

明 細 書

発明の名称：

銀粉及び銀粉の製造方法、銀粉製造装置並びに樹脂硬化型導電性ペースト
技術分野

[0001] 本発明は、銀粉及び銀粉の製造方法、銀粉製造装置並びに樹脂硬化型導電性ペーストに関する。

背景技術

[0002] 従来、印刷法等により電子部品の電極や配線を形成するために、銀粉等の金属粉末に溶剤、樹脂、分散剤等を配合して作製した導電性ペーストが使用されている。

[0003] 近年では、ヘテロジャンクション（HJT）型太陽電池が注目されており、HJT型太陽電池等では、一般に、銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを大気雰囲気下において200℃程度という比較的低温で焼成して硬化させることにより電極や導体パターンを形成している。

[0004] 例えば、特許文献1では、所定の製造法によって得られる、平均粒子径（ D_{SEM} ）が30～100nmであり、タップ密度が3.0g/cm³以上である、銀微粒子が提案されており、該銀微粒子を樹脂硬化型導電性ペースト等に用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-159805号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、電極や導体パターン等を形成する際の焼成温度を例えば150℃～200℃に低温化すると、体積抵抗率が上昇するという問題が生じ得る。そのため、銀粉を含む導電性ペーストは、焼成温度を低温化した場合であっても、体積抵抗率の上昇を抑制できることが望ましい。

[0007] また近年では、電極や導体パターン等は細線化が進められている。従って、銀粉を含む導電性ペーストを用いて電極や導体パターン等を形成する場合、該導電性ペーストは、従来よりも細い線幅で印刷しても途切れが生じにくく焼成後の断線も生じにくい、すなわち細線印刷性に優れていることが望ましい。

[0008] そこで、本発明は、導電性ペーストにした場合に、低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を付与可能な銀粉およびその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記銀粉の製造可能な銀粉製造装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を有する樹脂硬化型導電性ペースト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

[0009] 本発明者は、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者は、以下に述べる本発明を完成させた。

[0010] 即ち、上述の課題を解決するための本発明の要旨構成は以下の通りである。

[0011] [1] レーザー回折法による体積基準の累積50%径 D_{50} が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、

BET径 D_{BET} に対する前記 D_{50} の比が1.3以下であり、

熱機械分析における 200°C のときの収縮率が1%以上である、銀粉。

[0012] [2] 熱機械分析における 150°C のときの収縮率が0.6%以上である、
[1]に記載の銀粉。

[0013] [3] BET比表面積が $0.90\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2.50\text{m}^2/\text{g}$ 以下である、
請求項[1]又は[2]に記載の銀粉。

[0014] [4] 樹脂硬化型導電性ペーストに用いる、[1]～[3]の何れかに記載の銀粉。

[0015] [5] 銀含有溶液を流路に流し、前記流路の途中のpH調整剤添加位置でp

H調整剤を前記流路に添加し、前記pH調整剤添加位置よりも下流の錯化剤添加位置で錯化剤を前記流路に添加し、錯化剤添加位置よりも下流の還元剤添加位置でヒドラジン系還元剤を前記流路に添加し、前記流路内で銀粉を還元析出させる、銀粉の製造方法。

[0016] [6] 前記錯化剤添加位置から前記還元剤添加位置まで、前記銀含有溶液が流れるのに要する時間が0.1秒以上10秒以内である、[5]に記載の銀粉の製造方法。

[0017] [7] 前記錯化剤添加位置と前記還元剤添加位置の間、又は前記還元剤添加位置の下流側で、表面処理剤を前記流路に添加する、[5]又は[6]に記載の銀粉の製造方法。

[0018] [8] 銀含有溶液にpH調整剤と錯化剤と還元剤としてヒドラジン系還元剤を添加して銀粉を還元析出させる銀粉製造装置であって、前記銀含有溶液の流路を形成する管と、前記管に接続するpH調整剤添加部と、錯化剤添加部を有し、前記硝酸添加部と錯化剤添加部より下流側で管に接続する還元剤添加部とを有する、銀粉製造装置。

[0019] [9] [1]～[3]の何れかに記載の銀粉を含む、樹脂硬化型導電性ペースト。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、導電性ペーストにした場合に低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を付与可能な銀粉、銀粉の製造方法およびそのような銀粉を製造可能な銀粉製造装置と、低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を有する樹脂硬化型導電性ペーストを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]銀粉製造装置の一例の外観斜視図である。

[図2A]銀粉製造装置の還元剤添加部材の還元剤供給管の中心位置における銀錯体溶液の流路に垂直な断面図である。

[図2B]銀錯体溶液の流路と水平方向の図2AのA-A線断面図である。

[図2C]銀錯体溶液の流路と水平方向の図2AのB-B線断面図である。

[図3]実施例1～8および比較例1、2で得られた銀粉の熱機械分析結果を示すグラフである。

[図4]図3のグラフの一部を拡大したグラフである。

[図5]実施例1に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図6]実施例2に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図7]実施例3に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図8]実施例4に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図9]実施例5に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図10]実施例6に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図11]実施例7に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図12]実施例8に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図13]比較例1に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

[図14]比較例2に係る銀粉のSEM写真(20000倍)である。

発明を実施するための形態

[0022] (用語及び測定方法)

まず、実施形態の説明に先立ち、本明細書における用語及び測定方法等を説明する。

[0023] <銀粉の収縮率>

銀粉の収縮率の測定は以下のようにして実施した。

まず、銀粉0.3gを計量した。次に、銀粉を直径5mmφの所定の金型に投入し、プレス機を用いて荷重50kgで1min押し固めて円柱状の測定試料を作製した。この測定試料を、熱機械分析(TMA)装置(Thermoplus EVO 2 シリーズ TMA8311)の試料ホルダにセットし、測定プローブにより、測定荷重98mNの荷重を付与して、室温(25℃±5)から900℃まで昇温速度10℃/分で昇温して、測定試料の熱機械分析(TMA)を実施し、下記式(1)及び(2)により、「熱機械分析における200℃のときの収縮率」及び「熱機械分析における150℃のときの収縮率」をそれぞれ算出した。

熱機械分析における200℃のときの収縮率(%) = $(L_{RT} - L_{200}) / L_{RT} \times 100 \cdots (1)$

熱機械分析における150℃のときの収縮率(%) = $(L_{RT} - L_{150}) / L_{RT} \times 100 \cdots (2)$

ここで、 L_{RT} は、室温(25℃±5)における円柱状の軸方向の測定試料の長さ(mm)であり、

L_{200} は、温度200℃における円柱状の軸方向の測定試料の長さ(mm)であり、

L_{150} は、温度150℃における円柱状の軸方向の測定試料の長さ(mm)である。

[0024] <BET比表面積>

本明細書において、「BET比表面積」は、Mac sorb HM-model 1210 (MOUNTECH社製)を用いて窒素吸着によるBET 1点法で測定した。なお、BET比表面積の測定は、試料重量3.0gとし、 N_2/He (30/70) 混合ガスを用いて、ガス流量は25 mL/minとし、測定前の脱気条件は60℃、10分間とした。

[0025] <真密度測定>

10ccのプラチナるつぼに銀粉を充填し、充填した銀粉の質量を精密に測定した。そして、乾式自動密度計(マイクロメリティクス社製、装置名: AccuPyc (アキュピック) II 1340)を用いて、定容積膨張法(日本薬局方における「気体ピクノメータ法」)により質量測定済みの銀粉の体積を測定し、密度を計算した。なお、真密度の測定では、外部と繋がっていない銀粒子内部の閉じた空隙を、密度に含む形で測定される。

[0026] <BET径 D_{BET} >

BET径 D_{BET} (以下、単に「 D_{BET} 」と称する場合がある。)(単位: μm)は、BET 1点法により測定されるBET比表面積(単位: m^2/g)及び真密度(単位: g/cm^3)から換算される粒子径であり、下記式(3)で求めた。

$$D_{\text{BET}} = 6 / (\text{BET比表面積} \times \text{真密度}) \cdots (3)$$

[0027] <平均一次粒子径 D_{SEM} >

平均一次粒子径 D_{SEM} （以下、単に「 D_{SEM} 」と称する場合がある。）は、銀粉のSEMによる画像内100個以上の任意の銀粒子の円相当径（Heywood径）を測定し、平均値を算出して求めた。 D_{SEM} は、例えば、10000倍で撮影した画像を使用し、Mac-View（株式会社マウンテック製）等の画像形状測定ソフトを使用して求めることができる。

[0028] <粒度分布>

本明細書において、銀粉の体積基準の累積10%粒子径 D_{10} 、累積50%粒子径 D_{50} 、及び累積90%粒子径 D_{90} は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラックMT-3300 EX II）により測定した。測定に当たり、試料（銀粉）0.1gをイソプロピルアルコール（IPA）40mLに加えて分散した。分散には、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製、装置名：US-150T；19.5kHz、チップ先端直径18mm）を用いた。分散時間は、2分間とした。分散後の試料を上記装置に供し、付属の解析ソフトにより粒度分布を求めた。

なお、以下では、レーザー回折法による体積基準の累積10%粒子径 D_{10} 、累積50%粒子径 D_{50} 、及び累積90%粒子径 D_{90} を、それぞれ、単に「 D_{10} 」、「 D_{50} 」、及び「 D_{90} 」と称する場合がある。

[0029] < D_{BET} に対する D_{50} の比（ D_{50}/D_{BET} ）>

銀粉は、個々の粒子が完全に分離しておらず、複数個の粒子が凝集した状態になっていることがある。レーザー回折法による粒径の測定では、凝集している粒子では凝集した状態の粒子の粒径が測定される。一方、BET1点法は、粒子に吸着するガスの量を利用して比表面積を測定するものであり、この比表面積から換算したBET径は測定した粒子が真球と仮定した場合の粒子の粒径（粒子径）を示す。凝集状態が少なく単分散に近い状態の場合には、比（ D_{50}/D_{BET} ）の値が1に近くなる傾向にある。

[0030] <強熱減量 (I g - I o s s) 値>

本明細書において、「強熱減量 (I g - I o s s) 値」とは、室温から 800℃まで加熱したときの質量の変化量を示し、具体的には、銀粉が有している銀以外の組成物の量の指標となり、銀粉に残存する成分、例えば、銀粉の製造過程で使用する処理剤や添加剤等の残存成分の量の多さを示す指標となる。そして、本明細書において、「強熱減量 (I g - I o s s) 値」は、銀粉試料を精密に秤量 (秤量値: w_1) して磁性るつぼに入れ、800℃まで加熱し、そして恒量に至るのに十分な時間として800℃で30分間保持し、その後、冷却して再度秤量 (秤量値: w_2) し、「強熱減量 (I g - I o s s) 値 (質量%) = $(w_1 - w_2) / w_1 \times 100$ 」から算出した。

[0031] <表面処理剤の定量>

本明細書において、例えば、銀粉の表面処理剤が脂肪酸である場合、該脂肪酸の含有量は、特許第5622543号公報に記載された脂肪酸の定量分析方法に従って測定した。

具体的には、まず、銀粉を硝酸で溶解させた後、有機溶媒 (n-ヘキサン) を混合し、その有機溶媒相に表面処理剤を全量抽出させた後、有機溶媒相を所定量分取し、溶媒を蒸発乾燥させて残留した固形物 (蒸発せず凝固した表面処理剤) を、炭素硫黄分析装置により炭素量を測定することで計算により求めた。

[0032] 例えば、表面処理剤がステアリン酸であると特定されており、ステアリン酸以外の炭素源が銀粉に含まれないとした場合、ステアリン酸の含有量の測定方法は上記公報に記載の通りとなる。

[0033] また、本明細書において、例えば、銀粉の表面処理剤がベンゾトリアゾールである場合、該ベンゾトリアゾールの含有量は、特許第5523153号公報に記載されたベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール塩の定量分析方法に従って測定した。

具体的には、まず、銀粉を塩酸水溶液で洗浄し、洗浄液について吸光光度法による定量分析を行うことにより求めた。

[0034] なお、表面処理剤の種類は、銀粉を加熱し揮発した表面処理剤のガスクロマトグラフィーによる定性分析により特定できる。

[0035] <結晶子径>

結晶子径 D_x は、X線回折装置（株式会社リガク製の SmartLab）を用いて、Scherrer の式 ($D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$) によって求めた。ここで、Scherrer の式中、 D_{hkl} は結晶子径の大きさ (hkl に垂直な方向の結晶子の大きさ) (単位: nm) を意味し、 λ は測定 X 線の波長 (Cu ターゲット使用時 0.15405 nm) を意味し、 β は結晶子の大きさによる回折線の広がり (rad) (半価幅を用いて表す) を意味し、 θ は回折角のブラッグ角 (rad) (入射角と反射角が等しいときの角度であり、ピークトップの角度を使用する) を意味し、 K は Scherrer 定数 ($K = 0.94$) を意味する。なお、計算にはミラー指数 (111) 面のピークデータを用いてもよい。

[0036] (銀粉)

本発明の銀粉は、レーザー回折法による体積基準の D_{50} が $0.1 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下であり、 D_{BET} に対する D_{50} の比 (D_{50} / D_{BET}) が 1.3 以下であり、熱機械分析における $200^\circ C$ のときの収縮率が 1% 以上である。

上記のような銀粉であれば、導電性ペーストにおいて低温 ($150 \sim 200^\circ C$) で焼成した場合でも、優れた体積抵抗率を付与できる。その理由は、 D_{50} / D_{BET} が 1.3 以下であって単分散に近い状態の銀粉が、 $200^\circ C$ で所定の割合以上の収縮率を有することで、該銀粉を含む導電性ペーストを用いて得られた電極や導体パターン等において、 $200^\circ C$ では収縮率が少ない銀粉に比べて、焼成において銀粒子同士が良好な導電ネットワークを形成し得るためであると推察される。なお、本明細書では、低温 ($150 \sim 200^\circ C$) で焼成した場合でも体積抵抗率と断線率が小さいことを「低温焼成性がある」とも記載する。

また、上記のような銀粉であれば、導電性ペーストに優れた細線印刷性を付与できる。その理由は、 D_{50} を所定の範囲とすることにより、粒径が大き

いことによる細線印刷性の悪化と、当該銀粉を含む導電性ペーストの粘度の過度な上昇を効果的に抑制できたためであると推察される。

[0037] 熱機械分析における200℃のときの収縮率は、1.0%以上であり、1.1%以上であることが好ましく、1.3%以上であることがより好ましい。

熱機械分析における200℃のときの収縮率が1.0%以上であれば、低温焼成性を向上できる。

一方、 D_{50}/D_{BET} が1.3以下であるため収縮率が5.0%を超えることはなく、熱機械分析における200℃のときの収縮率は、例えば5.0%以下が好ましく、3.0%以下がより好ましい。

[0038] 熱機械分析における150℃のときの収縮率は、0.6%以上であることが好ましく、0.7%以上であることがより好ましく、0.8%以上であることが更により好ましい。

熱機械分析における150℃のときの収縮率が0.6%以上であれば、上述の低温焼成性をより効果的に得ることができる。

一方、熱機械分析における150℃のときの収縮率は、例えば3.0%以下が好ましく、1.5%以下がより好ましく、1.3%以下が更に好ましい。また、本発明の銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の熱機械分析における150℃の時の収縮率は、1.05%以上1.5%以下とすることができ、さらに、1.05%以上1.4%以下とすることができる。

[0039] D_{50}/D_{BET} は、1.3以下が好ましく、1.27以下であることがより好ましく、1.20以下であることが更により好ましい。

D_{50}/D_{BET} が1.3以下であれば、優れた分散性が得られるため、優れた細線印刷性を付与できる。

なお、 D_{50}/D_{BET} は1.0以上となることが多いが、本実施例のように1.0未満となる場合がある。この場合、 D_{50}/D_{BET} の値は0.8以上とする

ことが好ましい。

[0040] D_{50} は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。 D_{50} が上記範囲内であれば、導電性ペーストの細線印刷性を向上できる。また、本発明の銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の銀粉の D_{50} を $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、さらに、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0041] D_{10} は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

D_{10} が上記範囲内であれば、導電性ペーストの細線印刷性を向上できる。

[0042] D_{90} は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.55\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。 D_{90} が上記範囲内であれば、導電性ペーストの細線印刷性を向上できる。また、本発明の銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の銀粉の D_{90} を $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、さらに、 $0.55\ \mu\text{m}$ 以上 $0.85\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0043] D_{BET} は、 $0.22\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.28\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $0.30\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。また、 D_{BET} は $0.68\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.61\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.58\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

D_{BET} が上記範囲内であれば、導電性ペーストの細線印刷性を向上できる。

[0044] BET比表面積は、 $0.90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $2.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましく、 $1.80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。BET比表面積が $0.90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、適切な粒子活性が得られ、低温での焼成においても導電性ペーストを用いて形成される配線パターンの体積抵抗率の点で有利となる。また高密度化等への対応が容易である。一方、BET比表面積が $2.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、導電性ペーストとした際のペーストの取り扱いのし易さから有利である。また、本発明の銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の銀粉の比表面積を $1.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができ、さらに、 $1.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。

[0045] ここで、銀の真密度は $10.49 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるが、本発明の銀粉の真密度は、例えば $9.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $9.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $9.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが更に好ましく、 $10.49 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、本発明の銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の銀粉の親密度は、 $9.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $9.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下とすることができ、さらに、 $9.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $9.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下とすることができる。

[0046] D_{SEM} は、 $0.10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.20 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.25 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $0.35 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.90 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.80 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。 D_{SEM} が上記範囲内であれば、導電性ペー

ストの細線印刷性を向上できる。また、本発明の銀粉を用いた樹脂硬化型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の銀粉の D_{SEM} は、 $0.10\mu m$ 以上 $0.4\mu m$ 以下とすることができ、さらに、 $0.15\mu m$ 以上 $0.35\mu m$ 以下とすることができる。

[0047] 強熱減量 (loss) 値は、 0.3 質量%以上であることが好ましく、 0.35 質量%以上であることがより好ましい。また、 1.2 質量%以下であることが好ましく、 1.1 質量%以下であることがより好ましく、 0.8 質量%以下であることが更に好ましい。強熱減量値が 0.3 質量%以上であれば、銀粉同士の凝集を抑制し、分散性を向上できる。一方、強熱減量値が 1.2 質量%以下であれば、余分な不純物による抵抗値の悪化を防ぐことができる。また、本発明の銀粉を用いた樹脂型導電性ペーストを低温で焼成し得られる導電膜について、高い導電性を得ることを重視する場合には、本発明の銀粉の強熱減量値は、 0.65 質量%以上で 1.2 質量%以下とすることができ、さらに、 0.70 質量%以上 1.2 質量%以下とすることができる。

[0048] 結晶子径は、 $25nm$ 以上であることが好ましく、 $30nm$ 以上であることがより好ましく、又は $30nm$ 以上であってもよく、 $32nm$ 以上であることが更に好ましく、又は $32nm$ 以上であってもよく、 $38nm$ 以下であることが好ましい。

[0049] ここで、本発明の銀粉は、表面処理剤を含むことが好ましい。銀粉が表面処理剤を含めば、銀粉の分散性を向上できる。

なお、表面処理剤の具体例については、後述する「銀粉の製造方法」の項で説明する。

[0050] ここで、本発明の銀粉は、表面処理剤を含むことが好ましい。銀粉が表面処理剤を含めば、銀粉の分散性を向上できる。

なお、表面処理剤の具体例については、後述する「銀粉の製造方法」の項で説明する。

[0051] 本発明の銀粉は、特に限定されず、樹脂硬化型導電性ペーストや焼結型導電性ペースト等の導電性ペーストに用いることができるが、本発明の銀粉は、導電性ペーストにした場合に低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を有することから、樹脂硬化型導電性ペーストに好適に用いることができる。

[0052] (銀粉の製造方法)

本発明の銀粉の製造方法（以下、単に「製造方法」と称する場合がある。）は、銀含有溶液を流路に流し、流路の途中のpH調整剤添加位置でpH調整剤を流路に添加し、pH調整剤添加位置よりも下流の錯化剤添加位置で錯化剤を流路に添加し、錯化剤添加位置よりも下流の還元剤添加位置でヒドラジン系還元剤を流路に添加し、流路内で銀粉を還元析出させることを含む。

上記のような方法であれば、低温で焼成しても導電性ペーストに優れた体積抵抗率及び細線印刷性を付与可能な銀粉が得られる。また、本発明の製造方法であれば、上述した本発明の銀粉を得ることができる。

なお、本発明の製造方法では、連続的に銀含有溶液、pH調整剤、錯化剤、ヒドラジン系還元剤をこの順に供給し、これらを定量的に混合することで、銀錯体の形成の速度及び銀粉の還元析出の速度を一定に保ち、ひいては所定の銀粉を、定量的かつ連続的に得ることができる。

[0053] 銀含有溶液は、錯化剤と反応して銀錯体を形成する溶液であり、銀塩を含む溶液を使用することができる。例えば、硝酸銀、塩化銀、ギ酸銀、シュウ酸銀、硫酸銀等の水溶液が挙げられ、入手し易さ等の点から、硝酸銀水溶液が好ましい。

[0054] 銀含有溶液の銀濃度は、経済的な観点から、0.01モル/L以上が好ましく、0.05モル/L以上であることがより好ましく、0.10モル/L以上であることが更により好ましい。

一方、銀含有溶液の銀濃度は、還元析出後の粒子の粒子間距離を確保し、凝集を抑制する点から、0.5モル/L以下が好ましく、0.3モル/L以下であることがより好ましい。

- [0055] 本実施形態における流速とは、管内を液体が満ちているものとして、溶液の流量を管の断面積で割ることにより求めた値である。また、特定の位置から特定の位置まで間の経過時間は、位置間の長さを流速で割ることによって求めるものとする。銀含有溶液の流速は、生産性及び単分散な粒子形成の点から、 0.45 m/秒 以上が好ましく、より好ましくは 0.65 m/秒 以上であり、更により好ましくは 1.00 m/秒 以上である。また、凝集抑制及び単分散な粒子形成の点から、 3.20 m/秒 以下が好ましく、より好ましくは 2.70 m/秒 以下、更により好ましくは 2.00 m/秒 以下である。
- [0056] 本発明の製造方法においては、銀含有溶液を流路に流し、流路の途中のpH調整剤添加位置でpH調整剤を流路に添加することにより、銀含有溶液のpHを調整する。これにより、銀粉の粒径を効果的に調整できる。pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硝酸といった一般的なアルカリ性、酸性のpH調整剤を用いることができる。
- なお、pH調整剤は、通常、pH調整剤水溶液の状態で流路に添加される。pH調整剤の添加量は、製造しようとする銀粉の粒径に合わせて、適宜調整する。
- [0057] 本発明の製造方法においては、pH調整剤添加位置よりも下流の錯化剤添加位置で錯化剤を流路に添加することにより、銀錯体を形成させる。
- なお、錯化剤は、通常、錯化剤水溶液の状態で流路に添加される。
- [0058] 錯化剤としては、アンモニア、アンモニウム塩、クエン酸、酢酸等が挙げられ、その中でもアンモニアが好ましい。アンモニアはアンモニア水として添加することができる。
- 例えば、錯化剤としてアンモニア水を添加した場合、銀アンミン錯体が形成される。銀アンミン錯体は、ヒドラジンにより容易に還元できるため好ましい。
- [0059] アンモニア水の濃度は、経済的な観点から、 0.35 モル/L 以上であることが好ましく、 0.50 モル/L 以上であることがより好ましく、 $1.6.2\text{ モル/L}$ 以下であることが好ましく、 15.1 モル/L 以下であることが

より好ましく、10.0モル/L以下であることが更に好ましい。

[0060] 銀1モルに対するアンモニアの添加量は、2.10モル以上であることが好ましく、2.20モル以上であることがより好ましい。

一方、銀1モルに対するアンモニアの添加量は、10.00モル以下であることが好ましく、8.00モル以下であることがより好ましい。

[0061] 錯化剤添加位置において添加される錯化剤の流速は、0.40m/秒以上が好ましく、より好ましくは0.60m/秒以上であり、更により好ましくは1.00m/秒以上であり、3.20m/秒以下が好ましく、より好ましくは2.70m/秒以下であり、更により好ましくは2.00m/秒以下である。

[0062] アンモニア以外の錯化剤を使用した場合についても、錯体形成するのに要する銀量に対する錯化剤の量を考慮して、上記に準じた濃度、添加量及び流量とすることができる。

[0063] 本発明の製造方法においては、錯化剤添加位置よりも下流の還元剤添加位置で流路にヒドラジン系還元剤を添加することにより、銀粉を還元析出させる。

なお、本発明におけるヒドラジン系還元剤としては、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、炭酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、フェニルヒドラジン等があり、好ましくはヒドラジン、炭酸ヒドラジンであり、より好ましくはヒドラジンである。ヒドラジンを用いることにより、所望の粒径の銀粉を安定的に得ることができる。通常、ヒドラジン系還元剤は水溶液の状態で流路に添加される。

[0064] ヒドラジン水溶液のヒドラジンの濃度は、均一な還元反応の観点から、0.025モル/L以上であることが好ましく、0.05モル/L以上であることがより好ましく、0.10モル/L以上であることが更により好ましく、3.3モル/L以下であることが好ましく、2.0モル/L以下であることがより好ましく、1.0モル/L以下であることが更により好ましい。

また、ヒドラジン系還元剤水溶液中のヒドラジン系還元剤の濃度は、均一

な還元反応の観点から、0.025モル/L以上であることが好ましく、0.05モル/L以上であることがより好ましく、0.10モル/L以上であることが更により好ましく、3.3モル/L以下であることが好ましく、2.0モル/L以下であることがより好ましく、1.0モル/L以下であることが更により好ましい。

[0065] 銀1モルに対するヒドラジンの添加量は、未反応の銀が実質的に発生しないことが好ましく、0.26モル以上であることが好ましく、0.28モル以上であることがより好ましい。

一方、銀1モルに対するヒドラジンの添加量は必要以上の還元剤を添加しないために、0.88モル以下であることが好ましく、0.75モル以下であることがより好ましく、0.50モル以下であることが更により好ましい。

また、銀1モルに対するヒドラジン系還元剤の添加量は、未反応の銀が実質的に発生しないことが好ましく、0.26モル以上であることが好ましく、0.28モル以上であることがより好ましい。

一方、銀1モルに対するヒドラジン系還元剤の添加量は必要以上の還元剤を添加しないために、0.88モル以下であることが好ましく、0.75モル以下であることがより好ましく、0.50モル以下であることが更により好ましい。

[0066] 本発明の製造方法では、還元剤を流路に添加する直前の銀錯体溶液の流速は、生産性の点から、0.50m/秒以上が好ましく、より好ましくは0.75m/秒以上であり、更に好ましくは1.0m/秒以上である。また、凝集を抑制し、単分散な粒子を形成する点から、3.5m/秒以下が好ましく、より好ましくは3.0m/秒以下であり、更により好ましくは2.0m/秒以下である。

[0067] 還元剤を流路に添加するときの還元剤の流速は、還元剤直前の銀錯体溶液の流速に対して、0.5倍以上が好ましく、0.8倍以上が更に好ましい。また、配管壁面へ液流れが大きくなり、混合効率が低下することを抑制する

点から、2.5倍以下が好ましく、より好ましくは2.0倍以下であり、更により好ましくは1.5倍以下である。

[0068] 本発明の製造方法においては、銀錯体を形成したところにヒドラジン系還元剤を添加するため、錯化剤添加位置から還元剤添加位置まで、銀含有溶液が流れるのに要する時間（錯化剤添加位置から還元剤添加位置までの長さを、還元剤添加直前での銀錯体溶液の流速で割った経過時間）は、0.1秒以上であることが好ましく、0.5秒以上であることがより好ましい。

一方、錯体を形成してからの経過時間が長くなると銀錯体の安定度が高くなり還元反応が進みにくくなるおそれがあるため、還元剤添加時の銀錯体の鮮度をよくするため、経過時間は、10.0秒以内であることが好ましく、5.0秒以内であることがより好ましい。

[0069] 本発明の製造方法においては、錯化剤添加位置と還元剤添加位置の間、又は還元剤添加位置の下流側で、流路に表面処理剤を添加することができる。表面処理剤の添加は、還元析出した銀粉の凝集を抑制する点で有利である。添加は、錯化剤添加位置と還元剤添加位置の間の時点で行うことが好ましい。

[0070] 表面処理剤としては、脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、有機金属、キレート形成剤、保護コロイド等が挙げられる。表面処理剤は、銀含有溶液の銀に対して、0.3質量%以上1.3質量%以下となる量で使用する事ができる。表面処理剤は、エマルション、溶液等の形態で用いてもよい。

[0071] (1) 脂肪酸

脂肪酸としては、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸、リシノール酸等が挙げられる。

[0072] (2) 脂肪酸塩

脂肪酸塩としては、上記(1)の脂肪酸の金属塩が挙げられ、金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、コバルト、マンガン、鉛、亜鉛、スズ、ストロンチ

ウム、ジルコニウム、銀、銅等が挙げられる。

[0073] (3) 界面活性剤

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪族4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、イミダゾリニウムベタイン等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。

[0074] 有機金属としては、アセチルアセトントリブトキシジルコニウム、クエン酸マグネシウム、ジエチル亜鉛、ジブチルスズオキシド、ジメチル亜鉛、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、トリエチルインジウム、トリエチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルガリウム、モノブチルスズオキシド、テトライソシアネートシラン、テトラメチルシラン、テトラメトキシシラン、モノメチルトリイソシアネートシラン、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

[0075] (5) キレート形成剤

キレート形成剤としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、2H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、4H-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1H-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3, 4-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 4-チアトリアゾール、2H-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3, 5-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 5-チアトリアゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール等及びこれらのキレート形成剤の塩やコハク酸、マロン酸、グルタル酸、

アジピン酸等のジカルボン酸をはじめとするポリカルボン酸等が挙げられる。

[0076] (6) 保護コロイド

保護コロイドとしては、ペプチド、ゼラチン、アルブミン、アラビアゴム、プロタルビン酸、リサルビン酸、膠等が挙げられる。

[0077] 表面処理剤としては、銀粒子表面への修飾のしやすさの点から、(1) 脂肪酸が好ましく、中でも、ステアリン酸が好ましい。(1) 脂肪酸はエマルションの形態であることが好ましく、例えばステアリン酸エマルション等が挙げられる。

[0078] 本発明の製造方法においては、還元剤の添加直前における銀錯体溶液の温度は、還元反応の反応性の点から、20℃以上であることが好ましく、30℃以上であることがより好ましい。

一方、流路を流れる液の温度は、操業性の観点から、65℃以下であることが好ましく、60℃以下であることがより好ましい。

[0079] 本発明の製造方法においては、ミキサーを用いて、流路の軸方向に螺旋回転を加えて液混合を行ってもよい。

[0080] 本発明の製造方法においては、還元析出した銀粉を含む液（以下「銀粉含有液」ともいう。）を流路外に放出し、回収することで銀粉を得ることができる。

なお、銀粉含有液は、通常、スラリー又は分散液の状態で得られる。

[0081] 還元剤添加から銀粉含有液が流路外に放出されるまでの時間は、還元反応の終了を見込むことができる点から、1秒以上であることが好ましく、2秒以上であることがより好ましい。

一方、還元剤添加から銀粉含有液が流路外に放出されるまでの時間は、配管への居着きを抑制する点から、10秒以下であることが好ましく、5秒以下であることがより好ましい。

[0082] 流路外に放出した銀粉含有液を、濾過、水洗することによって、銀粉と水を含み、流動性がほとんどない塊状のケーキが得られる。

このケーキを、強制循環式大気乾燥機、真空乾燥機、気流乾燥装置等の乾燥機で乾燥することにより本発明の銀粉が得られる。該ケーキ中の水分を低級アルコール等で置換することにより、乾燥を早めることができる。

該ケーキに対し、乾式解砕処理、表面平滑処理等を施すことができる。乾式解砕処理は、例えば、サンプルミル、ブレンダー、コーヒーミル、マルチパーパスミキサー等を用いて行うことができる。また、表面平滑処理は、高速攪拌機を使用して粒子同士を機械的に衝突させることにより行うことができる。

その後、分級処理により、所定粒径より大きい銀粉の凝集体を除去してもよい。

さらに、該ケーキに対しては、乾燥、解砕及び分級を行なうことができる一体型の装置（（株）ホソカワミクロン製のドライマイスタ、ミクロンドライヤ等）を用いて、乾燥、粉碎、分級を行なってもよい。

[0083] （銀粉製造装置）

本発明の銀粉製造装置は、銀含有溶液に pH 調整剤と錯化剤と還元剤としてヒドラジン系還元剤を添加して銀粉を還元析出させる銀粉製造装置であって、銀含有溶液の流路を形成する管と、管に接続する pH 調整剤添加部と、錯化剤添加部を有し、硝酸添加部と錯化剤添加部より下流側で管に接続する還元剤添加部とを有する。硝酸添加部と錯化剤添加部より下流側で還元剤添加部の手前に表面処理剤添加部を有することも好ましい。以下では、図を参照して、本発明の製造方法に用いられ得る銀粉製造装置の一例を説明する。

[0084] 図 1 は、銀粉製造装置の一例の外観斜視図である。

図 1 では、銀粉製造装置 1 は、銀含有溶液を流す管 2、pH 調整剤を供給する pH 調整剤供給管 7、pH 調整剤供給管 7 よりも下流に位置し、錯化剤を供給する錯化剤供給管 6、錯化剤供給管 6 よりも下流に位置し、表面処理剤を供給する表面処理剤供給管 5、及び表面処理剤供給管 5 よりも下流に位置し、還元剤としてのヒドラジン系還元剤を供給する還元剤添加部材 10 を有する。還元剤添加部材 10 には還元剤供給管 4 a 及び 4 b が偏心して接続

している。図 1 の銀粉製造装置 1 は、錯化剤供給管 6 と還元剤添加部材 10 との間に表面処理剤供給管 5 を備えているが、表面処理剤供給管 5 は還元剤添加部材 10 よりも下流側に配置されていてもよい。

[0085] pH調整剤添加部、錯化剤添加部、表面処理剤添加部は、それぞれ Y 字型管路又は T 字型管路であってもよく、銀含有溶液の流路を形成する管の途中に、第 2 の管を接続して、銀含有溶液の流路と第 2 の管の流路とが合流する構造であってもよい。あるいは、pH調整剤添加部、錯化剤添加部、表面処理剤添加部は、それぞれ同軸二軸管路であってもよい。

[0086] 上記還元剤は、流路に対して一方向から還元剤を添加するのでは、還元剤が添加点と反対側に到達するまでに時間を要し、還元剤添加位置における還元剤の濃度のバラツキが発生する恐れがある。そのため、Y 字管や T 字管を用いて、銀錯体溶液と還元剤とを合流部で接触させ、混合する場合についても同様の理由で濃度のバラツキが発生する恐れがある。また、同軸二重管により流路の中心位置で還元剤を添加する場合は、銀錯体溶液の流れと並行に還元剤が添加されるため、銀錯体溶液と還元剤が混ざり合うまでに時間を要するうえ、同軸二重管では管中央の流速が相対的に早く、壁面付近の流速が相対的に遅くなるため、粒子の成長が不均一になりやすい。

[0087] 還元剤の添加は、流路に対して 2 以上の方向で行われることが好ましく、より好ましくは 4 以上の方向であり、流路の外周の全方向から添加されることが特に好ましい。口述する開口の個数と形状によって還元剤の添加を流路に対して複数の方向から行うことができる。

[0088] 複数の方向は、それぞれ流路に対して 75 度以上 105 度以下の角度をなすことが好ましい。略垂直で還元剤を流路に添加することは、銀錯体溶液と還元剤が速やかに混合する点から有利である。流路に対する角度はより好ましくは 80 度以上 100 度以下である。「流路に対して」とは、「銀錯体溶液が流れる管の軸方向に対して」と言い換えることができる。

[0089] 本発明の銀粉製造装置を用いれば、導電性ペーストに優れた低温加熱性及び細線印刷性を付与可能な銀粉が得られる。

[0090] 図2Aは、図1の還元剤添加部材10の還元剤供給管4a及び4bの中心位置における銀錯体溶液の流路に垂直な断面図である。図2Bは、銀錯体溶液の流路と水平方向の断面図であり、図2AのA-A線断面図である。図2Cは、銀錯体溶液の流路と水平方向の断面図であり、図2AのB-B線断面図である。

[0091] 図2Aでは、銀錯体溶液の流路となる管2の外周に沿って隙間13を有し、隙間13と還元剤供給管4a及び4bの管内が接続している。図2AのB-B線断面図である図2Cに示すように、隙間13の銀錯体溶液の流路の下流側は、管2の内周に沿って径方向外側に向いた開口11を有するスリット部12に繋がっている。そして、図2AのA-A線断面図である図2Bに示すように、還元剤供給管4aの管内及び4bの管内より、隙間13に還元剤が流し込まれると、還元剤は隙間13内を介してスリット部12に到達し、還元剤がスリット部12の開口11から管2内に、管2の周全体から略垂直（例えば、75度以上105度以下）に入り、銀錯体溶液に添加される。ここで、銀錯体溶液の流路に対して還元剤が入る角度は、管2の軸方向と、還元剤が管2内に入る開口11の開口方向とが交わる角度である。開口方向は、図2Bに示すようにスリット部12の開口近辺の壁面に沿う方向であるとみなすことができる。

[0092] 還元剤供給管4a及び4bに流す還元剤の流量と開口11の総面積の大きさによって、還元剤を銀錯体溶液の流路に添加するときの還元剤の流速を制御することができる。前述の範囲に還元剤の流速を制御することにより、銀錯体と還元剤の反応を速やかに行うことができ、それにより、粒度分布の幅がシャープな銀粉を得ることができる。

[0093] 図2B及び図2Cにおけるスリット部12が有する開口11の幅をスリット幅と呼称する。スリット幅は、開口11の総面積の大きさを小さくするために、還元剤供給管の直径よりも狭くすることが好ましい。還元剤の添加が流路に対し複数の方向から行うことができ、還元剤供給管の直径よりも狭いスリット幅を形成することができる隙間13及びスリット部12の形状とし

ては、図2 A～Cの構造に限定されず、様々な変形が可能である。また、スリット部12の開口11を管2の全周に設けるのではなく複数の貫通孔とする等の変形も可能である。

[0094] 還元剤添加部材10に還元剤を流し込む還元剤供給管は、1つ以上あればよく、2つ以上あることも好ましい。還元剤供給管が2つ以上ある場合は、還元剤供給管から開口11につながる還元剤の流路は、対向させたり、偏心させたりすることができる。図2 A～Cでは、還元剤供給管4a及び4bが、管2の中心に対して互いに偏心して接続しており、還元剤供給管4a及び4bの流路は、開口11を有するスリット部12に接続している。複数の還元剤供給管を接続するに当たり、少なくとも2本の還元剤供給管が互いに偏心するようにすると、銀錯体溶液の流路（管2）の外周を一方向に回転させながら、還元剤をスリット部12が有する開口11に流入させることができる。

還元剤が銀錯体溶液の流路の外周を回転するにあたって、還元剤の流路（隙間13又はスリット部12）の断面積を変化させることで、開口11に向かう還元剤の流量を調整してもよい。

[0095] （樹脂硬化型導電性ペースト）

本発明の樹脂硬化型導電性ペーストは、上述した本発明の銀粉を含む。樹脂硬化型導電性ペーストに含まれる金属粉において、本発明の銀粉の金属粉総量に占める割合が、20～100%であれば良い。本発明の銀粉以外の金属粉としては、本発明の銀粉よりも粒径（ D_{50} ）が大きい銀粉を含むことも好ましい。本発明の樹脂硬化型導電性ペーストは、本発明の銀粉を含むため体積抵抗率及び細線印刷性に優れている。

なお、本発明の樹脂硬化型導電性ペーストは、通常、本発明の銀粉と、樹脂及び溶剤を含む。また、本発明の樹脂硬化型導電性ペーストは、任意に、銀粉、樹脂、及び溶剤以外の成分（以下、「その他の成分」と称する場合がある。）を更に含んでもよい。

[0096] 樹脂は、特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエ

ステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、エチルセルロースである。これらは単独でも、2種以上の任意の比率での組み合わせでもよい。

[0097] 溶剤は、特に限定されず、例えば、テルピネオール、ブチルカルビトール、テキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶剤；ブチルカルビトールアセテート、酢酸エチル等のエステル系溶剤；トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらは単独でも、2種以上の任意の比率での組み合わせでもよい。

[0098] その他の成分としては、例えば、分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、スリッパ剤等が挙げられる。

[0099] 樹脂硬化型導電性ペーストの製造方法は、特に限定されず、本発明の銀粉、有機バインダ、溶剤、及び任意のその他の成分を混合する方法が挙げられる。混合の方法は、特に限定されず、例えば、自公転式攪拌機、超音波分散、ディスパー、3本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、2軸ニーダー等を用いることができる。

[0100] 本発明の樹脂硬化型導電性ペーストは、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、フォトリソグラフィ法等の印刷、ディッピング等により、基板上に塗布し、塗膜を形成することができる。レジストを利用したフォトリソグラフィ等により、塗膜を所定パターン形状としてもよい。

[0101] 塗膜を加熱して硬化させることにより、導電膜を形成することができる。加熱硬化は、大気雰囲気下で行っても、窒素等の非酸化性雰囲気下で行ってもよい。

[0102] 本発明の樹脂硬化型導電性ペーストは、低温で焼成しても体積抵抗率及び細線印刷性に優れているため、比較的低温で加熱して電極や導体パターンが形成されるヘテロジャンクション（HJT）型太陽電池等の製造に好適に用いることができる。

実施例

[0103] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、BET比表面積、真密度、BET径 D_{BET} 、平均一次粒子径 D_{SEM} 、粒度分布、強熱減量（ $lg-loss$ ）値、表面処理剤の定量、結晶子径、及び銀粉の収縮率（ $200^{\circ}C$ 及び $150^{\circ}C$ ）は、先に述べた手法で測定又は算出した。

[0104] （実施例1）

図1及び図2A～Cに示す銀粉製造装置1を用いて銀粉を製造した。

0.160モル/Lの硝酸銀水溶液を、液温 $50^{\circ}C$ で、管2（内径20mm）に流量23.35L/minで導入し、同軸二重管であるpH調整剤供給管7（内径6mm）から0.024モル/Lの硝酸水溶液を流量2.13L/minで導入してpHを調整し、同軸二重管である錯化剤供給管6（内径6mm）から錯化剤としての4.500モル/Lのアンモニア水を流量2.33L/minで導入し、管2内で銀アンミン錯体を生成した。

還元剤添加部材10の上流の表面処理剤供給管5（内径6mm）から、表面処理剤（0.10質量%セロゾール920（中京油脂株式会社製、ステアリン酸15.5wt%含有）を流量2.19L/minで導入した。硝酸銀水溶液の量は、pH調整剤・錯化剤・還元剤・表面処理剤を添加した後の総液量中の銀濃度が0.115モル/Lとなる量である。

還元剤添加部材10のスリット部12（スリット幅0.44mm、管内径20.6mm）の全周から還元剤としての0.50モル/Lのヒドラジン水溶液を流量2.55L/minで導入し、銀粉を析出させた。スリット幅0.44mmのスリット部から入る還元剤の流速は1.49m/秒であり、還元剤が入る位置の管2内径20.6mmにおける還元剤の添加直前の銀アンミン錯体の流速は1.50m/秒であり、還元剤の流速に対する錯体の流速の比（錯体流速/還元剤流速）は1.01である。

銀粉製造装置の稼働時間（表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定した後の、銀アンミン錯体への還元剤導入の開始から停止までの時間）

は616秒とした。なお、表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定する前に生成されたスラリーは、別容器で受け、固液分離以降の工程には供さなかった。

上記において、硝酸銀水溶液の流路入口から硝酸水溶液添加位置まで0.5秒、硝酸水溶液添加位置からアンモニア水添加位置まで0.5秒、アンモニア水添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで2.12秒(2.1m)、表面処理剤添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで0.12秒、ヒドラジン水溶液添加位置の直前の銀アンミン錯体水溶液の温度は47.2℃であった。

[0105] 管2から銀粉含有スラリーを放出した。ヒドラジン水溶液添加位置から放出までの時間は約2秒であった。還元反応が安定化した後の銀粉含有スラリーを回収し、固液分離して得られた固形物を純水で洗浄して、固形物中の不純物を除去する。この洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度により判断することができ、この電気伝導度が0.5mS/m以下になるまで洗浄し、乾燥して銀粉3.8kgを得た。

[0106] 上記で得られた銀粉をサンプルミル(協立理工株式会社製、SK-M10)を用いて、銀粉120gを仕込み90秒で2回解砕し、実施例1に係る銀粉を得た。

実施例1に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例1に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3に示し、図3のグラフの一部(0℃～250℃)を拡大したグラフを図4に示し、SEM写真(20000倍)を図5に示す。

[0107] (実施例2)

0.153mol/Lの硝酸銀水溶液を、液温50℃で、管2(内径20mm)に流量23.35L/minで導入し、同軸二重管であるpH調整剤供給管7(内径6mm)から0.008mol/Lの硝酸水溶液を流量3.15L/minで導入してpHを調整し、同軸二重管である錯化剤供給管6(内径6mm)から4.919mol/Lのアンモニア水溶液を流量2.33L/m

inで導入し、管2内で銀アンミン錯体を生成した。

還元剤添加部材10の上流の表面処理剤供給管5（内径6mm）から、表面処理剤（0.10質量%セロゾール920（中京油脂株式会社製、ステアリン酸15.5wt%含有）を流量2.19L/minで導入した。硝酸銀水溶液の量は、pH調整剤・錯化剤・還元剤・表面処理剤を添加した後の総液量中の銀濃度が0.106mol/Lとなる量である。

還元剤添加部材10のスリット部（スリット幅0.44mm、管内径20.6mm）の全周から0.478mol/Lのヒドラジン水溶液を流量2.55L/minで導入し、銀粉を析出させた。スリット幅0.44mmのスリット部から入る還元剤の流速は1.49m/秒であり、還元剤が入る位置の管2内径20.6mmにおける還元剤の添加直前の銀アンミン錯体の流速は1.55m/秒であり（硝酸銀水溶液、硝酸水溶液、アンモニア水溶液の流量の合算値から算出）、還元剤の流速に対する錯体の流速の比（錯体流速/還元剤流速）は1.04である。

銀粉製造装置の稼働時間（表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定した後の、銀アンミン錯体への還元剤導入の開始から停止までの時間）は115秒とした。なお、表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定する前に生成されたスラリーは、別容器で受け、固液分離以降の工程には供さなかった。

上記において、硝酸銀水溶液の流路入口から硝酸水溶液添加位置まで0.5秒、硝酸水溶液添加位置からアンモニア水溶液添加位置まで0.48秒、アンモニア水溶液添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで2.05秒（2.1m）、表面処理剤添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで0.12秒、ヒドラジン水溶液添加位置の直前の銀アンミン錯体溶液の温度は46.6℃であった。

[0108] 管2から銀粉含有スラリーを放出した。ヒドラジン水溶液添加位置から放出までの時間は約2秒であった。還元反応が安定化した後の銀粉含有スラリーを回収し、固液分離して得られた固形物を純水で洗浄して、固形物中の不

純物を除去する。この洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度により判断することができ、この電気伝導度が 0.5 mS/m 以下になるまで洗浄し、乾燥した銀粉、 0.55 kg を得た。

[0109] なお、実施例2にて得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例2に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例2に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3、図4に示す。SEM写真(20000倍)を図6に示す。

[0110] (実施例3)

0.160 mol/L の硝酸銀水溶液を、液温 50°C で、管2(内径 20 mm)に流量 23.35 L/min で導入し、同軸二重管であるpH調整剤供給管7(内径 6 mm)から 0.024 mol/L の硝酸水溶液を流量 2.13 L/min で導入してpHを調整し、同軸二重管である錯化剤供給管6(内径 6 mm)からの 4.436 mol/L のアンモニア水溶液を流量 2.33 L/min で導入し、管2内で銀アンミン錯体を生成した。

還元剤添加部材10の上流の表面処理剤供給管5(内径 6 mm)から、表面処理剤($0.10\text{ 質量}\%$ セロゾール920(中京油脂株式会社製、ステアリン酸 $15.5\text{ wt}\%$ 含有))を流量 2.19 L/min で導入した。硝酸銀水溶液の量は、pH調整剤・錯化剤・還元剤・表面処理剤を添加した後の総液量中の銀濃度が 0.115 mol/L となる量である。

還元剤添加部材10のスリット部(スリット幅 0.44 mm 、管内径 20.6 mm)の全周から 0.50 mol/L のヒドラジン水溶液を流量 2.55 L/min で導入し、銀粉を析出させた。スリット幅 0.44 mm のスリット部から入る還元剤の流速は 1.49 m/秒 であり、還元剤が入る位置の管2内径 20.6 mm における還元剤の添加直前の銀アンミン錯体の流速は 1.50 m/秒 であり硝酸銀水溶液、硝酸水溶液、アンモニア水溶液の流量の合算値から算出)、還元剤の流速に対する錯体の流速の比(錯体流速/還元剤流速)は 1.01 であった。

銀粉製造装置の稼働時間（表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定した後の、銀アンミン錯体への還元剤導入の開始から停止までの時間）は617秒とした。なお、表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定する前に生成されたスラリーは、別容器で受け、固液分離以降の工程には供さなかった。

上記において、硝酸銀水溶液の流路入口から硝酸水溶液添加位置まで0.5秒、硝酸水溶液添加位置からアンモニア水溶液添加位置まで0.5秒、アンモニア水溶液添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで2.12秒（2.1m）、表面処理剤添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで0.12秒、ヒドラジン水溶液添加位置の直前の銀アンミン錯体溶液の温度は47.4℃であった。

[0111] 管2から銀粉含有スラリーを放出した。ヒドラジン水溶液添加位置から放出までの時間は約2秒であった。還元反応が安定化した後の銀粉含有スラリーを回収し、固液分離して得られた固形物を純水で洗浄して、固形物中の不純物を除去する。この洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度により判断することができ、この電気伝導度が0.5mS/m以下になるまで洗浄し、乾燥した銀粉、3.6kgを得た。

[0112] なお、実施例3にて得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例3に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例3に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3、図4に示す。SEM写真（20000倍）を図7に示す。

[0113] （実施例4）

0.160mol/Lの硝酸銀水溶液を、液温50℃で、管2（内径20mm）に流量27.24L/minで導入し、同軸二重管であるpH調整剤供給管7（内径6mm）から0.024mol/Lの硝酸水溶液を流量2.49L/minで導入してpHを調整し、同軸二重管である錯化剤供給管6（内径6mm）から4.436mol/Lのアンモニア水溶液を流量2.72L/m

i nで導入し、管2内で銀アンミン錯体を生成した。

還元剤添加部材10の上流の表面処理剤供給管5（内径6mm）から、表面処理剤（0.10質量%セロゾール920（中京油脂株式会社製、ステアリン酸15.5wt%含有）を流量2.55L/minで導入した。硝酸銀水溶液の量は、pH調整剤・錯化剤・還元剤・表面処理剤を添加した後の総液量中の銀濃度が0.115mol/Lとなる量である。

還元剤添加部材10のスリット部（スリット幅0.44mm、管内径20.6mm）の全周から0.50mol/Lのヒドラジン水溶液を流量2.97L/minで導入し、銀粉を析出させた。スリット幅0.44mmのスリット部から入る還元剤の流速は1.74m/秒であり、還元剤が入る位置の管2内径20.6mmにおける還元剤の添加直前の銀アンミン錯体の流速は1.75m/秒であり、還元剤の流速に対する錯体の流速の比（錯体流速/還元剤流速）は1.01である。

銀粉製造装置の稼働時間（表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定した後の、銀アンミン錯体への還元剤導入の開始から停止までの時間）は568秒とした。なお、表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定する前に生成されたスラリーは、別容器で受け、固液分離以降の工程には供さなかった。

上記において、硝酸銀水溶液の流路入口から硝酸水溶液添加位置まで0.43秒、硝酸水溶液添加位置からアンモニア水溶液添加位置まで0.43秒、アンモニア水溶液添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで1.82秒（2.1m）、表面処理剤添加位置からヒドラジン水溶液添加位置まで0.10秒、ヒドラジン水溶液添加位置の直前の銀アンミン錯体溶液の温度は47.3℃であった。

[0114] 管2から銀粉含有スラリーを放出した。ヒドラジン水溶液添加位置から放出までの時間は約1.7秒であった。還元反応が安定化した後の銀粉含有スラリーを回収し、固液分離して得られた固形物を純水で洗浄して、固形物中の不純物を除去する。この洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度により判

断することができ、この電気伝導度が 0.5 mS/m 以下になるまで洗浄し、乾燥した銀粉、 3.2 kg を得た。

[0115] なお、実施例4にで得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例4に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例4に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3、図4に示す。SEM写真（ $200\times$ ）を図8に示す。

[0116] （実施例5）

0.070 mol/L の硝酸銀水溶液を、液温 50°C で、菅2（内径 20 mm ）に流量 23.35 L/min で導入し、同軸二重管であるpH調整剤供給管7（内径 6 mm ）から 0.016 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液を流量 2.13 L/min で導入してpHを調整し、同軸二重管である錯化剤供給管6（内径 6 mm ）から錯化剤としての 3.773 mol/L のアンモニア水を流量 2.33 L/min で導入し、菅2内で銀アンミン錯体を生成した。

還元剤添加部材10の上流の表面処理剤供給管5（内径 6 mm ）から、ステアリン酸濃度 $0.08\text{ 質量\%}$ の表面処理剤（セロゾール920（中京油脂株式会社製、ステアリン酸 $15.5\text{ wt\%}$ 含有）を流量 2.19 L/min で導入した。硝酸銀水溶液の量は、pH調整剤・錯化剤・還元剤・表面処理剤を添加した後の総液量中の銀濃度が 0.050 mol/L となる量である。

還元剤添加部材10のスリット部12（スリット幅 0.44 mm 、管内径 20.6 mm ）の全周から還元剤としての 0.240 mol/L の炭酸ヒドラジン水溶液を流量 2.55 L/min で導入し、銀粉を析出させた。スリット幅 0.44 mm のスリット部から入る還元剤の流速は 1.49 m/秒 であり、還元剤が入る位置の菅2内径 20.6 mm における還元剤の添加直前の銀アンミン錯体の流速は 1.50 m/秒 であり、還元剤の流速に対する錯体の流速の比（錯体流速／還元剤流速）は 1.01 であった。

銀粉製造装置の稼働時間（表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが

安定した後の、銀アンミン錯体への還元剤導入の開始から停止までの時間)は83秒とした。なお、表面処理剤を導入した銀アンミン錯体の流れが安定する前に生成されたスラリーは、別容器で受け、固液分離以降の工程には供さなかった。

上記において、硝酸銀水溶液の流路入口から炭酸ナトリウム水溶液添加位置まで0.5秒、炭酸ナトリウム水溶液添加位置からアンモニア水添加位置まで0.5秒、アンモニア水添加位置から炭酸ヒドラジン水溶液添加位置まで2.12秒(2.1m)、表面処理剤添加位置から炭酸ヒドラジン水溶液添加位置まで0.12秒、炭酸ヒドラジン水溶液添加位置の直前の銀アンミン錯体水溶液の温度は46.5℃であった。

[0117] 管2から銀粉含有スラリーを放出した。炭酸ヒドラジン水溶液添加位置から放出までの時間は約2秒であった。還元反応が安定化した後の銀粉含有スラリーを回収し、固液分離して得られた固形物を純水で洗浄して、固形物中の不純物を除去する。この洗浄の終点は、洗浄後の水の電気伝導度により判断することができ、この電気伝導度が0.5mS/m以下になるまで洗浄し、乾燥して銀粉0.24kgを得た。

[0118] なお、実施例5にて得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例5に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例5に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3、図4に示す。SEM写真(20000倍)を図9に示す。

[0119] (実施例6)

錯化剤としてのアンモニア水の濃度を3.144mol/Lとして、稼働時間を85秒とした以外は、実施例5と同様にして、実施例6に係る銀粉を得た。得られた銀粉は0.25kgであった。

なお、実施例6にて得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例6に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例6

に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3，図4に示す。SEM写真（20000倍）を図10に示す。

[0120]（実施例7）

錯化剤としてのアンモニア水の濃度を3.041モル/Lとして、稼働時間を84秒とした以外は、実施例5と同様にして、実施例7に係る銀粉を得た。得られた銀粉は0.25kgであった。

なお、実施例7にて得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例7に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例7に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3，図4に示す。SEM写真（20000倍）を図11に示す。

[0121]（実施例8）

錯化剤としてのアンモニア水の濃度を2.728モル/Lとして、稼働時間を84秒とした以外は、実施例5と同様にして、実施例8に係る銀粉を得た。得られた銀粉は0.25kgであった。

なお、実施例8にて得られた銀粉は、実施例1と同様の粉碎処理を行った。

実施例8に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、実施例8に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3，図4に示す。

SEM写真（20000倍）を図12に示す。

[0122]（比較例1）

銀を40.99g（0.38モル）含有する硝酸銀水溶液3233.4gに、濃度28質量%の工業用アンモニア水124.65g（銀1モルに対してアンモニア5.4モル当量に相当する）を加えて、銀アンミン錯体水溶液を得た。

この銀アンミン錯体水溶液に、濃度20質量%の水酸化ナトリウム水溶液2.28gを加え、液温を25℃に調整した後に、攪拌しながら濃度7.3質量%のヒドラジン水溶液111.17gを加え、銀粒子を含むスラリーを

得た。さらに、得られた銀粒子を含むスラリーに対し、1.55質量%ステアリン酸エマルジョン12.69gを加えて攪拌した。その後、攪拌を止めて銀粒子を沈降させ、この銀粒子が沈殿した液をろ過し、通水後の液の電気伝導度が0.5mS/m以下になるまで水洗し、73℃で真空乾燥させた。

[0123] 上記の銀粉製造を3回繰り返して得られた銀粉をサンプルミル（協立理工株式会社製、SK-M10）を用いて、銀粉120gを仕込み90秒で2回解砕し、比較例1に係る銀粉を得た。

[0124] 比較例1に係る銀粉についての測定結果等を表3に示す。また、比較例1に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図3、図4に示す。SEM写真（20000倍）を図13に示す。

[0125] （比較例2）

銀を45.32g（0.42モル）含有する硝酸銀水溶液3374.7gに、60質量%硝酸水溶液を3.3g添加し、更に、濃度28質量%の工業用アンモニア水76.5g（銀1モルに対しアンモニア3モル当量に相当する）を加えて、銀アンミン錯体水溶液を得た。

この銀アンミン錯体水溶液の液温を35℃に調整した。その後、攪拌しながら、アゾール類として、1.1質量%のベンゾトリアゾールナトリウム水溶液を20.57g添加（ベンゾトリアゾールナトリウムを銀に対して0.5質量%添加）して第一液を得た。その後、第一液に還元剤として、濃度5.6質量%の含水ヒドラジン水溶液142.7gを加え、銀微粒子を含むスラリーを第二液として得た。更に、第二液に対し、1.55質量%のステアリン酸エマルジョン17.54gを加えて攪拌した。その後、攪拌を止めて銀粒子を沈降させ、この銀粒子が沈殿した液をろ過し、通水後の液の電気伝導度が0.5mS/m以下になるまで水洗し、73℃で真空乾燥させた。

[0126] 上記の銀粉製造を3回繰り返して得られた銀粉をサンプルミル（協立理工株式会社製、SK-M10）を用いて、銀粉120gを仕込み90秒で2回解砕し、比較例2に係る銀粉を得た。

[0127] 比較例 2 に係る銀粉についての測定結果等を表 3 に示す。また、比較例 1 に係る銀粉の熱機械分析のグラフを図 3、図 4 に示す。SEM 写真（20000 倍）を図 14 に示す。

[0128] 表 1、表 2 に実施例 1 から 8 および比較例 1、2 における製造条件を示す。

[0129]

[0130] [表2]

	製造方式	pH調整剤、錯化剤、還元剤、表面処理剤を添加した後の総液量中の銀濃度 [モル/L]	錯体流速 [m/秒]	還元剤流速 [m/秒]	錯体流速／還元剤流速	稼働時間 [秒]	得られた銀粉 [kg]
実施例	1 連続式	0.115	1.50	1.49	1.01	616	3.8
	2 連続式	0.106	1.55	1.49	1.04	115	0.55
	3 連続式	0.115	1.50	1.49	1.01	617	3.6
	4 連続式	0.115	1.75	1.74	1.01	568	3.2
	5 連続式	0.050	1.50	1.49	1.01	83	0.24
	6 連続式	0.050	1.50	1.49	1.01	85	0.25
	7 連続式	0.050	1.50	1.49	1.01	84	0.25
	8 連続式	0.050	1.50	1.49	1.01	84	0.25
比較例	1 バッチ式	—	—	—	—	—	—
	2 バッチ式	—	—	—	—	—	—

[0131] [表3]

	BET 比表面積 [m ² /g]	真密度 [g/cm ³]	D _{BET} [μm]	D _{SEM} [μm]	粒度分布			D ₅₀ /D _{BET}	lg-loss [%]	表面処理剤 の含有量 [質量%]	結晶子径 Dx [nm]	熱収縮率 [%]	
					D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]					150℃	200℃
1	1.16	9.99	0.52	0.45	0.22	0.57	0.99	1.10	0.82	0.480	38	0.89	1.32
2	1.30	10.02	0.46	0.41	0.22	0.54	0.92	1.17	0.58	0.450	34	1.03	1.81
3	1.12	10.01	0.54	0.51	0.24	0.63	1.13	1.18	0.58	0.470	35	0.68	1.02
4	1.17	9.97	0.51	0.59	0.26	0.62	1.04	1.21	0.63	0.520	35	0.74	1.11
5	1.72	9.84	0.34	0.23	0.13	0.31	0.65	0.91	0.93	0.710	30	1.07	2.23
6	2.02	9.81	0.29	0.19	0.12	0.27	0.59	0.93	0.94	0.730	29	1.21	2.38
7	1.81	9.80	0.32	0.21	0.12	0.27	0.57	0.86	1.01	0.810	27	1.36	2.48
8	2.49	9.73	0.23	0.18	0.12	0.26	0.60	1.12	1.03	0.880	28	1.06	2.67
1	1.04	10.07	0.57	0.51	0.313	0.83	1.50	1.45	0.52	0.440	45	0.50	0.88
2	1.78	9.93	0.34	0.40	0.153	0.47	0.93	1.39	0.71	0.540	38	0.54	0.91

[0132] (ペースト評価)

＜断線率及び体積抵抗率＞

まず、実施例1、5、7及び比較例1、2で得られた銀粉を用いて、樹脂硬化型導電性ペーストを調製した。具体的には、評価対象の銀粉と、評価対象の銀粉と共にフィラーとしてDOWAエレクトロニクス製AG-5-54F (D_{50} : $2.9\mu\text{m}$ 、 BET : $0.21\text{m}^2/\text{g}$ 、 TAP : $6.1\text{g}/\text{cm}^3$)とを、質量比で5:5となるように混合し、混合銀粉を得た。そして、混合銀粉を91.92質量部、第一のエポキシ樹脂(ADEKA製EP4901E)を3.87質量部、第二のエポキシ樹脂(三菱ケミカル製JER1009)を0.97質量部、硬化剤(和光純薬製 三フッ化ホウ素モノエチルアルミン錯体)を0.24質量部、及び溶剤(BCA: ブチルカルビトールアセテート)を3.00質量部取り分けて、これらをプロベラレス自公転式攪拌脱泡装置(株式会社EME製のVMX-N360)に投入し、 1200rpm で30秒攪拌し混合した後、混合物を3本ロール(EXAKT社製の80S)を用いて、ロールギャップを $100\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ まで通過させて混練し、粘度調整前の樹脂硬化型導電性ペーストを得た。更に、粘度調整前の樹脂硬化型導電性ペーストにBCAを必要量添加し、粘度が $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整された粘度調整後の導電性ペーストを得た。樹脂硬化型導電性ペーストの粘度調整は、粘度調整前の樹脂硬化型導電性ペーストにBCAを少量ずつ加えながら、逐次粘度を測定することにより行った。

得られた樹脂硬化型導電性ペーストを用いて、スクリーン印刷版(#480メッシュ)で線幅(設計幅)が $15\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ 、をそれぞれ10本ずつ作製して、評価対象とした。印刷時のスキージ速度は $350\text{mm}/\text{秒}$ とし、印刷は2回行った。

次いで、大気循環式乾燥機を用いて 150°C で10分間乾燥させ、更に、 200°C で30分間加熱により硬化させてライン状の導電膜(配線)とした。得られた導電膜について断線率と体積抵抗率の測定を行った。

導電膜の両端に測定端子を当て、デジタルマルチメーター(株式会社エー

ディーシー製）を用いてライン抵抗（Ω）を測定した。ライン抵抗の値はラインパターン20本（印刷2回×10本）の平均値としている（後述の断線とみなしたものは除く）。なお、断線率とは、ライン抵抗測定時に、測定値が100kΩ以上と非常に高いものを断線とみなした場合の、全20本のラインパターン中で断線が見られた本数の割合とした。また、レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス社製、VK-X1000）を用いて配線の線幅方向の形状を10か所（印刷2回×5か所）測定し、配線の断面積の平均値を算出した。

ライン抵抗の測定値と上記の断面積から、下記式（4）で表される体積抵抗率を算出した。

体積抵抗率[Ω・cm]=ライン抵抗[Ω]×断面積[cm²]÷ライン長[cm]・・・（4）

線幅（設計幅）が線幅15μm、19μmの体積抵抗率（Ω・cm）を算出した。なお、ライン抵抗の測定においてライン長（設計長さ）は150mmとした。

[0133] [表4]

線幅	体積抵抗率 [Ω・cm]		断線率[%]			
	15μm	19μm	15μm	17μm	19μm	21μm
実施例1	7.7	7.8	0	10	0	0
実施例5	7.3	7.2	－	0	0	0
実施例7	7.1	7.4	0	0	0	0
比較例1	8.4	8.0	20	25	0	0
比較例2	8.1	8.7	0	0	10	0

[0134] 表4から明らかなように、レーザー回折法による体積基準の累積50％径D₅₀が0.1μm以上1.0μm以下であり、D_{BET}に対するD₅₀の比が、1.3以下であり、熱機械分析における200℃のときの収縮率が1％以上である、本実施例に係る銀粉であれば、200℃の低温で焼成した場合の細線における体積抵抗率と断線率が低いことから、導電性ペーストに優れた体

積抵抗率及び細線印刷性を付与可能であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0135] 本発明によれば、導電性ペーストにした場合に低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を付与可能な銀粉、銀粉の製造方法およびそのような銀粉を製造可能な銀粉製造装置と、低温で焼成しても優れた体積抵抗率及び細線印刷性を有する樹脂硬化型導電性ペーストを提供することができる。

符号の説明

- [0136]
- 1 銀粉製造装置
 - 2 管
 - 4 a 還元剤供給管
 - 4 b 還元剤供給管
 - 5 表面処理剤供給管
 - 6 錯化剤供給管
 - 7 pH調整剤供給管
 - 10 還元剤添加部材
 - 11 開口
 - 12 スリット部
 - 13 隙間

請求の範囲

- [請求項1] レーザー回折法による体積基準の累積50%径 D_{50} が0.1 μm 以上1.0 μm 以下であり、
BET径 D_{BET} に対する前記 D_{50} の比が1.3以下であり、
熱機械分析における200℃のときの収縮率が1%以上である、銀粉。
- [請求項2] 熱機械分析における150℃のときの収縮率が0.6%以上である、請求項1に記載の銀粉。
- [請求項3] BET比表面積が0.90 m^2/g 以上2.50 m^2/g 以下である、請求項1に記載の銀粉。
- [請求項4] 樹脂硬化型導電性ペーストに用いる、請求項1～3の何れかに記載の銀粉。
- [請求項5] 銀含有溶液を流路に流し、前記流路の途中のpH調整剤添加位置でpH調整剤を前記流路に添加し、前記pH調整剤添加位置よりも下流の錯化剤添加位置で錯化剤を前記流路に添加し、錯化剤添加位置よりも下流の還元剤添加位置でヒドラジン系還元剤を前記流路に添加し、前記流路内で銀粉を還元析出させる、銀粉の製造方法。
- [請求項6] 前記錯化剤添加位置から前記還元剤添加位置まで、前記銀含有溶液が流れるのに要する時間が0.1秒以上10秒以内である、請求項5に記載の銀粉の製造方法。
- [請求項7] 前記錯化剤添加位置と前記還元剤添加位置の間、又は前記還元剤添加位置の下流側で、表面処理剤を前記流路に添加する、請求項5に記載の銀粉の製造方法。
- [請求項8] 銀含有溶液にpH調整剤と錯化剤と還元剤としてヒドラジン系還元剤を添加して銀粉を還元析出させる銀粉製造装置であって、前記銀含有溶液の流路を形成する管と、前記管に接続するpH調整剤添加部と、錯化剤添加部を有し、前記硝酸添加部と錯化剤添加部より下流側で管に接続する還元剤添加部とを有する、銀粉製造装置。

[請求項9] 請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の銀粉を含む、樹脂硬化型導電性ペー
スト。