起された電荷は、個々の黒鉛粒子の表面に形成された銅微粒子の群に向かって移動する。これによって、誘起された電荷は異なる黒鉛粒子を飛び越えて移動しないため、移動する電荷の量が少なくなり、また電荷が移動する距離も短くなる。火花放電時に放電される電荷量が低減されるため、火花放電のエネルギが抑制され、火花放電による昇温は抑止される。金属黒鉛質材料においては、電流密度の制約があるため、電荷を放出する核を無数に形成させる手段は、銅微粒子の群が電荷を伝導する通路として黒鉛粒子の表面に形成させることが好ましい。

【００１７】

このため、本発明者は、銅微粒子が黒鉛粒子をまたがって分散され、孤立した構造ではなく、銅微粒子が電荷を伝える連続的な導電通路を形成する粒子構造を個々の黒鉛粒子の表面に形成できれば、この導電経路内で電荷が移動するため、電荷の移動による発熱が抑えられる。更にこの電荷を伝える粒子構造が、電荷を放出する部位として作用すれば、電荷を放出する部位は銅微粒子の群として形成されるので、電荷が放出する核は無数に形成されることになる。これによって、一つの放電の核から放電される電荷量は著しく少なくなり、火花放電による昇温も抑制される。また、放電の電荷量が少なくなるため、火花放電によるノイズ信号レベルも抑えられる。

【００１８】

本発明は上記した知見に基づいて完成されたものである。

【００１９】

（２）本発明に係る金属黒鉛質材料は、黒鉛と銅とを主要成分とし、黒鉛粒子の集合体と銅粒子とを成形した金属黒鉛質材料において、黒鉛粒子の表面には前記銅微粒子の群が担持されており、銅微粒子のサイズは平均で５～１００ナノメートルであり、銅微粒子は互いに接触した構造を有し、銅微粒子の構造によって、前記黒鉛粒子から誘起された電荷が伝導する導電通路を、前記黒鉛粒子の表面に形成させたことを特徴とするものである。

【００２０】

本発明に係る金属黒鉛質材料によれば、黒鉛粒子の表面に存在している銅微粒子のサイズが極微小であるため、黒鉛粒子の表面において電荷が放電される部位は無数に群状に形成されることになり、一つの放電の核から放電される電荷量が著しく少なくなり、火花放電のエネルギが抑えられ、火花放電による昇温も抑えられる。従って、孤立した銅微粒子が少ないかあるいはない構造であり、銅微粒子が電荷を伝える連続的な伝導通路を形成しているため、電荷の移動による昇温は抑制される。

【００２１】

本発明に係る金属黒鉛質材料によれば、金属黒鉛質材料は、導電通路に使用されるブラシに使用される形態を例示できる。また、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素をバインダーとして銅微粒子を黒鉛粒子の表面に固着させ、隣設する銅微粒子同士が高頻度で互いに接触して

いる形態を例示できる。この場合、バインダーとして機能する非晶質炭素により銅微粒子の脱落が抑制される。また黒鉛粒子間の結合力をもたらす。なお、銅微粒子のサイズとしては平均で５～５０ナノメートル、殊に５～２０ナノメートルとすることができる。

【００２２】

（３）本発明に係る金属黒鉛質材料の製造方法は、銅を主要成分とする錯塩を含む溶液を黒鉛粒子の表面に塗布し、塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する工程と、黒鉛粒子の集合体を成形した成形体を酸素含有雰囲気で加熱する工程と、その後、成形体を還元性雰囲気で加熱することにより請求項１に係る金属黒鉛質材料を製造する工程とを含むことを特徴とするものである。本発明に係る金属黒鉛質材料の製造方法によれば、ナノメートルレベルの極微小の銅微粒子の群が黒鉛粒子の表面に形成され、極微小の銅微粒子が互いに接触しつつ分散している構造をもつ請求項１に係る金属黒鉛質材料を製造することができる。

【００２３】

本発明に係る製造方法によれば、銅を主要成分とする錯塩としてはカルボン酸銅とすることができる。塗膜を形成する溶液はバインダー、殊に、有機系のバインダーを含むことが好ましい。バインダーとしては、変性フェノール樹脂、グリセリン、グリセリン誘導体を用いることができる。バインダーは、塗膜を黒鉛粒子の表面に付着させる機能を少なくとも有する。

【００２４】

本発明に係る製造方法によれば、成形体を酸素含有雰囲気において焼成する温度は２００～５００℃とすることができる。これにより酸化銅の微粒子を黒鉛粒子の表面に生成できる。バインダーが変性フェノール樹脂、グリセリン、またはグリセリン誘導体（ジグリセリン等）である場合には、成形体を酸素含有雰囲気において焼成する温度としては３００℃以上、５００℃未満とすることができ、殊に、３００～４００℃とすることができる。

【００２５】

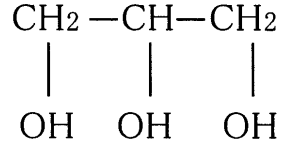
その理由を説明する。カルボン酸銅は１５０℃以下において銅を析出分離し、炭素原子は二酸化炭素となり、水素原子及び酸素原子は水となって蒸発する。変性フェノール樹脂は３５０℃以下において、炭素原子の一部が析出分離して非晶質炭素を生成し、残りの炭素原子は酸素原子と結合して二酸化炭素となり、水素原子及び酸素原子は水となって蒸発する。グリセリンは１５０℃付近から熱分解が始まり、２５０℃までに完全に二酸化炭素と水に熱分解される。ジグリセリンは２５０℃付近から熱分解が始まり、３５０までに完全に二酸化炭素と水に熱分解される。またカルボン酸と変性フェノール樹脂、あるいは、グリセリン及びジグリセリンの溶解溶液の溶媒であるメタノールは６５℃で蒸発する。また、１５０℃以下においてカルボン酸銅から分離析出した銅分子は、３００℃以上の熱処理温度に応じて成長し、酸化銅分子間の結合が進み、熱処理温度に応じて析出する酸化銅の粒子構造が変わる。しかし５００℃を越えると、析出する酸化銅粒子同士が溶融し始め（あるいはカルボン酸銅から分離析出した銅が溶融し始め、溶融した酸化銅粒子となって析出する）、溶融した酸化銅粒子は空洞部を有する不連続な網目構造となって析出し、更に熱処理温度が上がると、酸化銅粒子の凝集が進み、酸化銅粒子の凝集によって、酸化銅が欠落した領域が多くなって析出し、更に、熱処理温度が高くなると、酸化銅は点在した島状の構造になって析出する。以上に説明したように大気雰囲気で焼成する温度は酸化銅の粒子構造から５００以下、３００℃以上が好ましい。

【００２６】

【実施の形態】

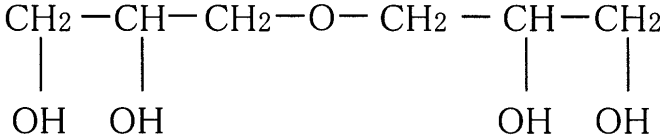
代表的な金属黒鉛質材料として、モータに用いられる金属黒鉛質ブラシに適用した実施形態を例にとって説明する。本実施形態は、上記の考えに基づき、従来の金属黒鉛質ブラシの基本的な構成材料を変えることなく、構成材料の構造を変える、即ち、電荷を伝える担い手である銅の連続した通路、電荷が放出される無数の部位とし、平均で５～１００ナノメートルの銅微粒子を形成することを、主な内容とする。銅微粒子が担持される黒鉛粒子のサイズとしては銅微粒子よりも相対的に大きいものであり、例えば１０～２００μｍ、特に３０～１００μｍ程度とすることができるが、これらに限定されるものではない。

【００２７】
さらに本発明の好ましい形態によれば、この黒鉛粒子の表面に銅微粒子を形成する手段として、カルボン酸銅（銅を主要成分とする錯塩）を用い、このカルボン酸銅の溶解溶液と、酸化反応で非晶質炭素を生成する変性フェノール樹脂溶解溶液等のバインダー溶液とを混合し、銅を主要成分とする金属錯塩とバインダーとを含む溶液を形成する。そしてこの溶液の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する。
【００２８】
ここで、バインダーの用い方について説明する。バインダーの用い方には２つの方法がある。一つの方法は、カルボン酸銅溶液の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する機能と、カルボン酸銅の塗膜が形成された黒鉛粒子を酸化する際に生成される非晶質炭素によって黒鉛粒子同士を結合させる機能とからなる２つの機能をバインダーに持たせる方法である。この場合、変性フェノール樹脂の溶解溶液をバインダーとして用いることが好ましい。
【００２９】
他の一つの方法は、カルボン酸銅溶液の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成させる機能のみをバインダーに持たせる方法である。この場合、グリセリンやグリセリンの誘導体をバインダーとして用いることが好ましい。なおこのような薬品をバインダーとして用いる場合には、カルボン酸銅溶液の塗膜形成のために、グリセリンあるいはグリセリンの誘導体をバインダーとしてカルボン酸銅溶液に添加する。こうして、所定の粘度をカルボン酸銅溶液に持たせることによって、黒鉛粒子の表面にカルボン酸銅溶液の塗膜を形成させることができる。このようなバインダーでは、黒鉛粒子の結合をもたらす非晶質炭素の生成が抑えられる。このため、黒鉛粒子の表面にカルボン酸銅溶液の塗膜を形成させた後に、更に黒鉛粒子の表面に変性フェノール樹脂の溶解溶液の塗膜を形成させることが好ましい。
【００３０】
なお、前記のバインダーとしての機能のみの薬品は、黒鉛粒子の成形体を２５０～３５０℃の温度で焼成する際に熱分解し、二酸化炭素と水に分解され蒸発し、熱分解反応による残留物が残らないことが好ましい。このような観点から、所定の粘度をもちかつ３５０℃以下で熱分解される物質として、グリセリン、グリセリンの誘導体であるジグリセリンがある。グリセリンの粘度は２０℃で１５００ｍＰａ・ｓであり、熱分解は１５０℃で始まり、２５０℃で完了する（図３参照）。ジグリセリンの粘度は２０℃で１２００ｍＰａ・ｓであり、熱分解は２５０℃で始まり、３２０℃で完了する（図３参照）。目標とする塗膜の厚みに応じて、グリセリン、あるいはジグリセリンをメタノールで希釈し、この後カルボン酸銅溶液と混合する。なお図３はグリセリン及びジグリセリンの温度と重量との関係を示す。化１はグリセリンの分子構造を示す。化２はジグリセリンの分子構造を示す。
【００３１】
【化１】



グリセリンの分子構造

【００３２】
【化２】



ジグリセリンの分子構造

【００３３】

更に、上記したように塗膜を形成した黒鉛粒子の集合体を成形した成形体を酸素含有雰囲気で加熱して焼成する。その後、成形体を還元性雰囲気で加熱することにより請求項１に係る金属黒鉛質材料を製造する。これによって、カルボン酸銅はナノレベルの銅微粒子となって黒鉛粒子の表面に析出するとともに、その他の成分は基本的には二酸化炭素と水となって蒸発する。

【００３４】

さらに本実施形態によれば、析出する銅微粒子を出来るだけ微小なナノレベルの微粒子とするとともに、高い析出密度で銅微粒子を黒鉛粒子の表面に析出させる。これによって隣設する銅微粒子同士を高頻度で接触させ、接触した銅微粒子によって黒鉛粒子の表面に銅の微粒子からなる伝導通路の形成を可能とする。さらに本実施形態によれば、黒鉛粒子の表面に析出される銅微粒子は、変性フェノール樹脂等のバインダーが炭化することで得られる非晶質炭素をバインダーとして、黒鉛粒子の表面に担持される。

【００３５】

図１は、金属黒鉛質ブラシを形成するプロセスの代表的形態を示す。以下、図１を参照して説明する。

【００３６】

（カルボン酸銅の作製）

図１に示す代表的形態によれば、銅を主要成分とする金属錯塩であるカルボン酸銅の溶液を形成する。カルボン酸銅の溶液は、塩化銅の溶液とカルボン酸の溶液との液相反応で、カルボン酸銅溶液を作成する。カルボン酸銅の一方の原料となる銅化合物としては、塩化銅、硫酸銅や硝酸銅や炭酸銅等が挙げられる。この場合、表１に示す各種溶媒に対する溶解性を考慮すると、塩化銅、殊に、塩化第二銅が望ましい。また高い効率でカルボン酸銅を生成させるには、塩化銅の飽和溶液とカルボン酸の飽和溶液とを反応させ、高い濃度でカルボン酸銅を作成することが望ましい。さらに、塩化銅の溶液は、カルボン酸の溶液と相溶性を持つことが好ましい。

【００３７】

ここで、塩化銅および各種カルボン酸の各種溶媒に対する溶解性を説明する。

表１は塩化第二銅の各種溶媒に対する溶解度を示す。塩化第二銅は、水、メタノール、１－プロパノール、１－ブタノールの順で、これらの溶媒に対する溶解度が高い。本形態によれば、カルボン酸銅を生成するにあたり、これらの溶媒に対する塩化第ニ銅の飽和溶液を作成する。

【００３８】

【表１】

塩化銅の溶解度

溶　媒	溶　解　度
水	20℃で飽和溶液 100g に 42.3g 溶解する
メタノール	37g
１－プロパノール	19.7g
１－ブタノール	15.4g

【００３９】

【表２】

各種カルボン酸の水に対する溶解度

カルボン酸		溶　解　度
直鎖飽和モノカルボン酸	ギ酸	水に任意の割合で溶ける
	酢酸	水に任意の割合で溶ける
	プロピオン酸	水に任意の割合で溶ける
	ブタン酸	20℃で飽和溶液100ccに42.5ｇの割合で溶ける
直鎖飽和ジカルボン酸	シュウ酸	飽和溶液100gに8.69gの割合で溶ける
	マロン酸	30℃で飽和溶液100ｇに63ｇの割合で溶解する
	グルタル酸	30℃で飽和溶液100ｇに63ｇの割合で溶解する
	ｄおよびｌ酒石酸	30℃で水100ｇに156ｇの割合で溶解する
鎖状飽和モノカルボン酸	乳酸	20℃で20wt%程度溶ける
	アセト酢酸	20℃で20wt%程度溶ける
鎖状不飽和モノカルボン酸	アクリル酸	水に任意の割合で溶ける
	メタクリル酸	水に任意の割合で溶ける
	レブリン酸	20℃で20wt%程度
鎖状不飽和ジカルボン酸	マレイン酸	30℃で水100gに88g溶ける
	アリルマロン酸	20℃で20wt%程度
芳香族カルボン酸	ｄｌマンデル酸	30℃で水100ｇに37.5ｇの割合で溶解する
	メロファン酸	20℃で20wt%程度
その他	クエン酸	30℃で水100ｇに67.7ｇの割合で溶解する

【００４０】
【表３】

各種カルボン酸のメタノールに対する溶解度

カルボン酸		溶　解　度
直鎖飽和モノカルボン酸	プロピオン酸	20℃で20ｗｔ%程度
	ブタン酸	メタノールに対し任意の割合で溶解する
	オクタン酸	10℃でメタノール100gに対し13000gの割合で溶解する
	デカン酸	20℃でメタノール100gに対し510gの割合で溶解する
	ドデカン酸	20℃でメタノール100gに対し120gの割合で溶解する
直鎖飽和ジカルボン酸	グルタル酸	20℃で20ｗｔ%程度
	アジピン酸	20℃で20ｗｔ%程度
	ピメリン酸	20℃で20ｗｔ%程度
	スベリン酸	20℃で20ｗｔ%程度
	アゼライン酸	20℃で20ｗｔ%程度
鎖状飽和モノカルボン酸	乳酸	20℃で20ｗｔ%程度
	アセト酢酸	20℃で20ｗｔ%程度
鎖状不飽和モノカルボン酸	アクリル酸	メタノールに対し任意の割合で溶解する
	レブリン酸	20℃で20ｗｔ%程度
鎖状不飽和ジカルボン酸	マレイン酸	30℃でメタノール100gに対し70gの割合で溶ける
	アリルマロン酸	20℃で20ｗｔ%程度
芳香族モノカルボン酸	0-トルイル酸	20℃で20ｗｔ%程度
	アニス酸	20℃で20ｗｔ%程度
	トリメシン酸	20℃で20ｗｔ%程度
芳香族ジカルボン酸	フタル酸	100ccに対し最大16.4gの割合で溶ける
	イソフタル酸	100ccに対し最大1.7gの割合で溶ける
	テルフタル酸	100ccに対し最大16.9gの割合で溶ける

【００４１】
【表４】

各種カルボン酸の１－ブタノールに対する溶解度

カルボン酸		溶　解　度
直鎖飽和モノカルボン酸	オクタン酸	溶媒100gに対し10℃で750gの割合で溶ける
	デカン酸	溶媒100gに対し20℃で280gの割合で溶ける
	ドデカン酸	溶媒100gに対し20℃で83gの割合で溶ける
	ミリスチン酸	溶媒100gに対し20℃で28.7gの割合で溶ける
	パルミチン酸	溶媒100gに対し20℃で10.5gの割合で溶ける
	ヘキサデカン酸	溶媒100gに対して15℃で約50gの割合で溶ける
鎖状飽和モノカルボン酸	乳酸	20℃で約２０ｗｔ%程度溶ける

【００４２】
カルボン酸としては表２に示すものが例示される。即ち、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等の直鎖飽和モノカルボン酸、あるいは、シュウ酸、マロン酸、グルタン酸等の直鎖飽和ジカルボン酸、あるいは、乳酸、アセト酢酸等の鎖状飽和モノカルボン酸、あるいは、アクリル酸、メタクリル酸、レブリン酸等の鎖状不飽和モノカルボン酸、あるいは、マレイン酸、アリルマロン酸等の鎖状不飽和ジカルボン酸、ｄｌマンデル酸、メロファン酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられ、これらのうちの少なくとも１種を採用できる。
【００４３】
表２はカルボン酸の水に対する溶解度を示す。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸、マロン酸、グルタル酸、ブタン酸は、水

に対するカルボン酸の溶解度が高い。ここで、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸、マロン酸、グルタル酸、ブタン酸の順で、水に対するカルボン酸の溶解度は高くなる。これらのカルボン酸の水溶液と、塩化第二銅の水溶液とを反応させ、カルボン酸銅を生成することができる。なおギ酸、酢酸は酸性度が高いことを考慮することが好ましい。

【００４４】

表３はカルボン酸のメタノールに対する溶解度を示す。表３に示すように、ブタン酸、アクリル酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、マレイン酸は、メタノールに対するカルボン酸の溶解度が高い。ここで、ブタン酸、アクリル酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、マレイン酸の順で、メタノールに対するカルボン酸の溶解度は高くなる。これらのカルボン酸のメタノール溶解液と、塩化第二銅のメタノール溶解液とを反応させ、カルボン酸銅を生成することができる。

【００４５】

表４はカルボン酸の１－ブタノールに対する溶解度を示す。オクタン酸、ドデカン酸、ヘキサデカン酸は、１－ブタノールに対し高い溶解度が高い。ここで、オクタン酸、ドデカン酸、ヘキサデカン酸の順で、１－ブタノールに対し高い溶解度を持つ。これらのカルボン酸の１－ブタノール溶解液と、塩化第二銅の１－ブタノール溶解液とを反応させ、カルボン酸銅を生成することができる。

【００４６】

【表５】

各種カルボン酸の１－プロパノールに対する溶解度

カルボン酸		溶　解　度
芳香族モノカルボン酸	サリチル酸	飽和溶液 100cc に対し 20℃で 22.3g の割合で溶ける
芳香族ジカルボン酸	フタル酸	飽和溶液 100cc に対し 20℃で 4.3g の割合で溶ける
	テレフタル酸	飽和溶液 100cc に対し 20℃で 4.4g の割合で溶ける

【００４７】

【表６】

カルボン酸銅の生成の実施例

実施例	塩化第二銅溶液	カルボン酸溶液
1	飽和水溶液	プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸の飽和水溶液
2	飽和水溶液	酒石酸, マレイン酸, マロン酸, グルタル酸の飽和水溶液
3	飽和メタノール溶液	ブタン酸、アクリル酸、オクタン酸、デカン酸の飽和メタノール溶液
4	飽和メタノール溶液	ドデカン酸、マレイン酸の飽和メタノール溶液
5	飽和１－ブタノール溶液	オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ヘキサデカン酸の飽和１－ブタノール溶液
6	飽和１－プロパノール溶液	サリチル酸の飽和１－プロパノール溶液

【００４８】

【表７】

各種カルボン酸銅の溶解液作成の実施例

実施例	溶媒	カルボン酸銅
7	メタノール	ブタン酸銅
8	メタノール	アクリル酸銅
9	メタノール	オクタン酸銅
１０	メタノール	デカン酸銅
１１	メタノール	ラウリン酸銅
１２	１－ブタノール	オクタン酸銅
１３	１－ブタノール	デカン酸銅
１４	１－ブタノール	ドデカン酸銅
１５	１－ブタノール	ヘキサデカン酸銅

【００４９】
【表８】

各種混合溶液の作成の実施例

実施例	カルボン酸銅溶液	フェノール樹脂溶液	混合比、体積比
１７	ブタン酸銅のメタノール溶液	メタノール溶解溶液	１対１
１８	アクリル酸銅のメタノール溶液	メタノール溶解溶液	１対１
１９	オクタン酸銅のメタノール溶液	メタノール溶解溶液	２対１
２０	デカン酸銅のメタノール溶液	メタノール溶解溶液	４対１
２１	ドデカン酸銅のメタノール溶液	メタノール溶解溶液	８対１
２２	オクタン酸銅の１－ブタノール溶液	１－ブタノール溶解溶液	６対１
２３	デカン酸銅の１－ブタノール溶液	１－ブタノール溶解溶液	１５対１
２４	ドデカン酸銅の１－ブタノール溶液	１－ブタノール溶解溶液	５０対１

【００５０】
表５はカルボン酸の１－プロパノールに対する溶解度を示す。１－プロパノールに対しては、サリチル酸が溶解度が高い。サリチル酸の１－プロパノールノ溶解液と、塩化第二銅の１－プロパノール溶解液とを反応させ、カルボン酸銅を生成することができる。
【００５１】
上記で説明した塩化第二銅と各種カルボン酸の各種溶媒に対する溶解度を考慮し、カルボン酸銅を高濃度で生成することができる代表的な実施形態１～実施形態６を表６に示す。表６に示すように、実施形態１では、塩化第二銅の飽和水溶液と、プロピオン酸、アクリル酸、ないしはメタクリル酸の飽和水溶液とを反応させて、カルボン酸銅を作成する。実施形態２では、塩化第ニ銅の飽和水溶液と、酒石酸、マレイン酸、マロン酸ないしはグルタル酸の飽和水溶液とを反応させて、カルボン酸銅を作成する。実施形態３では、塩化第二銅の飽和メタノール溶液と、ブタン酸、アクリル酸、オクタン酸ないしはデカン酸の飽和メタノール溶液とを反応させて、カルボン酸銅を作成する。
【００５２】
実施形態４では、塩化第二銅の飽和メタノール溶液と、ドデカン酸ないしはマレイン酸の飽和メタノール溶液とを反応させて、カルボン酸銅を作成する。
【００５３】
実施形態５では、塩化第ニ銅の飽和１－ブタノール溶液と、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸ないしはヘキサデカン酸の飽和１－ブタノール溶液とを反応させて、カルボン酸銅を作成する。実施形態６では、塩化第ニ銅の飽和１－プロパノール溶液と、サリチル酸の飽和１－プロパノール溶液とを反応させて、カルボン酸銅を作成する。
【００５４】
次に、上記の各実施形態１～６で生成したカルボン酸銅を含むカルボン酸銅溶液から溶媒を分離させ、カルボン酸銅を抽出する。この後、上記で分離析出したカルボン酸銅を有機

溶媒に溶解させ、カルボン酸銅の溶解液を作製する。なお、この後のステップで、カルボン酸銅の溶解液は、フェノール樹脂の溶解溶液（バインダー溶液）あるいはグリセリンないしはグリセリンの誘導体の希釈液と混合されるので、フェノール樹脂の溶解溶液（バインダー溶液）あるいはグリセリンないしはグリセリンの誘導体の希釈液との相溶性を持つことが好ましい。フェノール樹脂は極性の高い官能基をもつので、有極性のアルコール類、ケトン類等の有機溶媒、またグリセリンないしはグリセリンの誘導体に容易に溶ける。従ってカルボン酸銅は、自身が溶解するとともに、フェノール樹脂の溶解液、あるいは、グリセリンないしはグリセリンの誘導体の希釈液との相溶性を持つ有機溶媒で溶解させることが好ましい。フェノール樹脂としては、変性フェノール樹脂を用いることができる。

【００５５】

バインダーとして機能するフェノール樹脂を溶解させるアルコール類として、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、エチレングリコール、グリセリン等の少なくとも１種を用いることができる。またバインダーとして機能するフェノール樹脂を溶解させるケトン類として、アセトンが例示される。またこれらの有機溶媒は、フェノール樹脂を溶解するとともに、カルボン酸銅自身も溶解させることが好ましい。

【００５６】

上記の実施形態１～６で示したカルボン酸銅は、その生成に用いた溶液以外の溶媒に対しては溶解度が低くなる傾向がある。このため、カルボン酸銅とフェノール樹脂とを溶解させる有機溶媒は、メタノール、１－ブタノールないし１－プロパノールのうちの少なくとも１種を採用できる。

【００５７】

さらにまた、後のステップとして、カルボン酸銅の溶解溶液を黒鉛粒子の表面に塗膜として塗布し、その塗膜をもつ黒鉛粒子で形成した成形体を、酸素含有雰囲気で焼成する。この際、カルボン酸銅の溶解溶液は、熱分解によって二酸化炭素と水蒸気とを蒸発させ、銅を分離析出し、析出した銅粒子が酸化銅に酸化され、黒鉛粒子の表面に生成する。更に、還元性雰囲気において成形体を加熱することにより、酸化銅の微粒子を銅微粒子とする。銅微粒子同士は、高い頻度で互いに接触することで電気的に連続した伝導通路とさせることが好ましいため、析出する銅微粒子の集積度が高いことが好ましい。従って、カルボン酸銅の溶解溶液は出来るだけ溶解度が高いことが好ましい。

【００５８】

こうして、カルボン酸銅をメタノールないしは１－ブタノール等の有機溶媒に溶解し、カルボン酸銅の溶解溶液を作製する。表７はカルボン酸銅を有機溶媒に溶解した溶解溶液についての実施形態７～１５を示す。表７に示すように、実施形態７～１１は、メタノールを溶媒として、相対的にカルボン酸銅の溶解度が高い金属錯塩を溶解する事例である。実施形態１２～１５は、１－ブタノールを溶媒として相対的にカルボン酸銅の溶解度が高い金属錯塩を溶解する事例である。

【００５９】

また、バインダーとして機能する変性フェノール樹脂を、メタノールないし１－ブタノールを溶媒として溶解し、これにより変性フェノール樹脂の溶解溶液を作成する（表８参照）。

【００６０】

次に、上記で作成したカルボン酸銅の溶解溶液と変性フェノール樹脂の溶解溶液（バインダー溶液）とを混合し、混合溶液を形成する。混合溶液の粘性は適宜設定されるが、例えば、１０～２００ｍＰａ・ｓ程度の粘性とすることができる。このように粘性を調整した混合溶液を黒鉛粒子の表面にスプレー塗装やディッピング塗装等の塗布手段で塗布し、混合溶液の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する。なお、黒鉛粒子の表面に混合溶液の薄い塗膜（厚み１μｍ程度の塗膜）が形成されるように、予め１０～２００ｍＰａ・ｓ程度の粘度、特に８０ｍＰａ・ｓ程度の粘度になるように、混合溶液を調整しておくことが好ましい。混合溶液の粘度調整には、溶解溶液の溶媒であるメタノールないしは１－ブタノールを用いることができる。なお、溶媒のアルコール類は変性フェノール樹脂が炭化する以前に

蒸発する。

【００６１】

上記のカルボン酸銅の溶解溶液と、変性フェノール樹脂の溶解溶液（バインダー溶液）とを混合する実施形態１７～２４を表８に示す。表８における混合比は、カルボン酸銅の溶解溶液：変性フェノール樹脂の溶解溶液についての体積割合の比率を意味する。

【００６２】

上記したように、混合溶液の塗膜が黒鉛粒子の表面に形成したら、当該黒鉛粒子を捏和し、この後黒鉛粒子の集合体から成形体を形成し、成形体を酸素含有雰囲気で焼成する。その後、成形体を還元性雰囲気で加熱することにより金属黒鉛質材料を製造する。

【００６３】

図１に示すプロセスを参照すれば、黒鉛粒子の表面に塗膜を形成するところの銅を主要成分とする金属錯塩を含む溶液は、（ａ）塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅のうちの少なくとも１種を含む溶液とカルボン酸を含む溶液とを混合し、カルボン酸銅を含むカルボン酸銅溶液を形成する操作と、（ｂ）カルボン酸銅溶液から分離したカルボン酸銅を溶媒に溶解した溶液と、バインダーを含むバインダー溶液とを混合して混合溶液を形成する操作とを含む工程により形成することができる。この混合溶液がディッピング、スプレー等の塗布手段により塗膜として黒鉛粒子の表面に塗布される。

【００６４】

上記のプロセスで作成された銅微粒子を形成した場合について、表８に示した実施形態１７～２４の８つの実施形態に係る結果について説明する。実施形態１７、１８、１９は、メタノール溶液に対するカルボン酸銅の溶解度が最も高い事例である。実施形態１７は、カルボン酸銅としてブタン酸銅を用いている。実施形態１８は、カルボン酸銅としてアクリル酸銅を用いている。実施形態１９は、カルボン酸銅としてオクタン酸銅を用いている。ブタン酸はＣＨ３（ＣＨ２）２ＣＯＯＨの分子式から成る、直鎖飽和モノカルボン酸である。オクタン酸も直鎖飽和モノカルボン酸であり、分子式はＣＨ３（ＣＨ２）６ＣＯＯＨである。一方、アクリル酸は、ＣＨ２＝ＣＨＣＯＯＨの分子式から成る鎖状不飽和モノカルボン酸である。

【００６５】

黒鉛粒子の表面に析出された銅微粒子としては、ブタン酸銅およびオクタン酸銅のほうが、はるかにアクリル酸銅に比べて微小な銅微粒子が黒鉛粒子の表面に析出される。また析出される銅微粒の集積度もブタン酸銅およびオクタン酸銅のほうがアクリル酸銅に比べて高い。アクリル酸銅では、ブタン酸銅およびオクタン酸銅を用いた場合よりも比較的粗い銅微粒子が分散されて析出されており、メタノール溶液に対するカルボン酸銅の溶解度が高いにもかかわらず、適切な膜構造の銅微粒子が析出されにくい傾向が認められた。このためカルボン酸銅としては、アクリル酸銅よりも、ブタン酸銅およびオクタン酸銅のほうが好ましい。ブタン酸銅とオクタン酸銅との比較では、一般的には、析出される銅粒子の大きさはオクタン酸銅のほうが小さく、析出する銅微粒子の集積度も、オクタン酸銅のほうが高い傾向がある。故にカルボン酸銅としては、オクタン酸銅が好ましい。

【００６６】

実施形態２０と２１は、メタノール溶液に対するカルボン酸銅の溶解度が比較的高い事例である。実施形態２０は、カルボン酸銅としてデカン酸銅を用いている。実施形態２１は、カルボン酸銅としてドデカン酸銅を用いている。デカン酸の分子式は、ＣＨ３（ＣＨ２）８ＣＯＯＨで表される直鎖飽和モノカルボン酸である。ドデカン酸の分子式は、ＣＨ３（ＣＨ２）１０ＣＯＯＨで表される直鎖飽和モノカルボン酸である。析出された銅微粒子は、デカン酸銅のほうが、ドデカン酸銅に比べて微小な銅粒子が析出される。析出される銅粒子の集積度も、デカン酸銅のほうが高い。デカン酸銅とドデカン酸銅は、ブタン酸銅に比べてメタノールに対する溶解度が低いにもかかわらず、析出した銅微粒子は、ブタン酸銅に比べて、粒子の大きさがより小さく、また集積度も高い。しかし、ブタン酸銅から析出した銅微粒子であっても、黒鉛粒子の表面を形成する銅被膜の機能は実用性を持っている。なお、オクタン酸銅との比較においては、析出される銅微粒子の大きさは、デカン

酸銅のほうが若干小さく、ドデカン酸銅のほうが大きい。粒子の析出集積度については、ほぼデカン酸銅と同じで、ドデカン酸銅に比べて高い。

【００６７】

以上の結果を考慮すると、カルボン酸銅のメタノール溶液から銅微粒子を析出する場合には、デカン酸銅、オクタン酸銅、ドデカン酸銅、ブタン酸銅の順で、銅微粒子からなる被膜の形成に対して適切である。この結果は、飽和カルボン酸の直鎖構造の長さに起因すると考える。

【００６８】

次に、１－ブタノールのカルボン酸銅の溶解溶液を用いる、実施形態２２から２４の結果について説明する。いずれのカルボン酸銅（オクタン酸銅、デカン酸銅、ドデカン酸銅）も、直鎖構造の飽和モノカルボン酸に基づくものである。実施形態の順でカルボン酸の１－ブタノールに対する溶解度が低く、また分子量が大きくなる。いずれの実施形態も、メタノールの溶解溶液と同様の結果となった。銅微粒子の大きさについては、デカン酸銅がオクタン酸銅より若干小さく、ドデカン酸銅では、オクタン酸銅より大きい粒子が析出される。粒子の析出集積度は、デカン酸銅とオクタン酸銅では略同一で、ドデカン酸銅に比べて高い結果となった。

【００６９】

上記の結果を、同一のカルボン酸銅について、メタノール溶解液と１－ブタノール溶解液について比較する。実施形態１９と実施形態２２は、用いる銅錯塩はオクタン酸銅であり、前者がメタノール溶液で、後者が１－ブタノール溶液である。実施形態１９では実施形態２２に比べ、析出される銅微粒子の大きさは若干メタノールの溶解液のほうが小さく、集積度についてはメタノール溶解液のほうが高い。これは、カルボン酸銅の溶解度の相違のためと考えられる。

【００７０】

また、用いる銅錯塩がデカン酸銅である実施形態２０と２３との比較と、用いる銅錯塩がドデカン酸銅である実施形態２１と２４との比較においても、オクタン酸銅と同様な結果になっていて、メタノールの溶解溶液のほうが析出される銅微粒子の集積度が高い。しかし、これら３種のカルボン酸銅の１－ブタノール溶解液を用いたとしても、実用的な銅微粒子を析出させることは可能である。

【００７１】

以上の結果を整理すると、析出する銅微粒子の大きさについては、実施形態２０と実施形態２３では、略同一の大きさで、実施形態１９および実施形態２２より小さい。実施形態１９と実施形態２２では略同一である。実施形態２１と実施形態２４では略同一であるが、実施形態１９および実施形態２２より大きい。析出集積度については、実施形態２０と１９は略同一で、実施形態２３および実施形態２２より高い。実施形態２３と２２は略同一であるが、実施形態２１と実施形態２４より高い。実施形態２１と実施形態２４は略同一である。

【００７２】

従って、黒鉛粒子の表面に、出来る限り微小な銅微粒子の群を、高い集積度で析出させるためには、カルボン酸銅としては、デカン酸銅、オクタン酸銅、ドデカン酸銅の順で望ましい。これらのカルボン酸銅溶液を用いると、平均で、５～１２０ナノメータ、１０～１００ナノメートル、殊に１０～５０ナノメータといった微小の銅微粒子が析出し、かつ高集積度で黒鉛粒子の表面に析出するため、隣設する銅微粒子は互いに接触される。

【００７３】

なお、ブラシに流す電流密度を変えるためには、前記の銅微粒子からなる銅の析出体積量を変えればよい。電流密度を高めるためには、銅の析出体積量を相対的に高くする。このためには、前記で示したフェノール樹脂の溶解溶液に対するカルボン酸銅溶液の配合比率を高め、かつ天然黒鉛粒子に塗布する塗布量を増やせばよい。

【００７４】

次に、上記の塗膜を生成した黒鉛粒子を成形、焼成する場合について説明を加える。即ち

、上記の塗膜を形成した黒鉛粒子と捏和する。この後、上記の銅微粒子の集積で形成された黒鉛粒子の集合体をプレス成形等により加圧成形して、所望の形状に成形し、成形体を形成する。例えば、黒鉛粒子の集合体を直方体形状に成形し、モータ用のブラシの原型を形成する場合には、箱型の容器に上記の黒鉛粒子の集合体を充填し、所定の圧力を印加して、直方体形状の黒鉛粒子の圧縮成形体を形成する。次に上記の成形体を加熱して焼成する。この焼成工程において、酸素を含有する雰囲気で焼成する。この場合、黒鉛粒子の表面に形成された塗膜の１成分であるカルボン酸銅を構成する銅原子は、焼成により、酸化銅の微粒子となって黒鉛粒子の表面に析出する。いっぽう、黒鉛粒子の表面に形成された塗膜の他の成分であるバインダーとして機能する変性フェノール樹脂は、焼成により、炭素原子の一部が酸素と反応して二酸化炭素となって蒸発し、残りの炭素原子が非晶質炭素の固形物として析出する。

【００７５】

ここで上記の焼成によって、カルボン酸銅を構成する炭素原子と変性フェノール樹脂とから生成される非晶質炭素の量が、カルボン酸銅の銅原子から生成される酸化銅の量に比べて多い場合には、非晶質炭素が黒鉛粒子よりも比抵抗が高いため、非晶質炭素による新たな抵抗層を形成する傾向があり、ブラシ全体の電気抵抗を増加させることになり、望ましくない。またブラシに高電界が印加されたときに誘起される電子が黒鉛粒子から、黒鉛粒子の表面に形成された銅微粒子の群に向かって移動する際の障害になる。黒鉛粒子の表面層において電気抵抗の低減を図るためには、焼成により析出される固形物のうち、体積割合で、酸化銅の粒子の量が全体の５０％以上で、非晶質炭素が体積比で全体の５０％以下が望ましい。殊に、体積比で酸化銅の粒子の量が全体の９０％以上で、非晶質炭素が全体の１０％以下が望ましい。このため、カルボン酸銅を構成する炭素原子とフェノール樹脂を構成する炭素原子との大半が、加熱により二酸化炭素となって蒸発することが望ましい。このような生成物を得るため、焼成雰囲気としては大気雰囲気等の酸素含有雰囲気とする。またフェノール樹脂としては変性フェノール樹脂が望ましい。比較的低温度で熱分解しやすいためである。

【００７６】

またカルボン酸銅を構成する水素原子とフェノール樹脂を構成する水素原子とは、全てが酸素と反応し、水となって蒸発することが望ましい。このため焼成雰囲気としては大気雰囲気等の酸素含有雰囲気とする。さらにまた、カルボン酸銅を構成する酸素原子は、カルボン酸銅を構成する銅原子が、銅微粒子として析出し、と同時に銅成分を酸化銅に変える酸化作用に用いられることが望ましい。このためにも、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気で成形体を焼成する。

【００７７】

次に焼成温度について説明する。カルボン酸銅を大気雰囲気等の酸素含有雰囲気で焼成する場合、一般的には、焼成温度によって析出する酸化銅の大きさが変わる傾向がある。本発明によれば、黒鉛粒子の表面に銅微粒子を析出させ、この銅微粒子を集積させて高頻度で互いに接触させることにより、黒鉛粒子の表面に銅微粒子からなる電荷の膜状の伝導通路を形成させることが目的である。このためには、黒鉛粒子の表面に析出する酸化銅の微粒子が小さく、かつ高い集積度で析出させることが好ましい。このように酸化銅微粒子を高い集積度で析出させるためには、焼成温度としては５００℃以下を採用でき、殊に、３００℃以上で４００℃以下が望ましい。なお焼成時間は、成形品のサイズ、焼成温度等によっても異なるものの、２０分間～４時間を採用でき、殊に３０分間～１時間を採用できる。焼成後、酸化銅の微粒子を有する成形体を還元雰囲気において熱処理し、酸化銅を銅の微粒子として還元させる。還元雰囲気としては水素含有雰囲気を採用できる。例えば、５０Ｖｏｌ％以上が窒素ガスで、５０Ｖｏｌ％以下が水素ガスとすることができる。殊に、９０～９５Ｖｏｌ％が窒素ガスで、１０～５Ｖｏｌ％が水素ガスとすることができる。還元温度としては、上記した焼成温度より低くでき、還元作用が進行する１５０～５００℃程度、２００～３００℃、殊に２５０℃近辺とすることができる。還元処理の時間は焼成時間よりも少なくでき、１０分間～２時間程度、殊に２０分間～３０分程度とすること

ができる。

【００７８】

図１に示すプロセスによれば、塗膜を黒鉛粒子に保持させるバインダーとして変性フェノール樹脂を採用しているが、これに限らず、図２に示すプロセスのように、グリセリン、グリセリン誘導体、例えばジグリセリンをバインダーとして用いることもできる。次に、黒鉛粒子に形成された塗膜が、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液と、グリセリンないしジグリセリンのメタノール希釈液との混合溶液からなる形態の場合の焼成について説明を加える。即ち、黒鉛粒子の表面に形成された塗膜の１成分であるカルボン酸銅を構成する銅原子は、焼成の際に、カルボン酸の酸素原子と反応して、酸化銅の微粒子となって析出する。またカルボン酸銅を構成する水素原子と酸素原子は、焼成の際に、双方が反応し、水となって蒸発する。さらに、焼成の際に、炭素原子は酸素原子と反応し、二酸化炭素となって蒸発し、一部の炭素原子は非晶質炭素の固形物として析出する。また溶解溶液を作成する際の溶媒であるメタノールとグリセリンとは、焼成の際に蒸気として蒸発する。グリセリンは１５０℃付近から熱分解が始まり、２５０℃では完全にCO_2とH_2Oに分解される。ジグリセリンでは２５０℃付近から熱分解が始まり、３２０℃で完全にCO_2とH_2Oとに分解される。上記の焼成によって、カルボン酸銅を構成する炭素原子から生成される非晶質炭素の量が、カルボン酸銅の銅原子から生成される酸化銅の量に比べて多い場合には、非晶質炭素が黒鉛粒子より比抵抗が高いため、非晶質炭素による新たな抵抗層を形成し、ブラシ全体の電気抵抗を増加させることになり、望ましくない。グリセリン及びグリセリン誘導体をバインダーとして用いた場合には、変性フェノール樹脂の炭化を伴う前記事例と異なり、焼成の際に析出される非晶質炭素の析出量は実質的にない。

【００７９】

このため黒鉛粒子の表面に析出する銅微粒子の集積度を高めることができる。

グリセリンをバインダーとして用いる場合には、焼成後の還元処理時における水素含有雰囲気を採用できる。例えば、５０Ｖｏｌ％以上が窒素ガスで、５０Ｖｏｌ％以下が水素ガスから成る還元雰囲気を採用できる。殊に９２Ｖｏｌ％が窒素ガスで、８Ｖｏｌ％が水素ガスから成る還元雰囲気を採用できる。この後、変性フェノール樹脂溶液を黒鉛粒子に塗布する。

【００８０】

グリセリンをバインダーとして用いた場合の焼成温度については、前述同様に、焼成温度としては５００℃以下を採用でき、殊に３００℃以上で４００℃以下が望ましい。なお焼成時間は、焼成温度によっても相違するものの、１０分間～４０分間程度とすることができ、２０分間～１時間とすることができる。

【００８１】

以上に説明したように、本発明によれば、銅微粒子を高い集積度で黒鉛粒子の表面に析出することが可能である。これによって黒鉛粒子の表面に銅微粒子の伝導通路を構成する連続する粒子の群を形成することができる。この結果、電荷は、黒鉛粒子の表面の銅微粒子を任意の軌道で移動するとともに、この後、任意の地点から電荷が放出される。これによって誘起された電荷が細分化されて連続した銅の粒子の通路を移動するとともに、電荷が放出する放電の核が無数に形成される。この結果、火花放電によるダメージが緩和されるとともに、放電時のノイズレベルも低減される。

【００８２】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。最初に、カルボン酸銅を生成する実施例について説明する。ここでは、アルコール類に対する溶解度が最も高い、メタノール溶液を用いたカルボン酸の実施例について説明する。なお、カルボン酸銅の熱処理によって生成される酸化銅粒子ないし銅粒子は、カルボン酸銅の溶解度が高いほど、微細で高い集積度の粒子を析出させるのに、適している。

【００８３】

実施例１はカルボン酸としてブタン酸を用いた事例である。最初に、ブタン酸のメタノー

ル溶解溶液を作成する。即ち、メタノール溶液１００グラムに対して、ブタン酸を１０００グラムの割合で秤量し、これを２０℃のメタノール溶液が入った容器に混入し、マグネッチック・スターラーを用いて攪拌し、前記の溶解度をもつブタン酸（カルボン酸銅）のメタノール溶液を作成する。

【００８４】

次に、塩化銅のメタノール溶解液を作成する。即ち、メタノール溶液１００グラムに対して、塩化銅を２０グラムの割合で秤量し、これを２０℃のメタノール溶液が入った容器に混入し、マグネッチック・スターラーを用いて攪拌し、前記の溶解度をもつ塩化銅のメタノール溶液を作成する。

【００８５】

次に、ブタン酸のメタノール溶液と塩化銅のメタノール溶液とを混合し、ブタン酸銅を生成する。即ち、前記のブタン酸のメタノール溶解溶液と、前記の塩化銅のメタノール溶解溶液とを、ブタン酸：塩化銅のモル比で２：１になるように秤量し、混合溶液の容器に混入してブタン酸銅（カルボン酸銅）を生成する。

【００８６】

実施例２は、カルボン酸としてアクリル酸を用いた事例である。最初に、アクリル酸のメタノール溶解溶液を作成する。即ち、実施例１のブタン酸と同様に、メタノール溶液１００グラムに対して、アクリル酸を１０００グラムの割合で秤量し、これを２０℃のメタノール溶液が入った容器に混入し、マグネッチック・スターラーを用いて攪拌し、前記の溶解度をもつアクリル酸（カルボン酸銅）のメタノール溶液を作成する。

【００８７】

次に、塩化銅のメタノール溶解液を作成する。即ち、実施例１と同様に、メタノール溶液１００グラムに対して、塩化銅を２０グラムの割合で秤量し、これを２０℃のメタノール溶液が入った容器に混入し、マグネッチック・スターラーを用いて攪拌し、前記の溶解度をもつ塩化第ニ銅のメタノール溶液を作成する。

【００８８】

次に、アクリル酸のメタノール溶液と塩化第ニ銅のメタノール溶液とを混合し、アクリル酸銅を生成する。前記のブタン酸のメタノール溶解溶液と、前記の塩化銅のメタノール溶解溶液とを、ブタン酸、塩化銅のモル比で２；１になるように秤量し、混合溶液の容器に混入してアクリル酸銅（カルボン酸銅）を生成する。

【００８９】

実施例３は、カルボン酸としてオクタン酸を用いる事例である。前記の実施例と同様に、最初にオクタン酸のメタノール溶解溶液を作成する。メタノール溶液１００グラムに対して、オクタン酸を５００グラムの割合で秤量し、これを２０℃のメタノール溶液が入った容器に混入し、マグネッチック・スターラーを用いて攪拌し、前記の溶解度をもつオクタン酸（カルボン酸銅）のメタノール溶液を作成する。

【００９０】

次に、塩化銅のメタノール溶解液を作成する。即ち、メタノール溶液１００グラムに対して、塩化銅を２０グラムの割合で秤量し、これを２０℃のメタノール溶液が入った容器に混入し、マグネッチック・スターラーを用いて攪拌し、前記の溶解度をもつ塩化銅のメタノール溶液を作成する。

【００９１】

次に、オクタン酸のメタノール溶液と塩化銅のメタノール溶液とを混合し、オクタン酸銅を生成する。前記のオクタン酸のメタノール溶解溶液と、前記の塩化銅のメタノール溶解溶液とを、オクタン酸：塩化銅のモル比で２：１になるように秤量し、混合溶液の容器に混入してオクタン酸銅（カルボン酸銅）を生成する。

【００９２】

こうして生成された、上記の実施例１、実施例２、実施例３のカルボン酸銅のメタノール溶解溶液から、塩化銅とカルボン酸との反応によって生成された塩酸とカルボン酸銅とを分離し、カルボン酸銅を抽出する。このカルボン酸銅とメタノールとの重量比が１対１に

なるように秤量し、有機溶媒であるメタノールにカルボン酸銅を溶かし、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液を作成する。

【００９３】

次に以下の２通りの方法で、黒鉛粒子の表面にカルボン酸銅溶液の塗膜を形成させる。この場合、一つの方法は、変性フェノール樹脂の溶解溶液をバインダーとして用いる方法である。他の一つは、フェノール樹脂にこだわらず、バインダーのみの機能とし、所定の粘度を持つ汎用的な有機溶媒（グリセリン等）を用いる方法である。

【００９４】

最初に、バインダーとして変性フェノール樹脂の溶解溶液（バインダー溶液）を用いる実施例について説明する。変性フェノール樹脂を用いた理由は、後の焼成工程によってバインダーは炭化されるが、変性フェノール樹脂は、未変性フェノール樹脂に比較して、焼成により生成する残留炭素分（非晶質炭素）が少なく、つまり、熱分解し易く残留炭素率が低く、メタノールに任意の割合で溶け、熱分解後の炭素の生成割合が低く、銅微粒子の割合を黒鉛粒子の表面に増加させることができるためである。変性フェノール樹脂としてはメラミン変性フェノール樹脂とする。

【００９５】

カルボン酸銅溶解溶液との相溶性から、上記変性フェノール樹脂の溶解溶液としてはメタノール溶液を用いるのがよい。ここでは、メラミン変性フェノール樹脂の粉体を用いて実施例を説明する。メラミン変性フェノール樹脂の粉体を、室温での粘度が１０センチポワーズに成るようにメタノールに溶解させ、これにより不揮発分３０ｗｔ％の変性フェノール樹脂のメタノール溶解溶液（バインダー溶液）を形成する。

【００９６】

次に、前記のカルボン酸銅のメタノール溶解溶液と上記の変性フェノール樹脂の溶解溶液（バインダー溶液）とを混合する。この場合、実施例１のブタン酸銅の溶解溶液と、実施例２のアクリル酸銅の溶解溶液では、カルボン酸銅のメタノール溶液と上記の変性フェノール樹脂の溶解溶液との混合比を、体積割合で１０対１の割合で混合する。ここで、１０対１における１は、変性フェノール樹脂の溶解溶液に相当する。このようにカルボン酸銅のメタノール溶液の割合を増加させ、変性フェノール樹脂の溶解溶液の割合を低減させたのは、次の焼成工程において過剰な非晶質炭素が生成されることを極力防ぐためである。

【００９７】

また、１０対１の比率で混合することで、この混合溶液に黒鉛粒子をディッピングした際に、薄い（約１μｍ）厚みで混合溶液の塗膜が黒鉛粒子の表面に形成される。１０対１のうち１は、変性フェノール樹脂の溶解溶液を意味する。変性フェノール樹脂は塗膜を黒鉛粒子に付着させるバインダー機能を果たす。なお、実施例３のオクタン酸銅の場合には、上記の変性フェノール樹脂のメタノール溶解溶液との混合比を体積割合で５対１の割合で混合する。

【００９８】

上記の構成からなるカルボン酸銅のメタノール溶解溶液と、変性フェノール樹脂の溶解溶液との混合溶液に黒鉛粒子をディッピングし、薄い厚み（１μｍ程度）の混合溶液の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成する。

【００９９】

また、上記した汎用的な有機溶媒で適度な粘性を持つバインダーとして、三価のアルコールであるグリセリンも挙げられる。グリセリンは、カルボン酸銅の塗膜を黒鉛粒子の表面に形成させるバインダーとしても機能できる。２５０℃で完全熱分解されるグリセリンは、後の焼成工程で全てが蒸気として蒸発する。グリセリンの粘度は２０℃で１５００センチポワーズである。グリセリンの粘度が２０℃で１０センチポワーズになるように、グリセリンをメタノールで希釈する。

【０１００】

次に、前記のカルボン酸銅のメタノール溶解溶液と上記のグリセリンのメタノール希釈液とを混合し、混合溶液を形成する。この場合、実施例１のブタン酸銅の溶解溶液と、実施

例２のアクリル酸銅の溶解溶液とについては、カルボン酸銅のメタノール溶液と上記のグリセリンのメタノール希釈液との混合比を体積割合で５対１の割合で混合する。また、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液とグリセリンのメタノール希釈液とを、体積割合で５対１の比率で混合することで、この混合溶液に黒鉛粒子をディッピングした際に、黒鉛粒子の表面に所要厚み（約１μｍの厚み）で混合溶液の塗膜が良好に形成される。なお、実施例３のオクタン酸銅の場合には、上記のグリセリンのメタノール希釈液との混合比を体積割合で２．５対１の割合で混合する。

【０１０１】

こうして、上記の構成からなるカルボン酸銅のメタノール溶解溶液とグリセリンのメタノール希釈液とを混合した混合溶液に黒鉛粒子をディッピングし、これにより黒鉛粒子の表面に所要厚み（１μｍ程度）の混合溶液の塗膜を形成する。

【０１０２】

次に、上記塗膜をもつ黒鉛粒子を捏和した後に黒鉛粒子の集合体を箱型の容器に充填し、所定の圧力（１００Ｐａ）で加圧して、直方体形状の黒鉛粒子の圧縮成形体を形成する。

【０１０３】

次に、上記の酸素含有雰囲気において成形体を焼成する。この焼成工程において、望ましい生成物について説明し、次にこのために必要となる焼成条件について説明する。最初に、黒鉛粒子に形成された塗膜が、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液と、変性フェノール樹脂のメタノール溶解溶液との混合溶液からなる実施例について、その焼成によって得られる生成物について説明を加える。この場合、成形体を酸素含有雰囲気で焼成するため、黒鉛粒子の表面に形成された塗膜の１成分であるカルボン酸銅を構成する銅原子は、焼成により、銅分子を分離析出した後に、酸化銅の微粒子となって黒鉛粒子の表面に析出する。また焼成の際に、カルボン酸銅を構成する水素原子と酸素原子は、双方が反応し、水となって蒸発する。さらに、焼成の際に、炭素原子は二酸化炭素となって蒸発する。

【０１０４】

いっぽう、黒鉛粒子の表面に形成された塗膜の他の成分である変性フェノール樹脂は、焼成により、炭素原子の一部が非晶質炭素となって固形物として析出するとともに、その他は二酸化炭素となって蒸発する。また焼成により、水素原子と酸素原子が反応し、水となって蒸発する。また溶解溶液を作成する際の溶媒であるメタノールは、焼成の際に蒸気として蒸発する。

【０１０５】

ここで上記の焼成によって、カルボン酸銅を構成する炭素原子と、変性フェノール樹脂とから生成される非晶質炭素の量が、カルボン酸銅の銅原子から生成される酸化銅の量に比べて多い場合には、銅粒子からなる群の間に炭素が入り込むため、連続した銅粒子の群を生じることを疎外し、非晶質炭素が黒鉛粒子よりも比抵抗が高いため、非晶質炭素による新たな抵抗層を形成し、ブラシ全体の抵抗を引き上げることになり、望ましくない。析出される固形物のうち、酸化銅の粒子の量が体積割合で全体の９０％以上で、非晶質炭素が全体の１０％以下とする。

【０１０６】

カルボン酸銅は熱分解されやすい物質で１５０℃で分解される。変性フェノール樹脂を構成する炭素原子の大半が、二酸化炭素となって蒸発することが望ましい。このような生成物を得るためには、本実施例によれば焼成雰囲気は大気雰囲気とする。またカルボン酸銅を構成する水素原子と、変性フェノール樹脂を構成する水素原子は、全てが酸素と反応し、水となって蒸発することが望ましい。このため前述したように焼成雰囲気としては大気雰囲気とする。また、カルボン酸銅を構成する酸素原子は、カルボン酸銅を構成する銅原子が、銅粒子として析出し、と同時にこの銅粒子を酸化銅に変える酸化作用に用いられることが望ましい。このためにも大気雰囲気で焼成する。

【０１０７】

次に焼成温度について説明する。カルボン酸銅を大気雰囲気で焼成する場合、分離析出した銅粒子が焼成温度によって成長するため酸化銅の粒子の大きさが変わる。本実施例によ

れば、黒鉛粒子の表面に銅微粒子を析出させ、この銅微粒子を高頻度で互いに接触させることで、黒鉛粒子の表面に銅微粒子からなる電荷伝導通路を形成させる。このため、析出する酸化銅の微粒子が小さくかつ高い集積度で析出させることが好ましい。このため焼成温度としては、３００℃以上、５００℃未満とし、具体的には４５０℃とする。なお焼成時間は２時間とした。上記したように大気雰囲気で焼成した後、酸化銅の微粒子をもつ成形体を還元雰囲気において熱処理し、銅微粒子として還元させる。これにより１０～５０ナノメートル程度の銅微粒子の群が黒鉛粒子の表面において析出し、さらに銅微粒子の集積度が高まり、銅微粒子同士の接触度合いが高まり、銅微粒子の同士の接触によって、連続した良好な電荷伝導通路を形成する。還元雰囲気は、９５Ｖｏｌ％が窒素ガスで、５Ｖｏｌ％が水素ガスである。還元温度は上記した焼成温度より低くでき、還元作用が進行する３００℃とした。還元処理は焼成温度よりも少なくでき、１時間放置すれば充分である。

【０１０８】

以上に説明したように、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液と変性フェノール樹脂のメタノール溶解溶液との混合溶液からなる塗膜を黒鉛粒子に形成させた実施例については、大気雰囲気で、３００℃以上、５００℃以下の焼成温度で焼成し、この後、水素ガスを含む還元性雰囲気で還元処理することにより、黒鉛粒子の表面に銅微粒子の群が多数析出され、この析出した銅微粒子が互いに接触することで、銅微粒子が電荷伝導通路を形成することができる。

【０１０９】

次に、黒鉛粒子の群で形成された塗膜が、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液と、グリセリンのメタノール希釈液との混合溶液からなる実施例について説明を加える。即ち、黒鉛粒子の表面に形成された塗膜の１成分であるカルボン酸銅を構成する銅原子は、焼成の際に、銅分子を分離析出した後に、カルボン酸の酸素原子と反応して、酸化銅の微粒子となって析出する。またカルボン酸銅を構成する水素原子と酸素原子は、焼成の際に、双方が反応し、水となって蒸発する。さらに、焼成の際に、炭素原子は酸素原子と反応し、二酸化炭素となって蒸発し、一部の炭素原子は非晶質炭素となって固形物として析出する。また溶解溶液を作成する際の溶媒であるメタノールとグリセリンは、焼成の際に熱分解され、CO_2，H_2Oとして蒸発する。ここで上記の焼成によって、カルボン酸銅を構成する炭素原子から生成される非晶質炭素の量が、カルボン酸銅の銅原子から生成される酸化銅の量に比べて多い場合には、析出した銅原子の間に非晶炭素粒子が入り込むため、連続した銅粒子の群の形成を疎外せず、また、非晶質炭素が黒鉛粒子より比抵抗が高いため、非晶質炭素による新たな電気抵抗層を形成し、ブラシ全体の抵抗を増加させることになり、望ましくない。グリセリンをバインダーとして用いた場合には、変性フェノール樹脂の炭化を伴う前事例と異なり、バインダーのみの機能のため、焼成時において析出される非晶質炭素の析出量は少ない。このためカルボン酸銅溶液とグリセリンの希釈液との混合溶液とからなる塗膜を黒鉛粒子に形成させた後に、変性フェノール樹脂の溶解溶液の塗膜を形成するグリセリンをバインダーとして用いた場合には、焼成雰囲気としては、９２Ｖｏｌ％が窒素ガスで、８Ｖｏｌ％が水素ガスから成る還元雰囲気とする。

【０１１０】

次にグリセリンをバインダーとして用いた場合の焼成温度について説明する。焼成温度は、前実施例と同様で３００℃以上で５００℃以下を採用でき、殊に４５０℃とする。なお焼成時間は、２時間ほど焼成すれば、塗膜全体の酸化、および還元反応が進む。

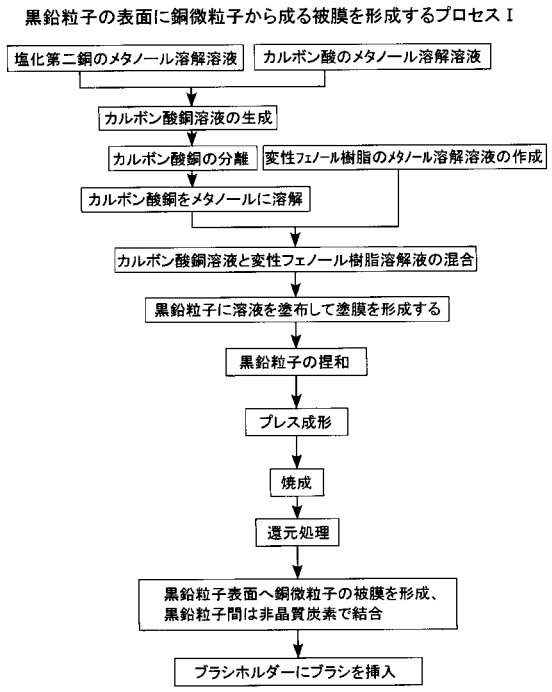
【０１１１】

以上に説明したように、黒鉛粒子に、カルボン酸銅のメタノール溶解溶液と、グリセリンのメタノール希釈液との混合溶液から、塗膜を形成させた実施例については、水素ガスを含む還元性雰囲気で５００℃以下の焼成温度で焼成することで、黒鉛粒子の表面に１０～５０ナノメートル程度の銅微粒子の群が析出され、この析出した銅微粒子が互いに接触することで、銅微粒子が電荷を伝える連続した伝導通路を形成することができる。

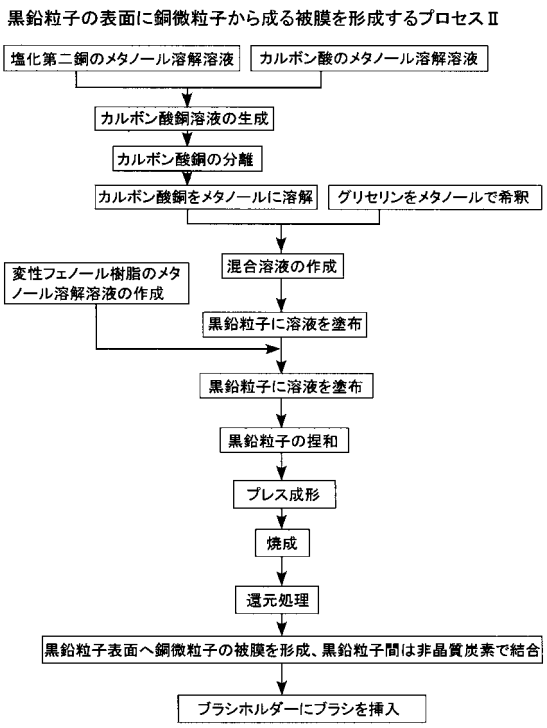
【０１１２】

【発明の効果】
以上説明したように本発明によれば、ナノメートルレベルの極微小の多数の銅微粒子を互いに接触するような高頻度で、金属黒鉛質材料を構成する黒鉛粒子の表面に生成している。このため火花放電を抑制し、火花放電によるダメージを受けにくいブラシ等の金属黒鉛質材料を提供することができる。さらに本発明によれば、火花放電の電気的エネルギーを縮減できるので、火花放電が発生する際の電気的ノイズレベルの低減にも役立つブラシ等の金属黒鉛質材料を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】黒鉛粒子の銅微粒子を形成するプロセスを示す工程図である。
【図２】黒鉛粒子の銅微粒子を形成する他のプロセスを示す工程図である。
【図３】グリセリンとジグリセリンの温度と重量との関係を示す。

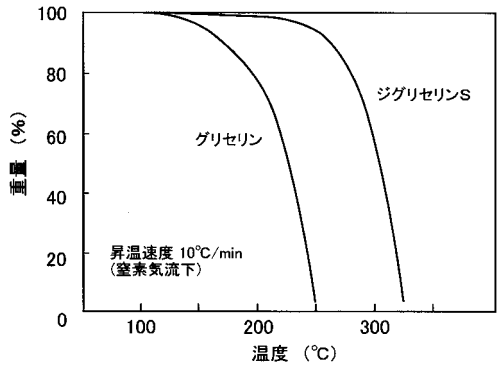
【図１】



【図２】



【図３】


100
80
60
40
20
0
重量（%）
ジグリセリンS
グリセリン
昇温速度 10℃/min
（窒素気流下）
100
200
300
温度（℃）