

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、概略単分散された粒径の略球状の銀、パラジウムまたはこれらの合金の２種類を組み合わせた粒子を含み、かつ相対充填密度が６８～８０％であり、２種類の銀、パラジウムまたはこれらの合金の一方の平均粒径が他方の平均粒径の５～２５倍である混合導電粉が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

[0004] また、２種類の金属粒子を混合した混合金属粒子の用途として、平均粒子径が２～２０μmの大径金属粒子と、平均粒子径が０．１～１μmの小径金属粒子を混合した（粒度分布が２つ以上のピークを有する）混合金属粒子を分散させた導電性塗料が提案されている（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２０１１－２０４６８８号公報（段落番号００１２）

特許文献２：特開平１－２９５１７０号公報（第２頁）

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の混合導電粉や特許文献２の混合金属粒子を導電性ペ

ーストの材料として使用し、この導電性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。

[0007] 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してその導電性ペーストを焼成して導電膜を形成した場合に、従来より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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが1つ以上である第1の銀粉と、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが2つ以上である第2の銀粉とを混合することにより、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、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頻度が極大になるピークが1つである銀粉を製造すれば、電性ペーストの材料として使用してその導電性ペーストを焼成して導電膜を形成した場合に、従来より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。

[0009] すなわち、本発明による銀粉の製造方法は、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが1つ以上である第1の銀粉と、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが2つ以上である第2の銀粉とを混合することにより、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、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頻度が極大になるピークが1つである銀粉を製造することを特徴とする。

[0010] この銀粉の製造方法において、第1の銀粉の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、第2の銀粉の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}) より大きいのが好ましい。また、第2の銀粉の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0.3～1 μm であるのが好ましい。また、第1の銀粉の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1～4 μm であり、第2の銀粉の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}) の4倍以下であるのが好ましい。さらに、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。

[0011] また、本発明による銀粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、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頻度が極大になるピークが1つであることを特徴とする。

[0012] この銀粉において、銀粉の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、銀粉の累積10%粒子径 (D_{10}) に対する累積90%粒子径 (D_{90}) の比が2.0～8.0であるのが好ましい。さらに、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。

[0013] 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。

[0014] 本明細書中において、「体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピ

ーク」とは、粒度 (μm) を横軸、頻度 (%) を縦軸とした体積基準の粒度分布を頻度分布として表す際に、粒度分布の隣り合う測定点の粒径の比が乾式で 1.2 (湿式で 1.09) 以下になるように測定して得られた頻度分布を示すヒストグラムにおいて、極大値を示す測定点をいう。なお、このピークが複数ある場合、最も頻度が大きいピークをメインピーク、それ以外のピークをサブピークとすると、バックグラウンドと区別できないほど頻度が非常に小さいサブピーク (メインピークの頻度の 15% 以下の頻度のサブピーク) や、メインピークの粒径とサブピークの粒径との差が非常に小さいサブピーク (メインピークの粒径とサブピークの粒径との差がメインピークの粒径の 30% 未満のサブピーク) は、「体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピーク」には含まない。また、サブピーク同士の関係でも、頻度が非常に小さいサブピークや、他のサブピークの粒径との差が非常に小さいサブピークも、「体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピーク」には含まない。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、導電性ペーストの材料として使用してその導電性ペーストを焼成して導電膜を形成した場合に、従来より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

- [0016] [図1A]実施例で使用した銀粉1のレーザー回折式粒度分布測定装置により乾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1C]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のレーザー回折式粒度分布測定装置により乾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2C]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式粒度分布測定装置により乾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3C]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式粒度分布測定装置により乾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4C]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式粒度分布測定装置により乾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5C]比較例1で得られた銀粉の1万倍のSEM像である。

[図6A]比較例3で得られた銀粉のレーザー回折式粒度分布測定装置により乾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6B]比較例3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6C]比較例3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。

[図10]比較例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。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明による銀粉の実施の形態の製造方法では、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが1つ以上である第1の銀粉と、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが2つ以上である第2の銀粉とを混合することにより、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、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頻度が極大になるピークが1つである銀粉を製造する。

[0018] この銀粉の製造方法の実施の形態で使用する第1の銀粉と第2の銀粉は、凝集性が異なる銀粉であり、このような凝集性が異なる銀粉が混在した銀粉とすることにより、（溶剤に溶かした状態のように）分散力が働く条件では、凝集が解れて、体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが1つになり、（乾燥状態のように）分散力が働かない条件では、凝集力により、体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上になって、充填性が高くなる。このような銀粉を導電性ペーストの材料として使用すれば、導電性ペーストを塗布して乾燥させることにより、欠けや擦れが少ない均一な高充填膜を形成することができる。このような高充填膜を焼成すれば、抵抗値が低い導電膜を形成することができる。このようにして形成した導電膜の断面を観察すると、従来の銀粉を導電性ペーストの材料として使用して形成された導電膜の断面と比べて、（焼成により銀粒子同士が凝集する際に形成される）空隙が占める面積の割合や空隙の大きさが減少しており、このような空隙が占める面積の割合や空隙の大きさの減少により、導電膜の抵抗値が低くなると考えられる。

[0019] この銀粉の製造方法において、第1の銀粉の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、第2の銀粉の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}) より大きいのが好ましい。また、第2の銀粉の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0.3~1 μm であるのが好ましく、0.5~0.9 μm であるのがさらに好ましい。また、第1の銀粉の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1~4 μm であるのが好ましく、1.5~3.3 μm であるのがさらに好ましい。また、第1の銀粉の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、第2の銀粉の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}) の5倍以下であるのが好ましく、4倍以下であるのがさらに好ましい。なお、銀粉（混合銀粉）中の第1の銀粉と第2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、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。

[0020] また、本発明による銀粉の実施の形態では、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、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頻度が極大になるピークが1つである。

[0021] この銀粉において、銀粉の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、銀粉の累積10%粒子径 (D_{10}) に対する累積90%粒子径 (D_{90}) の比が2.0~8.0であるのが好ましく、2.5~7.0であるのがさらに好ましい。さらに、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。

[0022] なお、上記の第1の銀粉と第2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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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

[0026] 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。

[0027] [実施例1]

銀粉1として市販の銀粉（DOWAハイテック株式会社製のAG-5-54F）を用意し、この銀粉の体積基準の粒度分布を乾式レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社日本レーザー製のSympatec粒度分布測定装置（HELOS&RODOS））を使用して、測定レンズR1、焦点距離20mm、分散圧2.0bar、吸引圧100mbarで測定し、（乾式レーザー回折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} 径）は1.4 μm 、累積50%粒子径（ D_{50} 径）は2.8 μm 、体積基準の累積90%粒子径（ D_{90} 径）は4.2 μm であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが1つであり、最も頻度の高い粒径をピーク粒径Aとすると、頻度19.6%でピーク粒径Aは3.6 μm であった。この測定結果を図1Aに示す。

[0028] また、上記の銀粉（銀粉1）0.1gをイソプロピルアルコール（IPA）40mLに加えて、チップ先端直径18mm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、19.5kHz）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 μm 、累積50%粒子径（ D_{50} ）は2.5 μm 、累積90%粒子径（ D_{90} ）は3.9 μm であった。また、この粒度分布では、頻度が

極大になるピークが1つであり、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 μ mであった。この測定結果を図1Bに示す。また、上記の銀粉（銀粉1）の1万倍の走査電子顕微鏡写真（SEM像）を図1Cに示す。このSEM像を用いて、任意の100個以上の粒子の（円相当）径を測定し、その平均値（SEM粒子径）を算出すると、1.32 μ mであった。

[0029] また、銀粉2として別の市販の銀粉（DOWAハイテック株式会社製のAG-2-1C）を用意し、上記と同様の方法により、（乾式レーザー回折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} 径）は0.5 μ m、累積50%粒子径（ D_{50} 径）は0.9 μ m、累積90%粒子径（ D_{90} 径）は1.9 μ mであった。また、この粒度分布には、頻度が極大になるピークが2つあり、これらの2つのピークのうち、最も頻度の高い粒径をピーク粒径Aとし、それよりも低い頻度の粒径をピーク粒径Bとすると、頻度13.1%のピーク粒径Aは1.5 μ m、頻度11.4%のピーク粒径Bは0.7 μ mであった。この測定結果を図2Aに示す。

[0030] また、上記の銀粉（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 μ m、累積50%粒子径（ D_{50} ）は0.9 μ m、累積90%粒子径（ D_{90} ）は1.7 μ mであった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが1つであり、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 μ mであった。この測定結果を図2Bに示す。また、上記の銀粉（銀粉2）の1万倍のSEM像を図2Cに示す。このSEM像を用いて、任意の100個以上の粒子の（円相当）径を測定し、その平均値（SEM粒子径）を算出すると、0.46 μ mであった。

[0031] 次に、42.5g（85質量%）の銀粉1と7.5g（15質量%）の銀粉2を電動コーヒーマル（メリタ株式会社製のECG-62）に入れ、4分

間混合した。

- [0032] 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、（乾式レーザー回折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} 径）は $0.7\ \mu\text{m}$ 、体積基準の累積50%粒子径（ D_{50} 径）は $2.3\ \mu\text{m}$ 、体積基準の累積90%粒子径（ D_{90} 径）は $4.5\ \mu\text{m}$ であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが3つあり、これらの3つのピークのうち、最も頻度の高い粒径をピーク粒径Aとし、その次に低い頻度の粒径をピーク粒径Bとし、その次に低い頻度の粒径をピーク粒径Cとすると、頻度11.6%のピーク粒径Aは $3.6\ \mu\text{m}$ 、頻度7.1%のピーク粒径Bは $1.8\ \mu\text{m}$ 、頻度3.9%のピーク粒径Cは $0.7\ \mu\text{m}$ であった。この測定結果を図3Aに示す。
- [0033] また、上記の銀粉（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 $0.8\ \mu\text{m}$ 、累積50%粒子径（ D_{50} ）は $2.1\ \mu\text{m}$ 、累積90%粒子径（ D_{90} ）は $4.1\ \mu\text{m}$ であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが1つであり、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 $2.5\ \mu\text{m}$ であった。この測定結果を図3Bに示す。また、上記の銀粉（混合銀粉）の1万倍のSEM像を図3Cに示す。
- [0034] 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、 $500\ \mu\text{m}$ 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。

- [0035] 次に、太陽電池用シリコン基板（ $100\Omega/\square$ ）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°C 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 $27\mu\text{m}$ の110本のフィンガー電極形状と幅 1.1mm 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°C 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°C 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。
- [0036] 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 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 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 8.78A 、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 0.63V 、電流密度 J_{sc} （ 1cm^2 当たりの短絡電流 I_{sc} ）は $3.7 \times 10^{-2}\text{A}/\text{cm}^2$ 、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（ 1cm^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。
- [0037] [実施例2]

5525g（85質量%）の銀粉1と975g（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、 60rpm 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、（乾式レーザー回折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} 径) は $0.6 \mu\text{m}$ 、累積50%粒子径 (D_{50} 径) は $2.1 \mu\text{m}$ 、累積90%粒子径 (D_{90} 径) は $4.2 \mu\text{m}$ であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが3つあり、これらの3つのピークのうち、最も頻度の高い粒径をピーク粒径Aとし、その次に低い頻度の粒径をピーク粒径Bとし、その次に低い頻度の粒径をピーク粒径Cとすると、頻度11.1%のピーク粒径Aは $3.0 \mu\text{m}$ 、頻度8.4%のピーク粒径Bは $1.8 \mu\text{m}$ 、頻度3.8%のピーク粒径Cは $0.7 \mu\text{m}$ であった。この測定結果を図4Aに示す。

[0038] 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、（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 $4.0 \mu\text{m}$ であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが1つであり、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4Bに示す。また、上記の銀粉（混合銀粉）の1万倍のSEM像を図4Cに示す。

[0039] 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。

[0040] [比較例1]

銀濃度1.4質量%の硝酸銀水溶液3670.1g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161.8g（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7.5g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357.6g（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。

[0041] このようにして得られた銀粉を銀粉 1 として、実施例 1 と同様の方法により、（乾式レーザー回折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} 径) は 1.0 μm 、累積 50% 粒子径 (D_{50} 径) は 2.1 μm 、体積基準の累積 90% 粒子径 (D_{90} 径) は 3.4 μm であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが 1 つであり、最も頻度の高い粒径をピーク粒径 A とすると、頻度 17.4% でピーク粒径 A は 2.3 μm であった。この測定結果を図 5 A に示す。

[0042] また、得られた銀粉（銀粉 1）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 μm 、累積 50% 粒子径 (D_{50}) は 1.8 μm 、累積 90% 粒子径 (D_{90}) は 2.8 μm であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが 1 つであり、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 μm であった。この測定結果を図 5 B に示す。また、上記の銀粉の 1 万倍の SEM 像を図 5 C に示す。この SEM 像を用いて、任意の 100 個以上の粒子の（円相当）径を測定し、その平均値（SEM 粒子径）を算出すると、1.29 μm であった。

[0043] また、得られた銀粉（銀粉 1）をそのまま（混合銀粉としないで）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、太陽電池を製作し、直列抵抗を求めたところ、 $6.8 \times 10^{-3} \Omega/\square$ であった。

[0044] [比較例 2]

実施例 1 の銀粉 1（DOWA ハイテック株式会社製の AG-5-54F）

をそのまま（混合銀粉としないで）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。

[0045] [比較例 3]

銀粉 1 として市販の銀粉（DOWA ハイテック株式会社製の F A - S - 1 6）を用意し、実施例 1 と同様の方法により、（乾式レーザー回折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} 径）は $0.5 \mu m$ 、累積 50% 粒子径（ D_{50} 径）は $1.5 \mu m$ 、累積 90% 粒子径（ D_{90} 径）は $9.5 \mu m$ であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが 3 つあり、これらの 3 つのピークのうち、最も頻度の高い粒径をピーク粒径 A とし、その次に頻度の高い粒径をピーク粒径 B とし、その次に頻度の高い粒径をピーク粒径 C とすると、頻度 8.0% でピーク粒径 A は $1.5 \mu m$ 、頻度 6.3% でピーク粒径 B は $0.7 \mu m$ 、頻度 5.3% でピーク粒径 C は $8.6 \mu m$ であった。この測定結果を図 6 A に示す。

[0046] また、上記の銀粉（銀粉 1）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 $0.5 \mu m$ 、累積 50% 粒子径（ D_{50} ）は $1.9 \mu m$ 、累積 90% 粒子径（ D_{90} ）は $9.8 \mu m$ であった。また、この粒度分布では、頻度が極大になるピークが 2 つあり、これらの 2 つのピークのうち、最も頻度の高い粒径をピーク粒径 A とし、その次に頻度の高い粒径をピーク粒径 B とすると、頻度 3.2% でピーク粒径 A は $1.4 \mu m$ 、頻度 2.6% でピーク粒径 B は $7.1 \mu m$ であった。この測定結果を図 6 B に示す。また、上記の銀粉の 1 万倍の SEM 像を図 6 C に示す。

[0047] また、上記の銀粉（銀粉 1）をそのまま（混合銀粉としないで）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、導電膜を形成して太陽電池の作製を試みたが、導電膜が断線して直列抵抗を測定することができなかった。この比較例のように、（乾式レーザー回折式粒度分布測定に

よる) 体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つあり、(湿式レーザー回折・散乱式粒度分布測定による) 体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが2つある銀粉を使用した導電性ペーストを基板に印刷すると、欠けや擦れが多くなり、均一な高充填膜を形成するのが困難であることがわかった。

[0048] 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。

[0049] [表1]

	銀粉 1						銀粉 2					
	(乾式)粒度分布 (μm)			(湿式) 粒度分布 (μm)			(乾式)粒度分布 (μm)			(湿式) 粒度分布 (μm)		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
実施例 1	1.4	2.8	4.2	1.7	2.5	3.9	0.5	0.9	1.9	0.4	0.9	1.7
実施例 2	1.4	2.8	4.2	1.7	2.5	3.9	0.5	0.9	1.9	0.4	0.9	1.7
比較例 1	1.0	2.1	3.4	1.1	1.8	2.8	—	—	—	—	—	—
比較例 2	1.4	2.8	4.2	1.7	2.5	3.9	—	—	—	—	—	—
比較例 3	0.5	1.5	9.5	0.5	1.9	9.8	—	—	—	—	—	—

[0050] [表2]

	銀粉						直列抵抗 (Ω)
	(乾式) 粒度分布 (μ m)			(湿式) 粒度分布 (μ m)			
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	
実施例 1	0.7	2.3	4.5	0.8	2.1	4.1	6.4×10 ⁻³
実施例 2	0.6	2.1	4.2	0.9	2.2	4.0	6.4×10 ⁻³
比較例 1	1.0	2.1	3.4	1.1	1.8	2.8	6.8×10 ⁻³
比較例 2	1.4	2.8	4.2	1.7	2.5	3.9	6.8×10 ⁻³
比較例 3	0.5	1.5	9.5	0.5	1.9	9.8	—

[0051] また、実施例1～2および比較例1～2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A r B l a d e 5 0 0)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10に示す。

- [0052] 図7～図10に示すSEM像について、画像解析ソフト（株式会社マウンテック製のMac-View）により解析して、導電膜の面積に対する空隙の面積の割合を求めた。なお、使用した画像解析ソフトでは、SEM画像における導電膜と空隙の輪郭をタッチペンでなぞれば、導電膜の面積と空隙の面積を算出することができるようになっている。その結果、導電膜の面積に対する空隙の面積の割合は、実施例1では14.4%、実施例2では13.8%、比較例1では18.7%、比較例2では22.8%であった。これらの結果から、実施例1～2では、比較例1～2と比べて、導電膜の面積に対する空隙の面積の割合が少ないため、導電膜の抵抗値が低くなっていると考えられる。

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] レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが1つ以上である第1の銀粉と、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが2つ以上である第2の銀粉とを混合することにより、レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、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頻度が極大になるピークが1つ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] 前記第1の銀粉の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、前記第2の銀粉の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}) より大きいことを特徴とする、請求項1に記載の銀粉の製造方法。
- [請求項3] 前記第2の銀粉の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0.3～1 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] 前記第1の銀粉の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1～4 μm であり、前記第2の銀粉の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}) の4倍以下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5] 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6] レーザー回折式粒度分布測定装置により乾式で測定して得られた体積基準の粒度分布において頻度が極大になるピークが3つ以上あり、且

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頻度が極大になるピークが1つであることを特徴とする、銀粉。

[請求項7] 前記銀粉の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6に記載の銀粉。

[請求項8] 前記銀粉の累積10%粒子径 (D_{10}) に対する累積90%粒子径 (D_{90}) の比が2.0～8.0であることを特徴とする、請求項6に記載の銀粉。

[請求項9] 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6に記載の銀粉。

[請求項10] 請求項6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。