



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I855655 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：112115787

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C22C5/06 (2006.01)

B22F9/24 (2006.01)

B22F1/00 (2022.01)

H02B1/22 (2006.01)

H01B1/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/04/28 日本

2022-075431

(71)申請人：日商同和電子科技股份有限公司 (日本) DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大迫將也 OSAKO, MASAYA (JP)；中野谷太郎 NAKANOYA, TARO (JP)；高橋哲 TAKAHASHI, TETSU (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

JP 2005-48236A

JP 2008-255378A

JP 2011-42839A

JP 2012-214873A

US 2022/0055941A1

WO 2019/117234A1

審查人員：賴佩琪

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：14 共 41 頁

(54)名稱

球狀銀粉、球狀銀粉的製造方法、球狀銀粉的製造裝置及導電性膏

(57)摘要

本發明提供一種在用於導電性膏等的情況下能夠帶來優異的細線印刷性的球狀銀粉。一種球狀銀粉，基於雷射繞射法的體積基準的累積 10%直徑 D_{10} 、累積 50%直徑 D_{50} 及累積 90%直徑 D_{90} 滿足式： $(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 1$ ，且所述 D_{50} 相對於 BET 直徑 D_{BET} 之比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.90 以上且 1.20 以下。

I855655

【發明摘要】

【中文發明名稱】球狀銀粉、球狀銀粉的製造方法、球狀銀粉的製造裝置及導電性膏

【中文】

本發明提供一種在用於導電性膏等的情況下能夠帶來優異的細線印刷性的球狀銀粉。一種球狀銀粉，基於雷射繞射法的體積基準的累積 10%直徑 D_{10} 、累積 50%直徑 D_{50} 及累積 90%直徑 D_{90} 滿足式： $(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 1$ ，且所述 D_{50} 相對於 BET 直徑 D_{BET} 之比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.90 以上且 1.20 以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】球狀銀粉、球狀銀粉的製造方法、球狀銀粉的製造裝置及導電性膏

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種球狀銀粉、球狀銀粉的製造方法、球狀銀粉的製造裝置及導電性膏。

【先前技術】

【0002】 作為積層電容器的內部電極、電路基板的導體圖案、太陽能電池或其他電子零件中所使用的導電性膏，使用藉由將銀粉與玻璃膠（glass frit）一起加入至有機載體（vehicle）中進行混練而製造的導電性膏。該導電性膏用的銀粉為了應對電子零件的小型化、導體圖案的高密度化、細線（fine line）化等，要求粒徑適度小、粒度一致、高分散性。

【0003】 作為製造此種導電性膏用的銀粉的方法，在專利文獻 1 中，提出了一種微粒銀粉的製造方法，其特徵在於，將硝酸銀水溶液與氨水混合並使其反應，獲得銀氨錯合物水溶液，使所述水溶液流至恆定的流路（第一流路），設置在所述第一流路中途合流的第二流路，通過所述第二流路使有機還原劑流動，在第一流路與第二流路的合流點接觸混合。

【0004】 另外，在專利文獻 2 中，提出了一種銀粉的製造方法，在將包含銀錯合物的銀溶液及還原劑溶液分別定量且連續地供給至

流路內，在使該銀溶液及該還原劑溶液在流路內混合而成的反應液中定量且連續地還原銀錯合物而獲得銀粉，所述銀粉的製造方法的特徵在於，將自設置於配管內的同軸上的配管向與該銀溶液的供給方向相同的方向供給的所述還原劑溶液的流速相對於形成所述流路的該配管內的所述銀溶液的流速之比，在該銀溶液與該還原劑溶液的混合時設為 1.5 以上。

【0005】 進而，在專利文獻 3 中，提出了一種球狀銀粉的製造方法，將硝酸銀水溶液與氨水混合並使其反應而獲得銀氨錯合物水溶液，在作為原料的粒子及亞胺化合物的存在下，將該銀氨錯合物水溶液與還原劑水溶液混合，使銀粒子還原析出，所述球狀銀粉的製造方法中，使銀氨錯合物水溶液及所述還原劑水溶液流至在合流點合流的不同的流路，在該合流點使所述銀氨錯合物水溶液與所述還原劑水溶液接觸混合。

【0006】 另外，在專利文獻 4 中，提示了一種銀微粒子的製造方法，是在銀離子溶液添加氨與還原劑而使銀微粒子還原析出的方法，其中，藉由在添加氨後 20 秒內添加還原劑，使微細的銀微粒子析出，但設為添加氨的銀離子溶液與還原液在管路的外側混合。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特開 2005-48236 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2015-45064 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2010-70793 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2008-255378 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 在使用含有銀粉的導電性膏形成內部電極、或導體圖案等的情況下，對銀粉要求在製成膏等時可以較先前更細的線寬進行印刷。藉由專利文獻 1～專利文獻 4 的製造方法獲得的銀粉在此方面有改善的餘地。

【0009】 本發明的目的在於一併提供一種在用於導電性膏等的情況下能夠帶來優異的細線印刷性的球狀銀粉以及其製造方法及製造裝置。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明者等人為了解決所述課題進行了努力研究，發現為了獲得優異的細線印刷性，有利的是將粒度分佈控制為基於雷射繞射法的體積基準的累積 10%直徑 D_{10} 、累積 50%直徑 D_{50} 及累積 90%直徑 D_{90} 滿足

$$(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 1$$

而且將分散性控制為基於雷射繞射法的體積基準的累積 50%直徑 D_{50} 相對於布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller) 直徑 D_{BET} 之比 (D_{50}/D_{BET}) 滿足 0.9 以上且 1.2 以下，從而完成了本發明。

【0011】 BET 直徑 D_{BET} 是根據藉由 BET 一點法測定的 BET 比表面積 (Specific Surface Area, SSA) (單位 m^2/g) 及真密度 (單位 g/cm^3) 換算而得的粒子徑，以式：

$D_{BET}=6/（SSA）/真密度$

求出。

此處， D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{BET} 、SSA 及真密度設為藉由實施例中所記載的方法測定出的值。該些是分級前的測定值。

【0012】 $（D_{90}-D_{10}）/D_{50}$ 是粒度分佈的指標，該值小於 1 意味著球狀銀粉的粒度分佈尖銳，粒度均勻。

但是，關於銀粉，通常各個粒子不完全分離，有時成為多個粒子凝聚的狀態。關於基於雷射繞射法的粒徑的測定，根據粒子的繞射圖案算出粒徑，因此對凝聚的狀態的粒子的粒徑進行測定。另一方面，BET 一點法是利用吸附於粒子的氣體的量來對比表面積進行測定，根據所述比表面積換算的 BET 直徑表示假定為所測定的粒子為圓球時的粒子的粒徑（粒子徑）。比 $（D_{50}/D_{BET}）$ 接近 1 意味著凝聚狀態少，接近單分散的狀態。

【0013】 本發明者等人發現，在如下球狀銀粉的製造方法中，即，使銀錯合物溶液流至流路，並在所述流路中途的還原劑添加位置將還原劑添加至流路，在流路內使銀粉還原析出的球狀銀粉的製造方法中，藉由相對於流路自多個方向進行還原劑的添加，可獲得粒度均勻且接近單分散狀態的球狀銀粉，從而完成了本發明。

【0014】 本發明的主旨如下所述。

[1]一種球狀銀粉，其中，基於雷射繞射法的體積基準的累積 10%直徑 D_{10} 、累積 50%直徑 D_{50} 及累積 90%直徑 D_{90} 滿足式：

$$（D_{90}-D_{10}）/D_{50} < 1$$

且所述 D_{50} 相對於 BET 直徑 D_{BET} 之比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.90 以上且 1.20 以下。

[2]如所述[1]的球狀銀粉，其中，所述 D_{50} 為 0.2 μm 以上且 3.5 μm 以下。

[3]如所述[1]或[2]的球狀銀粉，其中，BET 比表面積為 0.17 m^2/g 以上且 3.23 m^2/g 以下。

[4]如所述[1]至[3]中任一項的球狀銀粉，其中，所述比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.95 以上且 1.05 以下。

[5]如所述[1]至[4]中任一項所述的球狀銀粉，其中，所述 D_{BET} 為 0.18 μm 以上且 3.9 μm 以下。

[6]一種球狀銀粉的製造方法，使銀錯合物溶液流至流路，在流路中途的還原劑添加位置將還原劑添加至所述流路，在流路內使銀粉還原析出，所述球狀銀粉的製造方法中，相對於流路自多個方向進行所述還原劑的添加。

[7]如所述[6]的球狀銀粉的製造方法，其中，所述多個方向分別相對於流路呈 75 度以上且 105 度以下的角度。

[8]如所述[6]或[7]的球狀銀粉的製造方法，其中，自流路的外周的所有方向進行所述還原劑的添加。

[9]如所述[6]至[8]中任一項的球狀銀粉的製造方法，其中，對包含表面處理劑的銀錯合物溶液進行所述還原劑的添加。

[10]如所述[6]至[9]中任一項的球狀銀粉的製造方法，其中，在流路的還原劑添加位置的上游將含銀的溶液與錯合劑混合，在

所述流路內生成所述銀錯合物溶液。

[11]一種球狀銀粉的製造裝置，是向銀錯合物溶液添加還原劑而使銀粉還原析出的銀粉製造裝置，具有形成所述銀錯合物溶液的流路的管，在所述管設置有具有沿著其內周向徑向外側的開口的狹縫，在所述狹縫連接有所述還原劑的供給管。

[12]如所述[11]的球狀銀粉的製造裝置，具有多個所述還原劑的供給管，至少兩根所述還原劑的供給管相互偏心地連接於所述狹縫。

[13]一種導電性膏，含有如所述[1]至[5]中任一項的球狀銀粉、有機黏合劑及溶劑。

[14]如所述[13]所述的導電性膏，為太陽能電池的電極形成用途。

[發明的效果]

【0015】藉由本發明，一併提供一種在用於導電性膏等的情況下能夠帶來優異的印刷性的球狀銀粉以及其製造方法及製造裝置。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖 1 是本發明的銀粉製造裝置的一例的外觀立體圖。

圖 2A 是本發明的銀粉製造裝置的還原劑添加構件的還原劑供給管的中心位置處的與銀錯合物溶液的流路垂直的剖面圖。

圖 2B 是銀錯合物溶液的流路與水平方向的圖 2A 的 A-A 線剖面圖。

圖 2C 是銀錯合物溶液的流路與水平方向的圖 2A 的 B-B 線剖面圖。

圖 3 是本發明的銀粉製造裝置的另一例的外觀立體圖。

圖 4 是實施例 1 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）。

圖 5 是實施例 2 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）。

圖 6 是實施例 3 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）。

圖 7 是實施例 4 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）。

圖 8 是比較例 1 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）。

圖 9 是表示用於進行細線印刷性的 EL 評價的電極圖案的形狀的圖。

圖 10 是表示使用實施例 1 的銀粉的導電性膏的 EL 評價結果的照片。

圖 11 是表示使用實施例 2 的銀粉的導電性膏的 EL 評價結果的照片。

圖 12 是表示使用實施例 3 的銀粉的導電性膏的 EL 評價結果的照片。

圖 13 是表示使用實施例 4 的銀粉的導電性膏的 EL 評價結果的照片。

圖 14 是表示使用比較例 1 的銀粉的導電性膏的 EL 評價結果的照片。

【實施方式】

【0017】 <球狀銀粉>

本發明的球狀銀粉中，基於雷射繞射法的體積基準的累積 10%直徑 D_{10} 、累積 50%直徑 D_{50} 及累積 90%直徑 D_{90} 滿足式：

$$(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 1$$

且所述 D_{50} 相對於 BET 直徑 D_{BET} 之比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.9 以上且 1.2 以下。此處，球狀包含大致球狀，意味著平均縱橫比（長徑/短徑之比的平均值）為 1.5 以下的形狀。

【0018】 本發明的球狀銀粉的 ($D_{90}-D_{10}$)/ D_{50} 的值未滿 1，較佳為 0.96 以下。該值越小，意味著粒度分佈的寬度越尖銳，粒度越齊，可獲得優異的印刷性，因此有利。理論上下限為 0，但若為 0.75 以上，則可獲得充分的效果。

【0019】 關於 D_{50} ，就製成導電性膏時的膏的處理的容易度的方面而言，較佳為 0.2 μm 以上，更佳為 0.5 μm 以上，另外，就在使用導電性膏等形成的配線圖案的低溫燒結性的方面有利與容易應對高密度化等的方面而言，較佳為 3.5 μm 以下，更佳為 3.0 μm 以下。

【0020】 本發明的球狀銀粉之比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.90 以上且 1.20 以下，就獲得更優異的分散性的方面而言，較佳為 0.95 以上且 1.05 以下，進而佳為 1.04 以下。

【0021】 BET 比表面積 (SSA) 是利用 BET 一點法測定的比表面積，就使用導電性膏等形成的配線圖案的低溫燒結性的方面有利與容易應對高密度化等的方面而言，BET 比表面積 (SSA) 較佳為 0.17 m^2/g 以上，更佳為 0.20 m^2/g 以上。另外，就製成導電性膏時

的膏的處理的容易度的方面而言，BET 比表面積（SSA）較佳為 $3.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $2.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【0022】 關於真密度，就容易應對配線圖案的高密度化等的方面而言，較佳為超過 $9.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，更佳為 $9.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上，另外，就低溫燒結性的方面而言，較佳為未滿 $10.45 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，更佳為 $10.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下，進而佳為 $9.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下。

【0023】 D_{BET} 是使用藉由 BET 一點法測定的比表面積（ m^2/g ）與真密度（ g/cm^3 ），利用下式計算的 BET 直徑（ μm ）。

$\text{BET 直徑} = 6 / \text{比表面積} / \text{真密度}$

D_{BET} 較佳為 $0.18 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.45 \mu\text{m}$ 以上，另外較佳為 $3.9 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3.2 \mu\text{m}$ 以下。

【0024】 就容易應對高精度圖案等的方面而言，本發明的球狀銀粉的振實密度較佳為 $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上，更佳為 $4.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上。另一方面，若考慮到銀的真密度與均勻的球狀粉的最密填充，則振實密度的上限值為 $7.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

【0025】 <球狀銀粉的製造方法>

本發明的球狀銀粉的製造方法是使銀錯合物溶液流至流路，在流路中途的還原劑添加位置將還原劑添加至流路，在流路內使銀粉還原析出的球狀銀粉的製造方法，其中，相對於流路自多個方向進行還原劑的添加。在本發明的製造方法中，藉由連續地供給銀錯合物溶液及還原劑，並將該些定量地混合，可將銀粉的還原析出的速度保持為恆定，可定量且連續地獲得球狀銀粉。

【0026】 在本發明的球狀銀粉的製造方法中，在還原劑添加位置，相對於流路自多個方向將還原劑添加至流路，藉此將還原劑與銀錯合物溶液混合。藉由在添加還原劑的流路的位置（還原劑添加位置），自多個方向向銀錯合物溶液添加還原劑，還原劑與銀錯合物溶液的混合效率提高，未反應的銀離子減少，藉此抑制未反應的銀離子生成二次核。藉此，推測為可進行控制以使 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 及比 (D_{50}/D_{BET}) 進入規定的範圍。即使不進行分級處理亦可獲得粒度分佈的寬度尖銳的銀粉，因此能夠簡化製造步驟。

在相對於流路自一個方向添加還原劑時，在還原劑到達與添加點相反之側之前需要時間，還原劑添加位置處產生還原劑的濃度偏差，因此無法獲得此種作用，對於使用 Y 字管或 T 字管，使銀錯合物溶液與還原劑在合流部接觸並混合的情況，因相同的理由亦無法獲得。

另外，在藉由同軸雙重管而在流路的中心位置添加還原劑的情況下，與銀錯合物溶液的流動並行地添加還原劑，因此銀錯合物溶液與還原劑混合之前需要時間，而且在同軸雙重管中，管中央的流速相對快，壁面附近的流速相對變慢，因此粒子的生長容易變得不均勻。

【0027】 還原劑的添加較佳為相對於流路在兩個以上的方向上進行，更佳為四個以上的方向，特佳為自流路的外周的所有方向添加。根據後述的開口的個數與形狀，可相對於流路自多個方向進行還原劑的添加。

【0028】 多個方向較佳為分別相對於所述流路呈 75 度以上且 105 度以下的角度。就銀錯合物溶液與還原劑迅速混合的方面而言，有利的是以大致垂直將還原劑添加至流路。相對於流路而言的角度更佳為 80 度以上且 100 度以下。所述「相對於流路」可換言為「相對於供銀錯合物溶液流動的管的軸向」。

【0029】 在本發明的製造方法中，銀錯合物溶液只要是藉由還原劑還原而析出銀的溶液，則並無特別限定，較佳為銀氨錯合物溶液。銀氨錯合物溶液例如可藉由使氯化銀溶解於氨水、或將硝酸銀水溶液與氨水混合等方法進行製備。

【0030】 可使另外製備的銀錯合物溶液流至流路，或者亦可在流路的較還原劑添加位置更靠上游使含銀的溶液（例如，硝酸銀水溶液等）與錯合劑（例如，氨水）反應，在流路內製成銀錯合物溶液。當在流路外製備銀錯合物溶液時，根據向流路供給銀錯合物溶液為止的時間，還原時刻的錯合物的穩定性可能變動。即，自含銀的溶液與錯合劑混合至添加還原劑的時間若過短，則有時無法充分錯合物化，若過長，則銀錯合物溶液內有可能產生副產物，因此不穩定。另一方面，當為在流路內製備的銀錯合物溶液的情況下，經過一定時間後添加還原劑，因此還原時刻的錯合物的狀態恆定，在球狀銀粉的形狀的控制方面有利。例如，可在流路內流動含銀的溶液（例如，硝酸銀水溶液等），藉由同軸雙重管等供給錯合劑（例如，氨水），將兩者混合並使其反應而製成銀錯合物溶液。

【0031】 在本發明的製造方法中，還原劑並無特別限定，可使用肼、

抗壞血酸、對苯二酚、福爾馬林（甲醛水溶液）等。就容易控制還原反應的方面而言，較佳為福爾馬林、胂等。

【0032】 關於還原劑的添加量，就確保充分的反應效率且不殘留未反應的銀錯合物的方面而言，較佳為相對於銀而為 1.1 當量以上，更佳為 1.2 當量以上，另外，就經濟性的方面而言，較佳為相對於銀而為 25.0 當量以下，更佳為 20.0 當量以下。

【0033】 關於銀錯合物溶液的銀濃度，就確保充分的反應效率的方面而言，將還原劑混合後的銀濃度較佳為 0.01 莫耳/L 以上，更佳為 0.05 莫耳/L 以上，另外，就嚴格調整還原析出的銀粉的粒徑及粒度分佈的方面而言，較佳為 0.5 莫耳/L 以下，更佳為 0.3 莫耳/L 以下。

【0034】 在本發明的製造方法中，關於即將將還原劑添加至流路之前的銀錯合物溶液的流速，就生產性的方面而言，較佳為 8 L/分鐘以上，更佳為 12 L/分鐘以上，另外，就抑制凝聚、形成單分散的粒子的方面而言，較佳為 275 L/分鐘以下，更佳為 230 L/分鐘以下。

關於將還原劑添加至流路時的還原劑的流速，相對於即將添加還原劑之前的銀錯合物溶液的流速而為 0.5 倍以上，另外，就抑制向配管壁面的液流變大、混合效率降低的方面而言，較佳為 2.5 倍以下，更佳為 1.3 倍以下。進而佳為 0.9 倍以上且 1.1 倍以下。

【0035】 在本發明的製造方法中，在表面處理劑的存在下，進行銀錯合物溶液與還原劑的反應，在抑制所還原析出的銀粉的凝聚的

方面有利。表面處理劑亦可為調配於銀錯合物溶液的情況與混合於還原劑的情況的任一者。或者在使用含銀的溶液與錯合劑在流路內製成銀錯合物溶液的情況下，亦可調配於含銀的溶液等。表面處理劑可在還原劑添加位置的上游或下游添加至流路內，就抑制凝聚、形成單分散的粒子的方面而言，較佳為在還原劑添加位置的上游添加。

【0036】 作為表面處理劑，可列舉：脂肪酸、脂肪酸鹽、界面活性劑、有機金屬、螯合形成劑、保護膠體等。表面處理劑可以相對於含銀的溶液的銀而為 0.03 質量%以上且 1.0 質量%以下的量使用。

【0037】 （1）脂肪酸

作為脂肪酸，可列舉：丙酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、山萸酸、丙烯酸、油酸、亞麻油酸、花生油酸、蓖麻油酸等。表面處理劑亦可以乳液、溶液等形態使用。

【0038】 （2）脂肪酸鹽

作為脂肪酸鹽，可列舉所述（1）的脂肪酸的金屬鹽，作為金屬，可列舉：鋰、鈉、鉀、銻、鎂、鈣、鋁、鐵、鈷、錳、鉛、鋅、錫、銲、銨、銀、銅等。

【0039】 （3）界面活性劑

作為界面活性劑，可列舉：烷基苯磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽等陰離子界面活性劑，脂肪族四級銨鹽等陽離子界面活性劑，咪唑鎧甜菜鹼等兩性界面活性劑，聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯等非離子界面活性劑等。

【0040】 (4) 有機金屬

作為有機金屬，可列舉：乙醯丙酮三丁氧基銻、檸檬酸鎂、二乙基鋅、二丁基氧化錫、二甲基鋅、四正丁氧基銻、三乙基銻、三乙基鎢、三甲基銻、三甲基鎢、單丁基氧化錫、四異氰酸酯矽烷、四甲基矽烷、四甲氧基矽烷、單甲基三異氰酸酯矽烷、矽烷偶合劑、鈦酸酯系偶合劑、鋁系偶合劑等。

【0041】 (5) 螯合形成劑

作為螯合形成劑，可列舉：咪唑、噁唑、噻唑、硒唑、吡唑、異噁唑、異噻唑、1H-1,2,3-三唑、2H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1H-1,2,3,4-四唑、1,2,3,4-噁三唑、1,2,3,4-噻三唑、2H-1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-噁三唑、1,2,3,5-噻三唑、吡唑、苯並咪唑、苯並三唑等及該些的螯合形成劑的鹽或以丁二酸、丙二酸、戊二酸、己二酸等二羧酸為代表的多元羧酸等。

【0042】 (6) 保護膠體

作為保護膠體，可列舉：肽、明膠、白蛋白、阿拉伯樹膠、卵清蛋白酸 (protalbinic acid)、凝膠蛋白酸 (lysalbinic acid)、膠等。

【0043】 作為表面處理劑，就對銀粒子表面的修飾的容易度的方面而言，較佳為 (1) 脂肪酸，其中較佳為硬脂酸。(1) 脂肪酸較佳為乳液的形態，例如可列舉硬脂酸乳液等。

【0044】 在本發明的製造方法中，就還原反應的方面而言，在流路

中流動的液體的溫度較佳為 5℃ 以上，更佳為 15℃ 以上，另外，在操作上較佳為 60℃ 以下，更佳為 50℃ 以下。

【0045】 在本發明的製造方法中，亦可使用混合器在流路的軸向上施加螺旋旋轉來進行液體混合。

【0046】 在本發明的製造方法中，藉由將包含所還原析出的銀粉的液體（以下亦稱為「含銀粉的液體」）放出至流路外並進行回收，可獲得球狀銀粉。關於自還原劑添加位置至含銀粉的液體的出口的時間，就可預料還原反應的結束的方面而言，較佳為 1 秒以上，更佳為 2 秒以上，另外，就抑制在配管上的沈積的方面而言，較佳為 10 秒以下，更佳為 5 秒以下。

【0047】 藉由對放出至流路外的含銀粉的液體進行過濾、水洗，可獲得包含銀粉與水、幾乎無流動性的塊狀的濾餅。

藉由利用強制循環式大氣乾燥機、真空乾燥機、氣流乾燥裝置等乾燥機對所述濾餅進行乾燥，可獲得本發明的球狀銀粉。藉由利用低級醇等對該濾餅中的水分進行置換，可加快乾燥。

可對該濾餅實施乾式碎解處理、表面平滑處理等。表面平滑處理可藉由使用高速攪拌機使粒子彼此機械性碰撞來進行。

其後，亦可藉由分級處理將大於規定粒徑的銀粉的凝聚體去除。

進而，亦可使用可對該濾餅進行乾燥、碎解及分級的一體型的裝置（細川密克朗（Hosokawa micron）（股）製造的乾燥粉碎機（drymeister）、微米乾燥機（micron dryer）等）進行乾燥、粉碎、

分級。

【0048】 <銀粉製造裝置>

在本發明的製造方法中，只要可相對於流路自多個方向進行還原劑的添加，則使用的裝置並無特別限定。例如，有利的是利用銀粉製造裝置，所述銀粉製造裝置具有形成銀錯合物溶液的流路的管，在管的兩處以上或管的整周設置有開口，在該開口連接有還原劑的供給管。使用圖 1 及圖 2A～圖 2C，對此種銀粉製造裝置的一例進行說明。

【0049】 圖 1 是本發明的銀粉製造裝置的一例的外觀立體圖，具有供銀錯合物溶液流動的管 2、供給還原劑的還原劑供給管 4a 及還原劑供給管 4b、還原劑添加構件 10。

【0050】 圖 2A 是圖 1 的還原劑添加構件 10 的還原劑供給管 4a 及還原劑供給管 4b 的中心位置處的與銀錯合物溶液的流路垂直的剖面圖。圖 2B 是銀錯合物溶液的流路與水平方向的剖面圖，且是圖 2A 的 A-A 線剖面圖。圖 2C 是銀錯合物溶液的流路與水平方向的剖面圖，且是圖 2A 的 B-B 線剖面圖。

【0051】 在圖 2A 中，沿著作為銀錯合物溶液流路的管 2 的外周具有間隙 13，間隙 13 與還原劑供給管 4a 及還原劑供給管 4b 的管內連接。如作為圖 2A 的 B-B 線剖面圖的圖 2C 所示，間隙 13 的銀錯合物溶液的流路的下流側與具有沿著管 2 的內周向徑向外側的開口 11 的狹縫部 12 相連。而且，如作為圖 2A 的 A-A 線剖面圖的圖 2B 所示，當還原劑自還原劑供給管 4a 的管內及還原劑供給

管 4b 的管內流入至間隙 13 時，還原劑經由間隙 13 內而到達狹縫部 12，還原劑自狹縫部 12 的開口 11 並從管 2 的整周大致垂直(例如，75 度以上且 105 度以下)地進入至管 2 內，添加於銀錯合物溶液。此處，還原劑相對於銀錯合物溶液的流路進入的角度是管 2 的軸向與還原劑進入至管 2 內的開口 11 的開口方向相交的角度。開口方向可視為如圖 2B 所示般沿著狹縫部 12 的開口附近的壁面的方向。

【0052】 根據在還原劑供給管 4a 及還原劑供給管 4b 流動的還原劑的流量與開口 11 的總面積的大小，可對將還原劑添加至銀錯合物溶液的流路時的還原劑的流速進行控制。藉由將還原劑的流速控制於所述範圍內，可迅速地進行銀錯合物與還原劑的反應，藉此，可獲得粒度分佈的寬度尖銳的銀粉。

【0053】 將圖 2B 及圖 2C 中的狹縫部 12 所具有的開口 11 的寬度稱為狹縫寬度。為了減小開口 11 的總面積的大小，狹縫寬度較佳為較還原劑供給管的直徑窄。還原劑的添加可相對於流路自多個方向進行，作為可形成較還原劑供給管的直徑窄的狹縫寬度的間隙 13 及狹縫部 12 的形狀，不限定於圖 2A～圖 2C 的結構，能夠進行各種變形。另外，亦能夠進行將狹縫部 12 的開口 11 不設置於管 2 的整周，而是設為多個貫通孔等的變形。

【0054】 將還原劑流入至還原劑添加構件 10 的還原劑供給管只要為一個以上即可，亦較佳為兩個以上。在還原劑供給管為兩個以上的情況下，自還原劑供給管與開口 11 相連的還原劑的流路可相向，

亦可偏心。在圖 2A～圖 2C 中，還原劑供給管 4a 及還原劑供給管 4b 相對於管 2 的中心相互偏心地連接，還原劑供給管 4a 及還原劑供給管 4b 的流路與具有開口 11 的狹縫部 12 連接。當將多個還原劑供給管連接時，若至少兩根還原劑供給管相互偏心，則可一邊使銀錯合物溶液的流路（管 2）的外周向一個方向旋轉，一邊使還原劑流入至狹縫部 12 所具有的開口 11。

在還原劑在銀錯合物溶液的流路的外周旋轉時，亦可藉由改變還原劑的流路（間隙 13 或狹縫部 12）的剖面積來對朝向開口 11 的還原劑的流量進行調整。

【0055】 在圖 1 中，向管 2 供給銀錯合物溶液，但亦可取而代之，如圖 3 所示，在管 2 的還原劑添加構件 10 的上游側，形成在管 2 的內側配置有供給錯合劑的同軸的錯合劑供給管 6 的同軸雙重管，自作為外側管路的管 2 供給含銀的溶液，自作為內側管路的錯合劑供給管 6 供給錯合劑，將兩者混合並使其反應而製成銀錯合物溶液。

【0056】 另外，在圖 1 及圖 3 中，在管 2 的還原劑添加構件 10 的上游側設置有任意的表面處理劑的表面處理劑供給管 5。表面處理劑供給管 5 相較於設置於還原劑添加構件 10 的下游側，較佳為設置於上游側。藉由設置於上游側，可對包含表面處理劑的銀錯合物溶液進行還原劑的添加。藉由如此，可使所獲得的銀粉的粒度分佈的寬度更尖銳。

【0057】 <導電性膏>

本發明的球狀銀粉可帶來印刷性及低溫燒結性優異的導電性膏，較佳地作為在積層電容器的內部電極、電路基板的導體圖案、太陽能電池或其他電子零件的電極或電路等中所使用的導電性膏。

【0058】 本發明的導電性膏可含有本發明的球狀銀粉、以及有機黏合劑及溶劑。

【0059】 有機黏合劑並無特別限定，例如可列舉：矽酮樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、苯氧樹脂、纖維素系樹脂（乙基纖維素、羥基丙基纖維素等）等。該些可為單獨，亦可為以兩種以上的任意比率的組合。

【0060】 溶劑並無特別限定，例如可列舉：萆品醇、丁基卡必醇、酯醇、乙二醇、二乙二醇、甘油等醇系溶劑；丁基卡必醇乙酸酯、乙酸乙酯等酯系溶劑；甲苯、二甲苯、環己烷等烴系溶劑等。該些可為單獨，亦可為以兩種以上的任意比率的組合。

【0061】 導電性膏中的本發明的球狀銀粉的含量可設為 80 質量%以上，較佳為 85 質量%以上，另外，可設為 95 質量%以下，較佳為 90 質量%以下。

導電性膏中的有機黏合劑的含量可設為 0.1 質量%以上，較佳為 0.2 質量%以上，另外，可設為 0.4 質量%以下，較佳為 0.3 質量%以下。

導電性膏中的溶劑的含量可設為 6 質量%以上，較佳為 7 質量%以上，另外，可設為未滿 20 質量%，較佳為 15 質量%以下。

【0062】 導電性膏可含有玻璃膠、分散劑、界面活性劑、黏度調整

劑、助滑劑等作為任意成分。太陽能電池的電極的製造中所使用的導電性膏較佳為含有玻璃膠，例如可列舉 Pb-Te-Bi 系、Pb-Si-B 系等玻璃膠。

【0063】導電性膏的製造方法並無特別限定，可列舉將本發明的球狀銀粉、有機黏合劑、溶劑及視情況的任意成分混合的方法。混合的方法並無特別限定，例如可使用自轉公轉式攪拌機、超音波分散、分散器、三輥磨機、球磨機、珠磨機、雙軸捏合機等。

【0064】本發明的導電性膏例如可藉由網版印刷、平板印刷、光微影法等印刷、浸漬等而塗佈於基板上，形成塗膜。亦可藉由利用抗蝕劑的光微影等，將塗膜設為規定圖案形狀。

【0065】可對塗膜進行煅燒而形成導電膜。煅燒可在大氣環境下進行，亦可在氮等非氧化性環境下進行。

可將塗膜的煅燒溫度設為 600℃ 以上且 800℃ 以下，較佳為 690℃ 以上且 760℃ 以下。煅燒時間可設為 20 秒以上且 1 小時以下。較佳為 40 秒以上，另外，較佳為 20 分鐘以下，進而佳為 2 分鐘以下。

【0066】本發明的導電性膏可較佳地用於積層電容器的內部電極、電路基板的導體圖案、太陽能電池或其他電子零件的電極或電路的形成。

[實施例]

【0067】以下，對本發明的實施例進行說明，但本發明不由實施例限定。

【0068】 [銀粉的評價]

實施例、比較例的銀粉的評價以如下方式進行。

【0069】 <真密度>

真密度是使用乾式自動密度計(麥克默瑞提克(Micromeritics)公司製造,裝置名:歐克派(Occupy)(艾丘匹克(AccuPyc)) II 1340),藉由定容積膨脹法(日本藥典中的「氣體比重瓶(pycnometer)法」)測定。

【0070】 <BET 比表面積>

BET 比表面積使用全自動比表面積測定裝置(貿騰(Mountech)公司製造,裝置名:麥克索葡(Macsorb) HM-model 1210)。將銀粉放入至裝置內,在 60℃ 下使 He-N₂ 混合氣體(氮 30%)流動 10 分鐘進行脫氣後,藉由 BET 一點法進行測定。

【0071】 <D₁₀、D₅₀、D₉₀>

D₁₀、D₅₀、D₉₀ 是使用麥齊克(Microtrac)粒度分佈測定裝置(麥齊克貝爾(MicrotracBel)股份有限公司製造,裝置名:MT-3300EXII),藉由雷射繞射法濕式樣品測定進行測定。在測定時,將試樣(銀粉) 0.1 g 加入至異丙醇(iso-propyl alcohol, IPA) 40 mL 並進行分散。分散時使用超音波均質機(日本精機製作所製造,裝置名:US-150T; 19.5 kHz, 晶片前端直徑 18 mm)。分散時間設為 2 分鐘。將分散後的試樣供於所述裝置,藉由附屬的分析軟體求出粒度分佈。

【0072】 <振實密度>

關於振實密度（振實（TAP）），採用了使用振實密度測定裝置（柴山科學公司製造，體積比重測定裝置 SS-DA-2）求出的值。振實密度的測定以如下方式進行。秤量銀粉 30 g，放入至 20 mL 的試管中，以落差 20 mm 的振盪 1000 次。然後，求出振盪後的試樣容積（ cm^3 ）。振實密度（ g/cm^3 ）藉由下式求出。

$$\text{振實密度 (g/cm}^3\text{)} = 30 \text{ (g)} / \text{振盪後的試樣容積 (cm}^3\text{)}$$

【0073】 [銀粉的製作]

實施例、比較例的銀粉的製作以如下方式進行。

< 實施例 1 >

使用圖 3 及圖 2A～圖 2C 所示的裝置製造銀粉。

將 0.13 莫耳/L 的硝酸銀水溶液在液溫 22℃ 下以流量 25.1 L/min 導入至管 2（內徑 20 mm），自作為同軸雙重管的供給管 6（內徑 6 mm）以流量 2.69 L/min 導入 9.2 質量%的氨水溶液，在管 2 內生成銀氨錯合物。

自還原劑添加構件 10 的上游的供給管 5（內徑 6 mm），以流量 2.19 L/min 導入表面處理劑（0.18 質量%賽羅佐爾（serozol）920（中京油脂股份有限公司製造，含有硬脂酸 15.5 wt%））。硝酸銀水溶液的量是添加了錯合劑、福爾馬林、表面處理劑後的總液量中的銀濃度成為 0.1 莫耳/L 的量。硬脂酸相對於銀的添加量（目標值）成為 0.18 質量%的量。

自還原劑添加構件 10 的狹縫部（狹縫寬度 0.44 mm、管內徑 20.6 mm）的整周以流量 2.55 L/min 導入福爾馬林（19.8 質量%甲

醛水溶液)，使銀粉析出。自狹縫寬度 0.44 mm 的狹縫部進入的還原劑的流速為 1.49 m/s，還原劑進入的位置的管 2 內徑 20.6 mm 處的即將添加還原劑之前的銀氨錯合物的流速為 1.50 m/s，錯合物的流速相對於還原劑的流速之比（錯合物流速／還原劑流速）為 1.01。

銀粉製造裝置的運轉時間（導入了表面處理劑的銀氨錯合物的流動穩定後的自開始向銀氨錯合物導入還原劑至停止的時間）設為 37 秒。

如上所述，自硝酸銀水溶液的流路入口至氨水溶液添加位置為 1 秒，自氨水溶液添加位置至福爾馬林添加位置為 2.12 秒（2.1 m），自表面處理劑添加位置至福爾馬林添加位置為 0.123 秒，福爾馬林添加位置正前方的銀氨錯合物溶液的溫度為 27.8℃。

【0074】 自管 2 放出含銀粉的漿。自福爾馬林添加位置至放出的時間約為 2 秒。對還原反應穩定化後的含銀粉的漿進行回收，利用純水對固液分離而獲得的固體物進行清洗，而將固體物中的雜質去除。該清洗的終點可根據清洗後的水的導電率來判斷，清洗至該導電率成為 0.5 mS/m 以下，獲得銀粉 217 g。

將其他製作條件及評價結果示於表 1 及表 2。將掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）照片（5000 倍）示於圖 4。

【0075】 <實施例 2～實施例 4>

除了變更為表 1 所示的條件以外，與實施例 1 同樣地製作銀粉。在實施例 3 及實施例 4 中，使用混合器。實施例 2、實施例 3、

實施例 4 中的銀粉製造裝置的運轉時間分別設為 33 秒、43 秒、870 秒。所獲得的銀粉分別為 193 g、126 g、5091 g。

將實施例 2～實施例 4 的評價結果示於表 2。另外，將實施例 2～實施例 4 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）示於圖 5～圖 7。

【0076】 <比較例 1>

代替圖 3 的銀粉製造裝置的還原劑添加構件 10，而設置在管 2 的內側配置有供給福爾馬林的同軸的供給管（內徑 6 mm）的同軸雙重管，以流量 2.55 L/min 導入福爾馬林（19.8 質量%甲醛水溶液），使銀粉析出。銀粉製造裝置的運轉時間設為 47 秒。除此以外，與實施例 1 相同，或如表 1 所示般。所獲得的銀粉為 275 g。將評價結果示於表 2。將比較例 1 的銀粉的 SEM 照片（5000 倍）示於圖 8。

【0077】 [表 1]

	還原劑 添加方法	錯合物流速 [m/s]	還原劑流速 [m/s]	錯合物流速/ 還原劑流速	混合器	銀濃度* [莫耳/L]	NH ₃ 當量	HCHO 當量	處理劑添加量 [質量%]**	錯合物溫度 [℃]
比較例 1	同軸雙重管	1.63	1.50	1.09	無	0.1	2.35	9.20	0.18	21.0
實施例 1	狹縫	1.50	1.49	1.01	無	0.1	2.14	10.9	0.18	27.8
實施例 2	狹縫	1.75	1.74	1.01	無	0.1	2.57	11.4	0.18	30.4
實施例 3	狹縫	2.00	1.99	1.01	有	0.05	2.35	11.4	0.18	29.5
實施例 4	狹縫	1.50	1.49	1.01	有	0.1	2.35	11.4	0.18	31.1

*添加錯合劑、福爾馬林、表面處理劑後的總液量中的銀濃度

**硬脂酸相對於銀的添加量（目標值）

【0078】 [表 2]

	真密度 [g/cm ³]	BET 比表面積 [m ² /g]	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀	D ₅₀ /D _{BET}	振實密度[g/cm ³]
比較例 1	9.37	0.28	1.47	2.45	5.53	1.66	1.06	5.8
實施例 1	9.76	0.34	1.20	1.77	2.75	0.88	0.99	5.8
實施例 2	9.72	0.38	1.07	1.61	2.60	0.95	1.00	5.9
實施例 3	9.78	0.35	1.21	1.81	2.91	0.94	1.04	5.8
實施例 4	9.71	0.31	1.27	1.86	3.03	0.95	0.95	6.0

【0079】 [導電性膏的製作]

使用實施例及比較例的銀粉，以如下方式製備導電性膏。

設為下述表 3 所示的組成比，進行以下處理，獲得使用實施例、比較例的銀粉的導電性膏。使用無螺旋槳自轉公轉式攪拌脫泡裝置（新基（Thinky）股份有限公司製造的 AR310）以 1400 rpm 攪拌混合 30 秒並混合後，使用三輥（艾卡特（EXAKT）公司製造的 80S），使其自 100 μm 至 20 μm 通過輥隙進行混練。

【0080】 [表 3]

	實施例 1、實施例 2、實施例 4 比較例 1 [質量%]	實施例 3 [質量%]
乙基纖維素	0.10	0.10
羥基丙基纖維素	0.10	0.10
蠟*	0.07	0.07
三乙二醇丁基甲基醚	1.83	1.96
萸品醇	1.20	1.33
酯醇	1.28	1.28
丁基卡必醇乙酸酯	1.18	1.18
檸檬酸三丁酯	1.34	1.47
二甲基聚矽氧烷 100cs**	0.40	0.40
三乙醇胺	0.26	0.26
蓖麻油	0.07	0.07
油酸	0.69	0.82
Pb-Te-Bi 系玻璃膠	1.99	2.12
實施例、比較例的銀粉	89.48	88.84
合計	100.00	100.00

*楠本化成公司製造的那木隆（NAMLON）206T

**信越化學工業公司製造的 KF96-100

【0081】 [細線印刷性的評價]

關於細線評價（電致發光（electroluminescence，EL）），形成導電圖案來進行評價。導電圖案的形成以如下方式進行。首先，在

太陽能電池用矽基板（ $100\ \Omega/\square$ ）上，使用網版印刷機（微技術（Microtec）公司製造，MT-320TV），在基板背面使用鋁膏（儒興科技（Rutech）公司製造，28D22G-2）形成 154 mm 的整體圖案（solid pattern）。接著，將使用實施例、比較例的銀粉製作的所述導電性膏利用 500 目過濾後，在基板表面側，以圖 9 所示的圖案，以刮板速度 350 mm/sec 對 14 μm 至 26 μm 的線寬的電極（指狀電極）與寬度 1 mm 的電極（匯流條電極）進行印刷（塗佈）。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 10 分鐘的熱風乾燥後，使用高速煅燒爐紅外線（infrared, IR）爐（日本蓋世（Gaishi）公司製造，高速煅燒試驗四室爐），進行峰值溫度 750 $^{\circ}\text{C}$ 、進出時間 41 秒的煅燒，獲得導電圖案。

【0082】獲得導電圖案後，使用 EL/PL（photoluminescence，光致發光）評價裝置（愛泰斯（Ites）公司製造，PVX330+POPLI-3C），確認電極有無斷線。再者，在 EL/PL 評價裝置中，使電流流過匯流條電極，進行 EL（電致發光）評價。在匯流條電極間的電極（指狀電極）存在斷線的情況下，存在斷線的位置處無發光，看起來為黑色。圖 10～圖 14 中示出使用實施例 1～實施例 4、比較例 1 的銀粉的導電性膏的 EL 評價結果。在使用比較例的銀粉的導電性膏中，結果線寬越細，發現因斷線而未發光的黑色部分越多，可知使用實施例的銀粉的導電性膏能夠進行細線印刷。即使在使煅燒時的峰值溫度自 750 $^{\circ}\text{C}$ 下降至 710 $^{\circ}\text{C}$ 、690 $^{\circ}\text{C}$ 的情況下，亦與 750 $^{\circ}\text{C}$ 時同樣地在線寬細的部分亦可見發光，能夠進行發光細線印刷。

[產業上的可利用性]

【0083】 藉由本發明，一併提供一種在用於導電性膏等的情況下能夠帶來優異的印刷性的球狀銀粉以及其製造方法及製造裝置。

【符號說明】

【0084】

1:銀粉製造裝置

2:管

4a:還原劑供給管

4b:還原劑供給管

5:表面處理劑供給管

6:錯合劑供給管

10:還原劑添加構件

11:開口

12:狹縫部

13:間隙

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種球狀銀粉，其中，基於雷射繞射法的體積基準的累積 10%直徑 D_{10} 、累積 50%直徑 D_{50} 及累積 90%直徑 D_{90} 滿足式：

$$(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 1$$

且所述 D_{50} 相對於布厄特直徑 D_{BET} 之比 (D_{50}/D_{BET}) 為 0.95 以上且 1.05 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的球狀銀粉，其中，所述 D_{50} 為 0.2 μm 以上且 3.5 μm 以下。

【請求項3】 如請求項 1 所述的球狀銀粉，其中，布厄特比表面積為 0.17 m^2/g 以上且 3.23 m^2/g 以下。

【請求項4】 如請求項 1 所述的球狀銀粉，其中，所述 D_{BET} 為 0.18 μm 以上且 3.9 μm 以下。

【請求項5】 一種球狀銀粉的製造方法，使銀錯合物溶液流至管的流路，在管的流路中途的還原劑添加位置將還原劑添加至所述管的流路，在管的流路內使銀粉還原析出，所述球狀銀粉的製造方法中，相對於所述管的流路自多個方向，經由沿著管的內周向徑向外側具有開口的狹縫進行所述還原劑的添加。

【請求項6】 如請求項 5 所述的球狀銀粉的製造方法，其中，所述狹縫與還原劑供給管相連，所述狹縫的狹縫寬度為較所述還原劑供給管的直徑窄。

【請求項7】 如請求項 6 所述的球狀銀粉的製造方法，其中，所述多個方向分別相對於管的流路呈 75 度以上且 105 度以下的角

度。

【請求項8】 如請求項 6 所述的球狀銀粉的製造方法，其中，自管的流路的外周的所有方向進行所述還原劑的添加。

【請求項9】 如請求項 6 所述的球狀銀粉的製造方法，其中，對包含表面處理劑的銀錯合物溶液進行所述還原劑的添加。

【請求項10】 如請求項 6 至 9 中任一項所述的球狀銀粉的製造方法，其中，在管的流路的還原劑添加位置的上游將含銀的溶液與錯合劑混合，在所述管的流路內生成所述銀錯合物溶液。

【請求項11】 一種球狀銀粉的製造裝置，是向銀錯合物溶液添加還原劑而使管的流路內銀粉還原析出的銀粉製造裝置，具有形成所述銀錯合物溶液的流路的管，在所述管設置有具有沿著其內周向徑向外側的開口的狹縫，在所述狹縫連接有所述還原劑的供給管，經由所述狹縫相對於所述管的流路自多個方向進行所述還原劑的添加。

【請求項12】 如請求項 11 所述的球狀銀粉的製造裝置，具有多個所述還原劑的供給管，至少兩根所述還原劑的供給管相互偏心地連接於所述狹縫。

【請求項13】 如請求項 11 所述的球狀銀粉的製造裝置，其中，自管的流路的外周的所有方向進行所述還原劑的添加。

【請求項14】 如請求項 11 所述的球狀銀粉的製造裝置，其中，在所述還原劑的添加位置的上游側進一步具有表面處理劑供給管。

【請求項15】 如請求項 11 所述的球狀銀粉的製造裝置，其中，

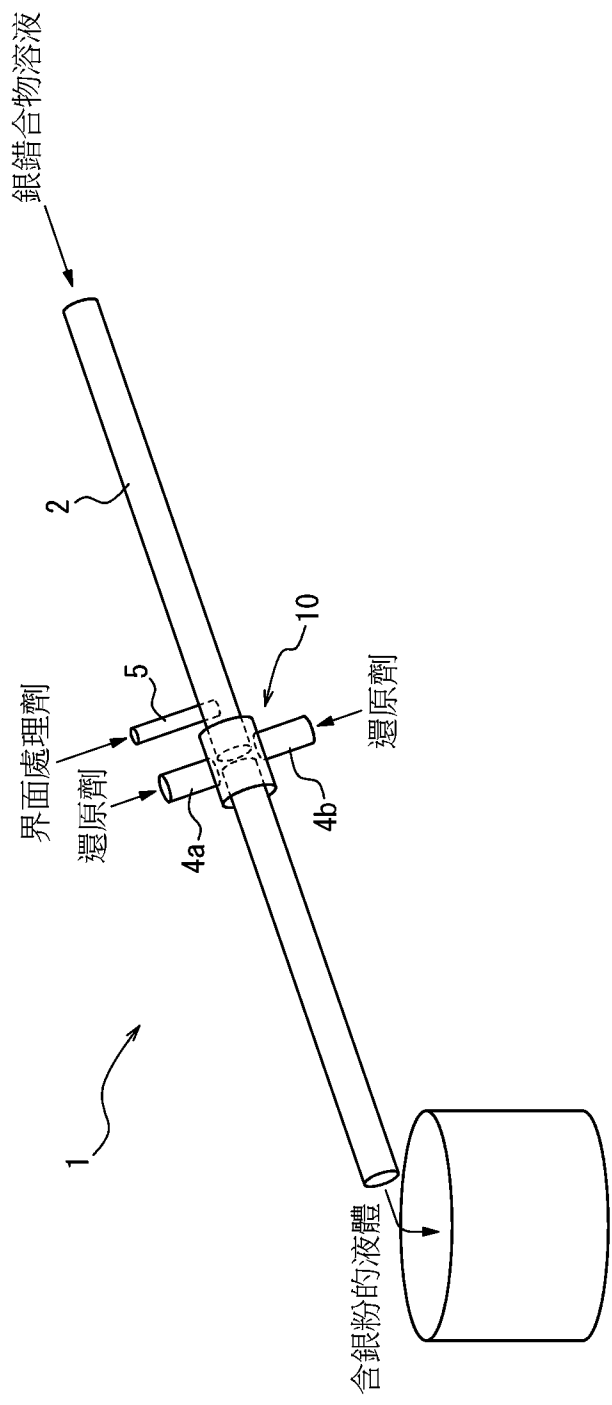
在所述還原劑的添加位置的上游側進一步具有在管的內側具有供給錯合劑的同軸的錯合劑供給管。

【請求項16】 如請求項 11 所述的球狀銀粉的製造裝置，其中，所述狹縫的狹縫寬度為較所述還原劑供給管的直徑窄。

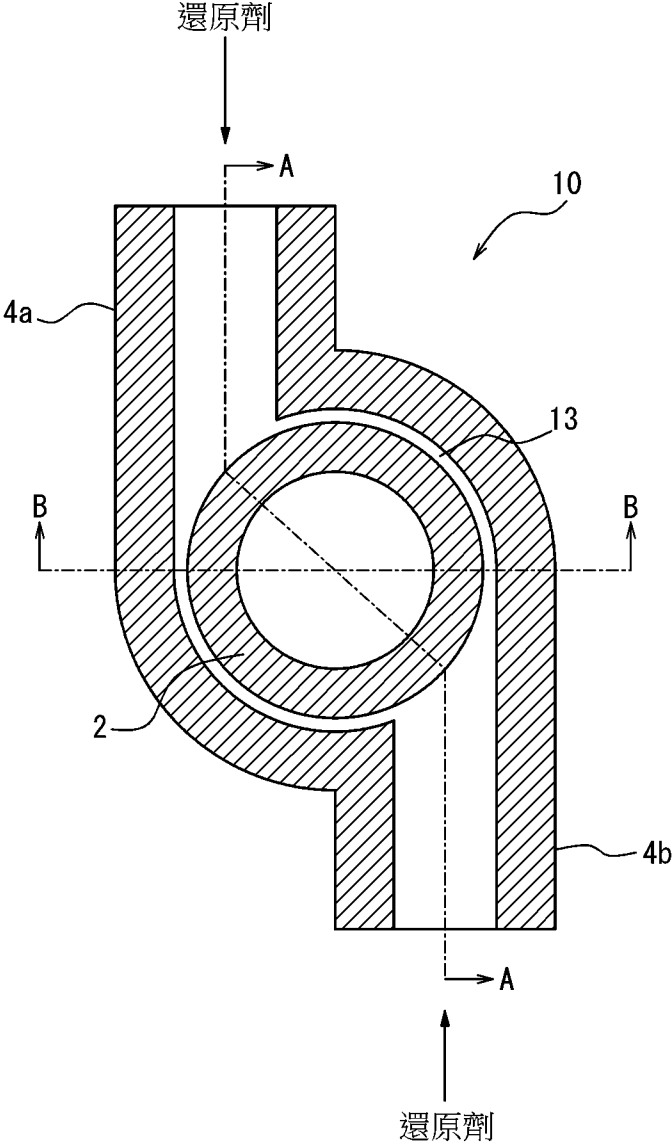
【請求項17】 一種導電性膏，含有如請求項 1 至 4 中任一項所述的球狀銀粉、有機黏合劑及溶劑。

【請求項18】 如請求項 17 所述的導電性膏，為太陽能電池的電極形成用途。

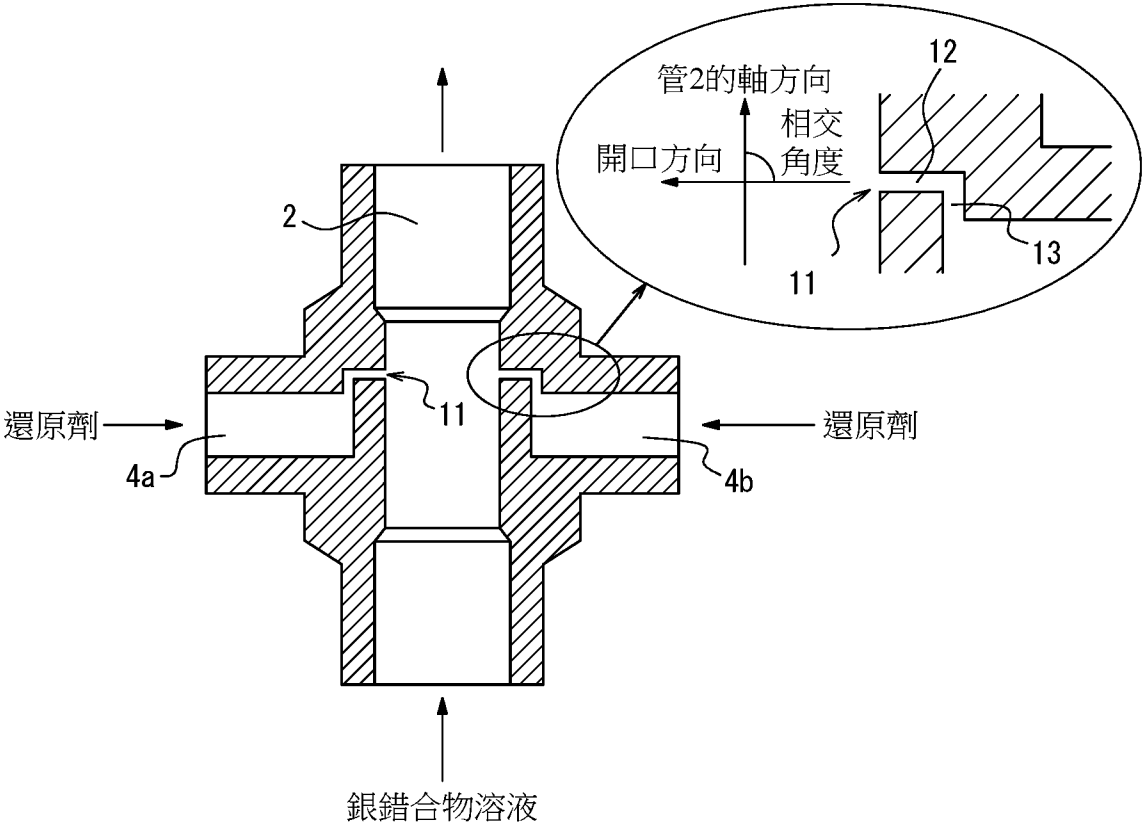
【發明圖式】



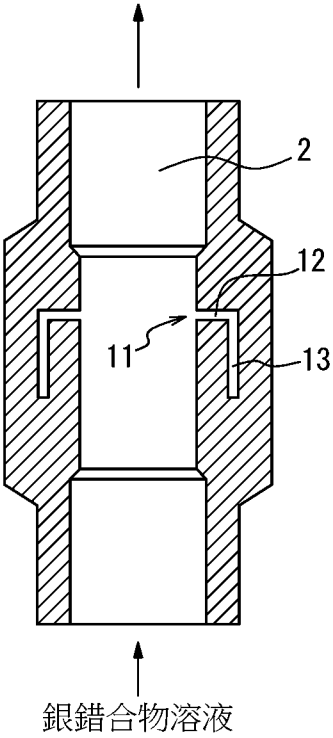
【圖1】



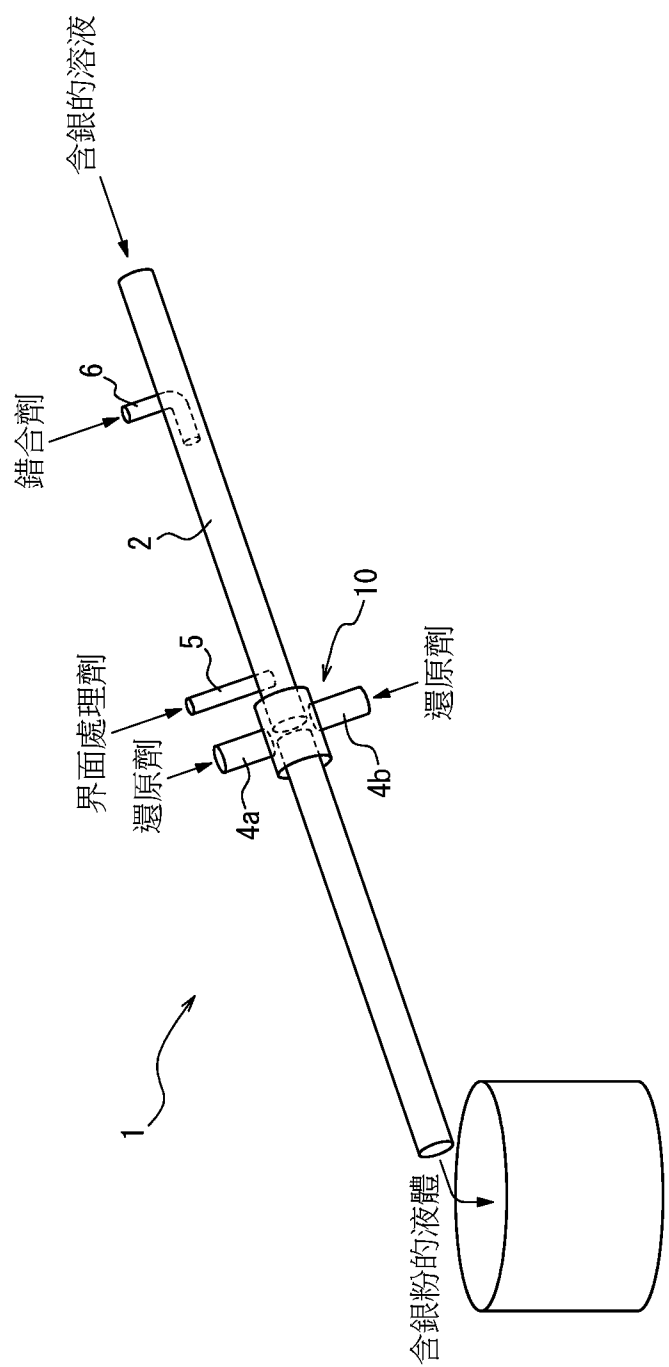
【圖2A】



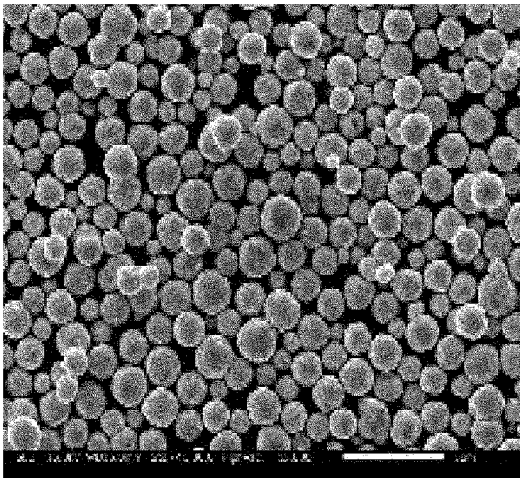
【圖2B】



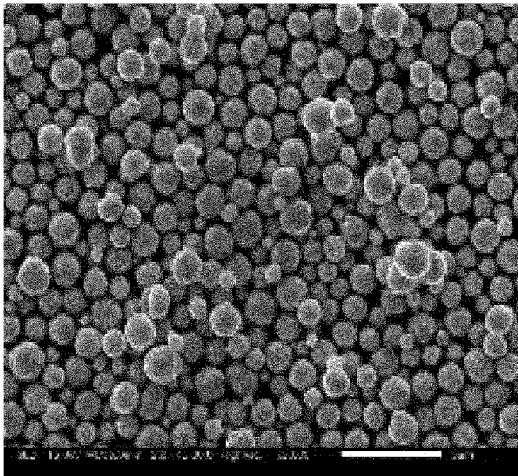
【圖2C】



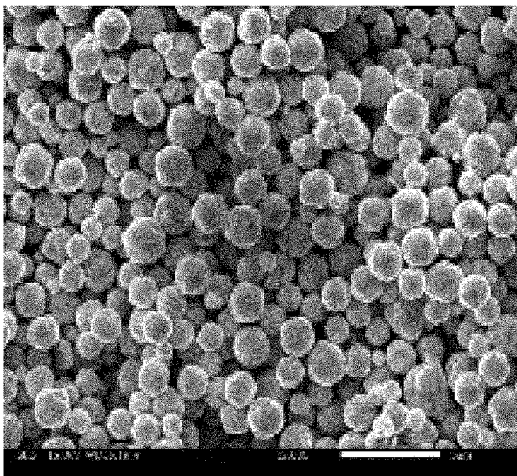
【圖3】



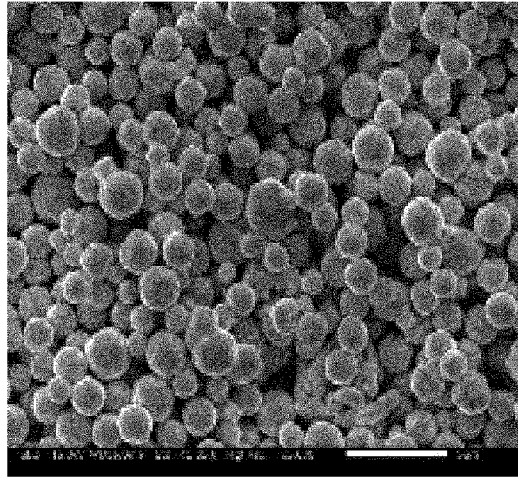
【圖4】



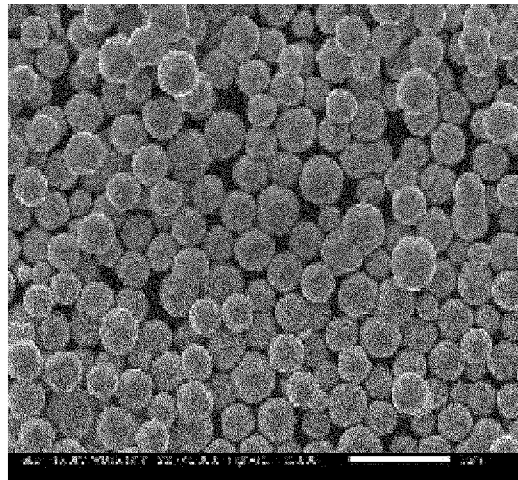
【圖5】



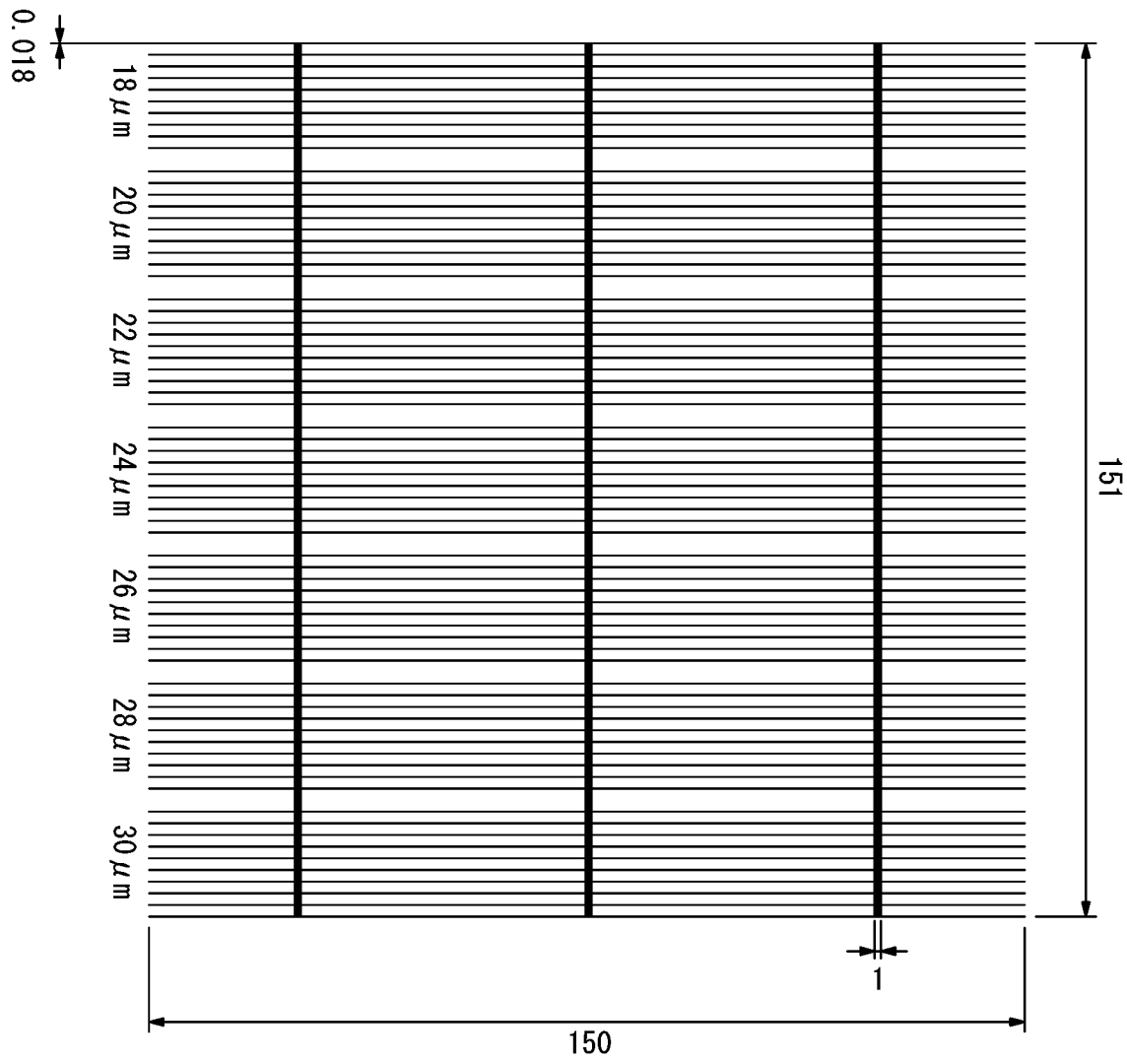
【圖6】



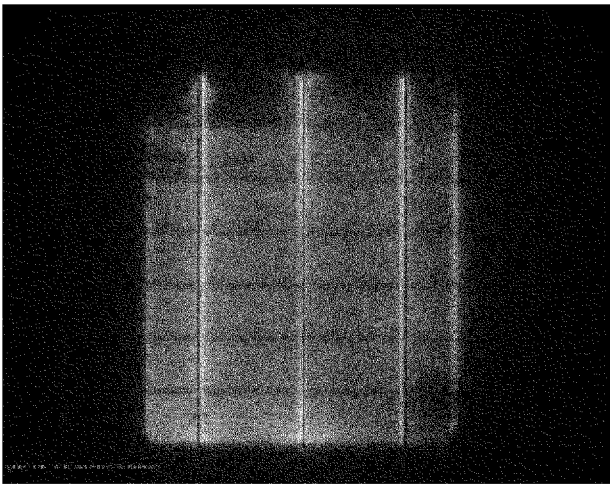
【圖7】



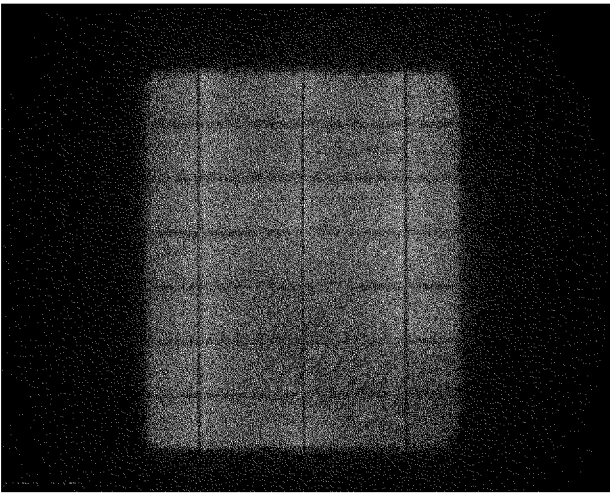
【圖8】



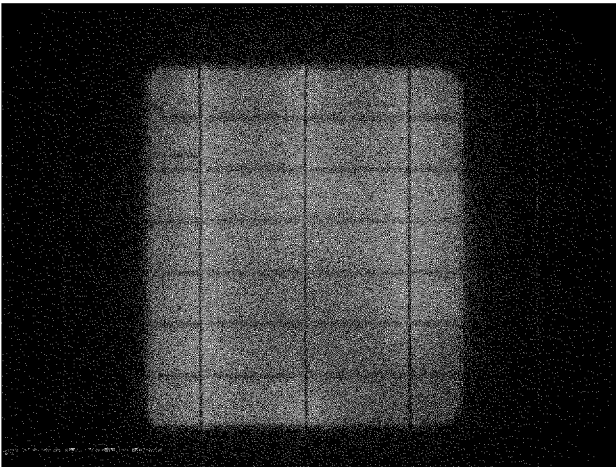
【圖9】



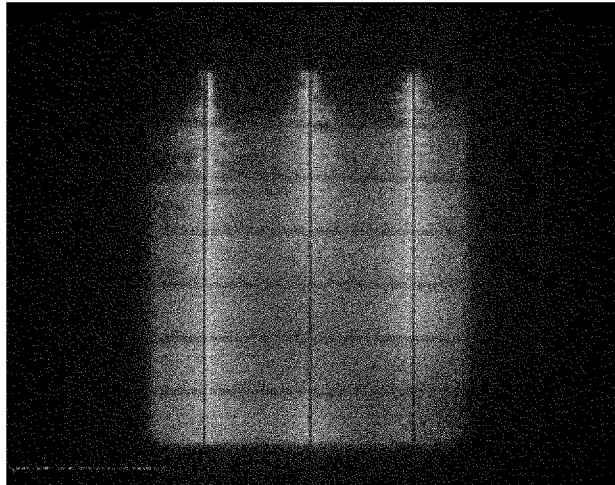
【圖10】



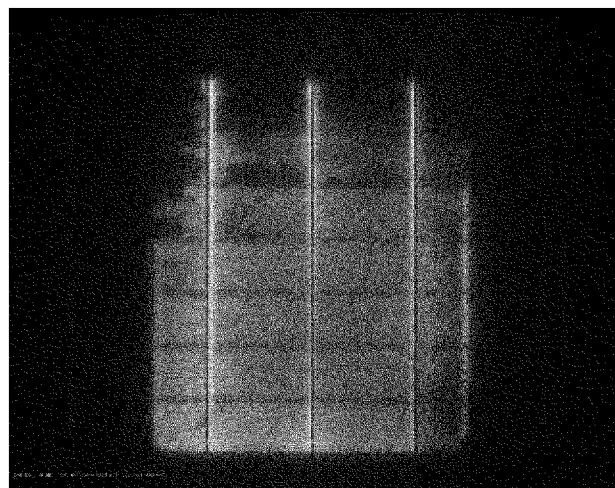
【圖11】



【圖12】



【圖13】



【圖14】