

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 12 日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/087707 A1

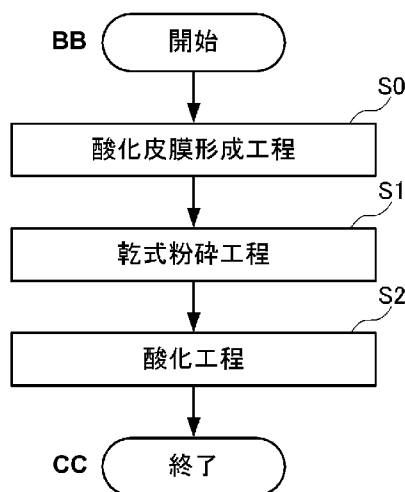
- (51) 国際特許分類:
C23C 8/12 (2006.01) C25C 1/12 (2006.01)
C01G 3/02 (2006.01) C25C 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072467
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-268381 2012 年 12 月 7 日(07.12.2012) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5-11-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡田 浩(OKADA, Hiroshi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1-7-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 山下 雄(YAMASHITA, Yu); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1-7-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: COPPER (II) OXIDE FINE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 酸化第二銅微粉末及びその製造方法

AA (本発明のフローチャート)



AA Flow chart of invention
BB Start
S0 Oxide coating film formation step
S1 Dry-mode pulverization step
S2 Oxidization step
CC End

(57) Abstract: Provided is a copper (II) oxide fine powder having both excellent purity and excellent solubility in a plating solution. A production method according to the present invention involves: a dry-mode pulverization step (S1) of pulverizing an electrolytic copper powder having an oxide coating film formed on the surface of particles thereof in a dry mode; and an oxidization step (S2) of oxidizing the electrolytic copper fine powder produced in the dry-mode pulverization step. It is preferred that the oxide coating film is formed by washing an electrolytic copper powder, which is produced by the electrolysis of a solution containing copper ions, with water and then drying the washed electrolytic copper powder at a temperature of 70 to 150°C in an oxygen-containing atmosphere. It is also preferred that the dry-mode pulverization step (S1) is carried out in an oxygen-containing atmosphere and the oxidization step (S2) is carried out by heating the electrolytic copper fine powder at 300 to 700°C.

(57) 要約: 純度、めっき液への溶解性の双方に優れた酸化第二銅微粉末を提供する。本発明の製造方法は、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉碎する乾式粉碎工程 S1 と、この乾式粉碎工程によって得られる電解銅微粉末を酸化する酸化工程 S2 とを含む。酸化皮膜は、銅イオン含有溶液の電気分解によって得られる電解銅粉を水洗した後、酸素含有雰囲気において 70°C ~ 150°C の温度で乾燥することによって形成されることが好ましい。乾式粉碎工程 S1 は酸素含有雰囲気で行われることが好ましく、酸化工程 S2 は、電解銅微粉末を 300°C ~ 700°C で熱することによって行われることが好ましい。

WO 2014/087707 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸化第二銅微粉末及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化第二銅微粉末及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化第二銅微粉末は、顔料、塗料、触媒、陶磁器の着色剤や銅めっき液の補給用銅源等に用いられ、その製造方法は、湿式法と乾式法に大別される。

[0003] 湿式法の一例として、塩化第二銅や硫酸銅の水溶液に水酸化ナトリウムを加えて水酸化銅を生成させた後、この水酸化銅を加熱することが挙げられる（特許文献 1 参照）。より詳しくは、塩化第二銅を含むプリント基板のエッチング廃液を苛性アルカリ（ NaOH ）で中和し、その中和した銅溶液と苛性アルカリ水溶液とを、温度 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ に保持した水溶液中に同時に滴下混合して、その混合した水溶液の pH を弱酸性から弱アルカリ性の範囲に維持しながら銅の水和物を生成させる。次いで、 pH を $12 \sim 13$ に調製し、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度に 30 分間保持した後、水洗、固液分離して酸化第二銅を製造することが挙げられる。

[0004] 湿式法の他の一例として、硫酸銅水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを 30°C 以下の温度で反応させて水酸化第二銅を生成し、この水酸化第二銅を $60 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度に加熱、熟成して酸化第二銅を形成することが挙げられる（特許文献 2 参照）。一般に、湿式法で製造された酸化第二銅粉末は、銅めっき液への溶解性が速いという利点を有する。

[0005] しかしながら、酸化第二銅粉末を湿式法で製造すると、 Na のほか、硫酸イオンに由来する S 等の残留濃度が比較的高くなりがちであるという課題を有する。不純物を多く含む酸化第二銅粉末をめっき液に加えると、不純物に起因してめっきの不具合を生じ得る。例えば、特許文献 1 に記載の方法では、使用するエッチング廃液中において、プリント基板をエッチングするときに溶解する銅以外の不純物が含まれることのほか、中和のときに不純物とし

て塩化ナトリウム (NaCl) が副生すること等から、不純物除去のために水洗工程が必要となる。さらには水洗しても完全に除去することは困難であるといった課題もあり、引用文献 1 に記載の方法で製造した酸化銅は、不純物をめっき液中に添加することになるため、添加とともにめっき皮膜特性が劣化してめっき液を更新しなければならないという課題がある。

[0006] また、スラリー状の酸化第二銅微粉末を乾燥する手法として、容器を加熱することで溶媒を気化して乾燥する方法や容器内を攪拌しながら加熱して乾燥する方法や熱風によって流動しているアルミナ等の媒体中にスラリーを投入し、媒体表面で乾燥した粉がはがれて熱風とともに排気されてサイクロン、バグフィルター等で乾燥粉体として回収する媒体流動式乾燥方法等が知られている。これらの方法は、乾燥方法としては工業的に確立された効率の良い方法である。しかしながら、乾燥された酸化第二銅微粉末の 2 次粒子を凝集形状に制御することが難しく、溶解性やハンドリング性を一定にコントロールすることが難しいという課題がある。

[0007] 一方、乾式法の一例として、硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅、水酸化銅等を空气中で 600°C 程度の温度に加熱して熱分解する方法が挙げられる（非特許文献 1 参照）。一般に、乾式法は、湿式法に比べ、得られる酸化第二銅の純度が高く、めっき液への溶解性に優れる。

[0008] しかしながら、乾式法では、酸化第二銅粉末どうしで焼結しやすく、酸化第二銅粉末が粗大化してめっき液への溶解速度が極めて遅くなることがあり得る。溶解性を向上させるためには、得られた酸化銅粉が微細な粉末状態であることが要求されるが、乾式法で得られる酸化第二銅粉は焼結によって粒子が大きくなるため、大きくなった酸化第二銅粉を粉砕することが必要となる。特に、金属銅を原料に用いた場合、熱処理前に粉砕すると、金属銅は柔らかく延性を持つため、細かく粉砕することは難しい。このため、完全に酸化銅まで熱処理を行うためには、より高温に加熱する必要があるが、高温での熱処理によって再び銅粒子の焼結が発生するため、熱処理後再度粉砕する必要が生じる等の点で乾式法が効率的な方法であるとはいえなかった。

- [0009] 乾式法の効率を高めるため、硫酸銅溶液中で作製した電解銅粉をジェットミル粉砕法で粉砕することが提案されている（特許文献3～5参照）。特許文献3～5によると、電解銅粉を微細に粉砕するためには、粉砕原料となる電解銅粉の粒子径が重要な要素であるといえる。例えば、特許文献3では、 $10\mu\text{m}$ 以下の銅粉を得るためには、原料となる電解銅粉の大きさが比表面積で $2000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の大きさでなければならないことが示されている。また、特許文献5においても、ジェットミルでの粉砕法を、粒子相互を衝突させる方式から衝突板に衝突させる衝突板方式のジェットミルに変更しても、粉砕原料である電解銅粉の平均粒径が $20\sim 35\mu\text{m}$ であるとされる。
- [0010] 電解銅粉の形成形態は樹脂状に成長した構造であるため、粒子を衝突させて粉砕する場合、樹脂状の枝の部分より折れることによって細かく粉砕されるために、粉砕後の粒子を細かくするためには、粉砕原料である電解銅粉の形状を細かくしておく必要がある。樹脂状の枝よりも更に細かく粉砕するためには、ジェットミル方式では限界がある。しかしながら、別な粉砕機であるクラッシャー、ボールミル、振動ミルで粉砕すると、金属銅の延性などの特性によって、粉砕後の電解銅粉が凝集したもの、あるいは平板状のものとなるため、やはり、電解銅粉を微細化することは難しい。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平5－319825号公報
特許文献2：特開平3－80116号公報
特許文献3：特開昭62－199705号公報
特許文献4：特開平2－182809号公報
特許文献5：特開2000－80408号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：第4版 実験化学講座 無機化合物，日本化学会編，丸善株式会社，1993年12月

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] そこで、本発明は、電解銅粉を微細化し、めっき液への溶解性を高めることに着目してなされたものであり、その課題とするところは、乾式法の従来の利点である、高純度であることを生かしつつ、めっき液への溶解性を高めることである。

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉碎し、この粉碎によって得られる電解銅微粉末を酸化することで上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0015] 具体的には、本発明では、以下のようなものを提供する。

[0016] (1) 本発明は、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉碎する乾式粉碎工程と、この乾式粉碎工程によって得られる電解銅微粉末を酸化する酸化工程とを含む、酸化第二銅微粉末の製造方法である。

[0017] (2) また、本発明は、前記酸化皮膜が、銅イオン含有溶液の電気分解によって得られる電解銅粉を水洗した後、酸素含有雰囲気において70℃～150℃の温度で乾燥することによって形成される、(1)に記載の酸化第二銅微粉末の製造方法である。

[0018] (3) また、本発明は、前記乾式粉碎工程が酸素含有雰囲気で行われる、(1)又は(2)に記載の酸化第二銅微粉末の製造方法である。

[0019] (4) また、本発明は、前記酸化工程が前記電解銅微粉末を300℃～700℃で熱することによって行われる、(1)から(3)のいずれかに記載の酸化第二銅微粉末の製造方法である。

[0020] (5) また、本発明は、(1)から(4)のいずれかに記載の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末が溶解された硫酸銅水溶液を電解銅めっき装置の電解液として使用する、銅めっき方法である。

[0021] (6) また、本発明は、平均粒子径が5 μm以下であり、最大粒子径が1

5 μm 以下であり、10 gの酸化第二銅微粉末を、25℃における、228 g/Lの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、68 g/Lの遊離 H_2SO_4 と、60 mg/Lの塩化物イオンとを含有する硫酸含有溶液1 Lに浸漬して行う溶解試験において、溶解時間が1分以下である、酸化第二銅微粉末である。

発明の効果

[0022] 本発明によると、酸化銅の純度が高く、かつ、めっき液への溶解性が高い酸化第二銅微粉末を提供できる。この酸化第二銅微粉末は、工業的に用いる銅めっき液の補給用銅源として好適に使用される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係る製造方法を説明するための図である。

[図2]表面に酸化皮膜を有する酸化銅粉の走査電子顕微鏡画像（SEM画像）を示す。

[図3]実施例1に係る電解銅微粉末のSEM画像を示す。

[図4]比較例1に係る電解銅微粉末のSEM画像を示す。

[図5]比較例2に係る電解銅微粉末のSEM画像を示す。

[図6]実施例1に係る酸化第二銅微粉末のX線回折パターンを示す。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0025] <酸化第二銅微粉末の製造方法>

本発明の製造方法は、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉砕する乾式粉砕工程S1と、この乾式粉砕工程S1によって得られる電解銅微粉末を酸化する酸化工程S2とを含む。なお、本明細書では、電解銅ないし酸化銅の状態を明確に区別するため、乾式粉砕前の電解銅を「電解銅粉」といい、乾式粉砕後であるが酸化前である電解銅を「電解銅微粉末」といい、酸化後の酸化銅を「酸化第二銅微粉末」という。

[0026] [酸化皮膜形成工程S0]

本発明において、乾式粉碎工程 S 1 で用いる電解銅粉は、表面に酸化皮膜を有するものであれば、酸化皮膜の形成手法はどのようなものであってもよいが、一例として、硫酸銅溶液中で銅の電気分解を行うことによって電極表面に電解銅粉を析出させ、回収した後、この電解銅粉の表面に酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程 S 0 を経たものが挙げられる。

[0027] 電解銅粉は、例えば、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5 ~ 50 g / L、遊離 H_2SO_4 : 50 ~ 250 g / L の浴組成で、電流密度 5 ~ 30 A / dm^2 、浴温 20 ~ 60 °C の条件で電解し、陰極上に電析させることによって製造できる。

[0028] 得られた電解銅粉は、水洗によって洗浄した後、水分を除去するため、酸素含有雰囲気において 70 ~ 150 °C の温度で乾燥させることが好ましい。

[0029] 酸素含有雰囲気とは、少なくとも大気の程度に酸素を含有する状態であることをいい、空気雰囲気であってもよいし、人工的に酸素を供給する状態下であってもよいが、量産コストを考慮すると空気雰囲気であることが好ましい。

[0030] 上記の乾燥を行うことによって、電解銅粉と、気体中の酸素とが反応し、電解銅粉の表面に酸化皮膜が形成される。酸化皮膜の形成の程度を制御する必要は特になく、大気中において一般的な乾燥器の中で水洗後の電解銅粉を乾燥させることで足りるが、電解銅粉の全てが完全に酸化第二銅に酸化した場合の理論重量に対して 20 % 以上酸化していることが好ましく、30 % 以上進行していることがより好ましく、40 % 以上進行していることがさらに好ましい。

[0031] [乾式粉碎工程 S 1]

本発明は、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉碎し、電解銅微粉末を得る乾式粉碎工程 S 1 を含む。

[0032] 電解銅粉は柔かく延性をもつため、細かく粉碎することは難しい。そこで、電解銅粉の粉碎は、酸素含有雰囲気で行うことが好ましい。酸素含有雰囲気での粉碎することにより、粉碎によって現れる金属表面を酸化できるため、結果として新たな酸化皮膜が形成される。そのため、電解銅粉の延性を抑え

ることができ、電解銅粉を効率よく微細化できる。

[0033] 粉砕方法は特に限定されるものではないが、製造コストや効率を考慮すると、流体中で電解銅粉どうしを衝突、又は電解銅粉を衝突板に衝突させて粉砕させる方式が好ましく、具体的には、ジェットミル、サイクロンミル等の名称で市販されている装置が挙げられる。

[0034] また、粉砕装置と分級装置とを組み合わせることにより、より効率的に電解銅微粉末を得ることができる。

[0035] 電解銅微粉末の粒子径は特に限定されるものでないが、続いて説明する酸化工程 S 2 を効率的に行うことができるようにするため、平均粒子径は $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下にすることがさらに好ましい。また、最大粒子径は $15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、本明細書では、特に断りのない限り、粒子径は、レーザー粒度分布測定器マクロトラック（日機装社製）を用いて測定したときの体積球相当径によるものとする。

[0036] [酸化工程 S 2]

本発明は、乾式粉砕工程 S 1 によって得られる電解銅微粉末を酸化する酸化工程 S 2 を含む。

[0037] 酸化工程 S 2 は、電解銅微粉末を $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で熱することによって行われることが好ましい。この温度範囲であれば、熱処理する温度は特に限定されるものでないが、電解銅微粉末の粒子径によって設定することが好ましい。例えば、電解銅微粉末の平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下である場合、比較的低温での熱処理で電解銅微粉末を酸化第二銅微粉末にすることができる。一方、電解銅微粉末の平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ を超える場合、電解銅微粉末の表面のみならず、中心まで酸化するには、比較的高温での熱処理を要する。

[0038] しかしながら、熱処理を高温で行うと、せっかく電解銅粉を粉砕して電解銅微粉末を得たにもかかわらず、電解銅微粉末どうしが焼結して粒子径が大きくなってしまう。そうすると、酸化第二電解銅微粉末のめっき液への溶解

特性が低くなる。

[0039] 酸化第二電解銅微粉末のめっき液への溶解特性が低くなることを回避するため、たとえ電解銅微粉末どうしが焼結した場合であっても、焼結した酸化第二銅粉を再度粉砕し、酸化第二電解銅微粉末にすればよいが、再度の粉砕は製造コストの高騰につながるため、粉砕の回数は1回に留めることが好ましい。この観点から、電解銅微粉末の平均粒子径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、最大粒子径は $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0040] また、熱処理の時間は熱処理温度に依存し、熱処理温度が $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ である場合、熱処理時間を5時間以下にすることが好ましく、熱処理温度が $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ である場合、熱処理時間を3時間以下にすることが好ましい。

[0041] 電解銅微粉末どうしの焼結により、酸化第二電解銅微粉末の粒子径は、電解銅微粉末のそれよりも大きくなるが、硫酸銅めっき液への溶解性を高めるため、この焼結はできるだけ抑えることが好ましい。そのため、酸化第二電解銅微粉末の粒子径は、電解銅微粉末のそれと同程度であることが好ましく、具体的に、平均粒子径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることがさらに好ましい。また、最大粒子径は $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0042] ところで、上記の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末は、電解銅めっき装置の電解液の原料として好適に使用される。めっき液に投入される酸化第二銅微粉末は、溶解残渣を生じるものであってはならない。特に、酸化第一銅は、めっき液に溶解せず残渣となることから、酸化第一銅微粉末が生成することを避ける必要がある。そのため、酸化第二銅微粉末における酸化第二銅微粉末の純度は高いことが好ましく、 99% 以上であることが好ましく、 99.5% 以上であることがより好ましい。本発明の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末は、粉砕した電解銅微粉末を熱処理によって酸化したものであるため、電解銅を酸化第二銅にまで完全に酸化することが

できる。その結果、酸化第一銅が生じることを抑えることができる。

[0043] また、めっき液への銅源の供給は、めっき液に含まれる銅源が減少する都度、速やかに行う必要がある。そのため、酸化第二銅微粉末のめっき液への溶解度は高いことが好ましい。上記の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末 10 g を、25℃における、228 g/L の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、68 g/L の遊離 H_2SO_4 と、60 mg/L の塩化物イオンとを含有する硫酸含有溶液 1 L に浸漬すると、1 分以内に溶解する。この点で、上記の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末は、電解銅めっき装置の電解液の原料として好適に使用される。

[0044] <酸化第二銅微粉末を用いた銅めっき方法>

上記の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末は、電解銅めっき装置の電解液の原料として好適に使用される。

[0045] 銅を電解めっきする際に用いる銅めっき液（硫酸銅水溶液）は、硫酸銅、硫酸及び塩化物イオンを含有し、pH は 1 よりも低いものが用いられることが多い。そして、この銅めっき液には、銅めっきの品質向上のため公知の添加剤が加えられている。

[0046] 一方、銅の電解めっきを行うと、めっき液中の銅が析出し、めっき液の銅濃度が低下する。そこで、めっき液の銅濃度の低下を防ぐ為、陽極に銅を用いて陽極を溶解しながら銅電解めっきを行う方法と、陽極に導電性酸化物セラミック等で覆われたチタン等からなる不溶性陽極を用いるとともに、めっき液へ銅を供給する機構を備えた方法とが知られている。

[0047] ところで、後者の方法である場合、めっき液に銅を供給する機構をどのようにするかが課題となる。めっき液へ銅を供給するには、（ア）めっき液に銅源（銅又は銅を含む化合物）が速やかに溶解すること、（イ）銅源が溶解することでめっき液中の硫酸イオン等の割合が大きく変化しないこと、（ウ）めっき液に含まれる添加剤が分解しないことが求められる。

[0048] 上記の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末は、上記（ア）～（ウ）のいずれにも応じることができる。

[0049] 電解めっき装置を用いて酸化第二銅微粉末を硫酸銅水溶液に供給するには、電解めっき装置のめっきを行うめっき槽とは別に酸化第二銅微粉末を溶解する酸化第二銅溶解槽を設け、めっき槽と酸化第二銅溶解槽の間で水溶液（めっき液）を循環させればよい。

[0050] この酸化第二銅溶解槽は、めっき槽から供給された水溶液に酸化第二銅微粉末を溶解させて形成した水溶液を、めっき槽へ送り返す。使用する酸化第二銅溶解槽には、プロペラなどの攪拌機構を付属させることが好ましい。また、めっき槽と酸化第二銅溶解槽の間には、ゴミや異物等の除去のため公知の各種フィルターを備えてもよい。

実施例

[0051] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

[0052] [表1]

	電解銅粉	乾式粉砕		電解銅微粉末の酸化	
	乾燥	供給速度	粉砕回数	加熱温度	加熱時間
実施例 1	空気中	300g/h	1 回	500 °C	3 時間
実施例 2	空気中	500g/h	1 回	700 °C	2 時間
実施例 3	空気中	300g/h	3 回	300 °C	5 時間
比較例 1	市販品	300g/h	1 回	700 °C	3 時間
比較例 2	真空	300g/h	1 回	700 °C	3 時間

[0053] <実施例 1>

まず、32 g/L の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、55 g/L の遊離 H_2SO_4 とを含有する硫酸銅水溶液を用いて、通電電流密度 10 A/dm²、浴温 25 °C の条件で電解銅粉を調製した。この電解銅粉を十分に水洗した後、乾燥器を用いて 105 °C の温度で一晩乾燥した。

[0054] 続いて、この酸化銅粉をジェットミル（装置名：ナノグラインディングミル NJ-50、徳寿工作所社製）を用いて空気雰囲気下で乾式粉砕した。乾式粉砕は、粉砕圧力：1 MPa、供給速度：300 g/h の条件で行った。

[0055] 続いて、粉砕した電解銅微粉末を電気炉内で、空気雰囲気下で加熱温度 500 °C、3 時間保持して電解銅粉を酸化し、実施例 1 に係る酸化第二銅微粉

末を得た。

[0056] <実施例 2>

乾式粉碎する際の供給速度を 500 g/h にしたこと、及び粉碎した電解銅微粉末を電気炉内で、空気雰囲気下で加熱温度 700℃、2 時間保持して電解銅粉を酸化したこと以外は、実施例 1 に記載の方法と同じ方法で実施例 2 に係る酸化第二銅微粉末を得た。

[0057] <実施例 3>

乾式粉碎を 3 回繰り返したこと、及び粉碎した電解銅微粉末を電気炉内で、空気雰囲気下で加熱温度 300℃、5 時間保持して電解銅粉を酸化したこと以外は、実施例 1 に記載の方法と同じ方法で実施例 3 に係る酸化第二銅微粉末を得た。

[0058] <比較例 1>

市販の電解銅粉（商品名：MF-D2，三井金属鉱業（株）社製）を用いたこと、及び粉碎した電解銅粉を電気炉内で、空気雰囲気下で加熱温度 700℃、3 時間保持して電解銅粉を酸化したこと以外は、実施例 1 に記載の方法と同じ方法で比較例 1 に係る酸化第二銅微粉末を得た。

[0059] <比較例 2>

電解銅粉の乾燥を真空で行ったこと、及び粉碎した電解銅微粉末を電気炉内で、空気雰囲気下で加熱温度 700℃、3 時間保持して電解銅粉を酸化したこと以外は、実施例 1 に記載の方法と同じ方法で比較例 2 に係る酸化第二銅微粉末を得た。

[0060] <評価>

[電解銅粉について]

[表面の色相]

電解銅粉を乾燥した後における電解銅粉の表面の色相を目視で観察した。結果を表 2 に示す。実施例 1～3 における電解銅粉の表面は褐色に変色していた。その結果、表面に酸化皮膜が形成されていることが目視で確認された。一方、比較例 1 及び 2 における電解銅粉は赤色を有していた。このことか

ら、表面に酸化皮膜がほとんど形成されていないことが目視で確認された。

[0061] [酸化の程度]

乾燥後の電解銅粉について、乾燥後の電解銅粉の重量と、電解銅粉の全てが完全に酸化第二銅に酸化した場合の理論重量とを対比することで、酸化の程度を推定した。結果を表2に示す。実施例1～3における電解銅粉は、理論重量に対して約40%の酸化が進行していた。このことから、実施例1～3における電解銅粉は、表面に酸化皮膜が形成されていることが定量的に確認された。一方、比較例1における電解銅粉は、理論重量に対して約0.4%の酸化しか進行しておらず、比較例2における電解銅粉は、理論重量に対して約0.5%の酸化しか進行していなかった。このことから、比較例1及び2における電解銅粉は、表面に酸化皮膜がほとんど形成されていないことが定量的に確認された。

[0062] [酸化銅粉のSEM画像]

乾燥後の電解銅粉の走査電子顕微鏡画像（以下、「SEM画像」ともいう。）を撮影した。結果の一例を図2に示す。図2は、実施例1に係る乾燥後の電解銅粉のSEM画像である。

[0063] [平均粒子径]

乾燥後の電解銅粉の平均粒子径（体積球相当径）を、レーザー粒度分布測定器マクロトラック（日機装社製）を用いて測定した。結果を表2に示す。

[0064] [乾式粉碎後の電解銅微粉末について]

[形状]

乾式粉碎後の電解銅微粉末について、SEM画像を撮影した。そして、このSEM画像から実施例及び比較例における電解銅微粉末の形状を観察した。SEM画像の一例を図3～図5に示す。図3は、実施例1に係る電解銅微粉末のSEM画像であり、図4は、比較例1に係る電解銅微粉末のSEM画像であり、図5は、比較例2に係る電解銅微粉末のSEM画像である。また、形状を観察した結果を表2に示す。実施例1～3における電解銅微粉末は粒状の状態で粉碎されていた。一方、比較例1及び2における電解銅微粉末

は粒状のものだけでなく、扁平状の粒子も含んでいた。これは、表面が酸化皮膜を有するものでないため、金属銅の延性が作用して電解銅粉を細かく粉碎できなかったためであると推測される。

[0065] [平均粒子径及び最大粒子径]

電解銅微粉末の平均粒子径及び最大粒子径を測定した。これらの粒子径は、レーザー粒度分布測定器マクロトラック（日機装社製）を用いて測定した、体積球相当径によるものである。結果を表2に示す。実施例1～3における電解銅微粉末は、平均粒子径が $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、最大粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。このことから、実施例1～3における電解銅微粉末が粒状の状態で粉碎されていることを定量的に確認できた。一方、比較例1及び2における電解銅微粉末は、平均粒子径が $5.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、最大粒子径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であった。このことから、比較例1及び2における電解銅微粉末が適切に粉碎されていない粒子を含むものであることを定量的に確認できた。

[0066] [酸化後の酸化第二銅微粉末について]

[形状]

酸化後の酸化第二銅微粉末について、SEM画像を撮影して確認したが、酸化によって状態に変化が無く、図3～図5に示す酸化前の状態と同じであった。

[0067] [色]

実施例及び比較例に係る酸化第二銅微粉末の色を目視で観察した。結果を表3に示す。いずれの試料も黒色を呈していた。

[0068] [相]

実施例及び比較例に係る酸化第二銅微粉末の相状態を確認するため、酸化第二銅微粉末に対し、X線回折を行った。結果の一例を図6及び表3に示す。図6は、実施例1に係る酸化第二銅微粉末のXRDパターンである。このXRDパターンから、実施例1に係る酸化第二銅微粉末は、CuO単一相であることが確認された。なお、図示は省略するが、他の実施例及び比較例に

係る酸化第二銅微粉末も同様のXRDパターンを示し、いずれもCuO単一相であることが確認された。

[0069] [純度]

実施例及び比較例に係る酸化第二銅微粉末について、電解重量分析を行った。結果を表3に示す。いずれの酸化第二銅微粉末についても、酸化第二銅の濃度が99.6重量%であることが確認された。

[0070] [平均粒子径及び最大粒子径]

酸化第二銅微粉末の平均粒子径及び最大粒子径を測定した。粒子径の測定方法は、電解銅微粉末における測定方法と同じである。結果を表3に示す。粒子径の測定結果から、実施例1～3における酸化第二銅微粉末が粒状であること、及び比較例1、2における酸化第二銅微粉末が粒状以外の粒子を含むものであることを定量的に確認できた。

[0071] [めっき液に対する溶解性の評価]

めっき液に対する溶解性は、実施例及び比較例に係る酸化第二銅微粉末10gを25℃にてスターラーで攪拌しながら1Lのめっき液に添加し、この添加をしたときから上記酸化第二銅微粉末が完全に溶解するまでの時間を測定することによって評価した。めっき液は、228g/Lの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、68g/Lの遊離 H_2SO_4 と、60mg/Lの塩化物イオンとを含有する溶液とした。結果を表3に示す。実施例に係る酸化第二銅微粉末は、35秒以内でめっき液に溶解することができた。このことから、乾式法であってもめっき液への高い溶解性を有する酸化第二銅微粉末を提供できることが確認された。一方、比較例に係る酸化第二銅微粉末は、20分を経過してもめっき液に完全に溶解させることはできなかった。

[0072]

[表2]

		電解銅粉			乾式粉碎後		
		色相	酸化度	平均 粒子径	形状	平均 粒子径	最大 粒子径
実施例	1	褐色	約 40 %	46 μ m	粒状	1.9 μ m	6 μ m
	2	褐色	約 40 %	46 μ m	粒状	2.5 μ m	10 μ m
	3	褐色	約 40 %	46 μ m	粒状	1.2 μ m	4 μ m
比較例	1	赤色	約 0.4 %	34 μ m	扁平状 あり	5.8 μ m	20 μ m
	2	赤色	約 0.5 %	51 μ m	扁平状 あり	6.3 μ m	36 μ m

[0073] [表3]

		電解銅微粉末の酸化後						
		形状	色	相	純度	平均 粒子径	最大 粒子径	溶解 時間
実施例	1	粒状	黒	CuO	99.7 %	2.0 μ m	6 μ m	23 秒
	2	粒状	黒	CuO	99.7 %	2.7 μ m	10 μ m	35 秒
	3	粒状	黒	CuO	99.5 %	1.4 μ m	4 μ m	29 秒
比較例	1	扁平状 あり	黒	CuO	99.6 %	5.6 μ m	21 μ m	20 分以上
	2	扁平状 あり	黒	CuO	99.6 %	6.5 μ m	37 μ m	20 分以上

[0074] 上記のとおり、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉碎する乾式粉碎工程と、この乾式粉碎工程によって得られる電解銅微粉末を酸化する酸化工程とを経て製造される酸化第二銅微粉末は、乾式法の従来の利点である、高純度であることと、湿式法の従来の利点である、めっき液への高い溶解性との両方を併せ持つことが確認された。その結果、工業的に用いる銅めっき液の補給用銅源として極めて好適に使用できることが確認された。

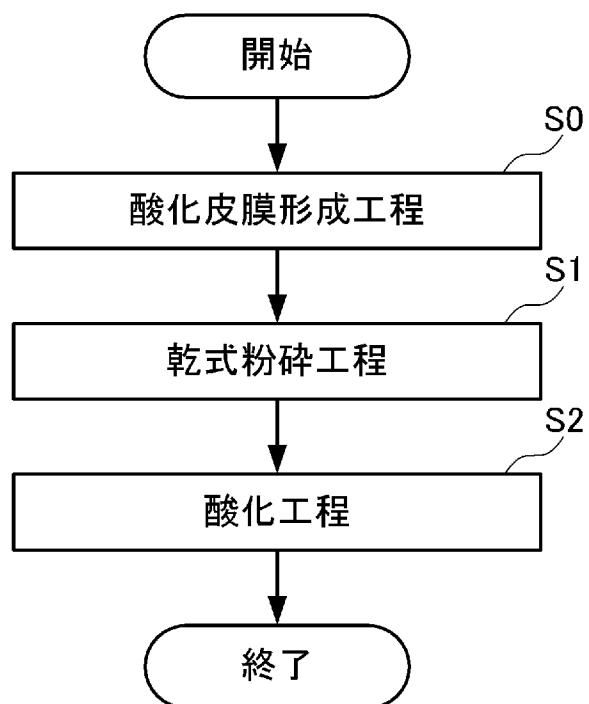
[0075] 一方、表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を用いない場合、20分を経過してもめっき液に完全に溶解させることができなかった（比較例1、2）。この点で、銅めっき液の補給用銅源としては支障を生じ得ることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に酸化皮膜を有する電解銅粉を乾式で粉碎する乾式粉碎工程と、
この乾式粉碎工程によって得られる電解銅微粉末を酸化する酸化工程とを含む、酸化第二銅微粉末の製造方法。
- [請求項2] 前記酸化皮膜は、銅イオン含有溶液の電気分解によって得られる電解銅粉を水洗した後、酸素含有雰囲気において70℃～150℃の温度で乾燥することによって形成される、請求項1に記載の酸化第二銅微粉末の製造方法。
- [請求項3] 前記乾式粉碎工程は酸素含有雰囲気で行われる、請求項1又は2に記載の酸化第二銅微粉末の製造方法。
- [請求項4] 前記酸化工程は、前記電解銅微粉末を300℃～700℃で熱することによって行われる、請求項1から3のいずれかに記載の酸化第二銅微粉末の製造方法。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかに記載の製造方法によって得られる酸化第二銅微粉末が溶解された硫酸銅水溶液を電解銅めっき装置の電解液として使用する、銅めっき方法。
- [請求項6] 平均粒子径が5 μm 以下であり、最大粒子径が15 μm 以下であり、10gの酸化第二銅微粉末を、25℃における、228g/Lの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、68g/Lの遊離 H_2SO_4 と、60mg/Lの塩化物イオンとを含有する硫酸含有溶液1Lに浸漬して行う溶解試験において、溶解時間が1分以下である、酸化第二銅微粉末。

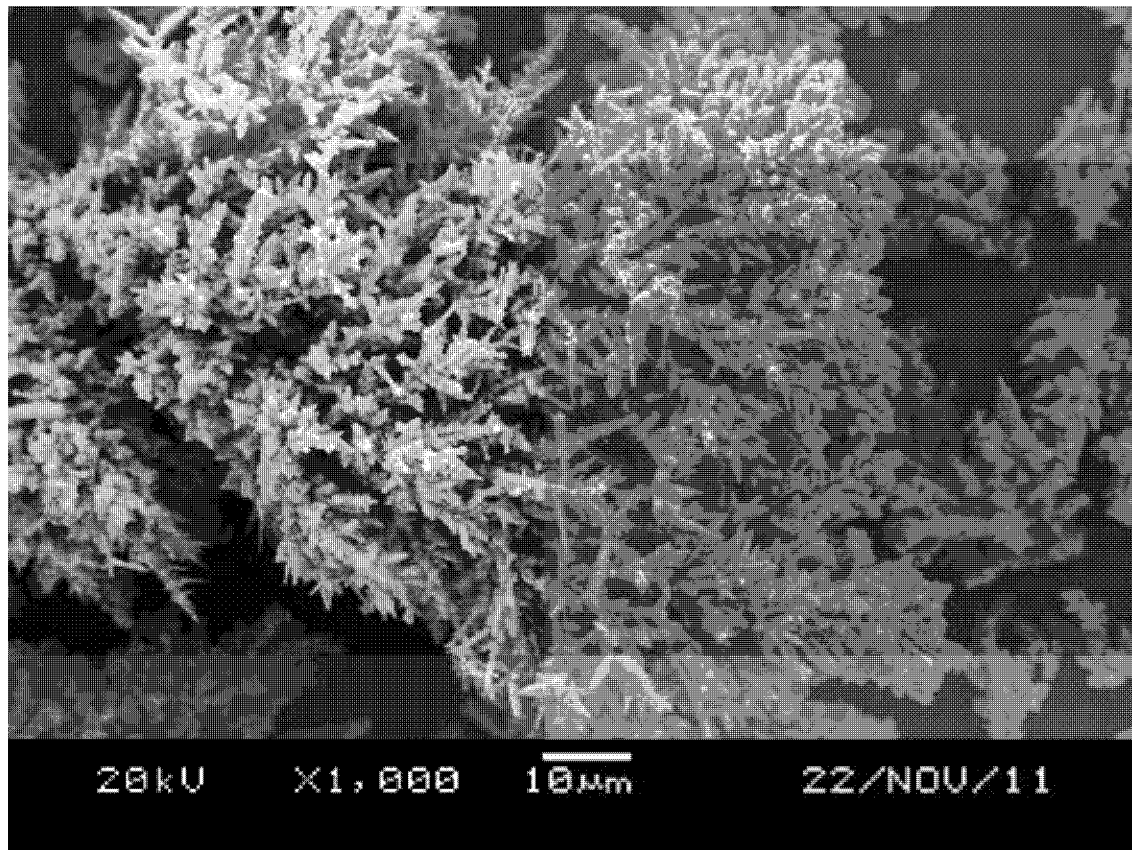
[図1]

(本発明のフローチャート)



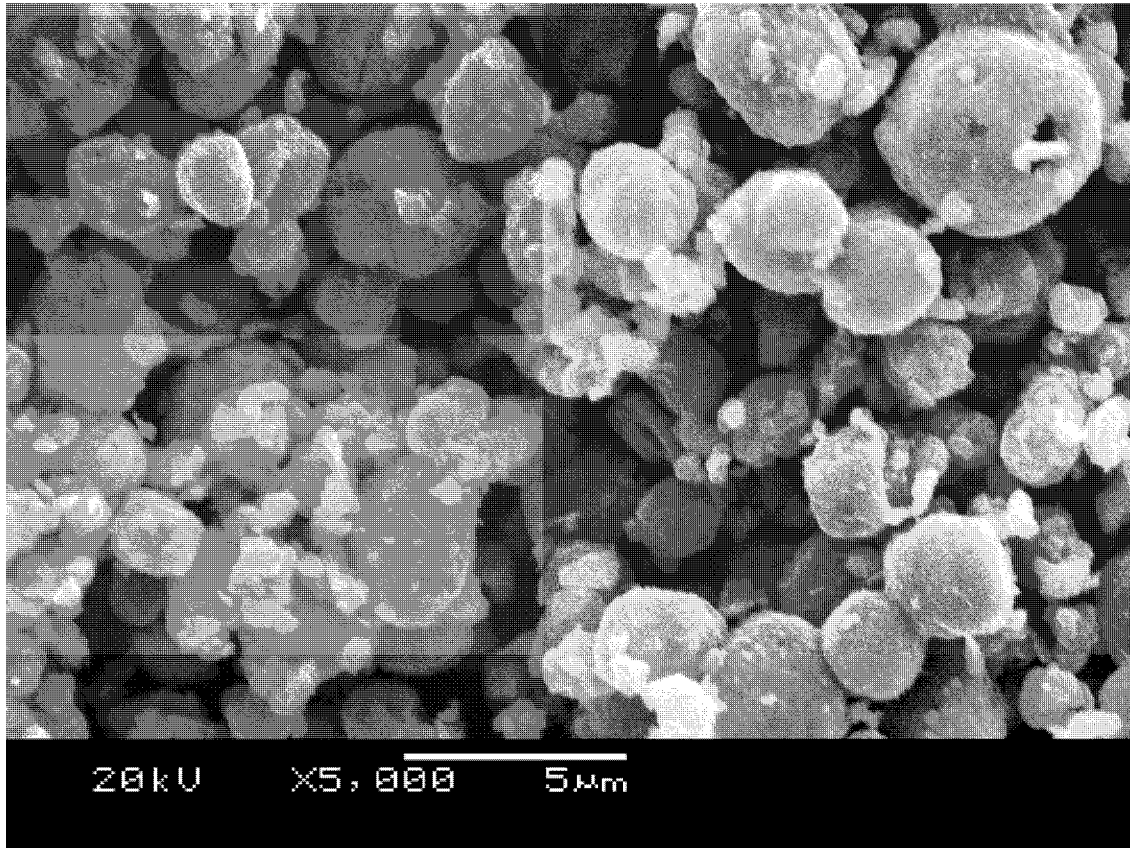
[図2]

酸化皮膜を有する酸化銅粉のSEM画像



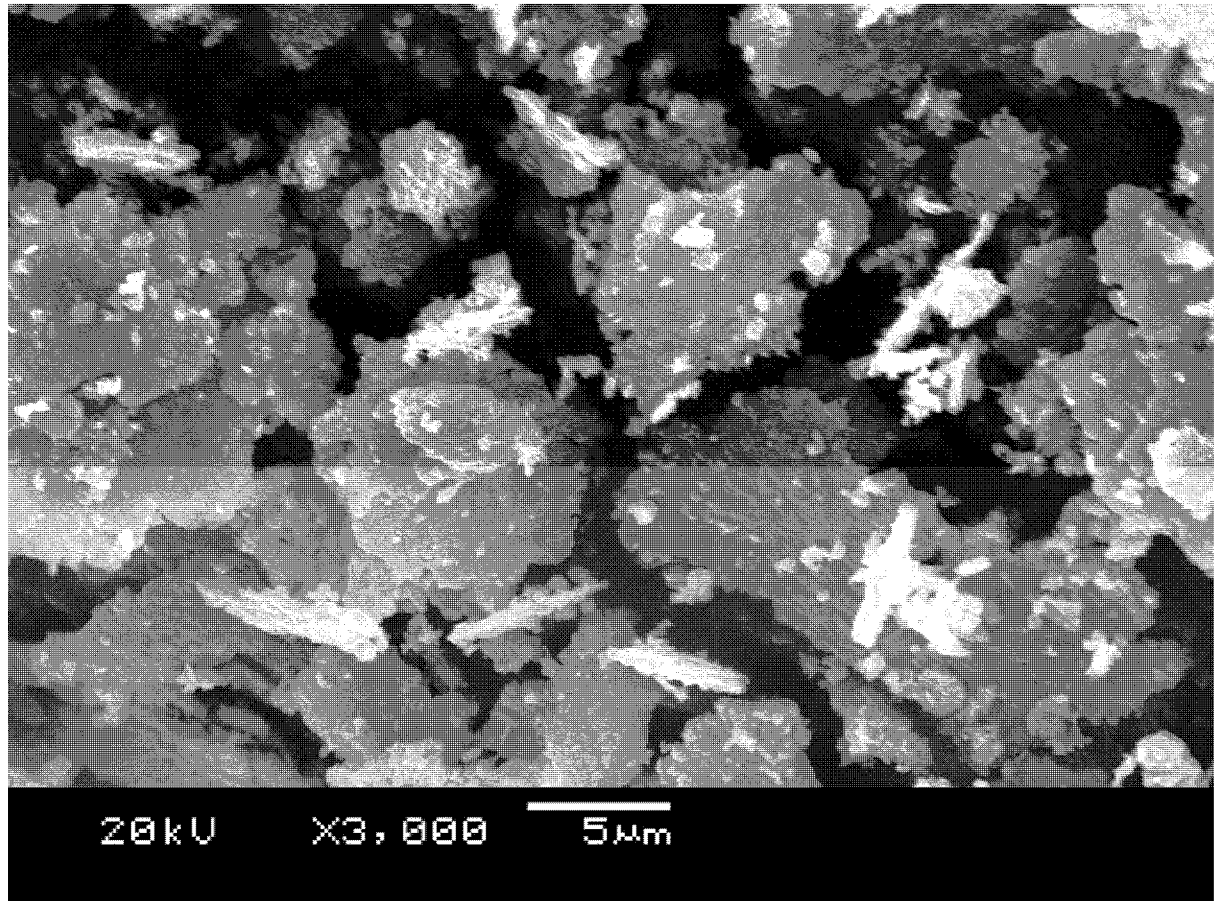
[図3]

実施例1に係る電解銅微粉末のSEM画像



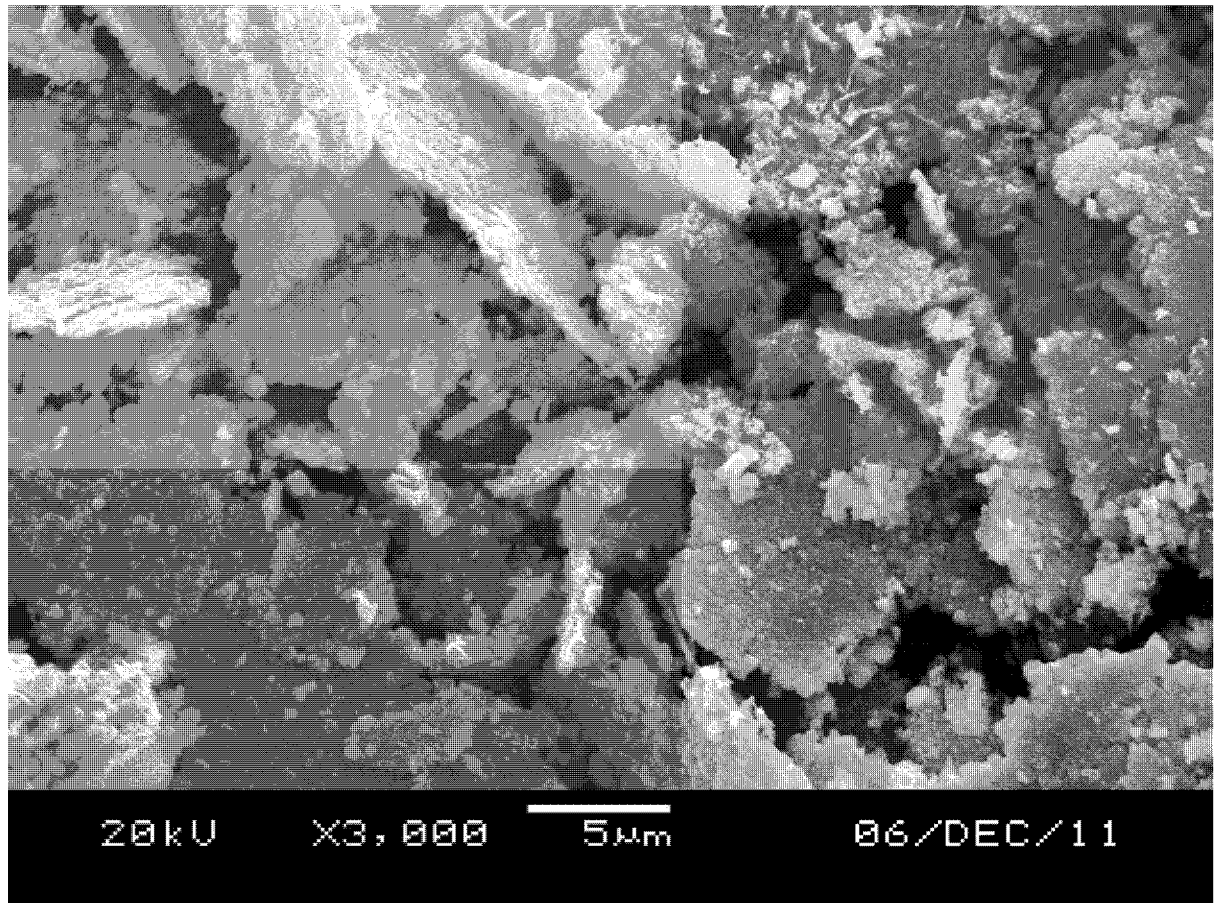
[図4]

比較例1に係る電解銅微粉末のSEM画像



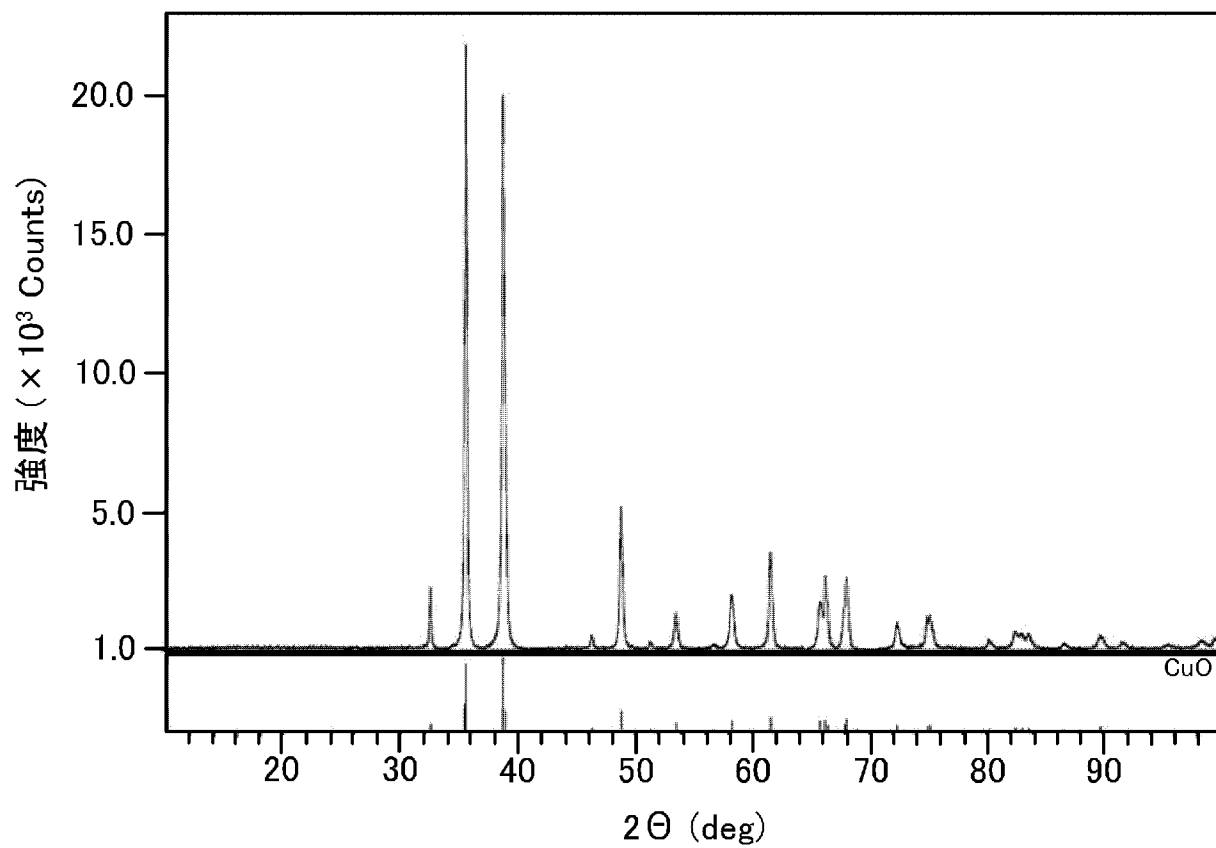
[図5]

比較例2に係る電解銅微粉末のSEM画像



[図6]

実施例1に係る酸化第二銅微粉末のX線回折パターン



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C8/12(2006.01)i, C01G3/02(2006.01)i, C25C1/12(2006.01)i, C25C5/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C8/12, C01G3/02, C25C1/12, C25C5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-193068 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), claims; paragraphs [0022] to [0034], [0042] to [0059] (Family: none)	1, 4-6 3 2
X Y A	JP 2009-047383 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; paragraphs [0014], [0022] to [0024], [0039] to [0048], [0054] (Family: none)	1, 6 3, 4 2, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2013 (29.10.13)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072467

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-122030 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; paragraphs [0027] to [0029], [0062], [0063] (Family: none)	1-6
Y	JP 62-199705 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 03 September 1987 (03.09.1987), claims; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 4; examples (1) to (6) (Family: none)	3, 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C8/12(2006.01)i, C01G3/02(2006.01)i, C25C1/12(2006.01)i, C25C5/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C8/12, C01G3/02, C25C1/12, C25C5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-193068 A（住友金属鉱山株式会社）2012.10.11, 【特許請求の範囲】，【0022】－【0034】，【0042】－ 【0059】 （ファミリーなし）	1, 4－6 <u>3</u> 2
X Y A	JP 2009-047383 A（三井金属鉱業株式会社）2009.03.05, 【特許請求の範囲】，【0014】，【0022】－【0024】， 【0039】－【0048】，【0054】 （ファミリーなし）	1, 6 <u>3, 4</u> 2, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

称屋 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

3 6 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-122030 A (三井金属鉱業株式会社) 2008.05.29, 【特許請求の範囲】、【0027】－【0029】、【0062】、 【0063】 (ファミリーなし)	1－6
Y	JP 62-199705 A (福田金属箔粉工業株式会社) 1987.09.03, 特許請求の範囲、第2頁 右上欄 第18行－左下欄 第4行、 実施例(1)－(6) (ファミリーなし)	3, 4