

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] このような導電性ペーストの材料として使用される銀粉として、銀イオンを含有する水性反応系に、銅などの種粒子の存在下で、還元剤を添加して銀粒子を還元析出させる、銀粉の製造方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] また、硝酸銀などの銀水溶液に、ステアリン酸塩などの凝集抑制剤を添加した後、還元剤を添加して銀粒子を還元析出させる、銀粉の製造方法も提案されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-235474号公報（段落番号0012-0014）

特許文献2：特開2013-14790号公報（段落番号0023-0027）

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に記載された銀粉の製造方法のように、湿式還元

法によって銀粉を製造する方法では、製造中に銀粉の粒子の内部に不純物として炭素含有化合物を取り込んでしまう。そのため、このような方法により製造された銀粉を焼成型導電性ペーストの材料として使用し、この焼成型導電性ペーストを基板に塗布した後に焼成して導電膜を形成すると、焼成の際に炭素分から二酸化炭素などのガスが発生し、このガスによって導電膜にクラックが生じて、導電膜と基板との密着性が悪くなるという問題がある。

[0007] このような問題を解消するため、炭素などの不純物の含有量が極めて少ない銀粉を安価に製造する方法として、銀を溶解した溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急冷凝固させる、所謂水アトマイズ法によって銀粉を製造する方法が知られている。

[0008] しかし、従来の水アトマイズ法による銀粉の製造方法により製造された銀粉は、凝集して二次粒子径が大きくなり易く、このように凝集した銀粉を導電性ペーストの材料として使用すると、表面が平滑な薄い導電膜を形成するのが困難になる。

[0009] 特に、近年、積層セラミックインダクタ（MLC I）などの電子部品の内部電極などの小型化により、導電性ペーストに使用する銀粉として、粒子径の小さい銀粉が求められているが、銀粉の粒子径が小さくなると、銀粉が凝集し易くなる。

[0010] したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、炭素含有量が少なく且つ凝集し難い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

[0011] 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、40ppm以上の銅を含む銀を溶解した溶湯を落下させながら、高圧水を吹き付けて急冷凝固させることにより、40ppm以上の銅を含み且つ炭素含有量が0.1質量%以下である銀粉を製造して、炭素含有量が少なく且つ凝集し難い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。

[0012] すなわち、本発明による銀粉は、40ppm以上の銅を含み且つ炭素含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする。

- [0013] この銀粉中の銅の含有量は40～10000ppmであるのが好ましい。
- また、この銀粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積50%粒子径(D_{50} 径)が1～15 μm であるのが好ましく、この銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対する、電界放出型走査電子顕微鏡によって観測した単体粒子の平均粒子径(SEM径)の比(SEM径/ D_{50} 径)が0.3～1.0であるのが好ましい。また、この銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度の比(タップ密度/ D_{50} 径)が0.45～3.0g/($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$)であるのが好ましい。また、銀粉中の酸素含有量は0.1質量%以下であるのが好ましい。さらに、銀粉のBET比表面積は0.1～1.0 m^2/g であるのが好ましく、タップ密度は2～6g/ cm^3 であるのが好ましい。
- [0014] また、本発明による銀粉の製造方法は、40ppm以上の銅を含む銀を溶解した溶湯を落下させながら、高圧水を吹き付けて急冷凝固させることを特徴とする。この銀粉の製造方法において、溶湯中の銅の含有量が40～10000ppmであるのが好ましい。
- [0015] また、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。
- [0016] さらに、本発明による導電膜の製造方法は、上記の導電性ペーストを基板上に塗布した後に焼成して導電膜を製造することを特徴とする。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、炭素含有量が少なく且つ凝集し難い銀粉を製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]実施例8で得られた銀粉を5000倍で観察した電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)写真を示す図である。
- [図2]実施例9で得られた銀粉を5000倍で観察したFE-SEM写真を示す図である。
- [図3]実施例10で得られた銀粉を5000倍で観察したFE-SEM写真を

示す図である。

[図4]実施例11で得られた銀粉を5000倍で観察したFE-SEM写真を示す図である。

[図5]実施例12で得られた銀粉を5000倍で観察したFE-SEM写真を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明による銀粉の実施の形態では、銅の含有量が40ppm以上であり、炭素含有量が0.1質量%以下である。

[0020] この銀粉中の銅の含有量は、(銀粉の凝集を防止する観点から)40ppm以上であり、銀粉の耐酸化性や導電性を向上させる観点から、40~10000ppmであるのが好ましく、40~2000ppmであるのがさらに好ましく、40~800ppmであるのが特に好ましく、230~750ppmであるのが最も好ましい。

[0021] この銀粉中の炭素含有量は、0.1質量%以下であり、0.03質量%以下であるのが好ましく、0.007質量%以下であるのがさらに好ましい。このような炭素含有量が低い銀粉を材料として使用した焼成型導電性ペーストを基板に塗布した後に焼成して導電膜を形成すると、焼成の際に炭素分から発生する二酸化炭素などのガスの量が少なく、ガスによる導電膜のクラックが生じ難くなり、基板との密着性に優れた導電膜を形成することができる。

[0022] また、銀粉中の酸素含有量は、0.1質量%以下であるのが好ましく、0.01~0.07質量%であるのがさらに好ましい。このように銀粉中の酸素含有量が低ければ、十分に焼結して高い導電性の導電膜を形成することができる。

[0023] この銀粉の(ヘロス法によって)レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積50%粒子径(D_{50} 径)は、1~15 μm であるのが好ましく、銀粉をさらに小型化した電子部品の内部電極などを形成する導電性ペーストの材料として使用する場合には、1~8 μm であるのがさらに

好ましく、 $1.2 \sim 7 \mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。また、この銀粉の電界放出型走査電子顕微鏡（SEM）によって観測した単体粒子の平均粒子径（SEM径）は、銀粉をさらに小型化した電子部品の内部電極などを形成する導電性ペーストの材料として使用する場合には、 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましく、 $1.2 \sim 4 \mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。また、この銀粉の累積50%粒子径（ D_{50} 径）に対する、電界放出型走査電子顕微鏡によって観測した単体粒子の平均粒子径（SEM径）の比（SEM径/ D_{50} 径）は、 $0.3 \sim 1.0$ であるのが好ましく、 $0.35 \sim 1.0$ であるのがさらに好ましく、 $0.5 \sim 1.0$ であるのがさらに一層好ましく、 $0.65 \sim 1.0$ であるのが最も好ましい。この比（SEM径/ D_{50} 径）（一次粒子径/二次粒子径）が大きいほど、銀粉の凝集が少ないといえる。

[0024] また、銀粉のBET比表面積は、 $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがさらに好ましく、 $0.3 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが最も好ましい。また、銀粉のタップ密度は、銀粉を導電性ペーストの材料として使用して導電膜を形成する場合に銀粉の充填性を高めて良好な導電性の導電膜を形成するために、 $2 \sim 6 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるのが好ましく、 $2.5 \sim 5.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるのがさらに好ましく、 $3.5 \sim 5.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるのが最も好ましい。さらに、銀粉を導電性ペーストの材料として使用して導電膜を形成する場合に銀粉の充填性を高めて良好な導電性の導電膜を形成するために、銀粉の累積50%粒子径（ D_{50} 径）に対するタップ密度の比（タップ密度/ D_{50} 径）は、 $0.45 \sim 3.0 \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であるのが好ましく、 $0.8 \sim 2.8 \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であるのがさらに好ましく、 $1.1 \sim 2.5 \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であるのが最も好ましい。

[0025] なお、上記の銀粉の形状は、球状やフレーク状などの様々な粒状の形状のいずれの形状でもよく、形状が揃っていない不定形状でもよい。

[0026] 上述した銀粉の実施の形態は、本発明による銀粉の製造方法の実施の形態により製造することができる。

- [0027] 本発明による銀粉の製造方法の実施の形態では、銀に40ppm以上（好ましくは40～10000ppm、さらに好ましくは40～2000ppm、特に好ましくは40～800ppm、最も好ましくは230～750ppm）の銅を（好ましくは銅単体またはAg-Cu合金の形態で）添加して溶解した（好ましくは銀の融点約962℃より300～720℃高い温度の）溶湯を落下させながら、（好ましくは、大気雰囲気中または（水素、一酸化炭素、アルゴン、窒素などの）非酸化性雰囲気中において水圧70～400MPa（さらに好ましくは90～280MPa）で（純水またはpH8～12のアルカリ水である））高圧水を吹き付けて急凝固させる。
- [0028] 高圧水を吹き付ける、所謂水アトマイズ法によって、銀に微量（40ppm以上、好ましくは40～10000ppm、さらに好ましくは40～2000ppm、特に好ましくは40～800ppm、最も好ましくは230～750ppm）の銅を添加した溶湯から銀粉を製造すると、粒子径が小さく、炭素含有量が少なく且つ凝集し難い銀粉を得ることができる。
- [0029] また、水アトマイズ法によって溶湯から銀粉を製造する際に、溶湯の温度と高圧水の圧力を調整することによって、銀粉の平均粒子径を調整することができる。例えば、溶湯の温度や高圧水の圧力を高くすることにより、銀粉の平均粒子径を小さくすることができる。
- [0030] また、水アトマイズ法によって溶湯から銀粉を製造する際に、溶湯を落下させながら高圧水を吹き付けて急凝固させて得られたスラリーを固液分離し、得られた固形物を乾燥して銀粉を得ることができる。なお、必要に応じて、固液分離して得られた固形物を乾燥する前に水洗してもよいし、乾燥した後解砕や分級を行って、粒度を調整してもよい。
- [0031] 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、この銀粉を（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）有機溶剤や（エチルセルロースやアクリル樹脂などの）バインダ樹脂などの有機成分中に分散させて導電性ペ

ーストを製造することができる。また、必要に応じて、ガラスフリット、無機酸化物、分散剤などを導電性ペーストに添加してもよい。

[0032] 導電性ペースト中の銀粉の含有量は、導電性ペーストの製造コストおよび導電膜の導電性の観点から、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銀粉は、1種以上の他の金属粉末（銀と錫の合金粉末、錫粉などの金属粉末）と混合して使用してもよい。この金属粉末は、本発明による銀粉の実施の形態と形状や粒径が異なる金属粉末でもよい。この金属粉末のレーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} 径）は、導電性ペーストを焼成して薄い導電膜を形成するために、0.5～20 μm であるのが好ましい。また、この金属粉末の導電性ペースト中の含有量は、1～94質量%であるのが好ましく、4～29質量%であるのがさらに好ましい。なお、導電性ペースト中の銀粉と金属粉末の含有量の合計は、60～99質量%であるのが好ましい。また、導電性ペースト中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。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、導電性ペーストの焼結性の観点から、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。

[0033] 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有機溶剤やバインダ樹脂とを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。

[0034] この導電性ペーストをディッピングや（メタルマスク印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷などの）印刷などにより（セラミック基板や誘電体層などの）基板上に所定パターン形状に塗布した後に焼成して導電膜を形成することができる。導電性ペーストをディッピングにより塗布する場合には、導電性ペースト中に基板をディッピングして塗膜を形成し、この塗膜を焼成して得られた導電膜の不要な部分を除去して、基板上に所定パターン形状の導電膜を形成することができる。

[0035] 基板上に塗布した導電性ペーストの焼成は、窒素、アルゴン、水素、一酸化炭素などの非酸化性雰囲気下で行ってもよいが、銀粉は酸化し難いため、コスト面から大気雰囲気下で行うのが好ましい。なお、導電性ペーストの焼成温度は、600～1000℃程度であるのが好ましく、700～900℃程度であるのがさらに好ましい。また、導電性ペーストの焼成の前に、真空乾燥などにより予備乾燥を行うことにより、導電性ペースト中の有機溶剤などの揮発成分を除去してもよい。また、導電性ペーストがバインダ樹脂を含む場合は、導電性ペーストの焼成の前に、バインダ樹脂の含有量を低減させる脱バインダ工程として250～400℃の低温で加熱するのが好ましい。

実施例

[0036] 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。

[0037] [実施例1]

純度99.99質量%のショット銀23.96kgと（228ppmの銅を含む）Ag-Cu合金6.04kgとを大気雰囲気中において1600℃に加熱して溶解した溶湯（46ppmの銅を含む銀の溶湯）をタンディッシュ下部から落下させながら、水アトマイズ装置により大気雰囲気中において水圧150MPa、水量160L／分でアルカリ水（純水21.6m³に対して苛性ソーダ157.55gを添加したアルカリ水溶液（pH10.7））

を吹き付けて急凝固させ、得られたスラリーを固液分離し、固形物を水洗し、乾燥し、（微量の銅を含む）銀粉を得た。

[0038] このようにして得られた銀粉の単体粒子径（一次粒子径）として、電界放出型走査電子顕微鏡（SEM）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製のS-4700）によって倍率5000倍で観測した単体粒子の平均粒子径（SEM径）を、任意の粒子30個のフェレ径の平均値から求めた。その結果、銀粉のSEM径（一次粒子径）は $2.35\mu\text{m}$ であった。また、銀粉の凝集粒子径（二次粒子径）として、レーザー回折式粒度分布測定装置（SYMPATEC社製のヘロス粒度分布測定装置（HELOS&RODOS（気流式の分散モジュール）））を使用して、分散圧5barで体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} 径）を測定したところ、銀粉の累積50%粒子径（ D_{50} 径）は $6.0\mu\text{m}$ であった。なお、累積50%粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）に対するSEM径（一次粒子径）の比（一次粒子径/二次粒子径）を算出すると、0.39になる。

[0039] また、銀粉の組成分析を誘導結合プラズマ（ICP）発光分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製のSPS3520V）によって行ったところ、銀粉中の銅の含有量は溶湯中の銅の含有量の $\pm 10\%$ の範囲内であった。

[0040] また、銀粉中の炭素含有量を炭素・硫黄分析装置（株式会社堀場製作所製のEMIA-920V2）により測定したところ、炭素含有量は0.004質量%であり、酸素含有量を酸素・窒素・水素分析装置（株式会社堀場製作所製のEMGA-920）により測定したところ、酸素含有量は0.040質量%であった。

[0041] また、銀粉のBET比表面積をBET比表面積測定器（株式会社マウンテック製のMacsorb）を使用して、測定器内に 105°C で20分間窒素ガスを流して脱気した後、窒素とヘリウムの混合ガス（ N_2 ：30体積%、 He ：70体積%）を流しながら、BET1点法により測定したところ、BET比表面積は $0.34\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0042] さらに、銀粉のタップ密度（TAP）として、特開2007-26386

0号公報に記載された方法と同様に、銀粉を内径6mm×高さ11.9mmの有底円筒形のダイに容積の80%まで充填して銀粉層を形成し、この銀粉層の上面に 0.160 N/m^2 の圧力を均一に加えて、この圧力で銀粉がこれ以上密に充填されなくなるまで銀粉を圧縮した後、銀粉層の高さを測定し、この銀粉層の高さの測定値と、充填された銀粉の重量とから、銀粉の密度を求めた。その結果、タップ密度は 3.0 g/cm^3 であった。なお、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D_{50} 径)を算出したところ、 $0.50\text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0043] [実施例2]

ショット銀25kgと(581ppmの銅を含む)Ag-Cu合金15kgとを溶解した溶湯(218ppmの銅を含む銀の溶湯)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、(微量の銅を含む)銀粉を得た。

[0044] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比($\text{SEM径}/D_{50}$ 径)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径(一次粒子径)は $2.34\mu\text{m}$ 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は $4.1\mu\text{m}$ であり、 $\text{SEM径}/D_{50}$ 径(一次粒子径/二次粒子径)は0.57であった。

[0045] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D_{50} 径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は溶湯中の銅の含有量の $\pm 10\%$ の範囲内であり、炭素含有量は0.002質量%、酸素含有量は0.041質量%、BET比表面積は $0.36\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は 4.1 g/cm^3 であり、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D_{50} 径)は $1.00\text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0046] [実施例3]

ショット銀24kgと(595ppmの銅を含む)Ag-Cu合金16kgとを溶解した溶湯(238ppmの銅を含む銀の溶湯)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、(微量の銅を含む)銀粉を得た。

[0047] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比($SEM径 / D_{50}径$)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径(一次粒子径)は2.19 μm 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は2.9 μm であり、 $SEM径 / D_{50}径$ (一次粒子径/二次粒子径)は0.75であった。

[0048] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比($TAP / D_{50}径$)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は溶湯中の銅の含有量の $\pm 10\%$ の範囲内であり、炭素含有量は0.004質量%、酸素含有量は0.051質量%、BET比表面積は0.42m²/g、タップ密度は4.2g/cm³であり、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比($TAP / D_{50}径$)は1.45g/(cm³・ μm)であった。

[0049] [実施例4]

ショット銀25kgと(675ppmの銅を含む)Ag-Cu合金15kgとを溶解した溶湯(253ppmの銅を含む銀の溶湯)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、(微量の銅を含む)銀粉を得た。

[0050] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比($SEM径 / D_{50}径$)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径

(一次粒子径)は $2.51\text{ }\mu\text{m}$ 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は $3.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、SEM径/ D_{50} 径(一次粒子径/二次粒子径)は0.81であった。

[0051] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/ D_{50} 径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は溶湯中の銅の含有量の $\pm 10\%$ の範囲内であり、炭素含有量は0.003質量%、酸素含有量は0.036質量%、BET比表面積は $0.36\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $5.0\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/ D_{50} 径)は $1.61\text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0052] [実施例5]

ショット銀18.62kgと(975ppmの銅を含む)Ag-Cu合金11.38kgとを溶解した溶湯(370ppmの銅を含む銀の溶湯)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、(微量の銅を含む)銀粉を得た。

[0053] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比(SEM径/ D_{50} 径)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径(一次粒子径)は $2.54\text{ }\mu\text{m}$ 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、SEM径/ D_{50} 径(一次粒子径/二次粒子径)は0.90であった。

[0054] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/ D_{50} 径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有

量は溶湯中の銅の含有量の±10%の範囲内であり、炭素含有量は0.004質量%、酸素含有量は0.049質量%、BET比表面積は0.37 m²/g、タップ密度は4.7 g/cm³であり、銀粉の累積50%粒子径(D₅₀径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D₅₀径)は1.68 g/(cm³・μm)であった。

[0055] [実施例6]

ショット銀6.27 kgと(1343 ppmの銅を含む)Ag-Cu合金2.43 kgとを溶解した溶湯(375 ppmの銅を含む銀の溶湯)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、(微量の銅を含む)銀粉を得た。

[0056] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D₅₀径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D₅₀径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比(SEM径/D₅₀径)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径(一次粒子径)は2.83 μm、累積50%粒子径(D₅₀径)は3.1 μmであり、SEM径/D₅₀径(一次粒子径/二次粒子径)は0.91であった。

[0057] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D₅₀径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D₅₀径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は溶湯中の銅の含有量の±10%の範囲内であり、炭素含有量は0.006質量%、酸素含有量は0.069質量%、BET比表面積は0.35 m²/g、タップ密度は4.7 g/cm³であり、銀粉の累積50%粒子径(D₅₀径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D₅₀径)は1.52 g/(cm³・μm)であった。

[0058] [実施例7]

ショット銀29.79 kgと(1508 ppmの銅を含む)Ag-Cu合

金 10.21 kg とを溶解した溶湯（385 ppm の銅を含む銀の溶湯）を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、（微量の銅を含む）銀粉を得た。

[0059] このようにして得られた銀粉について、SEM 径（一次粒子径）を算出し、累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）を測定し、累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）に対する SEM 径（一次粒子径）の比（SEM 径 / D_{50} 径）（一次粒子径 / 二次粒子径）を算出したところ、銀粉の SEM 径（一次粒子径）は $2.57 \mu\text{m}$ 、累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）は $2.9 \mu\text{m}$ であり、SEM 径 / D_{50} 径（一次粒子径 / 二次粒子径）は 0.89 であった。

[0060] また、実施例 1 と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉の BET 比表面積およびタップ密度（TAP）を求め、銀粉の累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）に対するタップ密度（TAP）の比（TAP / D_{50} 径）を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は溶湯中の銅の含有量の $\pm 10\%$ の範囲内であり、炭素含有量は 0.002 質量%、酸素含有量は 0.046 質量%、BET 比表面積は $0.36 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $4.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、銀粉の累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）に対するタップ密度（TAP）の比（TAP / D_{50} 径）は $1.48 \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0061] [実施例 8]

ショット銀 39.97 kg と（28 質量%の銅を含む）Ag-Cu 合金 0.031 kg とを溶解した溶湯（218 ppm の銅を含む銀の溶湯）を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、（220 ppm の銅を含む）銀粉を得た。

[0062] このようにして得られた銀粉について、SEM 径（一次粒子径）を算出し、累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）を測定し、累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）に対する SEM 径（一次粒子径）の比（SEM 径 / D_{50} 径）（一次粒子径 / 二次粒子径）を算出したところ、銀粉の SEM 径

(一次粒子径)は $2.33\mu\text{m}$ 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は $4.3\mu\text{m}$ であり、SEM径/ D_{50} 径(一次粒子径/二次粒子径)は0.54であった。

[0063] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/ D_{50} 径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は220ppmであり、炭素含有量は0.005質量%、酸素含有量は0.046質量%、BET比表面積は $0.34\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ であり、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/ D_{50} 径)は $0.84\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0064] [実施例9]

ショット銀31.79kgと(1252ppmの銅を含む)Ag-Cu合金8.21kgとを溶解した溶湯(257ppmの銅を含む銀の溶湯)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、(270ppmの銅を含む)銀粉を得た。

[0065] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比(SEM径/ D_{50} 径)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径(一次粒子径)は $2.60\mu\text{m}$ 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は $2.9\mu\text{m}$ であり、SEM径/ D_{50} 径(一次粒子径/二次粒子径)は0.89であった。

[0066] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/ D_{50} 径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は270ppmであり、炭素含有量は0.001質量%、酸素含有量は0

． 0 4 2 質量％、B E T 比表面積は 0 . 3 7 m²/g、タップ密度は 4 . 7 g / c m³であり、銀粉の累積 5 0 % 粒子径 (D₅₀径) に対するタップ密度 (T A P) の比 (T A P / D₅₀径) は 1 . 6 0 g / (c m³ · μm) であった。

[0067] [実施例 1 0]

ショット銀 4 8 . 0 0 k g と (7 5 7 p p m の銅を含む) A g - C u 合金 3 2 . 0 0 k g とを溶解した溶湯 (3 0 3 p p m の銅を含む銀の溶湯) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、(3 1 0 p p m の銅を含む) 銀粉を得た。

[0068] このようにして得られた銀粉について、S E M 径 (一次粒子径) を算出し、累積 5 0 % 粒子径 (D₅₀径) (二次粒子径) を測定し、累積 5 0 % 粒子径 (D₅₀径) (二次粒子径) に対する S E M 径 (一次粒子径) の比 (S E M 径 / D₅₀径) (一次粒子径 / 二次粒子径) を算出したところ、銀粉の S E M 径 (一次粒子径) は 2 . 7 3 μm、累積 5 0 % 粒子径 (D₅₀径) は 3 . 6 μm であり、S E M 径 / D₅₀径 (一次粒子径 / 二次粒子径) は 0 . 7 6 であった。

[0069] また、実施例 1 と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉の B E T 比表面積およびタップ密度 (T A P) を求め、銀粉の累積 5 0 % 粒子径 (D₅₀径) に対するタップ密度 (T A P) の比 (T A P / D₅₀径) を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は 3 1 0 p p m であり、炭素含有量は 0 . 0 0 3 質量％、酸素含有量は 0 . 0 4 2 質量％、B E T 比表面積は 0 . 3 5 m²/g、タップ密度は 4 . 1 g / c m³であり、銀粉の累積 5 0 % 粒子径 (D₅₀径) に対するタップ密度 (T A P) の比 (T A P / D₅₀径) は 1 . 1 4 g / (c m³ · μm) であった。

[0070] [実施例 1 1]

ショット銀 2 0 . 6 9 k g と (7 2 3 p p m の銅を含む) A g - C u 合金 1 9 . 3 1 k g とを溶解した溶湯 (3 4 9 p p m の銅を含む銀の溶湯) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、(3 6 0 p p m の銅を含む) 銀粉を得た。

[0071] このようにして得られた銀粉について、SEM径（一次粒子径）を算出し、累積50%粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）を測定し、累積50%粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）に対するSEM径（一次粒子径）の比（SEM径/ D_{50} 径）（一次粒子径/二次粒子径）を算出したところ、銀粉のSEM径（一次粒子径）は3.15 μm 、累積50%粒子径（ D_{50} 径）は3.3 μm であり、SEM径/ D_{50} 径（一次粒子径/二次粒子径）は0.97であった。

。

[0072] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度（TAP）を求め、銀粉の累積50%粒子径（ D_{50} 径）に対するタップ密度（TAP）の比（TAP/ D_{50} 径）を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は360 ppmであり、炭素含有量は0.003質量%、酸素含有量は0.043質量%、BET比表面積は0.38 m^2/g 、タップ密度は3.8 g/cm^3 であり、銀粉の累積50%粒子径（ D_{50} 径）に対するタップ密度（TAP）の比（TAP/ D_{50} 径）は1.16 $\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0073] [実施例12]

ショット銀6.00 kgと（800 ppmの銅を含む）Ag-Cu合金14.00 kgとを溶解した溶湯（560 ppmの銅を含む銀の溶湯）を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、（620 ppmの銅を含む）銀粉を得た。

[0074] このようにして得られた銀粉について、SEM径（一次粒子径）を算出し、累積50%粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）を測定し、累積50%粒子径（ D_{50} 径）（二次粒子径）に対するSEM径（一次粒子径）の比（SEM径/ D_{50} 径）（一次粒子径/二次粒子径）を算出したところ、銀粉のSEM径（一次粒子径）は2.32 μm 、累積50%粒子径（ D_{50} 径）は2.8 μm であり、SEM径/ D_{50} 径（一次粒子径/二次粒子径）は0.84であった。

。

[0075] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭

素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D_{50} 径)を算出したところ、銀粉中の銅の含有量は620ppmであり、炭素含有量は0.003質量%、酸素含有量は0.057質量%、BET比表面積は $0.38\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $4.4\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比(TAP/D_{50} 径)は $1.59\text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0076] [比較例]

ショット銀5kgを溶解した溶湯を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、銀粉を得た。

[0077] このようにして得られた銀粉について、SEM径(一次粒子径)を算出し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)を測定し、累積50%粒子径(D_{50} 径)(二次粒子径)に対するSEM径(一次粒子径)の比($SEM径/D_{50}径$)(一次粒子径/二次粒子径)を算出したところ、銀粉のSEM径(一次粒子径)は $2.33\mu\text{m}$ 、累積50%粒子径(D_{50} 径)は $9.6\mu\text{m}$ であり、 $SEM径/D_{50}径$ (一次粒子径/二次粒子径)は0.24であった。

[0078] また、実施例1と同様の方法により、銀粉の組成分析を行い、銀粉中の炭素含有量および酸素含有量を測定し、銀粉のBET比表面積およびタップ密度(TAP)を求め、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比($TAP/D_{50}径$)を算出したところ、得られた銀粉はCuを含まない銀粉であり、炭素含有量は0.004質量%、酸素含有量は0.038質量%、BET比表面積は $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $2.3\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、銀粉の累積50%粒子径(D_{50} 径)に対するタップ密度(TAP)の比($TAP/D_{50}径$)は $0.24\text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ であった。

[0079] これらの実施例および比較例の銀粉の原料中の銅の量と特性を表1および表2に示す。また、実施例8～12で得られた銀粉を5000倍で観察した電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)写真を図1～図5に示す。

[0080] [表1]

	Cu(仕込み量) (ppm)	D ₅₀ 径 (μ m)	SEM 径 (μ m)	SEM 径/D ₅₀ 径
実施例 1	46	6.0	2.35	0.39
実施例 2	218	4.1	2.34	0.57
実施例 3	238	2.9	2.19	0.75
実施例 4	253	3.1	2.51	0.81
実施例 5	370	2.8	2.54	0.90
実施例 6	375	3.1	2.83	0.91
実施例 7	385	2.9	2.57	0.89
実施例 8	218	4.3	2.33	0.54
実施例 9	257	2.9	2.60	0.89
実施例 10	303	3.6	2.73	0.76
実施例 11	349	3.3	3.15	0.97
実施例 12	560	2.8	2.32	0.84
比較例	0	9.6	2.33	0.24

[0081] [表2]

	C (質量%)	O (質量%)	BET (m ² /g)	TAP (g/cm ³)	TAP/D ₅₀ 径 (g/(cm ³ · μ m))
実施例 1	0.004	0.040	0.34	3.0	0.50
実施例 2	0.002	0.041	0.36	4.1	1.00
実施例 3	0.004	0.051	0.42	4.2	1.45
実施例 4	0.003	0.036	0.36	5.0	1.61
実施例 5	0.004	0.049	0.37	4.7	1.68
実施例 6	0.006	0.069	0.35	4.7	1.52
実施例 7	0.002	0.046	0.36	4.3	1.48
実施例 8	0.005	0.046	0.34	3.7	0.84
実施例 9	0.001	0.042	0.37	4.7	1.60
実施例 10	0.003	0.042	0.35	4.1	1.14
実施例 11	0.003	0.043	0.38	3.8	1.16
実施例 12	0.003	0.057	0.38	4.4	1.59
比較例	0.004	0.038	0.35	2.3	0.24

産業上の利用可能性

[0082] 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。