



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0105013
(43) 공개일자 2017년09월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/02 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B22F 1/025 (2013.01)
H01B 1/026 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7019349
- (22) 출원일자(국제) 2016년01월06일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년07월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/000034
- (87) 국제공개번호 WO 2016/114106
국제공개일자 2016년07월21일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-004008 2015년01월13일 일본(JP)
JP-P-2016-000026 2016년01월04일 일본(JP)

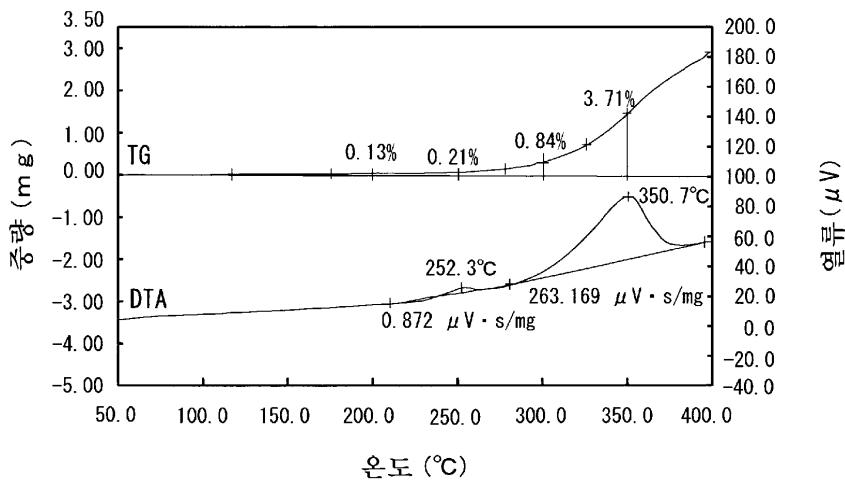
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 은 피복 구리분 및 그의 제조 방법

(57) 요약

아토마이즈법 등에 의해 얻어지고 구리분의 표면을(은 피복 구리분에 대하여) 5질량% 이상의 은 또는 은 화합물을 포함하는 은 함유층으로 피복하여 얻어진 은 피복 구리분을, 시안은칼륨 용액(또는 피로인산칼륨, 봉산, 시트르산삼칼륨일수화물, 무수 시트르산 및 L-아스파라긴산으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이 첨가된 시안은칼륨 용액)을 포함하는 은 담지액에 첨가하여, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면에(은 피복 구리분에 대하여) 0.01질량% 이상의 은을 담지시킨다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/22 (2013.01)
H01L 31/022425 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)
B22F 2301/10 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

표면이 은 함유층으로 피복된 구리분을 은 담지액에 첨가하여, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면에 은을 담지시키는 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 은을 담지시키는 표면이, 상기 은 함유층으로 피복된 구리분의 노출면인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 은 함유층이 은 또는 은 화합물을 포함하는 층인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 은 피복 구리분에 대한 상기 은 함유층의 양이 5질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 은 피복 구리분에 대한 상기 담지된 은의 양이 0.01질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 은 담지액이 시안은칼륨 용액을 포함하는 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 시안은칼륨 용액이 피로인산칼륨, 봉산, 시트르산삼칼륨일수화물, 무수 시트르산 및 L-아스파라긴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 구리분의 레이저 회절식 입도 분포 장치에 의해 측정한 누적 50% 입자 직경(D_{50} 직경)이 0.1 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분의 제조 방법.

청구항 9

은 함유층으로 피복된 구리분의 표면의 노출 부분에 은이 담지된 은 피복 구리분이며, 시차열·열 중량 동시 측정 장치에 의해 대기 중에 있어서 실온으로부터 400°C 까지 승온시켜 가열했을 때에, 2개의 발열 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 2개의 발열 피크의 한쪽이, 330 내지 370°C 를 발열 피크 온도로 하는 메인 피크이며, 다른 쪽이 230 내지 270°C 를 발열 피크 온도로 하는 서브 피크인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 11

은 함유층으로 피복된 구리분의 표면의 노출 부분에 은이 담지된 은 피복 구리분이며, 시차열·열 중량 동시 측정 장치에 의해 대기 중에 있어서 실온으로부터 400°C까지 승온시켜 가열했을 때에, 250°C 및 300°C에 있어서의 은 피복 구리분의 중량 증가율이, 각각 0.3% 이하, 1.0% 이하인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은 함유층이 은 또는 은 화합물을 포함하는 충인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 13

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은 피복 구리분에 대한 상기 은 함유층의 양이 5질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 14

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은 피복 구리분에 대한 상기 담지된 은의 양이 0.01질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 15

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리분의 레이저 회절식 입도 분포 장치에 의해 측정한 누적 50% 입자 직경(D_{50} 직경)이 0.1 내지 15 μm 인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 16

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은 피복 구리분 중의 시안의 양이 10 내지 3000ppm인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 17

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량 및 질소 함유량이 각각 0.04질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 은 피복 구리분.

청구항 18

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 은 피복 구리분을 도체로서 사용한 것을 특징으로 하는, 도전성 페이스트.

청구항 19

용제 및 수지를 포함하고, 도전성 분체로서 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 은 피복 구리분을 포함하는 것을 특징으로 하는, 도전성 페이스트.

청구항 20

제18항의 도전성 페이스트를 기판에 도포한 후에 경화시킴으로써 기판의 표면에 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는, 태양 전지용 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 은 피복 구리분 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 도전 페이스트 등에 사용하는 은 피복 구리분 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 인쇄법 등에 의해 전자 부품의 전극이나 배선을 형성하기 위하여, 은분이나 구리분 등의 도전성의 금속 분말에 용제, 수지, 분산제 등을 배합하여 제작한 도전 페이스트가 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 은분은, 부피 저항률이 매우 작고, 양호한 도전성 물질이지만, 귀금속의 분말이기 때문에, 비용이 높아진다. 한편, 구리분은 부피 저항률이 낮고, 양호한 도전성 물질이지만, 산화되기 쉽기 때문에, 은분에 비하여 보존 안정성(신뢰성)이 떨어진다.

[0004] 이들 문제를 해소하기 위하여, 도전 페이스트에 사용하는 금속 분말로서, 구리분의 표면을 은으로 피복한 은 피복 구리분이 제안되고 있다(예를 들어, 특허문현 1 내지 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-174311호 공보(단락 번호 0003)

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-077495호 공보(단락 번호 0006)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1 내지 2의 은 피복 구리분에서는, 구리분의 표면에 은으로 피복되어 있지 않은 부분이 존재하면, 그 부분으로부터 산화가 진행되어 버리기 때문에, 보존 안정성(신뢰성)이 불충분하다.

[0007] 따라서, 본 발명은 이러한 종래의 문제점을 감안하여, 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 은 피복 구리분 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, 표면이 은 함유층으로 피복된 구리분을 은 담지액에 첨가하여, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면에 은을 담지시킴으로써, 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 도은 피복 구리분을 제조할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명에 의한 은 피복 구리분의 제조 방법은, 표면이 은 함유층으로 피복된 구리분을 은 담지액에 첨가하여, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면에 은을 담지시키는 것을 특징으로 한다.

[0010] 이 은 피복 구리분의 제조 방법에 있어서, 은을 담지시키는 표면이, 은 함유층으로 피복된 구리분의 노출면인 것이 바람직하고, 은 함유층이 은 또는 은 화합물을 포함하는 층인 것이 바람직하다. 또한, 은 피복 구리분에 대한 은 함유층의 양이 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 은 피복 구리분에 대한 담지된 은의 양이 0.01질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 은 담지액이, 시안은칼륨 용액을 포함하는 것이 바람직하고, 이 시안은칼륨 용액이, 피로인산칼륨, 붕산, 시트르산삼칼륨일수화물, 무수 시트르산 및 L-아스파라긴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 포함해도 된다. 또한, 구리분의 레이저 회절식 입도 분포 장치에 의해 측정한 누적 50% 입자 직경(D_{50} 직경)이 0.1 내지 15 μm 인 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명에 의한 은 피복 구리분은, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면의 노출 부분에 은이 담지된 은 피복 구리분이며, 시차열·열 중량 동시 측정 장치(TG-DTA 장치)에 의해 대기 중에 있어서 실온으로부터 400°C까지 승온시켜 가열했을 때에, 2개의 발열 피크가 나타나는 것을 특징으로 한다. 이 은 피복 구리분에 있어서, 2개의 발열 피크의 한쪽이, 330 내지 370°C를 발열 피크 온도로 하는 메인 피크이며, 다른 쪽이 230 내지 270°C를 발열 피크 온도로 하는 서브 피크인 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 본 발명에 의한 은 피복 구리분은, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면의 노출 부분에 은이 담지된 은 피복 구리분이며, 시차열·열 중량 동시 측정 장치(TG-DTA 장치)에 의해 대기 중에 있어서 실온으로부터 400°C까지 승온시켜 가열했을 때에, 250°C 및 300°C에 있어서의 은 피복 구리분의 중량 증가율이, 각각 0.3% 이하, 1.0% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기한 은 피복 구리분에 있어서, 은 함유층이 은 또는 은 화합물을 포함하는 층인 것이 바람직하다. 또한, 은 피복 구리분에 대한 은 함유층의 양이 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 은 피복 구리분에 대한 담지된 은의 양이 0.01질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 구리분의 레이저 회절식 입도 분포 장치에 의해 측정한 누적 50%

% 입자 직경(D_{50} 직경)이 0.1 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 또한, 은 피복 구리분 중의 시안의 양이 10 내지 3000ppm인 것이 바람직하고, 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량 및 질소 함유량이 각각 0.04질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 발명에 의한 도전성 페이스트는, 상기한 은 피복 구리분을 도체로서 사용한 것을 특징으로 한다. 혹은, 본 발명에 의한 도전성 페이스트는, 용제 및 수지를 포함하고, 도전성 분체로서 상기한 은 피복 구리분을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명에 의한 태양 전지용 전극의 제조 방법은, 상기한 도전성 페이스트를 기판에 도포한 후에 경화시킴으로써 기판의 표면에 전극을 형성하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 은 피복 구리분 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 이 (표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분을 사용한 도전성 페이스트를 태양 전지의 버스 바 전극의 형성에 사용하면, 태양 전지의 변환 효율을 대폭 향상시킬 수 있음과 함께, (온도 85°C , 습도 85%로 24시간 및 48시간 유지하는) 내후성 시험(신뢰성 시험) 후에도 변환 효율의 저하를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 4의 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 2는 실시예 5의 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 3은 비교예 3의 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 4는 비교예 4의 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 5는 실시예 7 및 비교예 6의 도전성 페이스트를 사용하여 제작한 태양 전지의 내후성 시험의 시간에 대한 변환 효율의 변화를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명에 의한 은 피복 구리분의 제조 방법의 실시 형태에서는, 표면이 은 함유층으로 피복된 구리분을 은 담지액에 첨가하여, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면에 은을 담지시킨다. 이와 같이 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면(의 노출 부분)에 은을 담지시킴으로써, 구리분이 은 함유층으로 피복되어 있지 않은 노출 부분(구리분의 노출면)을 은으로 피복하여, 구리분의 산화를 방지하여, 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 은 피복 구리분을 제조할 수 있다.

[0019] 은 함유층은, 은 또는 은 화합물을 포함하는 층인 것이 바람직하다. 은 피복 구리분에 대한 은 함유층의 피복 량은 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 7 내지 50질량%인 것이 더욱 바람직하고, 8 내지 40질량%인 것이 더욱 바람직하고, 9 내지 20질량%인 것이 가장 바람직하다. 은 함유층의 피복량이 5질량% 미만이면, 은 피복 구리분의 도전성에 악영향을 미치므로 바람직하지 않다. 한편, 50질량%를 초과하면, 은의 사용량의 증가에 의해 비용이 높아지므로 바람직하지 않다.

[0020] 은 피복 구리분에 대한 은의 담지량은 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 내지 0.7질량%인 것이 더욱 바람직하다. 은의 담지량이 0.01질량% 미만이면 은 피복 구리분의 구리분이 은으로 피복되어 있지 않은 노출 부분을 은이 매립하기에는 불충분하고, 은의 담지량이 0.7질량%를 초과하면, 은의 증량분에 대한 구리분의 산화 방지 효과의 향상의 비율이 작고, 은의 사용량의 증가에 의해 비용이 높아지므로 바람직하지 않다.

[0021] 은 담지액은, 구리분을 은 함유층으로 피복할 때에 표면의 산화물 등의 저해 요인에 의해 은 함유층으로 피복되지 않는 약간의 부분에 은을 담지시키는 용액이며, 은 함유층으로 피복되어 있지 않은 구리분의 노출 부분에 은을 담지시킬 수 있으면서 또한 은 함유층을 녹이지 않는 용액인 것이 바람직하고, 시안은칼륨 용액 등의 시안은 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 시안은칼륨 용액은, 구리분을 은으로 피복할 때에 사용한 경우에, 은 피복 반응이 불균일해지기 쉬워, 구리분의 표면을 균일하게 은으로 피복하기에는 적합하지 않지만, 은 함유층으로 피복되어 있지 않은 구리분의 노출 부분에 은을 담지시키기에는 효과적임을 알 수 있다. 또한, 은 담지액은 산성, 중성, 알칼리성의 어느 것이든 좋으며, 시안은칼륨 용액은, 피로인산칼륨, 봉산, 시트르산삼칼륨일 수화물, 무수 시트르산 및 L-아스파라긴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 포함해도 된

다.

[0022] 구리분의 입자 직경은, (헤로스법에 의해) 레이저 회절식 입도 분포 장치에 의해 측정한 누적 50% 입자 직경 (D_{50} 직경)이 0.1 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.3 내지 $10\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 것이 가장 바람직하다. 누적 50% 입자 직경(D_{50} 직경)이 $0.1\mu\text{m}$ 미만이면, 은 피복 구리분의 도전성에 악영향을 미치므로 바람직하지 않다. 한편, $15\mu\text{m}$ 를 초과하면, 미세한 배선의 형성이 곤란해지므로 바람직하지 않다.

[0023] 구리분은 습식 환원법, 전해법, 기상법 등에 의해 제조해도 되지만, 구리를 용해 온도 이상에서 용해하고, 턴디 쉬 하부로부터 낙하시키면서 고압 가스 또는 고압수를 충돌시켜 급랭 응고시킴으로써 미분말로 하는, (가스 아토마이즈법, 물 아토마이즈법 등의) 소위 아토마이즈법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 특히, 고압수를 분사하는, 소위 물 아토마이즈법에 의해 제조하면, 입자 직경이 작은 구리분을 얻을 수 있으므로, 구리분을 도전 페이스트에 사용했을 때에 입자 사이의 접촉점의 증가에 의한 도전성의 향상을 도모할 수 있다.

[0024] 구리분을 은 함유층으로 피복하는 방법으로서, 구리와 은의 치환 반응을 이용한 환원법이나, 환원제를 사용하는 환원법에 의해, 구리분의 표면에 은 또는 은 화합물을 석출시키는 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 용매 중에 구리분과 은 또는 은 화합물을 포함하는 용액을 교반하면서 구리분의 표면에 은 또는 은 화합물을 석출시키는 방법이나, 용매 중에 구리분 및 유기물을 포함하는 용액과 용매 중에 은 또는 은 화합물 및 유기물을 포함하는 용액을 혼합하여 교반하면서 구리분의 표면에 은 또는 은 화합물을 석출시키는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0025] 이 용매로서는, 물, 유기 용매 또는 이들을 혼합한 용매를 사용할 수 있다. 물과 유기 용매를 혼합한 용매를 사용하는 경우에는, 실온(20 내지 30°C)에 있어서 액체가 되는 유기 용매를 사용할 필요가 있지만, 물과 유기 용매의 혼합 비율은, 사용하는 유기 용매에 의해 적절히 조정할 수 있다. 또한, 용매로서 사용하는 물은, 불순물이 혼입될 우려가 없으면, 중류수, 이온 교환수, 공업용수 등을 사용할 수 있다.

[0026] 은 함유층의 원료로서, 은 이온을 용액 중에 존재시킬 필요가 있기 때문에, 물이나 많은 유기 용매에 대하여 높은 용해도를 갖는 질산은을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 구리분을 은 함유층으로 피복하는 반응(은 피복 반응)을 가능한 한 균일하게 행하기 위하여, 고체의 질산은이 아니라, 질산은을 용매(물, 유기 용매 또는 이들을 혼합한 용매)에 용해한 질산은 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 사용하는 질산은 용액의 양, 질산은 용액 중의 질산은의 농도 및 유기 용매의 양은, 목적으로 하는 은 함유층의 양에 따라 결정할 수 있다.

[0027] 은 함유층을 보다 균일하게 형성하기 위하여, 용액 중에 킬레이트화제를 첨가해도 된다. 킬레이트화제로서는, 은 이온과 금속 구리의 치환 반응에 의해 부생되는 구리 이온 등이 재석출되지 않도록, 구리 이온 등에 대하여 착안정도 상수가 높은 킬레이트화제를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 은 피복 구리분의 코어가 되는 구리분은 주 구성 요소로서 구리를 포함하고 있으므로, 구리와의 착안정도 상수에 유의하여 킬레이트화제를 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 킬레이트화제로서, 에틸렌디아민사아세트산(EDTA), 이미노디아세트산, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌디아민 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 킬레이트화제를 사용할 수 있다.

[0028] 은 피복 반응을 안정되면서 또한 안전하게 행하기 위하여, 용액 중에 pH 완충제를 첨가해도 된다. 이 pH 완충제로서, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 암모니아수, 탄산수소나트륨 등을 사용할 수 있다.

[0029] 은 피복 반응 시에는, 은염을 첨가하기 전에 용액 중에 구리분을 넣고 교반하여, 구리분이 용액 중에 충분히 분산되어 있는 상태에서, 은염을 포함하는 용액을 첨가하는 것이 바람직하다. 이 은 피복 반응 시의 반응 온도는, 반응액이 응고 또는 증발되는 온도가 아니면 되지만, 바람직하게는 10 내지 40°C , 더욱 바람직하게는 15 내지 35°C 의 범위에서 설정한다. 또한, 반응 시간은, 은 또는 은 화합물의 피복량이나 반응 온도에 따라 상이하지만, 1분 내지 5시간의 범위에서 설정할 수 있다.

[0030] 본 발명에 의한 은 피복 구리분의 실시 형태는, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면의 노출 부분에 은이 담지된 은 피복 구리분이며, 시차열·열 중량 동시 측정 장치(TG-DTA 장치)에 의해 대기 중에 있어서 실온으로부터 400°C 까지 승온시켜 가열했을 때에, (330 내지 370°C 를 발열 피크 온도로 하는 메인 피크와 230 내지 270°C 를 발열 피크 온도로 하는 서브 피크의) 2개의 발열 피크(산화에 의한 중량을 수반한 발열 피크)가 나타나는 은 피복 구리분이다. 이와 같이 메인 피크 외에도 서브 피크(2개의 온도 영역에서 발열 피크)가 나타나는 것은, 은 함유층으로 피복된 구리분을 제조할 때에 사용한 질산은에 기인하는 발열 피크(메인 피크) 외에도, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면(노출면)에 은을 담지시킬 때 사용한 은 담지액 중의 시안은칼륨 수용액에 기인하는 발열 피크(서브 피크)가 나타나기 때문이라고 생각된다. 또한, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면(노출면)에

은을 담지시키지 않은 경우에는, 은 함유층으로 피복된 구리분을 제조할 때에 사용한 질산은에 기인하는 발열 피크(메인 피크)만 나타난다.

[0031] 또한, 본 발명에 의한 은 피복 구리분의 실시 형태는, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면의 노출 부분에 은이 담지된 은 피복 구리분이며, 시차열·열 중량 동시 측정 장치(TG-DTA 장치)에 의해 대기 중에 있어서 실온으로부터 400°C까지 승온시켜 가열했을 때에, 250°C 및 300°C에 있어서의 은 피복 구리분의 중량 증가율이 각각 0.3% 이하, 1.0% 이하인 은 피복 구리분이다. 이와 같이, 대기 중에 있어서 가열했을 때의 중량 증가율이 작은 은 피복 구리분은, 도전 페이스트 등에 사용하는 경우의 온도 영역에서도 내산화성이 우수하여, 보존 안정성(신뢰성)이 우수하다.

[0032] 상술한 실시 형태의 은 피복 구리분에 있어서, 은 함유층이 은 또는 은 화합물을 포함하는 층인 것이 바람직하다. 또한, 은 피복 구리분에 대한 은 함유층의 양이 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 은 피복 구리분에 대한 담지된 은의 양이 0.01질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 구리분의 레이저 회절식 입도 분포 장치에 의해 측정한 누적 50% 입자 직경(D_{50} 직경)이 0.1 내지 15 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량 및 질소 함유량이 각각 0.04질량% 이상인 것이 바람직하다. 단, 은 피복 구리분 중의 탄소나 질소의 양이 지나치게 많으면, 도전성 페이스트에 사용한 경우에 도전성이 악화될 우려가 있으므로, 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량 및 질소 함유량이 각각 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.3질량%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 은 피복 구리분 중의 시안의 양이 10 내지 3000ppm인 것이 바람직하다. 또한, 구리분을 은 함유층으로 피복할 때에 시안을 포함하는 용액을 사용하면, 은 함유층이 불균일해지기 쉽기 때문에, 구리분을 은 함유층으로 피복할 때에는 시안을 포함하는 용액을 사용하지 않고, 은이 담지되기 전의 은 피복 구리분이 시안을 포함하지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[0033] 상술한 실시 형태의 은 피복 구리분은, 상술한 실시 형태의 은 피복 구리분의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 또한, 상술한 실시 형태의 은 피복 구리분의 제조 방법에서는, 은 함유층에 의해 피복된 구리분(은 피복 구리분)의 형상은, 대략 구상이어도 되고, 플레이크상이어도 되고, 해쇄된 구리분이나 플레이크상으로 편평화된 구리분에 은 함유층에 의해 피복한 후에, 은 함유층으로 피복되어 있지 않은 구리분의 노출 부분에 은을 담지시켜도, 내산화성이 우수하여, 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 은 피복 구리분을 제조할 수 있다.

실시예

[0035] 이하, 본 발명에 의한 은 피복 구리분 및 그의 제조 방법의 실시예에 대하여 상세하게 설명한다.

[실시예 1]

[0037] 아토마이즈법에 의해 제조된 시판되고 있는 구리분(닛본 아토마이즈 가코 가부시끼가이샤제의 아토마이즈 구리분 SF-Cu 5 μm)을 준비하고, 이(은 피복 전의) 구리분의 입도 분포를 구한바, 구리분의 누적 10% 입자 직경(D_{10})은 2.26 μm , 누적 50% 입자 직경(D_{50})은 5.20 μm , 누적 90% 입자 직경(D_{90})은 9.32 μm 이었다. 또한, 구리분의 입도 분포는, 레이저 회절식 입도 분포 장치(니키소 가부시끼가이샤제의 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치 MT-3300)에 의해 측정하여, 누적 10% 입자 직경(D_{10}), 누적 50% 입자 직경(D_{50}), 누적 90% 입자 직경(D_{90})을 구했다.

[0038] 또한, EDTA-4Na(43%) 1470g과 탄산암모늄 1820g을 순수 2882g에 용해한 용액(용액 1)과, EDTA-4Na(43%) 1470g과 탄산암모늄 350g을 순수 2270g에 용해한 용액에, 은 77.8g을 포함하는 질산은 수용액 235.4g을 첨가하여 얻어진 용액(용액 2)을 준비했다.

[0039] 이어서, 질소 분위기 하에서, 상기한 구리분 700g을 용액 1에 첨가하고, 교반하면서 35°C까지 승온시켰다. 이 구리분이 분산된 용액에 용액 2를 첨가하여 30분간 교반한 후, 여과하고, 수세하고, 건조하여, 은에 의해 피복된 구리분(은 피복 구리분)을 얻었다.

[0040] 이어서, 얻어진 은 피복 구리분 10g에 순수 15g(25°C)을 첨가하고, 이것에 은 담지액 1.67g을 첨가하여 교반기로 60분간 교반하여 반응시킨 후, 압출하여 물을 뿌리면서, 누체(Nutsche) 방식으로 여과하고, 여과지 상의 고형물에 순수를 뿌려 세정하고, 진공 건조기에 의해 70°C에서 5시간 건조시켜, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 또한, 은 담지액으로서, 100g/L의 시안은칼륨과 80g/L의 피로인산칼륨과 35g/L의 봉산을 포함하는 수용액 5.01g으로부터 분취한 은 담지액 1.67g을 사용했다. 또한, 여과액 중의 Ag, Cu의 농도를 ICP 질량 분석 장치(ICP-MS)에 의해 측정한바, 각각 8mg/L, 300mg/L이었다.

- [0041] 이와 같이 하여 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분을 왕수에 용해시킨 후, 순수를 첨가하여 여과함으로써 은을 염화은으로서 회수하고, 이와 같이 회수된 염화은으로부터 중량법에 의해 Ag의 함유량을 구한바, 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량은 10.80질량%이었다. 또한, 후술하는 비교예 1의 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량이 10.20질량%인 점에서, 본 실시예의 은 피복 구리분의 표면에 담지된 은의 양을 구한바, 0.60질량%(=10.80질량%-10.20질량%)이었다.
- [0042] 또한, 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분 40mg을, 시차열·열 중량 동시 측정 장치(TG-DTA 장치)(가부시키가이샤 리가크제의 서모 플러스(Thermo Plus) EVO2 TG-8120)에 의해, 대기 중에 있어서 실온(25°C)으로부터 승온 속도 10°C/분으로 400°C까지 승온시켜 계측된 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량의 각각과 가열 전의 은 피복 구리분의 중량의 차(가열에 의해 증가한 중량)의 가열 전의 은 피복 구리분의 중량에 대한 중량 증가율(%)로부터, 가열에 의해 증가한 중량은 모두 은 피복 구리분의 산화에 의해 증가한 중량이라고 간주하고, 은 피복 구리분의 대기 중에 있어서의 (산화에 대한) 고온 안정성을 평가함으로써, 은 피복 구리분의 보존 안정성(신뢰성)을 평가했다. 그 결과, 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율은, 각각 0.08%, 0.12%, 0.67%, 3.27%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 260°C(서브 피크 온도)와 352°C(메인 피크 온도)를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한 서브 피크와 메인 피크의) 2개의 발열 피크가 보였다.
- [0043] [실시예 2]
- [0044] 은 담지액으로서, 100g/L의 시안은칼륨(산 농도 60g/L) 1.67g에, 시트르산삼칼륨일수화물 0.1g과 무수 시트르산 0.082g과 L-아스파라긴산 0.017g과 물 2g을 혼합한 수용액을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 또한, 여과액 중의 Ag, Cu의 농도를 ICP 질량 분석 장치(ICP-MS)에 의해 측정한바, 각각 2mg/L, 180mg/L이었다.
- [0045] 이와 같이 하여 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 10.84질량%이었다. 또한, 표면에 담지된 은의 양을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 0.64질량%이었다.
- [0046] 또한, 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.10%, 0.14%, 0.68%, 3.30%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 261°C(서브 피크 온도)와 353°C(메인 피크 온도)를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한 서브 피크와 메인 피크의) 2개의 발열 피크가 보였다.
- [0047] [실시예 3]
- [0048] 은 담지액으로서, 100g/L의 시안은칼륨을 포함하는 수용액 1g으로부터 분취한 은 담지액 0.2mL를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 또한, 여과액 중의 Ag, Cu의 농도를 ICP 질량 분석 장치(ICP-MS)에 의해 측정한바, 각각 1mg/L 미만, 44mg/L이었다.
- [0049] 이와 같이 하여 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 10.50질량%이었다. 또한, 표면에 담지된 은의 양을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 0.30질량%이었다.
- [0050] 또한, 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.13%, 0.15%, 0.80%, 3.03%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 242°C(서브 피크 온도)와 360°C(메인 피크 온도)를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한 서브 피크와 메인 피크의) 2개의 발열 피크가 보였다.
- [0051] [실시예 4]
- [0052] EDTA-4Na(43%) 112.61g과 탄산암모늄 9.10g을 순수 1440.89g에 용해한 용액(용액 1)과, EDTA-4Na(43%) 346.16g과 탄산암모늄 82.89g을 순수 1551.06g에 용해한 용액에, 은 18.42g을 포함하는 질산은 수용액 55.96g을 첨가하여 얻어진 용액(용액 2)을 준비했다.
- [0053] 이어서, 질소 분위기 하에서, 실시예 1과 마찬가지의 구리분 350.00g을 용액 1에 첨가하고, 교반하면서 35°C까지 승온시켰다. 이 구리분이 분산된 용액에 용액 2를 첨가하여 30분간 교반한 후, 여과하고, 수세하고, 건조하여, 은에 의해 피복된 구리분(은 피복 구리분)을 얻었다.

- [0054] 이어서, 얻어진 은 피복 구리분 10g에 순수 15g(25°C)을 첨가한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 또한, 은 담지액으로서, 100g/L의 시안은칼륨과 80g/L의 피로인산칼륨과 35g/L의 봉산을 포함하는 수용액 3.54g으로부터 분취한 은 담지액 1.67g을 사용했다. 또한, 여과액 중의 Ag, Cu의 농도를 ICP 질량 분석 장치(ICP-MS)에 의해 측정한바, 각각 1mg/L 미만, 200mg/L이었다.
- [0055] 이와 같이 하여 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 5.68질량%이었다. 또한, 표면에 담지된 은의 양을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 0.74질량%이었다.
- [0056] 또한, 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.13%, 0.21%, 0.84%, 3.71%이었다. 또한, 도 1에 도시한 바와 같이, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 252°C(서브 피크 온도)와 351°C(메인 피크 온도)를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한 서브 피크와 메인 피크의) 2개의 발열 피크가 보였다.
- [0057] [실시예 5]
- [0058] 탄산암모늄 2.6kg을 순수 450kg에 용해한 용액(용액 1)과, EDTA-4Na(43%) 319kg과 탄산암모늄 76kg을 순수 284kg에 용해한 용액에, 은 16.904kg을 포함하는 질산은 수용액 92kg을 첨가하여 얻어진 용액(용액 2)을 준비했다.
- [0059] 이어서, 질소 분위기 하에서, 실시예 1과 마찬가지의 구리분 100kg을 용액 1에 첨가하고, 교반하면서 35°C까지 승온시켰다. 이 구리분이 분산된 용액에 용액 2를 첨가하여 30분간 교반한 후, 여과하고, 수세하고, 건조하여, 은에 의해 피복된 구리분(은 피복 구리분)을 얻었다.
- [0060] 이어서, 얻어진 은 피복 구리분 7g에 순수 10.5g(25°C)을 첨가한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 또한, 은 담지액으로서, 100g/L의 시안은칼륨과 80g/L의 피로인산칼륨과 35g/L의 봉산을 포함하는 수용액 2.34g으로부터 분취한 은 담지액 1.17g을 사용했다. 또한, 여과액 중의 Ag, Cu의 농도를 ICP 질량 분석 장치(ICP-MS)에 의해 측정한바, 각각 2mg/L, 76mg/L이었다.
- [0061] 이와 같이 하여 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 15.66질량%이었다. 또한, 표면에 담지된 은의 양을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 0.59질량%이었다.
- [0062] 또한, 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.12%, 0.13%, 0.60%, 2.63%이었다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 269°C(서브 피크 온도)와 363°C(메인 피크 온도)를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한 서브 피크와 메인 피크의) 2개의 발열 피크가 보였다.
- [0063] [실시예 6]
- [0064] 아토마이즈법에 의해 제조된 시판되고 있는 구리분(닛본 아토마이즈 가코 가부시끼가이샤제의 아토마이즈 구리분 SF-Cu 10 μm)을 준비하고, 이 (은 피복 전의) 구리분의 입도 분포를 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 구리분의 누적 10% 입자 직경(D₁₀)은 3.4 μm , 누적 50% 입자 직경(D₅₀)은 8.3 μm , 누적 90% 입자 직경(D₉₀)은 15.8 μm 이었다.
- [0065] 또한, EDTA-4Na(43%) 112.6g과 탄산암모늄 9.1g을 순수 1440g에 용해한 용액(용액 1)과, EDTA-4Na(43%) 735g과 탄산암모늄 175g을 순수 1134g에 용해한 용액에, 은 38.9g을 포함하는 질산은 수용액 120.9g을 첨가하여 얻어진 용액(용액 2)을 준비했다.
- [0066] 이어서, 질소 분위기 하에서, 상기한 구리분 350g을 용액 1에 첨가하고, 교반하면서 35°C까지 승온시켰다. 이 구리분이 분산된 용액에 용액 2를 첨가하여 30분간 교반한 후, 여과하고, 수세하고, 건조하여, 은에 의해 피복된 구리분(은 피복 구리분)을 얻었다.
- [0067] 이어서, 얻어진 은 피복 구리분 20g에 순수 35g(25°C)을 첨가하고, 이것에 은 담지액 2.95mL를 첨가하여 교반기로 60분간 교반하여 반응시킨 후, 압출하여 물을 뿌리면서, 누체 방식으로 여과하고, 여과지 상의 고형물에 순수를 뿌려 세정하고, 진공 건조기에 의해 70°C에서 5시간 건조시켜, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 또한, 은 담지액으로서, 100g/L의 시안은칼륨과 80g/L의 피로인산칼륨과 35g/L의 봉산을 포함하는 수용액으로부터 분취한 은 담지액 2.95mL를 사용했다. 또한, 여과액 중의 Ag, Cu의 농도를 ICP 질량 분석 장치(ICP-MS)에 의해 측정한바, 각각 2mg/L, 65mg/L이었다.

- [0068] 이와 같이 하여 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분을 왕수에 용해시킨 후, 순수를 첨가하여 여과함으로써 은을 염화은으로서 회수하고, 이와 같이 회수된 염화은으로부터 중량법에 의해 Ag의 함유량을 구한바, 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량은 10.90질량%이었다. 또한, 후술하는 비교예 5의 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량이 10.24질량%인 점에서, 본 실시예의 은 피복 구리분의 표면에 담지된 은의 양을 구한바, 0.66질량%(=10.90질량%-10.24질량%)이었다.
- [0069] 또한, 얻어진(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.06%, 0.09%, 0.56%, 2.85%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 253°C(서브 피크 온도)와 349°C(메인 피크 온도)를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한 서브 피크와 메인 피크의) 2개의 발열 피크가 보였다.
- [0070] [비교예 1]
- [0071] 실시예 1에서 얻어진 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 측정한바, 10.20질량%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.17%, 0.43%, 1.19%, 3.70%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 348°C를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한) 하나의 발열 피크가 보였다.
- [0072] [비교예 2]
- [0073] 비교예 1의 다른 로트로서, 실시예 1에서 얻어진 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 측정한바, 10.90질량%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.16%, 0.46%, 1.27%, 3.80%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 349°C를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한) 하나의 발열 피크가 보였다.
- [0074] [비교예 3]
- [0075] 실시예 4에서 얻어진 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 측정한바, 4.94질량%이었다. 또한, 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.24%, 0.50%, 1.29%, 4.23%이었다. 또한, 도 3에 도시한 바와 같이, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 343°C를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한) 하나의 발열 피크가 보였다.
- [0076] [비교예 4]
- [0077] 실시예 5에서 얻어진 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 측정한바, 15.07질량%이었다. 또한, 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.17%, 0.40%, 1.13%, 3.50%이었다. 또한, 도 4에 도시한 바와 같이, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 348°C를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한) 하나의 발열 피크가 보였다.
- [0078] [비교예 5]
- [0079] 실시예 6에서 얻어진 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분) 중의 Ag의 함유량을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 측정한바, 10.24질량%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 200°C, 250°C, 300°C 및 350°C에 있어서의 중량 증가율을 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 구한바, 각각 0.12%, 0.42%, 1.03%, 3.06%이었다. 또한, 이 은 피복 구리분의 TG-DTA 측정에서는, 348°C를 발열 피크 온도로 하는(산화에 의한 중량을 수반한) 하나의 발열 피크가 보였다.
- [0080] 이들 실시예 및 비교예에서 얻어진 은 피복 구리분의 제조 조건 및 특성을 표 1 내지 표 2에 나타낸다.

표 1

	여과액		은 피복 구리분	
	A g (mg/L)	C u (mg/L)	A g (질량%)	담지 A g (질량%)
실시예 1	8	300	10.80	0.60
실시예 2	2	180	10.84	0.64
실시예 3	<1	44	10.50	0.30
실시예 4	<1	200	5.68	0.74
실시예 5	2	76	15.66	0.59
실시예 6	2	65	10.90	0.66
비교예 1	—	—	10.20	0
비교예 2	—	—	10.90	0
비교예 3	—	—	4.94	0
비교예 4	—	—	15.07	0
비교예 5	—	—	10.24	0

[0081]

표 2

	증량 증가율 (%)				피크 온도 (°C)	
	200°C	250°C	300°C	350°C	메인	서브
실시예 1	0.08	0.12	0.67	3.27	352	260
실시예 2	0.10	0.14	0.68	3.30	353	261
실시예 3	0.13	0.15	0.80	3.03	360	242
실시예 4	0.13	0.21	0.84	3.71	351	252
실시예 5	0.12	0.13	0.60	2.63	363	269
실시예 6	0.06	0.09	0.56	2.85	349	253
비교예 1	0.17	0.43	1.19	3.70	348	없음
비교예 2	0.16	0.46	1.27	3.80	349	없음
비교예 3	0.24	0.50	1.29	4.23	343	없음
비교예 4	0.17	0.40	1.13	3.50	348	없음
비교예 5	0.12	0.42	1.03	3.06	348	없음

[0082]

표 1 내지 표 2에 나타낸 바와 같이, 은 함유층으로 피복된 구리분의 표면(노출면)에 은을 담지시킨 실시예 1 내지 6의 은 피복 구리분에서는, 표면에 은 담지시키지 않은 비교예 1 내지 5의 은 피복 구리분에 비하여, 대기 중에 있어서 가열했을 때의 증량 증가율을 작게 할 수 있으므로, 내산화성을 향상시킬 수 있어, 보존 안정성(신뢰성)이 우수함을 알 수 있다. 또한, 비교예 4와 같이, 실시예 1 내지 3에 비하여 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량을 많게 해도, 실시예 1 내지 3에 비하여 대기 중에 있어서 가열했을 때의 증량 증가율이 큰 점에서, 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량을 많게 한 것만으로는, 내산화성을 향상시켜 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 은 피복 구리분을 얻을 수 없음을 알 수 있다.

[0084]

또한, 표면에 은을 담지시킨 실시예의 은 피복 구리분을 제조할 때에 얻어진 여과액 중의 Ag의 농도가 매우 낮고, Cu의 농도가 높은 점에서, 은으로 피복되어 있지 않은 구리분의 노출 부분에 선택적으로 은이 담지된다고 추측되며, 은으로 피복되어 있지 않은 구리분의 노출 부분을 매우 적은 양의 은으로 매립하여, 은 피복 구리분의 내산화성을 향상시켜, 보존 안정성(신뢰성)이 우수한 은 피복 구리분을 제조할 수 있다.

[0085]

[비교예 6, 실시예 7]

[0086]

비교예 6으로서, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분)을 얻음과 함께, 실시예 7로서, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 얻었다. 이들 은 피복 구리분 중의 Ag의 함유량은 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 측정한바, 비교예 6의 은 피복 구리분 중의 Ag 함유량은 10.14질량%이며, 실시예 7의 은 피복 구리분 중의 Ag 함유량은 10.77질량%이었다. 또한, 이들 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량, 질소 함유량, 산소 함

유량 및 시안의 양을 구함과 함께, 은 피복 구리분의 입도 분포 및 BET 비표면적을 구했다. 또한, 비교예 6과 실시예 7의 은 피복 구리분에 대하여, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, TG-DTA 측정을 행한바, 비교예 6의 은 피복 구리분에서는, 비교예 1과 마찬가지로 하나의 발열 피크가 보이고, 실시예 7의 은 피복 구리분에서는, 실시예 1과 마찬가지로 2개의 발열 피크가 보였다.

[0087] 탄소 함유량은, 탄소·황 분석 장치(가부시끼가이샤 호리바 세이사쿠쇼제의 EMIA-810W)에 의해 측정하고, 질소 함유량 및 산소 함유량은, 산소·질소·수소 분석 장치(LECO 재팬 고도 가이샤제)에 의해 측정했다. 그 결과, 비교예 6의 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량은 0.02질량%, 질소 함유량은 0.007질량%, 산소 함유량은 0.08질량%이며, 실시예 7의 은 피복 구리분 중의 탄소 함유량은 0.13질량%, 질소 함유량은 0.112질량%, 산소 함유량은 0.10질량%이었다.

[0088] 시안(CN-)의 양은, 은 피복 구리분 1g을 칭량하여 중류 플라스크에 넣고, 250mL의 물을 첨가하여 중류한 물에 대하여, JIS K0102에 준거하여, 전처리(전체 시안)를 행함과 함께 피리딘-피라졸론 흡광 광도법에 의한 분석을 함으로써 구했다. 그 결과, 비교예 6의 은 피복 구리분에서는 시안은 검출되지 않고, 실시예 7의 은 피복 구리분 중의 시안의 양은 1400ppm이었다.

[0089] 입도 분포는, 레이저 회절식 입도 분포 장치(니키소 가부시끼가이샤제의 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치 MT-3300)에 의해 측정했다. 그 결과, 비교예 6의 은 피복 구리분의 누적 10% 입자 직경(D_{10})은 $2.5\mu\text{m}$, 누적 50% 입자 직경(D_{50})은 $5.2\mu\text{m}$, 누적 90% 입자 직경(D_{90})은 $10.1\mu\text{m}$ 이며, 실시예 7의 은 피복 구리분의 누적 10% 입자 직경(D_{10})은 $2.5\mu\text{m}$, 누적 50% 입자 직경(D_{50})은 $5.0\mu\text{m}$, 누적 90% 입자 직경(D_{90})은 $10.0\mu\text{m}$ 이었다.

[0090] BET 비표면적은, BET 비표면적 측정기(유아사 아이오닉스 가부시끼가이샤제의 4소브 US)를 사용하여 BET 1점법에 의해 측정했다. 그 결과, 비교예 6의 은 피복 구리분의 BET 비표면적은 $0.31\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 실시예 7의 은 피복 구리분의 BET 비표면적은 $0.29\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0091] 이를 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	Ag (질량%)	C (질량%)	N (질량%)	O (질량%)	CN- (ppm)	입도 분포(μm)			BET (cm^2/g)
						D_{10}	D_{50}	D_{90}	
비교예 6	10.14	0.02	0.007	0.08	0	2.5	5.2	10.1	0.31
실시예 7	10.77	0.13	0.112	0.1	1400	2.5	5.0	10.0	0.29

[0092]

[0093] 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 7의(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분에서는, 비교예 6의 은 피복 구리분(은 담지액에 첨가하지 않고, 표면에 은을 담지시키지 않은 은 피복 구리분)에 비하여, 산소 함유량은 거의 변함없지만, 탄소 함유량과 질소 함유량이 증가하고 있다. 또한, 비교예 6의 은 피복 구리분에서는, 시안(CN-)이 검출되지 않지만, 실시예 7의 은 피복 구리분에서는, 제조 시에 건조 전에 수세해도 시안이 잔류되어, 은 피복 구리분이 시안을 함유하고 있다.

[0094] 또한, 비교예 6 및 실시예 7의 각각의 은 피복 구리분 87.0질량%와, 예폭시 수지(미쓰비시 가가꾸 가부시끼가이샤제의 JER1256) 3.8질량%와, 용제로서 부틸카르비톨아세테이트(와코 준야쿠 고교 가부시끼가이샤제) 8.6질량%와, 경화제(아지노모또 파인테크노 가부시끼가이샤제의 M-24) 0.5질량%와, 분산제로서 올레산(와코 준야쿠 고교 가부시끼가이샤제) 0.1질량%를, 자·공전식 진공 교반 탈포 장치(가부시끼가이샤 싱카사제의 아와토리렌타로)에 의해 혼합(예비혼련)한 후, 3축 률(오토하만사제의 EXAKT80S)에 의해 혼련함으로써, 각각 도전성 페이스트 1을 얻었다.

[0095] 또한, 은 이온으로서 21.4g/L의 질산은 용액 502.7L에, 공업용의 암모니아수 45L를 첨가하여, 은의 암민 착체 용액을 생성했다. 생성된 은의 암민 착체 용액에 농도 100g/L의 수산화나트륨 용액 8.8L를 첨가하여 pH 조정하고, 물 462L를 첨가하여 희석하고, 환원제로서 공업용의 포르말린 48L를 첨가했다. 그 직후에, 스테아르산으로서 16질량%의 스테아르산 애밀전 121g을 첨가했다. 이와 같이 하여 얻어진 은의 슬러리를 여과하고, 수세한 후, 건조하여 은분 21.6kg을 얻었다. 이 은분을 헨셀 막서(고속 교반기)로 표면 평활화 처리한 후, 분급하여 $11\mu\text{m}$ 보다 큰 은의 응집체를 제거했다.

[0096] 이와 같이 하여 얻어진 은분 85.4질량%와, 에틸셀룰로오스 수지(와코 준야쿠 고교 가부시끼가이샤제) 1.2질량%와, 용제(JMC 가부시끼가이샤제의 텍사놀과 와코 준야쿠 고교 가부시끼가이샤제의 부틸카르비톨아세테이트를 1:1로 혼합한 용제) 7.9질량%와, 첨가제로서 유리 프렛(아사히 가라스 가부시끼가이샤제의 ASF-1898B) 1.5질량% 및 이산화텔루륨(와코 준야쿠 고교 가부시끼가이샤제) 3.2질량%를, 자·공전식 진공 교반 탈포 장치(가부시키가이샤 싱키사제의 아와토리렌타로)에 의해 혼합(예비혼련)한 후, 3축 룰(오토하만사제의 EXAKT80S)에 의해 혼련함으로써, 도전성 페이스트 2를 얻었다.

[0097] 이어서, 2매의 실리콘 웨이퍼(가부시끼가이샤 E&M제, 80Ω/스퀘어, 6인치 단결정)를 준비하고, 각각의 실리콘 웨이퍼의 이면에 스크린 인쇄기(마이크로테크 가부시끼가이샤제의 MT-320T)에 의해 알루미늄 페이스트(도요알루미늄 가부시끼가이샤제의 알솔라 14-7021)를 인쇄한 후에, 열풍식 건조기에 의해 200°C에서 10분간 건조함과 함께, 실리콘 웨이퍼의 표면에 스크린 인쇄기(마이크로테크 가부시끼가이샤제의 MT-320T)에 의해, 상기한 도전성 페이스트 2를 폭 50 μm 의 100개의 평거 전극 형상으로 인쇄한 후, 열풍식 건조기에 의해 200°C에서 10분간 건조하고, 고속 소성IR로(니혼 가이시 가부시끼가이샤제의 고속 소성 시험 4실로)의 인-아웃 21초간으로 하여 피크 온도 820°C에서 소성했다. 그 후, 각각의 실리콘 웨이퍼의 표면에 스크린 인쇄기(마이크로테크 가부시끼가이샤제의 MT-320T)에 의해, 각각의 도전성 페이스트 1(비교예 6과 실시예 7의 은 피복 구리분으로부터 얻어진 도전성 페이스트 1)을 폭 1.3 mm 의 3개의 버스 바 전극 형상으로 인쇄한 후, 열풍식 건조기에 의해 200°C에서 40분간 건조함과 함께 경화시켜 태양 전지를 제작했다.

[0098] 상기한 태양 전지에 솔라 시뮬레이터(가부시끼가이샤 와콤 텐소제)의 크세논 램프에 의해 광 조사 에너지 100mW/cm²의 의사 태양광을 조사하여 전지 특성 시험을 행했다. 그 결과, 비교예 6 및 실시예 7의 도전성 페이스트를 사용하여 제작한 태양 전지의 변환 효율 Eff는, 각각 18.34%, 19.94%이었다.

[0099] 또한, 내후성 시험(신뢰성 시험)으로서, 상기한 태양 전지를 각각 온도 85°C, 습도 85%로 설정한 항온항습기에 넣고, 24시간 후와 48시간 후의 변환 효율 Eff를 구한바, 비교예 6의 도전성 페이스트를 사용하여 제작한 태양 전지에서는, 24시간 후에 17.87%, 48시간 후에 16.79%이며, 실시예 7의 도전성 페이스트를 사용하여 제작한 태양 전지에서는, 24시간에 19.49%, 19.36%이었다. 이들 결과를 도 5에 도시한다.

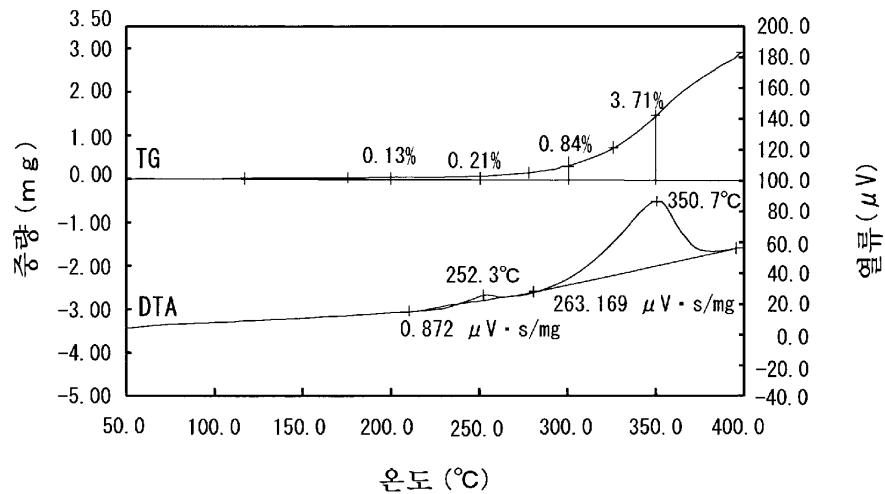
[0100] 이들 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 표면에 은을 담지시킨 은 피복 구리분을 사용한 도전성 페이스트를 태양 전지의 버스 바 전극의 형성에 사용하면, 태양 전지의 변환 효율 Eff를 대폭 향상시킬 수 있음과 함께, 내후성 시험 후에도 변환 효율의 저하를 억제할 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 의한(표면에 은을 담지시킨) 은 피복 구리분을 사용한 도전성 페이스트를 태양 전지의 버스 바 전극의 형성에 사용하면, 현상의 태양 전지의 변환 효율을 실용적인 신뢰성을 유지하면서 향상시킬 수 있다.

산업상 이용가능성

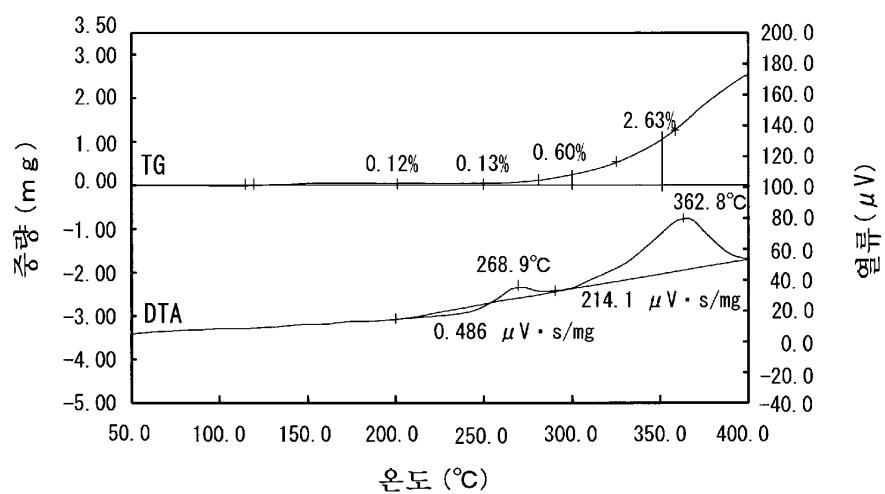
[0101] 본 발명에 의한 은 피복 구리분은, 회로 기판의 도체 패턴, 태양 전지 등의 기판 전극이나 회로 등의 전자 부품에 사용하는 도전성 페이스트의 제작에 이용할 수 있다.

도면

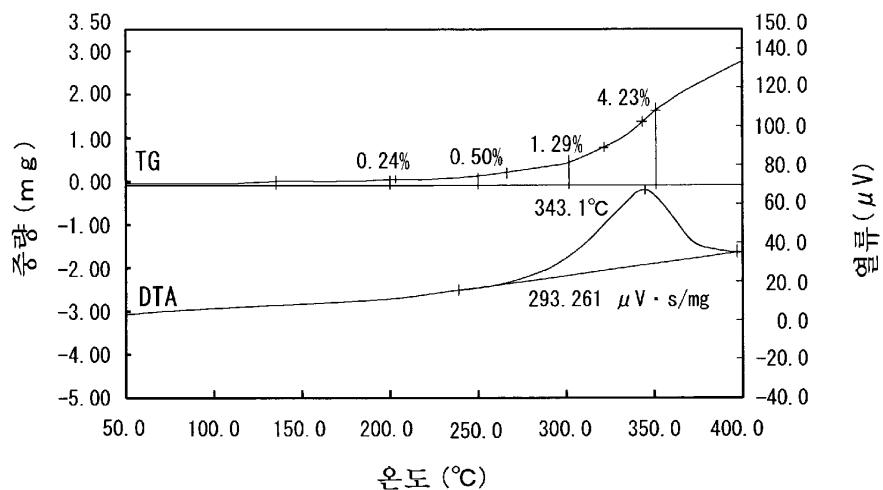
도면1



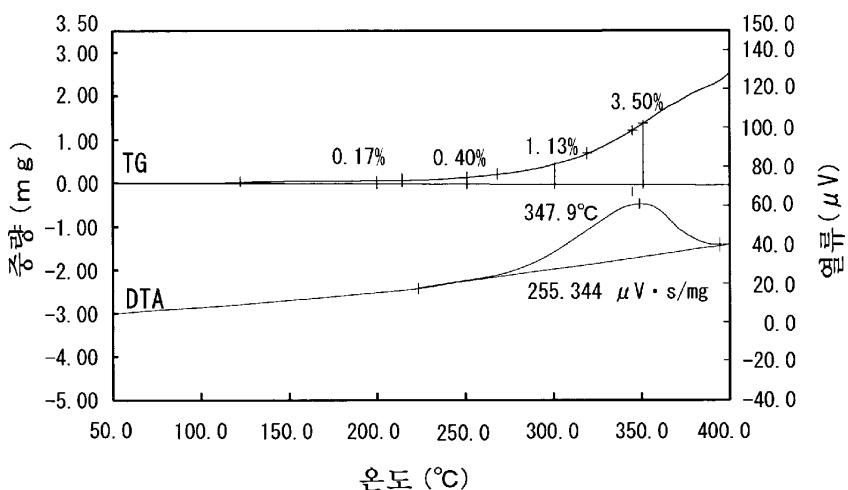
도면2



도면3



도면4



도면5

