

明 細 書

発明の名称：銀粉およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銀粉およびその製造方法に関し、特に、導電性ペーストの材料に適した銀粉およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、太陽電池の電極、低温焼成セラミック（L T C C）を使用した電子部品や積層セラミックインダクタ（M L C I）などの積層セラミック電子部品の内部電極、積層セラミックコンデンサや積層セラミックインダクタなどの外部電極などを形成する導電性ペーストの材料として、銀粉などの金属粉末が使用されている。

[0003] このような銀粉などの金属粉末を使用する導電性ペーストとして、結晶子径が58nm以上の第1銀粉末と、この第1銀粉末と異なる結晶子径の第2銀粉末と、ガラスフリットと、樹脂バインダとを含む太陽電池電極用ペーストが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-194581号公報（段落番号0012）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1のペーストを焼成して太陽電池の電極を形成すると、電極の抵抗値が比較的高くなる場合があり、太陽電池の変換効率を向上させるために、電極の抵抗値を低減することが望まれている。また、特許文献1のペーストを焼成して太陽電池の電極を形成する場合、約600～900℃の温度で約2～15分間焼成する必要があり、焼成時間が長く、電極を形成する基板へのダメージが大きくなる。

[0006] したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、導電性ペースト

の材料として使用する場合に、導電性ペーストの焼成時間が従来よりも短くても、抵抗値が低い導電膜を形成することができる、銀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

- [0007] 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、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径(D_{50})が1 μm 以上で4 μm 以下の大径の銀粉と、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径(D_{50})が0.3 μm 以上で1 μm 未満の小径の銀粉とを混合することにより、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり、且つ圧縮密度が6.3 g/cm³以上である銀粉を製造すれば、導電性ペーストの材料として使用する場合に、導電性ペーストの焼成時間が従来よりも短くても、抵抗値が低い導電膜を形成することができる、銀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。
- [0008] すなわち、本発明による銀粉の製造方法は、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径(D_{50})が1 μm 以上で4 μm 以下の大径の銀粉と、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径(D_{50})が0.3 μm 以上で1 μm 未満の小径の銀粉とを混合することにより、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり且つ圧縮密度が6.3 g/cm³以上である銀粉を製造することを特徴とする。
- [0009] この銀粉の製造方法において、製造された銀粉のレーザー回折・散乱式粒

度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積10%粒子径(D_{10})に対する累積90%粒子径(D_{90})の比が4.0～6.5であるのが好ましい。また、製造された銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径(D_{50})が1.2～3.0 μm であるのが好ましい。また、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による湿式の測定が、銀粉をイソプロピルアルコールに分散させて行われるのが好ましい。

[0010] また、本発明による銀粉は、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり且つ圧縮密度が6.3 g/cm³以上であることを特徴とする。

[0011] この銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積10%粒子径(D_{10})に対する累積90%粒子径(D_{90})の比が4.0～6.5であるのが好ましい。また、この銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径(D_{50})が1.2～3.0 μm であるのが好ましい。また、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による湿式の測定が、上記の銀粉をイソプロピルアルコールに分散させて行われるのが好ましい。

[0012] さらに、本発明による導電性ペーストは、上記の銀粉が有機成分中に分散していることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、導電性ペーストの材料として使用する場合に、導電性ペーストの焼成時間が従来よりも短くても、抵抗値が低い導電膜を形成することができる、銀粉を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]実施例で使用した銀粉1のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布を示す図である。

[図1B]実施例で使用した銀粉1の1万倍の走査電子顕微鏡写真(SEM像)

である。

[図2A]実施例で使用した銀粉2のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布を示す図である。

[図2B]実施例で使用した銀粉2の1万倍のSEM像である。

[図3A]実施例1で得られた銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布を示す図である。

[図3B]実施例1で得られた銀粉の1万倍のSEM像である。

[図4A]実施例2で得られた銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布を示す図である。

[図4B]実施例2で得られた銀粉の1万倍のSEM像である。

[図5A]比較例1で得られた銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布を示す図である。

[図5B]比較例1で得られた銀粉の1万倍のSEM像である。

[図6]比較例2で得られた銀粉の1万倍のSEM像である。

[図7]実施例1で得られた導電性ペーストを焼成した後の導電膜の断面の走査電子顕微鏡写真（SEM像）である。

[図8]実施例2で得られた導電性ペーストを焼成した後の導電膜の断面のSEM像である。

[図9]比較例1で得られた導電性ペーストを焼成した後の導電膜の断面のSEM像である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明による銀粉の実施の形態の製造方法では、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50nm（好ましくは42nm）以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径（ D_{50} ）が1 μ m以上で4 μ m以下の大径の銀粉と、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50nm（好ましくは42nm）以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累

積50%粒子径 (D_{50}) が0.3 μm 以上で1 μm 未満の小径の銀粉とを混合することにより、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり、且つ圧縮密度が6.3 g/cm^3 以上である銀粉を製造する。

- [0016] この銀粉の製造方法により製造された銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積10%粒子径 (D_{10}) に対する累積90%粒子径 (D_{90}) の比が4.0～6.5であるのが好ましい。また、製造された銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径 (D_{50}) が1.2～3.0 μm であるのが好ましく、1.5～2.8 μm であるのがさらに好ましい。また、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による湿式の測定が、銀粉をイソプロピルアルコールなどの溶媒に分散させて行われるのが好ましい。
- [0017] また、本発明による銀粉の実施の形態は、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50 nm以下であり、且つ圧縮密度が6.3 g/cm^3 以上である。
- [0018] この銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積10%粒子径 (D_{10}) に対する累積90%粒子径 (D_{90}) の比が4.0～6.5であるのが好ましい。また、この銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径 (D_{50}) が1.2～3.0 μm であるのが好ましく、1.5～2.8 μm であるのがさらに好ましい。なお、銀粉（混合銀粉）中の大径の銀粉と小径の銀粉の質量比は、95：5～50：50であるのが好ましく、90：10～65：35であるのがさらに好ましい。また、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による湿式の測定が、上記の銀粉をイソプロピルアルコールなどの溶媒に分散させて行われるのが好ましい。
- [0019] 本発明による銀粉の実施の形態を（焼成型導電性ペーストなどの）導電性

ペーストの材料として使用する場合、導電性ペーストの構成要素として、銀粉と、（飽和脂肪族炭化水素類、不飽和脂肪族炭化水素類、ケトン類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、エステル類、アルコール類などの）有機溶剤が含まれる。また、必要に応じて、（エチルセルロースやアクリル樹脂などの）バインダ樹脂を有機溶剤に溶解したビヒクル、ガラスフリット、無機酸化物、分散剤などを含んでもよい。

[0020] 導電性ペースト中の銀粉の含有量は、導電性ペーストの導電性および製造コストの観点から、5～98質量%であるのが好ましく、70～95質量%であるのがさらに好ましい。また、導電性ペースト中のバインダ樹脂の含有量は、導電性ペースト中の銀粉の分散性や導電性ペーストの導電性の観点から、0.1～10質量%であるのが好ましく、0.1～6質量%であるのがさらに好ましい。このバインダ樹脂を有機溶剤に溶解したビヒクルは、2種以上を混合して使用してもよい。また、導電性ペースト中のガラスフリットの含有量は、導電性ペーストを基板に塗布して電極を形成する場合に、導電性ペーストを焼結した後のファイアスルーによる電極と基板間の導通の確保と電極の導電性の観点から、0.1～20質量%であるのが好ましく、0.1～10質量%であるのがさらに好ましい。このガラスフリットは、2種以上を混合して使用してもよい。また、導電性ペースト中の有機溶剤の含有量（導電性ペースト中にビヒクルが含まれる場合は、ビヒクルの有機溶剤を含む合計の有機溶剤の含有量）は、導電性ペースト中の銀粉の分散性や導電性ペーストの適切な粘度を考慮して、0.8～20質量%であるのが好ましく、0.8～15質量%であるのがさらに好ましい。この有機溶剤は、2種以上を混合して使用してもよい。

[0021] このような導電性ペーストは、例えば、各構成要素を計量して所定の容器に入れ、らいかい機、万能攪拌機、ニーダーなどを用いて予備混練した後、3本ロールで本混練することによって作製することができる。また、必要に応じて、その後、有機溶剤を添加して、粘度調整を行ってもよい。また、ガラスフリットや無機酸化物とビヒクルのみを本混練して粒度を下げた後、最

後に銀粉を追加して本混練してもよい。

実施例

[0022] 以下、本発明による銀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。

[0023] [実施例 1]

市販の銀粉 1 (DOWA ハイテック株式会社製の AG-5-54F) を用意し、この銀粉 10.1 g をイソプロピルアルコール (IPA) 40 mL に加えて、チップ先端直径 1.8 mm の超音波ホモジナイザー (株式会社日本精機製作所製の US-150T、19.5 kHz) により 2 分間分散させて得られた試料について、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置 (マイクロトラック・ベル株式会社製の MICROTRAC MT3300EXII) により、全反射モードで (湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による) 銀粉 1 の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積 10% 粒子径 (D_{10}) は $1.7 \mu\text{m}$ 、累積 50% 粒子径 (D_{50}) は $2.5 \mu\text{m}$ 、累積 90% 粒子径 (D_{90}) は $3.9 \mu\text{m}$ であり、 D_{90}/D_{10} は 2.3 であった。また、最も頻度の高い粒径をピーク粒径 A とすると、頻度 11.2% でピーク粒径 A は $2.8 \mu\text{m}$ であった。この測定結果を図 1A に示す。また、この銀粉 (銀粉 1) の 1 万倍の走査電子顕微鏡写真 (SEM 像) を図 1B に示す。

[0024] また、上記の銀粉 1 について、粉末 X 線回折装置 (株式会社リガク製の RAD-rB) により、X 線回折 (XRD) 測定を行った。この X 線回折測定により得られた X 線回折パターンから、Scherrer の式 ($D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$) によって結晶子径 (D_x) を求めた。この式中、 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) (オングストローム)、 λ は測定 X 線の波長 (オングストローム) (Cu ターゲット使用時 $1.5405 \text{ \AA}$)、 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)、 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)、 K は Scherrer 定数 (D や β の定義により異なり、 β に半

価幅を用いる場合には $K = 0.94$ ）である。なお、計算には (200) 面のピークデータを使用した。その結果、銀粉1の結晶子径(D_x)は390オングストローム(39.0 nm)であった。

[0025] また、上記の銀粉(銀粉1)20gを乾式自動密度計(マイクロメリティックス社製のアキュピック111340)の内径1.91 cmφの円筒形のチャンバに充填した後に40 N/cm²の圧力で圧縮したときの銀粉の密度を圧縮密度として測定したところ、6.2 g/cm³であった。

[0026] また、別の市販の銀粉2(DOWAハイテック株式会社製のAG-2-1C)を用意し、この銀粉2について、上記と同様の方法により、(湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による)銀粉2の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積10%粒子径(D_{10})は0.4 μm、累積50%粒子径(D_{50})は0.9 μm、累積90%粒子径(D_{90})は1.7 μmであり、 D_{90}/D_{10} は4.25であった。また、最も頻度の高い粒径をピーク粒径Aとすると、頻度6.6%でピーク粒径Aは1.1 μmであった。この測定結果を図2Aに示す。また、この銀粉(銀粉2)の1万倍のSEM像を図2Bに示す。

[0027] また、上記の銀粉2について、上記と同様の方法により、結晶子径(D_x)を算出したところ、383オングストローム(38.3 nm)であった。

[0028] 次に、42.5 g(85質量%)の銀粉1と7.5 g(15質量%)の銀粉2を電動コーヒーミル(メリタ株式会社製のECG-62)に入れ、4分間混合した。

[0029] このようにして得られた銀粉(混合銀粉)について、上記と同様の方法により、(湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による)銀粉の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積10%粒子径(D_{10})は0.8 μm、累積50%粒子径(D_{50})は2.1 μm、累積90%粒子径(D_{90})は4.1 μmであり、 D_{90}/D_{10} は5.1であった。また、最も頻度の高い粒径をピーク粒径Aとすると、頻度6.5%でピーク粒径Aは2.5 μmであった。この測定結果を図3Aに示す。また、この銀粉(混合銀粉)の1万倍のSEM像を図3Bに示す。

- [0030] また、得られた銀粉（混合銀粉）について、上記と同様の方法により、結晶子径（ D_x ）を算出したところ、456オングストローム（45.6nm）であった。
- [0031] また、得られた銀粉（混合銀粉）20gを乾式自動密度計（マイクロメリティックス社製のアキュピック111340）の内径1.91cmφの円筒形のチャンバに充填した後に40N/cm²の圧力で圧縮したときの銀粉の密度を圧縮密度として測定したところ、7.1g/cm³であった。
- [0032] また、得られた銀粉（混合銀粉）89.8質量%と、ガラスフリット（岡本ガラス株式会社製のFSGC02）2.0質量%と、分散剤としてオレイン酸0.4質量%と、樹脂としてエチルセルロールとヒドロキシプロピルセルロースの混合物0.2質量%と、溶剤としてテルピネオールとテキサノールとブチルカルビトールアセテートの混合物6.2質量%と、チクソ剤として水添ヒマシ油1.1質量%と、ライン形状保持剤としてジメチルポリシロキサン0.4質量%とをプロペラレス自公転式攪拌脱泡装置（株式会社シンキー製のAR250）で混練し、3本ロール（EXAKT社製の80S）で混練した後、500μmのメッシュを通過させることにより、導電性ペーストを得た。
- [0033] 次に、太陽電池用シリコン基板（100Ω/□）を用意し、このシリコン基板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MT-320T）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154mm四方の矩形のパターンに印刷して、熱風式乾燥機により200℃で10分間乾燥するとともに、シリコン基板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、上記の導電性ペーストを幅27μmの110本のフィンガー電極形状と幅1.7mmの4本のバスバー電極形状に印刷して、熱風式乾燥機により200℃で10分間乾燥した後に、高速焼成IR炉（日本ガイシ株式会社製の高速焼成試験4室炉）により、大気中において、インーアウト21秒間としてピーク温度770℃で焼成して導電膜を形成することにより太陽電池を作製した。

[0034] 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 100 mW/cm^2 の疑似太陽光を照射した。その結果、太陽電池の出力端子を短絡させたときに両端子間に流れる電流（短絡電流） I_{sc} は 8.78 A 、太陽電池の出力端子を開放したときの両端子間の電圧（開放電圧） V_{oc} は 0.63 V 、電流密度 J_{sc} (1 cm^2 当たりの短絡電流 I_{sc}) は $3.3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 、最大出力 P_{max} ($= I_{max} \cdot V_{max}$) を開放電圧 V_{oc} と電流密度 J_{sc} の積で除した値（曲線因子） FF ($= P_{max} / V_{oc} \cdot I_{sc}$) は 79.66 、変換効率（発電効率） E_{ff} （最大出力 P_{max} を (1 cm^2 当たりの) 照射光量 (W) で除した値に 100 を乗じた値) は 18.27% で良好であり、直列抵抗 R_s は $6.4 \times 10^{-3} \Omega/\square$ であった。

[0035] [実施例 2]

5525 g (85 質量%) の銀粉 1 と 975 g (15 質量%) の銀粉 2 を V 型混合器（株式会社ダルトン製の DV-1-10）に入れ、 60 rpm で 360 分間混合した以外は、実施例 1 と同様の方法により、得られた銀粉（混合銀粉）について、（湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による）銀粉の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積 10% 粒子径 (D_{10}) は $0.9 \mu\text{m}$ 、累積 50% 粒子径 (D_{50}) は $2.2 \mu\text{m}$ 、累積 90% 粒子径 (D_{90}) は $4.0 \mu\text{m}$ であり、 D_{90}/D_{10} は 4.4 であった。また、最も頻度の高い粒径をピーク粒径 A とすると、頻度 7.1% でピーク粒径 A は $2.5 \mu\text{m}$ であった。この測定結果を図 4 A に示す。また、この銀粉（混合銀粉）の 1 万倍の SEM 像を図 4 B に示す。

[0036] また、得られた銀粉（混合銀粉）について、実施例 1 と同様の方法により、結晶子径 (D_x) を算出し、圧縮密度を測定したところ、結晶子径 (D_x) は 432 オングストローム (43.2 nm) であり、圧縮密度は 6.6 g/cm^3 であった。

[0037] また、得られた銀粉（混合銀粉）を使用して、実施例 1 と同様の方法により、導電性ペーストを得た後、太陽電池を作製し、直列抵抗を求めたところ

、 $6.4 \times 10^{-3} \Omega / \square$ であった。

[0038] [比較例 1]

銀濃度 1.4 質量%の硝酸銀水溶液 3670.1 g をガラス製ビーカーに入れ、この硝酸銀水溶液に、濃度 28 質量%のアンモニア水 161.8 g (銀 1 モルに対してアンモニア 2.67 モル当量)を加え、このアンモニア水を加えてから 30 秒後に、濃度 20 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 7.5 g 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を 3 分間攪拌し、この攪拌されている銀アンミン錯体水溶液に、(ホルマリンを純水で希釈した) 21.0 質量%のホルムアルデヒド水溶液 357.6 g (銀 1 モルに対して 12.4 モル当量)を混合し、この混合開始から 15 秒後に、(還元剤として)濃度 1.55 質量%のステアリン酸のエタノール溶液 6.01 g を加えて還元反応を終了させ、銀粒子を含むスラリーを得た。このスラリーをろ過し、ろ液の電気伝導率が 0.2 mS になるまで水洗した後、真空乾燥機により 73℃で 10 時間乾燥させた後、得られた乾燥粉を解砕機(協立理工株式会社製の SK-M10 型)に投入し、30 秒間の解砕を 2 回繰り返して銀粉を得た。

[0039] このようにして得られた銀粉について、実施例 1 と同様の方法により、(湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による)銀粉の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積 10%粒子径 (D_{10}) は $1.1 \mu\text{m}$ 、累積 50%粒子径 (D_{50}) は $1.8 \mu\text{m}$ 、累積 90%粒子径 (D_{90}) は $2.8 \mu\text{m}$ であり、 D_{90}/D_{10} は 2.5 であった。また、最も頻度の高い粒径をピーク粒径 A とすると、頻度 10.2%でピーク粒径 A は $2.1 \mu\text{m}$ であった。この測定結果を図 5 A に示す。また、この銀粉の 1 万倍の SEM 像を図 5 B に示す。

[0040] また、得られた銀粉について、実施例 1 と同様の方法により、結晶子径 (D_x) を算出し、圧縮密度を測定したところ、結晶子径 (D_x) は 332 オングストローム (33.2 nm) であり、圧縮密度は 5.5 g/cm^3 であった。

[0041] また、得られた銀粉を使用して、実施例 1 と同様の方法により、導電性ペ

ーストを得た後、太陽電池を作製し、直列抵抗を求めたところ、 $6.8 \times 10^{-3} \Omega/\square$ であった。

[0042] [比較例 2]

アトマイズ法により製造された市販の球状銀粉（DOWAエレクトロニクス株式会社製のアトマイズ銀粉AOPCGT-25）を用意し、この銀粉について、実施例1と同様の方法により、（湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による）銀粉の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積10%粒子径（ D_{10} ）は $1.5 \mu\text{m}$ 、累積50%粒子径（ D_{50} ）は $2.8 \mu\text{m}$ 、累積90%粒子径（ D_{90} ）は $4.8 \mu\text{m}$ であり、 D_{90}/D_{10} は3.2であった。また、この銀粉について、実施例1と同様の方法により、結晶子径（ D_x ）を算出したところ、575オングストローム（ 57.5 nm ）であった。

[0043] この銀粉45.2gと実施例1の銀粉2（DOWAハイテック株式会社製のAG-2-1C）7.5gを電動コーヒーミル（メリタ株式会社製のECG-62）に入れ、4分間混合した。

[0044] このようにして得られた銀粉（混合銀粉）について、実施例1と同様の方法により、（湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による）銀粉の体積基準の粒度分布を求めたところ、累積10%粒子径（ D_{10} ）は $0.9 \mu\text{m}$ 、累積50%粒子径（ D_{50} ）は $2.5 \mu\text{m}$ 、累積90%粒子径（ D_{90} ）は $4.6 \mu\text{m}$ であり、 D_{90}/D_{10} は5.1であった。なお、この銀粉（混合銀粉）の1万倍のSEM像を図6に示す。

[0045] また、上記の銀粉（混合銀粉）について、実施例1と同様の方法により、結晶子径（ D_x ）を算出し、圧縮密度を測定したところ、結晶子径（ D_x ）は554オングストローム（ 55.4 nm ）であり、圧縮密度は 6.6 g/cm^3 であった。

[0046] また、得られた銀粉を使用して、実施例1と同様の方法により、導電性ペーストを得た後、太陽電池を作製し、直列抵抗を求めたところ、 $7.3 \times 10^{-3} \Omega/\square$ であった。

[0047] [比較例 3]

実施例 1 の銀粉 1 (DOWA ハイテック株式会社製の AG-5-54F) を使用して、実施例 1 と同様の方法により、導電性ペーストを得た後、太陽電池を作製し、直列抵抗を求めたところ、 $6.8 \times 10^{-3} \Omega / \square$ であった。なお、実施例 1 と同様の方法により、銀粉 1 の圧縮密度を測定したところ、 $6.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

[0048] [比較例 4]

実施例 1 の銀粉 2 (DOWA ハイテック株式会社製の AG-2-1C) を使用して、実施例 1 と同様の方法により、導電性ペーストを得た後、太陽電池を作製し、直列抵抗を求めたところ、 $7.1 \times 10^{-3} \Omega / \square$ であった。なお、実施例 1 と同様の方法により、銀粉 1 の圧縮密度を測定したところ、 $5.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

[0049] これらの実施例および比較例の銀粉の特性を表 1 ～表 2 に示す。

[0050] [表1]

	銀粉 1					銀粉 2				
	粒度分布 (μm)				結晶子径 D_x (nm)	粒度分布 (μm)				結晶子径 D_x (nm)
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₀ /D ₁₀		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₀ /D ₁₀	
実施例 1	1.7	2.5	3.9	2.3	39.0	0.4	0.9	1.7	4.25	38.3
実施例 2	1.7	2.5	3.9	2.3	39.0	0.4	0.9	1.7	4.25	38.3
比較例 2	1.5	2.8	4.8	3.2	57.5	0.4	0.9	1.7	4.25	38.3

[0051]

[表2]

	銀粉						
	粒度分布 (μm)				結晶子径 $D_x(\text{nm})$	圧縮密度 (g/cm^3)	直列抵抗 (Ω)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{90}/D_{10}			
実施例 1	0.8	2.1	4.1	5.1	45.6	7.1	6.4×10^{-3}
実施例 2	0.9	2.2	4.0	4.4	43.2	6.6	6.4×10^{-3}
比較例 1	1.1	1.8	2.8	2.5	33.2	5.5	6.8×10^{-3}
比較例 2	0.9	2.5	4.6	5.1	55.4	6.6	7.3×10^{-3}
比較例 3	1.7	2.5	3.9	2.3	39.0	6.2	6.8×10^{-3}

[0052] また、実施例 1 ～ 2 および比較例 1 で得られた各々の太陽電池をその表面に対して垂直方向に割り、その断面を、イオンミリング装置（株式会社日立ハイテクノロジーズ製の *Ar Blade 500*）を用いて、ビーム電流 $180\mu\text{A}$ で、間欠的に *ON-OFF*（20 秒間 *ON* と 10 秒間 *OFF*）を繰り返して、3 時間ミリングした。このようにしてミリングした太陽電池の導電膜の断面の走査電子顕微鏡写真（SEM 像）を図 7 ～ 図 9 に示す。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明による銀粉は、太陽電池の電極、低温焼成セラミック（LTCC）を使用した電子部品や積層セラミックインダクタなどの積層セラミック電子部品の内部電極、積層セラミックコンデンサや積層セラミックインダクタなどの外部電極などを形成するために、焼成型導電性ペーストの材料として利用して、高い導電性の導電膜を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50nm以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径 (D_{50}) が1 μm 以上で4 μm 以下の大径の銀粉と、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50nm以下であり且つレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径 (D_{50}) が0.3 μm 以上で1 μm 未満の小径の銀粉とを混合することにより、粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50nm以下であり且つ圧縮密度が6.3 g/cm^3 以上である銀粉を製造することを特徴とする、銀粉の製造方法。
- [請求項2] 前記製造された銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積10%粒子径 (D_{10}) に対する累積90%粒子径 (D_{90}) の比が4.0～6.5であることを特徴とする、請求項1に記載の銀粉の製造方法。
- [請求項3] 前記製造された銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径 (D_{50}) が1.2～3.0 μm であることを特徴とする、請求項1に記載の銀粉の製造方法。
- [請求項4] 前記レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による湿式の測定が、前記銀粉をイソプロピルアルコールに分散させて行われることを特徴とする、請求項1に記載の銀粉の製造方法。
- [請求項5] 粉末X線回折装置により測定して算出した結晶子径が50nm以下であり且つ圧縮密度が6.3 g/cm^3 以上であることを特徴とする、銀粉。
- [請求項6] 前記銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積10%粒子径 (D_{10}

）に対する累積90%粒子径（ D_{90} ）の比が4.0～6.5であることを特徴とする、請求項5に記載の銀粉。

[請求項7] 前記銀粉のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により湿式で測定して得られた体積基準の粒度分布において累積50%粒子径（ D_{50} ）が1.2～3.0 μm であることを特徴とする、請求項5に記載の銀粉。

[請求項8] 前記レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による湿式の測定が、前記銀粉をイソプロピルアルコールに分散させて行われることを特徴とする、請求項5に記載の銀粉。

[請求項9] 請求項5に記載の銀粉が有機成分中に分散していることを特徴とする、導電性ペースト。