

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6679312号
(P6679312)

(45) 発行日 令和2年4月15日(2020.4.15)

(24) 登録日 令和2年3月23日(2020.3.23)

(51) Int.Cl.

F 1

B22F	1/02	(2006.01)	B 22 F	1/02	A
B22F	1/00	(2006.01)	B 22 F	1/00	L
H01B	13/00	(2006.01)	H 01 B	13/00	501Z
H01B	5/00	(2006.01)	H 01 B	5/00	C
H01B	1/22	(2006.01)	H 01 B	1/22	A

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-26 (P2016-26)
 (22) 出願日 平成28年1月4日 (2016.1.4)
 (65) 公開番号 特開2016-130365 (P2016-130365A)
 (43) 公開日 平成28年7月21日 (2016.7.21)
 審査請求日 平成30年10月25日 (2018.10.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-4008 (P2015-4008)
 (32) 優先日 平成27年1月13日 (2015.1.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 506334182
DOWAエレクトロニクス株式会社
東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100107548
弁理士 大川 浩一
 (72) 発明者 野上 徳昭
東京都千代田区外神田四丁目14番1号
DOWAエレクトロニクス株式会社内
 (72) 発明者 神賀 洋
東京都千代田区外神田4丁目14番1号
DOWAエレクトロニクス株式会社内
 審査官 國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】銀被覆銅粉およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面が銀含有層で被覆された銅粉をシアン銀カリウム溶液からなる銀担持液に添加して、銀含有層で被覆された銅粉の表面の銀含有層で被覆されていない露出部分に銀を担持させることを特徴とする、銀被覆銅粉の製造方法。

【請求項 2】

前記銀含有層が銀または銀化合物からなる層であることを特徴とする、請求項1に記載の銀被覆銅粉の製造方法。

【請求項 3】

前記銀被覆銅粉に対する前記銀含有層の量が5質量%以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の銀被覆銅粉の製造方法。 10

【請求項 4】

前記銀被覆銅粉に対する前記担持された銀の量が0.01質量%以上であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の銀被覆銅粉の製造方法。

【請求項 5】

前記シアン銀カリウム溶液が、ピロリン酸カリウム、ホウ酸、クエン酸三カリウム1水和物、無水クエン酸およびL-アスパラギン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含むことを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の銀被覆銅粉の製造方法。

【請求項 6】

前記銅粉のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径(D₅₀径)が

10

20

0.1～15 μmであることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載の銀被覆銅粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀被覆銅粉およびその製造方法に関し、特に、導電ペーストなどに使用する銀被覆銅粉およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、印刷法などにより電子部品の電極や配線を形成するために、銀粉や銅粉などの導電性の金属粉末に溶剤、樹脂、分散剤などを配合して作製した導電ペーストが使用されている。

【0003】

しかし、銀粉は、体積抵抗率が極めて小さく、良好な導電性物質であるが、貴金属の粉末であるため、コストが高くなる。一方、銅粉は、体積抵抗率が低く、良好な導電性物質であるが、酸化され易いため、銀粉に比べて保存安定性（信頼性）に劣っている。

【0004】

これらの問題を解消するために、導電ペーストに使用する金属粉末として、銅粉の表面を銀で被覆した銀被覆銅粉が提案されている（例えば、特許文献1～2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-174311号公報（段落番号0003）

【特許文献2】特開2010-077495号公報（段落番号0006）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1～2の銀被覆銅粉では、銅粉の表面に銀で被覆されていない部分が存在すると、その部分から酸化が進行してしまって、保存安定性（信頼性）が不十分である。

【0007】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅粉およびその製造方法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】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、表面が銀含有層で被覆された銅粉を銀担持液に添加して、銀含有層で被覆された銅粉の表面に銀を担持させることにより、保存安定性（信頼性）に優れた導銀被覆銅粉を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明による銀被覆銅粉の製造方法は、表面が銀含有層で被覆された銅粉を銀担持液に添加して、銀含有層で被覆された銅粉の表面に銀を担持させることを特徴とする。

【0010】

この銀被覆銅粉の製造方法において、銀を担持させる表面が、銀含有層で被覆された銅粉の露出面であるのが好ましく、銀含有層が銀または銀化合物からなる層であるのが好ましい。また、銀被覆銅粉に対する銀含有層の量が5質量%以上であるのが好ましく、銀被覆銅粉に対する担持された銀の量が0.01質量%以上であるのが好ましい。また、銀担持液が、シアノ銀カリウム溶液からなるのが好ましく、このシアノ銀カリウム溶液が、ピロリン酸カリウム、ホウ酸、クエン酸三カリウム1水和物、無水クエン酸およびL-アス

10

20

30

40

50

パラギン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含んでもよい。また、銅粉のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積 50 % 粒子径 (D₅₀ 径) が 0.1 ~ 1.5 μm であるのが好ましい。

【0011】

本発明による銀被覆銅粉は、銀含有層で被覆された銅粉の表面の露出部分に銀が担持された銀被覆銅粉であり、示差熱・熱重量同時測定装置 (TG-DTA 装置) により大気中において室温から 400 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させて加熱した際に、2つの発熱ピークが現れることを特徴とする。この銀被覆銅粉において、2つの発熱ピークの一方が、330 ~ 370 $^{\circ}\text{C}$ を発熱ピーク温度とするメインピークであり、他方が 230 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$ を発熱ピーク温度とするサブピークであるのが好ましい。

10

【0012】

また、本発明による銀被覆銅粉は、銀含有層で被覆された銅粉の表面の露出部分に銀が担持された銀被覆銅粉であり、示差熱・熱重量同時測定装置 (TG-DTA 装置) により大気中において室温から 400 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させて加熱した際に、250 $^{\circ}\text{C}$ および 300 $^{\circ}\text{C}$ における銀被覆銅粉の重量増加率が、それぞれ 0.3 % 以下、1.0 % 以下であることを特徴とする。

【0013】

上記の銀被覆銅粉において、銀含有層が銀または銀化合物からなる層であるのが好ましい。また、銀被覆銅粉に対する銀含有層の量が 5 質量 % 以上であるのが好ましく、銀被覆銅粉に対する担持された銀の量が 0.01 質量 % 以上であるのが好ましい。また、銅粉のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積 50 % 粒子径 (D₅₀ 径) が 0.1 ~ 1.5 μm であるのが好ましい。また、銀被覆銅粉中のシアンの量が 10 ~ 3000 ppm であるのが好ましく、銀被覆銅粉中の炭素含有量および窒素含有量がそれぞれ 0.04 質量 % 以上であるのが好ましい。

20

【0014】

また、本発明による導電性ペーストは、上記の銀被覆銅粉を導体として用いたことを特徴とする。あるいは、本発明による導電性ペーストは、溶剤および樹脂を含み、導電性紡体として上記の銀被覆銅粉を含むことを特徴とする。

【0015】

さらに、本発明による太陽電池用電極の製造方法は、上記の導電性ペーストを基板に塗布した後に硬化させることにより基板の表面に電極を形成することを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、保存安定性 (信頼性) に優れた銀被覆銅粉およびその製造方法を提供することができる。また、この (表面に銀を担持させた) 銀被覆銅粉を用いた導電性ペーストを太陽電池のバスバー電極の形成に使用すると、太陽電池の変換効率を大幅に向上させることができるとともに、(温度 85 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 85 % で 24 時間および 48 時間保持する) 耐候性試験 (信頼性試験) の後でも変換効率の低下を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

40

【図 1】実施例 4 の銀被覆銅粉の TG-DTA 測定結果を示す図である。

【図 2】実施例 5 の銀被覆銅粉の TG-DTA 測定結果を示す図である。

【図 3】比較例 3 の銀被覆銅粉の TG-DTA 測定結果を示す図である。

【図 4】比較例 4 の銀被覆銅粉の TG-DTA 測定結果を示す図である。

【図 5】実施例 7 および比較例 6 の導電性ペーストを用いて作製した太陽電池の耐候性試験の時間に対する変換効率の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明による銀被覆銅粉の製造方法の実施の形態では、表面が銀含有層で被覆された銅粉を銀担持液に添加して、銀含有層で被覆された銅粉の表面に銀を担持させる。このよう

50

に銀含有層で被覆された銅粉の表面（の露出部分）に銀を担持させることにより、銅粉が銀含有層で被覆されていない露出部分（銅粉の露出面）を銀で被覆し、銅粉の酸化を防止して、保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅粉を製造することができる。

【0019】

銀含有層は、銀または銀化合物からなる層であるのが好ましい。銀被覆銅粉に対する銀含有層の被覆量は、5質量%以上であるのが好ましく、7～50質量%であるのがさらに好ましく、8～40質量%であるのがさらに好ましく、9～20質量%であるのが最も好ましい。銀含有層の被覆量が5質量%未満では、銀被覆銅粉の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。一方、50質量%を超えると、銀の使用量の増加によってコストが高くなるので好ましくない。

10

【0020】

銀被覆銅粉に対する銀の担持量は、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05～0.7質量%であるのがさらに好ましい。銀の担持量が0.01質量%未満であると、銀被覆銅粉の銅粉が銀で被覆されていない露出部分を銀が埋めるには不十分であり、銀の担持量が0.7質量%を超えると、銀の增量分に対する銅粉の酸化防止効果の向上の割合が小さく、銀の使用量の増加によってコストが高くなるので好ましくない。

【0021】

銀担持液は、銅粉を銀含有層で被覆する際に表面の酸化物などの阻害要因により銀含有層で被覆されない僅かな部分に銀を担持させる溶液であり、銀含有層で被覆されていない銅粉の露出部分に銀を担持させることができ且つ銀含有層を溶かさない溶液であるのが好ましく、シアン銀カリウム溶液からなるのが好ましい。シアン銀カリウム溶液は、銅粉を銀で被覆する際に使用した場合に、銀被覆反応が不均一になり易く、銅粉の表面を均一に銀で被覆するには適していないが、銀含有層で被覆されていない銅粉の露出部分に銀を担持させるには効果的であることがわかった。また、銀担持液は、酸性、中性、アルカリ性のいずれでもよく、シアン銀カリウム溶液は、ピロリン酸カリウム、ホウ酸、クエン酸三カリウム1水和物、無水クエン酸およびL-アスパラギン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含んでもよい。

20

【0022】

銅粉の粒子径は、（ヘロス法によって）レーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径（D₅₀径）が0.1～15μmであるのが好ましく、0.3～10μmであるのがさらに好ましく、1～5μmであるのが最も好ましい。累積50%粒子径（D₅₀径）が0.1μm未満では、銀被覆銅粉の導電性に悪影響を及ぼすので好ましくない。一方、15μmを超えると、微細な配線の形成が困難になるので好ましくない。

30

【0023】

銅粉は、湿式還元法、電解法、気相法などにより製造してもよいが、銅を溶解温度以上で溶解し、タンディッシュ下部から落下させながら高圧ガスまたは高圧水を衝突させて急速凝固させることにより微粉末とする、（ガスアトマイズ法、水アトマイズ法などの）所謂アトマイズ法により製造するのが好ましい。特に、高圧水を吹き付ける、所謂水アトマイズ法により製造すると、粒子径が小さい銅粉を得ることができるので、銅粉を導電ペーストに使用した際に粒子間の接触点の増加による導電性の向上を図ることができる。

40

【0024】

銅粉を銀含有層で被覆する方法として、銅と銀の置換反応を利用した還元法や、還元剤を用いる還元法により、銅粉の表面に銀または銀化合物を析出させる方法を使用することができ、例えば、溶媒中に銅粉と銀または銀化合物を含む溶液を攪拌しながら銅粉の表面に銀または銀化合物を析出させる方法や、溶媒中に銅粉および有機物を含む溶液と溶媒中に銀または銀化合物および有機物を含む溶液とを混合して攪拌しながら銅粉の表面に銀または銀化合物を析出させる方法などを使用することができる。

【0025】

この溶媒としては、水、有機溶媒またはこれらを混合した溶媒を使用することができる。水と有機溶媒を混合した溶媒を使用する場合には、室温（20～30）において液体

50

になる有機溶媒を使用する必要があるが、水と有機溶媒の混合比率は、使用する有機溶媒により適宜調整することができる。また、溶媒として使用する水は、不純物が混入するおそれがなければ、蒸留水、イオン交換水、工業用水などを使用することができる。

【0026】

銀含有層の原料として、銀イオンを溶液中に存在させる必要があるため、水や多くの有機溶媒に対して高い溶解度を有する硝酸銀を使用するのが好ましい。また、銅粉を銀含有層で被覆する反応（銀被覆反応）をできるだけ均一に行うために、固体の硝酸銀ではなく、硝酸銀を溶媒（水、有機溶媒またはこれらを混合した溶媒）に溶解した硝酸銀溶液を使用するのが好ましい。なお、使用する硝酸銀溶液の量、硝酸銀溶液中の硝酸銀の濃度および有機溶媒の量は、目的とする銀含有層の量に応じて決定することができる。

10

【0027】

銀含有層をより均一に形成するために、溶液中にキレート化剤を添加してもよい。キレート化剤としては、銀イオンと金属銅との置換反応により副生成する銅イオンなどが再析出しないように、銅イオンなどに対して錯安定度定数が高いキレート化剤を使用するのが好ましい。特に、銀被覆銅粉のコアとなる銅粉は主構成要素として銅を含んでいるので、銅との錯安定度定数に留意してキレート化剤を選択するのが好ましい。具体的には、キレート化剤として、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、イミノジ酢酸、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンおよびこれらの塩からなる群から選ばれたキレート化剤を使用することができる。

【0028】

銀被覆反応を安定かつ安全に行うために、溶液中にpH緩衝剤を添加してもよい。このpH緩衝剤として、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水、炭酸水素ナトリウムなどを使用することができる。

20

【0029】

銀被覆反応の際には、銀塩を添加する前に溶液中に銅粉を入れて攪拌し、銅粉が溶液中に十分に分散している状態で、銀塩を含む溶液を添加するのが好ましい。この銀被覆反応の際の反応温度は、反応液が凝固または蒸発する温度でなければよいが、好ましくは10～40、さらに好ましくは15～35の範囲で設定する。また、反応時間は、銀または銀化合物の被覆量や反応温度によって異なるが、1分～5時間の範囲で設定することができる。

30

【0030】

本発明による銀被覆銅粉の実施の形態は、銀含有層で被覆された銅粉の表面の露出部分に銀が担持された銀被覆銅粉であり、示差熱・熱重量同時測定装置（TGA-DTA装置）により大気中において室温から400まで昇温させて加熱した際に、（330～370を発熱ピーク温度とするメインピークと230～270を発熱ピーク温度とするサブピークの）2つの発熱ピーク（酸化による增量を伴った発熱ピーク）が現れる銀被覆銅粉である。このようにメインピークの他にサブピーク（2つの温度域で発熱ピーク）が現れるのは、銀含有層で被覆された銅粉を製造する際に使用した硝酸銀に起因する発熱ピーク（メインピーク）の他に、銀含有層で被覆された銅粉の表面（露出面）に銀を担持させる際に使用した銀担持液中のシアン銀カリウム水溶液に起因する発熱ピーク（サブピーク）が現れるためであると考えられる。なお、銀含有層で被覆された銅粉の表面（露出面）に銀を担持させていない場合には、銀含有層で被覆された銅粉を製造する際に使用した硝酸銀に起因する発熱ピーク（メインピーク）のみが現れる。

40

【0031】

また、本発明による銀被覆銅粉の実施の形態は、銀含有層で被覆された銅粉の表面の露出部分に銀が担持された銀被覆銅粉であり、示差熱・熱重量同時測定装置（TGA-DTA装置）により大気中において室温から400まで昇温させて加熱した際に、250および300における銀被覆銅粉の重量増加率がそれぞれ0.3%以下、1.0%以下の銀被覆銅粉である。このように、大気中において加熱したときの重量増加率が小さい銀被覆銅粉は、導電ペーストなどに使用する場合の温度領域でも、耐酸化性に優れ、保存安定

50

性（信頼性）に優れている。

【0032】

上述した実施の形態の銀被覆銅粉において、銀含有層が銀または銀化合物からなる層であるのが好ましい。また、銀被覆銅粉に対する銀含有層の量が5質量%以上であるのが好ましく、銀被覆銅粉に対する担持された銀の量が0.01質量%以上であるのが好ましい。また、銅粉のレーザー回折式粒度分布装置により測定した累積50%粒子径(D_{50} 径)が0.1~1.5μmであるのが好ましい。また、銀被覆銅粉中の炭素含有量および窒素含有量がそれぞれ0.04質量%以上であるのが好ましい。但し、銀被覆銅粉中の炭素や窒素の量が多過ぎると、導電性ペーストに使用した場合に導電性が悪化するおそれがあるので、銀被覆銅粉中の炭素含有量および窒素含有量がそれぞれ1質量%以下であるのが好ましく、0.3質量%であるのがさらに好ましい。また、銀被覆銅粉中のシアンの量が10~3000ppmであるのが好ましい。なお、銅粉を銀含有層で被覆する際にシアンを含む溶液を使用すると、銀含有層が不均一になり易いため、銅粉を銀含有層で被覆する際にはシアンを含む溶液を使用しないで、銀が担持される前の銀被覆銅粉がシアンを含まないようにするのが好ましい。10

【0033】

上述した実施の形態の銀被覆銅粉は、上述した実施の形態の銀被覆銅粉の製造方法によって製造することができる。なお、上述した実施の形態の銀被覆銅粉の製造方法では、銀含有層により被覆された銅粉（銀被覆銅粉）の形状は、略球状でも、フレーク状でもよく、解碎した銅粉やフレーク状に扁平化した銅粉に銀含有層により被覆した後に、銀含有層で被覆されていない銅粉の露出部分に銀を担持させても、耐酸化性に優れ、保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅粉を製造することができる。20

【実施例】

【0034】

以下、本発明による銀被覆銅粉およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

【0035】

【実施例1】

アトマイズ法により製造された市販の銅粉（日本アトマイズ加工株式会社製のアトマイズ銅粉SF-Cu 5μm）を用意し、この（銀被覆前の）銅粉の粒度分布を求めたところ、銅粉の累積10%粒子径(D_{10})は2.26μm、累積50%粒子径(D_{50})は5.20μm、累積90%粒子径(D_{90})は9.32μmであった。なお、銅粉の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布装置（日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布測定装置MT-3300）により測定して、累積10%粒子径(D_{10})、累積50%粒子径(D_{50})、累積90%粒子径(D_{90})を求めた。30

【0036】

また、EDTA-4Na(43%)1470gと炭酸アンモニウム1820gを純水2882gに溶解した溶液（溶液1）と、EDTA-4Na(43%)1470gと炭酸アンモニウム350gを純水2270gに溶解した溶液に、銀77.8gを含む硝酸銀水溶液235.4gを加えて得られた溶液（溶液2）を用意した。

【0037】

次に、窒素雰囲気下において、上記の銅粉700gを溶液1に加えて、攪拌しながら35まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液2を加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水洗し、乾燥して、銀により被覆された銅粉（銀被覆銅粉）を得た。40

【0038】

次に、得られた銀被覆銅粉10gに純水15g(25)を添加し、これに銀担持液1.67gを添加してスターラーで60分間攪拌して反応させた後、押し出し水をかけながら、ヌッチャ方式でろ過し、ろ紙上の固形物に純水をかけて洗浄し、真空乾燥機により70で5時間乾燥させて、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。なお、銀担持液として、100g/Lのシアン銀カリウムと80g/Lのピロリン酸カリウムと35g/Lのホウ酸を含む水溶液5.01gから分取した銀担持液1.67gを使用した。また、ろ液50

中の A g、C u の濃度を I C P 質量分析装置 (I C P - M S) により測定したところ、それぞれ 8 m g / L、3 0 0 m g / L であった。

【 0 0 3 9 】

このようにして得られた (表面に銀を担持させた) 銀被覆銅粉を王水に溶解させた後、純水を添加してろ過することにより銀を塩化銀として回収し、このように回収した塩化銀から重量法により A g の含有量を求めたところ、銀被覆銅粉中の A g の含有量は 1 0 . 8 0 質量 % であった。なお、後述する比較例 1 の銀被覆銅粉 (銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉) 中の A g の含有量が 1 0 . 2 0 質量 % であることから、本実施例の銀被覆銅粉の表面に担持された銀の量を求めたところ、0 . 6 0 質量 % (= 1 0 . 8 0 質量 % - 1 0 . 2 0 質量 %) であった。

10

【 0 0 4 0 】

また、得られた (表面に銀を担持させた) 銀被覆銅粉 4 0 m g を、示差熱・熱重量同時測定装置 (T G - D T A 装置) (株式会社リガク製の Thermo Plus EVO 2 T G - 8 1 2 0) により、大気中において室温 (2 5) から昇温速度 1 0 / 分で 4 0 0 まで昇温させて計測された 2 0 0 、 2 5 0 、 3 0 0 および 3 5 0 における重量の各々と加熱前の銀被覆銅粉の重量の差 (加熱により増加した重量) の加熱前の銀被覆銅粉の重量に対する重量増加率 (%) から、加熱により増加した重量はすべて銀被覆銅粉の酸化により増加した重量であるとみなして、銀被覆銅粉の大気中における (酸化に対する) 高温安定性を評価することにより、銀被覆銅粉の保存安定性 (信頼性) を評価した。その結果、2 0 0 、 2 5 0 、 3 0 0 および 3 5 0 における重量増加率は、それぞれ 0 . 0 8 % 、 0 . 1 2 % 、 0 . 6 7 % 、 3 . 2 7 % であった。また、この銀被覆銅粉の T G - D T A 測定では、2 6 0 (サブピーク温度) と 3 5 2 (メインピーク温度) を発熱ピーク温度とする (酸化による增量を伴ったサブピークとメインピークの) 2 つの発熱ピークが見られた。

20

【 0 0 4 1 】

[実施例 2]

銀担持液として、1 0 0 g / L のシアニン銀カリウム (酸濃度 6 0 g / L) 1 . 6 7 g に、クエン酸三カリウム 1 水和物 0 . 1 g と無水クエン酸 0 . 0 8 2 g と L - アスパラギン酸 0 . 0 1 7 g と水 2 g を混合した水溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。なお、ろ液中の A g、C u の濃度を I C P 質量分析装置 (I C P - M S) により測定したところ、それぞれ 2 m g / L、1 8 0 m g / L であった。

30

【 0 0 4 2 】

このようにして得られた (表面に銀を担持させた) 銀被覆銅粉中の A g の含有量を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、1 0 . 8 4 質量 % であった。また、表面に担持された銀の量を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、0 . 6 4 質量 % であった。

【 0 0 4 3 】

また、得られた (表面に銀を担持させた) 銀被覆銅粉の 2 0 0 、 2 5 0 、 3 0 0 および 3 5 0 における重量増加率を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、それぞれ 0 . 1 0 % 、 0 . 1 4 % 、 0 . 6 8 % 、 3 . 3 0 % であった。また、この銀被覆銅粉の T G - D T A 測定では、2 6 1 (サブピーク温度) と 3 5 3 (メインピーク温度) を発熱ピーク温度とする (酸化による增量を伴ったサブピークとメインピークの) 2 つの発熱ピークが見られた。

40

【 0 0 4 4 】

[実施例 3]

銀担持液として、1 0 0 g / L のシアニン銀カリウムを含む水溶液 1 g から分取した銀担持液 0 . 2 m L を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。なお、ろ液中の A g、C u の濃度を I C P 質量分析装置 (I C P - M S) により測定したところ、それぞれ 1 m g / L 未満、4 4 m g / L であった。

【 0 0 4 5 】

50

このようにして得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉中のA gの含有量を実施例1と同様の方法により求めたところ、10.50質量%であった。また、表面に担持された銀の量を実施例1と同様の方法により求めたところ、0.30質量%であった。

【0046】

また、得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.13%、0.15%、0.80%、3.03%であった。また、この銀被覆銅粉のTG-DTA測定では、242（サブピーク温度）と360（メインピーク温度）を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴ったサブピークとメインピークの）2つの発熱ピークが見られた。

10

【0047】

[実施例4]

EDTA-4Na(43%)112.61gと炭酸アンモニウム9.10gを純水1440.89gに溶解した溶液（溶液1）と、EDTA-4Na(43%)346.16gと炭酸アンモニウム82.89gを純水1551.06gに溶解した溶液に、銀18.42gを含む硝酸銀水溶液55.96gを加えて得られた溶液（溶液2）を用意した。

【0048】

次に、窒素雰囲気下において、実施例1と同様の銅粉350.00gを溶液1に加えて、攪拌しながら35まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液2を加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水洗し、乾燥して、銀により被覆された銅粉（銀被覆銅粉）を得た。

20

【0049】

次に、得られた銀被覆銅粉10gに純水15g(25)を添加した以外は、実施例1と同様の方法により、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。なお、銀担持液として、100g/Lのシアノ銀カリウムと80g/Lのピロリン酸カリウムと35g/Lのホウ酸を含む水溶液3.54gから分取した銀担持液1.67gを使用した。また、ろ液中のA g、Cuの濃度をICP質量分析装置（ICP-MS）により測定したところ、それぞれ1mg/L未満、200mg/Lであった。

【0050】

このようにして得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉中のA gの含有量を実施例1と同様の方法により求めたところ、5.68質量%であった。また、表面に担持された銀の量を実施例1と同様の方法により求めたところ、0.74質量%であった。

30

【0051】

また、得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.13%、0.21%、0.84%、3.71%であった。また、図1に示すように、この銀被覆銅粉のTG-DTA測定では、252（サブピーク温度）と351（メインピーク温度）を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴ったサブピークとメインピークの）2つの発熱ピークが見られた。

40

【0052】

[実施例5]

炭酸アンモニウム2.6kgを純水450kgに溶解した溶液（溶液1）と、EDTA-4Na(43%)319kgと炭酸アンモニウム76kgを純水284kgに溶解した溶液に、銀16.904kgを含む硝酸銀水溶液92kgを加えて得られた溶液（溶液2）を用意した。

【0053】

次に、窒素雰囲気下において、実施例1と同様の銅粉100kgを溶液1に加えて、攪拌しながら35まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液2を加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水洗し、乾燥して、銀により被覆された銅粉（銀被覆銅粉）を得た。

【0054】

50

次に、得られた銀被覆銅粉 7 g に純水 10.5 g (25) を添加した以外は、実施例 1 と同様の方法により、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。なお、銀担持液として、100 g / L のシアン銀カリウムと 80 g / L のピロリン酸カリウムと 35 g / L のホウ酸を含む水溶液 2.34 g から分取した銀担持液 1.17 g を使用した。また、ろ液中の Ag、Cu の濃度を ICP 質量分析装置 (ICP-MS) により測定したところ、それぞれ 2 mg / L、76 mg / L であった。

【0055】

このようにして得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉中の Ag の含有量を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、15.66 質量 % であった。また、表面に担持された銀の量を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、0.59 質量 % であった。 10

【0056】

また、得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉の 200、250、300 および 350 における重量増加率を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、それぞれ 0.12%、0.13%、0.60%、2.63% であった。また、図 2 に示すように、この銀被覆銅粉の TG-DTA 測定では、269（サブピーク温度）と 363（メインピーク温度）を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴ったサブピークとメインピークの）2 つの発熱ピークが見られた。

【0057】

【実施例 6】

アトマイズ法により製造された市販の銅粉（日本アトマイズ加工株式会社製のアトマイズ銅粉 SF-Cu 10 μm）を用意し、この（銀被覆前の）銅粉の粒度分布を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、銅粉の累積 10% 粒子径 (D₁₀) は 3.4 μm、累積 50% 粒子径 (D₅₀) は 8.3 μm、累積 90% 粒子径 (D₉₀) は 15.8 μm であった。 20

【0058】

また、EDTA-4Na (43%) 112.6 g と炭酸アンモニウム 9.1 g を純水 1440 g に溶解した溶液（溶液 1）と、EDTA-4Na (43%) 735 g と炭酸アンモニウム 175 g を純水 1134 g に溶解した溶液に、銀 38.9 g を含む硝酸銀水溶液 120.9 g を加えて得られた溶液（溶液 2）を用意した。

【0059】

次に、窒素雰囲気下において、上記の銅粉 350 g を溶液 1 に加えて、攪拌しながら 35 まで昇温させた。この銅粉が分散した溶液に溶液 2 を加えて 30 分間攪拌した後、ろ過し、水洗し、乾燥して、銀により被覆された銅粉（銀被覆銅粉）を得た。 30

【0060】

次に、得られた銀被覆銅粉 20 g に純水 35 g (25) を添加し、これに銀担持液 2.95 mL を添加してスターラーで 60 分間攪拌して反応させた後、押し出し水をかけながら、ヌッヂエ方式でろ過し、ろ紙上の固形物に純水をかけて洗浄し、真空乾燥機により 70 で 5 時間乾燥させて、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。なお、銀担持液として、100 g / L のシアン銀カリウムと 80 g / L のピロリン酸カリウムと 35 g / L のホウ酸を含む水溶液から分取した銀担持液 2.95 mL を使用した。また、ろ液中の Ag、Cu の濃度を ICP 質量分析装置 (ICP-MS) により測定したところ、それぞれ 2 mg / L、65 mg / L であった。 40

【0061】

このようにして得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉を王水に溶解させた後、純水を添加してろ過することにより銀を塩化銀として回収し、このように回収した塩化銀から重量法により Ag の含有量を求めたところ、銀被覆銅粉中の Ag の含有量は 10.90 質量 % であった。なお、後述する比較例 5 の銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）中の Ag の含有量が 10.24 質量 % であることから、本実施例の銀被覆銅粉の表面に担持された銀の量を求めたところ、0.66 質量 % (= 10.90 質量 % - 10.24 質量 %) であった。 50

【0062】

また、得られた（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.06%、0.09%、0.56%、2.85%であった。また、この銀被覆銅粉のTGA測定では、253（サブピーク温度）と349（メインピーク温度）を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴ったサブピークとメインピークの）2つの発熱ピークが見られた。

【0063】

[比較例1]

実施例1で得られた銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）中のAgの含有量を実施例1と同様の方法により測定したところ、10.20質量%であった。また、この銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.17%、0.43%、1.19%、3.70%であった。また、この銀被覆銅粉のTGA測定では、348を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴った）1つの発熱ピークが見られた。

10

【0064】

[比較例2]

比較例1の別ロットとして、実施例1で得られた銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）中のAgの含有量を実施例1と同様の方法により測定したところ、10.90質量%であった。また、この銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.16%、0.46%、1.27%、3.80%であった。また、この銀被覆銅粉のTGA測定では、349を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴った）1つの発熱ピークが見られた。

20

【0065】

[比較例3]

実施例4で得られた銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）中のAgの含有量を実施例1と同様の方法により測定したところ、4.94質量%であった。また、銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.24%、0.50%、1.29%、4.23%であった。また、図3に示すように、この銀被覆銅粉のTGA測定にでは、343を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴った）1つの発熱ピークが見られた。

30

【0066】

[比較例4]

実施例5で得られた銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）中のAgの含有量を実施例1と同様の方法により測定したところ、15.07質量%であった。また、銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.17%、0.40%、1.13%、3.50%であった。また、図4に示すように、この銀被覆銅粉のTGA測定にでは、348を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴った）1つの発熱ピークが見られた。

40

【0067】

[比較例5]

実施例6で得られた銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）中のAgの含有量を実施例1と同様の方法により測定したところ、10.24質量%であった。また、この銀被覆銅粉の200、250、300および350における重量増加率を実施例1と同様の方法により求めたところ、それぞれ0.12%、0.42%、1.03%、3.06%であった。また、この銀被覆銅粉のTGA

50

A測定では、348を発熱ピーク温度とする（酸化による增量を伴った）1つの発熱ピークが見られた。

【0068】

これらの実施例および比較例で得られた銀被覆銅粉の製造条件および特性を表1～表2に示す。

【0069】

【表1】

	ろ液		銀被覆銅粉	
	Ag (mg/L)	Cu (mg/L)	Ag (質量%)	担持Ag (質量%)
実施例1	8	300	10.80	0.60
実施例2	2	180	10.84	0.64
実施例3	<1	44	10.50	0.30
実施例4	<1	200	5.68	0.74
実施例5	2	76	15.66	0.59
実施例6	2	65	10.90	0.66
比較例1	—	—	10.20	0
比較例2	—	—	10.90	0
比較例3	—	—	4.94	0
比較例4	—	—	15.07	0
比較例5	—	—	10.24	0

【0070】

【表2】

	重量増加率(%)				ピーク温度(°C)	
	200°C	250°C	300°C	350°C	メイン	サブ
実施例1	0.08	0.12	0.67	3.27	352	260
実施例2	0.10	0.14	0.68	3.30	353	261
実施例3	0.13	0.15	0.80	3.03	360	242
実施例4	0.13	0.21	0.84	3.71	351	252
実施例5	0.12	0.13	0.60	2.63	363	269
実施例6	0.06	0.09	0.56	2.85	349	253
比較例1	0.17	0.43	1.19	3.70	348	なし
比較例2	0.16	0.46	1.27	3.80	349	なし
比較例3	0.24	0.50	1.29	4.23	343	なし
比較例4	0.17	0.40	1.13	3.50	348	なし
比較例5	0.12	0.42	1.03	3.06	348	なし

【0071】

表1～表2に示すように、銀含有層で被覆された銅粉の表面（露出面）に銀を担持させた実施例1～6の銀被覆銅粉では、表面に銀担持させていない比較例1～5の銀被覆銅粉と比べて、大気中において加熱したときの重量増加率を小さくすることができるので、耐酸化性を向上させることができ、保存安定性（信頼性）に優れているのがわかる。なお、比較例4のように、実施例1～3と比べて銀被覆銅粉中のAgの含有量を多くしても、実

10

20

30

40

50

施例 1 ~ 3 と比べて大気中において加熱したときの重量増加率が大きいことから、銀被覆銅粉中の A g の含有量を多くしただけでは、耐酸化性を向上させて保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅粉を得ることができないことがわかる。

【 0 0 7 2 】

また、表面に銀を担持させた実施例の銀被覆銅粉を製造する際に得られたる液中の A g の濃度が非常に低く、C u の濃度が高いことから、銀で被覆されていない銅粉の露出部分に選択的に銀が担持されると推測され、銀で被覆されていない銅粉の露出部分を非常に少ない量の銀で埋めて、銀被覆銅粉の耐酸化性を向上させ、保存安定性（信頼性）に優れた銀被覆銅粉を製造することができる。

【 0 0 7 3 】

10

[比較例 6 、実施例 7]

比較例 6 として、実施例 1 と同様の方法により、銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）を得るとともに、実施例 7 として、実施例 1 と同様の方法により、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を得た。これらの銀被覆銅粉中の A g の含有量を実施例 1 と同様の方法により測定したところ、比較例 6 の銀被覆銅粉中の A g 含有量は 10.14 質量 % であり、実施例 7 の銀被覆銅粉中の A g 含有量は 10.77 質量 % であった。また、これらの銀被覆銅粉中の炭素含有量、窒素含有量、酸素含有量およびシアンの量を求めるとともに、銀被覆銅粉の粒度分布および B E T 比表面積を求めた。なお、比較例 6 と実施例 7 の銀被覆銅粉について、実施例 1 と同様の方法により、T G - D T A 測定を行ったところ、比較例 6 の銀被覆銅粉では、比較例 1 と同様に 1 つの発熱ピークが見られ、実施例 7 の銀被覆銅粉では、実施例 1 と同様に 2 つの発熱ピークが見られた。

20

【 0 0 7 4 】

炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置（株式会社堀場製作所製の E M I A - 8 1 0 W ）により測定し、窒素含有量および酸素含有量は、酸素・窒素・水素分析装置（ L E C O ジャパン合同会社製）により測定した。その結果、比較例 6 の銀被覆銅粉中の炭素含有量は 0.02 質量 % 、窒素含有量は 0.007 質量 % 、酸素含有量は 0.08 質量 % であり、実施例 7 の銀被覆銅粉中の炭素含有量は 0.13 質量 % 、窒素含有量は 0.112 質量 % 、酸素含有量は 0.10 質量 % であった。

30

【 0 0 7 5 】

シアン (C N -) の量は、銀被覆銅粉 1 g を秤量して蒸留フラスコに入れ、250 mL の水を加えて蒸留した水について、 J I S K 0 1 0 2 に準拠して、前処理（全シアン）を行うとともにピリジン - ピラゾロン吸光光度法による分析を行うことによって求めた。その結果、比較例 6 の銀被覆銅粉ではシアンは検出されず、実施例 7 の銀被覆銅粉中のシアンの量は 1400 ppm であった。

【 0 0 7 6 】

粒度分布は、レーザー回折式粒度分布装置（日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布測定装置 M T - 3 3 0 0 ）により測定した。その結果、比較例 6 の銀被覆銅粉の累積 10 % 粒子径 (D ₁₀) は 2.5 μm 、累積 50 % 粒子径 (D ₅₀) は 5.2 μm 、累積 90 % 粒子径 (D ₉₀) は 10.1 μm であり、実施例 7 の銀被覆銅粉の累積 10 % 粒子径 (D ₁₀) は 2.5 μm 、累積 50 % 粒子径 (D ₅₀) は 5.0 μm 、累積 90 % 粒子径 (D ₉₀) は 10.0 μm であった。

40

【 0 0 7 7 】

B E T 比表面積は、B E T 比表面積測定器（ユアサアイオニクス株式会社製の 4 ソープ U S ）を使用して B E T 1 点法により測定した。その結果、比較例 6 の銀被覆銅粉の B E T 比表面積は 0.31 m² / g であり、実施例 7 の銀被覆銅粉の B E T 比表面積は 0.29 m² / g であった。

【 0 0 7 8 】

これらの結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 9 】

50

【表3】

	Ag (質量%)	C (質量%)	N (質量%)	O (質量%)	CN- (ppm)	粒度分布(μm)			BET (cm ² /g)
						D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	
比較例6	10.14	0.02	0.007	0.08	0	2.5	5.2	10.1	0.31
実施例7	10.77	0.13	0.112	0.1	1400	2.5	5.0	10.0	0.29

【0080】

表3からわかるように、実施例7の（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉では、比較例6の銀被覆銅粉（銀担持液に添加しないで、表面に銀を担持させていない銀被覆銅粉）と比べて、酸素含有量はほとんど変わらないが、炭素含有量と窒素含有量が増加している。また、比較例6の銀被覆銅粉では、シアン(CN-)が検出されないが、実施例7の銀被覆銅粉では、製造の際に乾燥前に水洗してもシアンが残留し、銀被覆銅粉がシアンを含有している。

【0081】

また、比較例6および実施例7のそれぞれの銀被覆銅粉87.0質量%と、エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製のJ E R 1 2 5 6）3.8質量%と、溶剤としてブチルカルビトールアセテート（和光純薬工業株式会社製）8.6質量%と、硬化剤（味の素ファインテクノ株式会社製のM-24）0.5質量%と、分散剤としてオレイン酸（和光純薬工業株式会社製）0.1質量%とを、自公転式真空攪拌脱泡装置（株式会社シンキー社製のあわとり練太郎）により混合（予備混練）した後、3本ロール（オットハーマン社製のE X A K T 8 0 S）により混練することにより、それぞれ導電性ペースト1を得た。

【0082】

また、銀イオンとして21.4g/Lの硝酸銀溶液502.7Lに、工業用のアンモニア水45Lを加えて、銀のアンミン錯体溶液を生成した。生成した銀のアンミン錯体溶液に濃度100g/Lの水酸化ナトリウム溶液8.8Lを加えてpH調整し、水462Lを加えて希釈し、還元剤として工業用のホルマリン48Lを加えた。その直後に、ステアリン酸として16質量%のステアリン酸エマルジョン121gを加えた。このようにして得られた銀のスラリーをろ過し、水洗した後、乾燥して銀粉21.6kgを得た。この銀粉をヘンシェルミキサ（高速攪拌機）で表面平滑化処理した後、分級して11μmより大きい銀の凝集体を除去した。

【0083】

このようにして得られた銀粉85.4質量%と、エチルセルロース樹脂（和光純薬工業株式会社製）1.2質量%と、溶剤（J M C株式会社製のテキサノールと和光純薬工業株式会社製のブチルカルビトールアセテートを1:1で混合した溶剤）7.9質量%と、添加剤としてガラスフリット（旭硝子株式会社製のA S F - 1 8 9 8 B）1.5質量%および二酸化テルル（和光純薬工業株式会社製）3.2質量%を、自公転式真空攪拌脱泡装置（株式会社シンキー社製のあわとり練太郎）により混合（予備混練）した後、3本ロール（オットハーマン社製のE X A K T 8 0 S）により混練することにより、導電性ペースト2を得た。

【0084】

次に、2枚のシリコンウエハ（株式会社E & M製、80 / 、6インチ単結晶）を用意し、それぞれのシリコンウエハの裏面にスクリーン印刷機（マイクロテック株式会社製のM T - 3 2 0 T）によりアルミペースト（東洋アルミニウム株式会社製のアルソーラー14-7021）を印刷した後に、熱風式乾燥機により200℃で10分間乾燥とともに、シリコンウエハの表面にスクリーン印刷機（マイクロテック株式会社製のM T - 3 2 0 T）により、上記の導電性ペースト2を幅50μmの100本のフィンガー電極形状に印刷した後、熱風式乾燥機により200℃で10分間乾燥し、高速焼成I R炉（日本ガイシ株式会社製の高速焼成試験4室炉）のイン-アウト21秒間としてピーク温度820

10

20

30

40

50

°で焼成した。その後、それぞれのシリコンウエハの表面にスクリーン印刷機（マイクロテック株式会社製のMT-320T）により、それぞれの導電性ペースト1（比較例6と実施例7の銀被覆銅粉から得られた導電性ペースト1）を幅1.3mmの3本のバスバー電極形状に印刷した後、熱風式乾燥機により200°で40分間乾燥するとともに硬化させて太陽電池を作製した。

【0085】

上記の太陽電池にソーラーシミュレータ（株式会社ワコム電創製）のキセノンランプにより光照射エネルギー100mWcm²の疑似太陽光を照射して電池特性試験を行った。その結果、比較例6および実施例7の導電性ペーストを使用して作製した太陽電池の変換効率E_{ff}は、それぞれ18.34%、19.94%であった。

10

【0086】

また、耐候性試験（信頼性試験）として、上記の太陽電池をそれぞれ温度85°、湿度85%に設定した恒温恒湿器に入れ、24時間後と48時間後の変換効率E_{ff}を求めたところ、比較例6の導電性ペーストを使用して作製した太陽電池では、24時間後で17.87%、48時間後で16.79%であり、実施例7の導電性ペーストを使用して作製した太陽電池では、24時間で19.49%、19.36%であった。これらの結果を図5に示す。

【0087】

これらの結果からわかるように、表面に銀を担持させた銀被覆銅粉を用いた導電性ペーストを太陽電池のバスバー電極の形成に使用すると、太陽電池の変換効率E_{ff}を大幅に向上させることができるとともに、耐候性試験後でも変換効率の低下を抑えることができる。このように、本発明による（表面に銀を担持させた）銀被覆銅粉を用いた導電性ペーストを太陽電池のバスバー電極の形成に使用すると、現状の太陽電池の変換効率を実用的な信頼性を維持しながら向上させることができる。

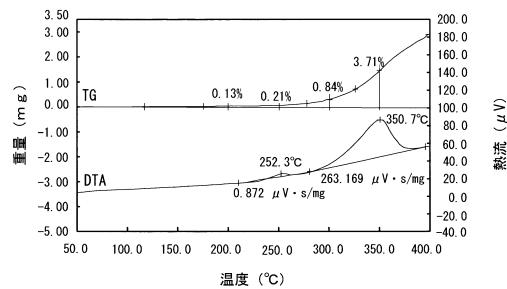
20

【産業上の利用可能性】

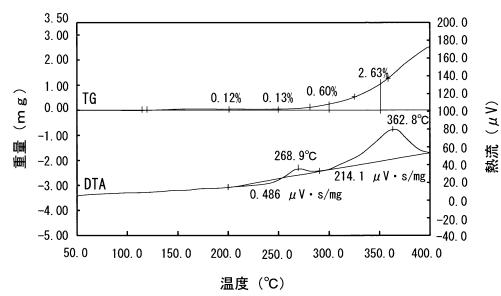
【0088】

本発明による銀被覆銅粉は、回路基板の導体パターン、太陽電池などの基板の電極や回路などの電子部品に使用する導電性ペーストの作製に利用することができる。

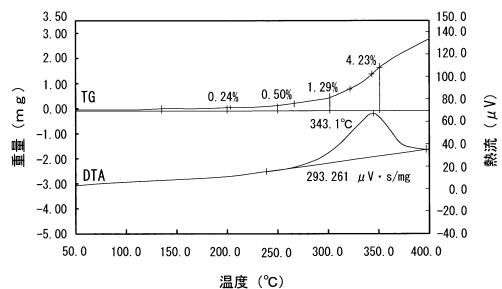
【図1】



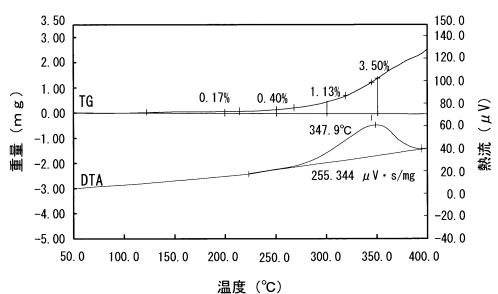
【図2】



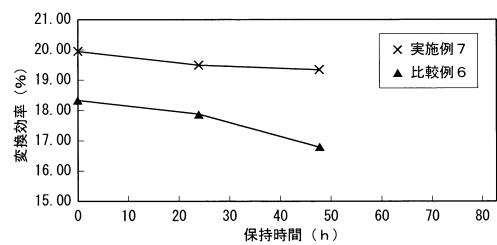
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 B 1/00 (2006.01) H 01 B 1/00 C
C 23 C 18/44 (2006.01) C 23 C 18/44

(56)参考文献 国際公開第2014/084021 (WO, A1)
国際公開第2017/135138 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 22 F 1 / 02
B 22 F 1 / 00
C 23 C 18 / 44
H 01 B 1 / 00
H 01 B 1 / 22
H 01 B 5 / 00
H 01 B 13 / 00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)