(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-183268
(P2019-183268A)
(43)公開日　令和1年10月24日(2019.10.24)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
B22F	1/00	(2006.01)	B22F	1/00	K	4K017
B22F	9/08	(2006.01)	B22F	9/08	A	4K018
B22F	1/02	(2006.01)	B22F	1/02	B	5G301
C22C	5/08	(2006.01)	C22C	5/08		5G307
H01B	5/00	(2006.01)	H01B	5/00	F	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 26 頁）　最終頁に続く

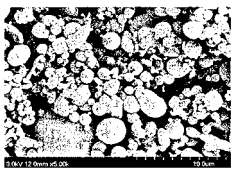
(21)出願番号　特願2019-49828(P2019-49828)
(22)出願日　平成31年3月18日(2019.3.18)
(31)優先権主張番号　特願2018-76003(P2018-76003)
(32)優先日　平成30年4月11日(2018.4.11)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　506334182
ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
(74)代理人　100107548
弁理士　大川　浩一
(72)発明者　道明　良幸
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内
(72)発明者　吉田　昌弘
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内
(72)発明者　井上　健一
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銀粉およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】凝集し難く且つ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焼成の際に炭素分から二酸化炭素などのガスが発生するのを抑制することができる銀粉およびその製造方法を提供する。
【解決手段】２０ｐｐｍ以上の銅を含む銀粉であって、この銀粉を大気雰囲気中において１５０℃で１０時間加熱したときの炭素含有量が０．０５質量%以下であり、この銀粉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）が１～１５μmであり、この累積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。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
２０ｐｐｍ以上の銅を含む銀粉であって、この銀粉を大気雰囲気中において１５０℃で１０時間加熱したときの炭素含有量が０．０５質量％以下であることを特徴とする、銀粉。
【請求項２】
前記銀粉中の銅の含有量が２０～１００００ｐｐｍであることを特徴とする、請求項１に記載の銀粉。
【請求項３】
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％粒子径が１～１５μｍであることを特徴とする、請求項１または２に記載の銀粉。
【請求項４】
前記銀粉の累積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であることを特徴とする、請求項３に記載の銀粉。
【請求項５】
前記銀粉の累積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０．４５～３．６ｇ／（cm^3・μｍ）であることを特徴とする、請求項３または４に記載の銀粉。
【請求項６】
前記銀粉中の酸素含有量が０．１質量％以下であることを特徴とする、請求項１乃至５のいずれかに記載の銀粉。
【請求項７】
前記銀粉のＢＥＴ比表面積が０．１～１．０m^2／ｇであることを特徴とする、請求項１乃至６のいずれかに記載の銀粉。
【請求項８】
前記銀粉のタップ密度が２～８ｇ／cm^3であることを特徴とする、請求項１乃至７のいずれかに記載の銀粉。
【請求項９】
前記銀粉の表面に有機化合物が付着していることを特徴とする、請求項１乃至８のいずれかに記載の銀粉。
【請求項１０】
２０ｐｐｍ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、得られた銀粒子を有機化合物で表面処理することを特徴とする、銀粉の製造方法。
【請求項１１】
前記溶湯中の銅の含有量が２０～１００００ｐｐｍであることを特徴とする、請求項１０に記載の銀粉の製造方法。
【請求項１２】
請求項１乃至９のいずれか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。
【請求項１３】
請求項１２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、導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【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（ＬＴＣＣ）を使用した電子部品や積層セラミックインダクタ（ＭＬＣＩ）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。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。
【０００８】
特に、近年、積層セラミックインダクタ（ＭＬＣＩ）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。
【０００９】
したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、凝集し難く且つ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焼成の際に炭素分から二酸化炭素などのガスが発生するのを抑制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】
【００１０】
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、２０ｐｐｍ以上の銅を含む銀粉であって、この銀粉を大気雰囲気中において１５０℃で１０時間加熱したときの炭素含有量が０．０５質量％以下である銀粉を製造すれば、凝集し難く且つ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焼成の際に炭素分から二酸化炭素などのガ

スが発生するのを抑制することができる銀粉を提供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。

【００１１】

すなわち、本発明による銀粉は、２０ｐｐｍ以上の銅を含む銀粉であって、この銀粉を大気雰囲気中において１５０℃で１０時間加熱したときの炭素含有量が０．０５質量％以下であることを特徴とする。

【００１２】

上記の銀粉中の銅の含有量は２０～１００００ｐｐｍであるのが好ましい。また、上記の銀粉は、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１～１５μｍであるのが好ましく、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、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０．４５～３．６ｇ／（cm^3・μｍ）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０．１～１．０m^2／ｇであるのが好ましく、タップ密度は２～８ｇ／cm^3であるのが好ましい。また、上記の銀粉は、表面に有機化合物が付着している銀粉でもよい。

【００１３】

また、本発明による銀粉の製造方法は、２０ｐｐｍ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、得られた銀粒子の表面を有機化合物で表面処理す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２０～１００００ｐｐｍであるのが好ましい。

【００１４】

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。

【００１５】

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】

【００１６】

本発明によれば、凝集し難く且つ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焼成の際に炭素分から二酸化炭素などのガスが発生するのを抑制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】

【００１７】

【図１】実施例１０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３】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。

【図４】実施例１３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１４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６】実施例１５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７】実施例１６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８】実施例１７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９】実施例１８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１０】実施例１５で得られた銀粉につい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粒度分布を示す図である。
【図１１】実施例１６で得られた銀粉につい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粒度分布を示す図である。
【図１２】実施例１７で得られた銀粉につい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粒度分布を示す図である。
【図１３】実施例１８で得られた銀粉につい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粒度分布を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
本発明による銀粉の実施の形態では、２０ｐｐｍ以上の銅を含む銀粉であって、この銀粉を大気雰囲気中において１５０℃で１０時間加熱したときの炭素含有量が０．０５質量％以下である。
【００１９】
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）２０ｐｐｍ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、２０～１００００ｐｐｍ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であるのがさらに好ましく、２３０～７５０ｐｐｍであるのが最も好ましい。
【００２０】
この銀粉を大気雰囲気中において１５０℃で１０時間加熱したときの炭素含有量は、０．０５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。
【００２１】
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。
【００２２】
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、１～１５μｍ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、１～８μｍであるのがさらに好ましく、１．２～７μｍ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、１～８μｍであるのが好ましく、１～５μｍであるのがさらに好ましく、１．２～４μｍ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、０．３～１．０であるのが好ましく、０．３５～１．０であるのがさらに好ましく、０．５～１．０であるのがさらに一層好ましく、０．６５～１．０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。
【００２３】
また、銀粉のＢＥＴ比表面積は、０．１～１．０m^2／ｇであるのが好ましく、０．１５～０．８m^2／ｇであるのがさらに好ましく、０．１８～０．５m^2／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、２～８ｇ／ｃｍ^{3}であるのが好ましく、２．５～７．８ｇ／ｃｍ^{3}であるのがさらに好ましく、３．５～７．５ｇ／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、０．４５～３．６ｇ／（ｃｍ^3・μｍ）であるのが好ましく、０．８～３．２ｇ／（ｃｍ^3・μｍ）であるのがさらに好ましく、１．１～３．０ｇ／（ｃｍ^3・μｍ）であるのが最も好ましい。

【００２４】

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。

【００２５】

また、この銀粉をさらに凝集し難くするために、銀粉の表面に有機化合物からなる表面処理剤を付着させてもよい。このように有機化合物からなる表面処理剤を銀粉の表面に付着させる（銀粉の表面を被覆する）と、この有機化合物により銀粉中の炭素含有量が多くなる。しかし、このように有機化合物からなる表面処理剤が存在する銀粉を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場合、銀粉の表面に存在する表面処理剤は、焼成の際に早期に銀粉の表面から離脱するため、焼成の際に炭素分から発生した二酸化炭素など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は生じないと考えられる。すなわち、焼成の際に炭素分から発生した二酸化炭素など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は、銀粉の内部に存在する炭素の含有量が多くなると生じる問題であり、銀粉の内部に存在する炭素の含有量が少なければ、銀粉の表面に存在する有機化合物によって銀粉中の炭素含有量が多くなっても、そのような問題は生じないと考えられる。そのため、有機化合物からなる表面処理剤が存在する銀粉では、銀粉の表面に存在する有機化合物からなる表面処理剤の大部分（または略全て）を除去したときの炭素含有量が少なければよく、（銀粉の内部の炭素は残存したまま）銀粉の表面に存在する有機化合物からなる表面処理剤の大部分（または略全て）を除去できる程度に加熱したとき（銀粉を１５０℃で１０時間加熱したとき）の炭素含有量が、０．０５質量％以下であればよく、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。なお、銀粉の表面に有機化合物からなる表面処理剤が付着した銀粉中の炭素含有量は、０．３質量％以下であるのが好ましく、０．２質量％以下であるのがさらに好ましく、また、０．００１質量％以上であるのが好ましい。

【００２６】

この有機化合物からなる表面処理剤として、炭素数１～３２の飽和または不飽和脂肪酸、炭素数１～３２の飽和または不飽和アミン、環構成原子数５～１２の複素環化合物などの有機化合物からなる表面処理剤を使用することができるが、導電性を向上させる観点から、炭素数１～３２の飽和または不飽和脂肪酸を使用するのが好ましく、分散性を向上させる観点から、脂肪酸やアミンの炭素数が４～２４であるのが好ましい。脂肪酸やアミンは、環状構造を有してもよい。また、複素環化合物は、飽和または不飽和のいずれの化合物でもよく、縮合環構造の化合物でもよく、トリアゾール化合物（分子内にトリアゾール構造を有する化合物）であるのが好ましい。

【００２７】

有機化合物からなる表面処理剤として、具体的には、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リシノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、エイコサジエン酸、エイコサトリエン酸、エイコサテトラエン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ベンゾトリアゾールなどを使用することができるが、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸またはリシノール酸を使

用するのが好ましい。

【００２８】

上述した銀粉の実施の形態のうち、表面に有機化合物からなる表面処理剤を付着させていない銀粉は、銀に２０ｐｐｍ以上（好ましくは２０～１００００ｐｐｍ、さらに好ましくは４０～２０００ｐｐｍ、さらに好ましくは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）（好ましくは純水またはｐＨ８～１２のアルカリ水である）高圧水を吹き付けて急冷凝固させることにより製造することができる。

【００２９】

高圧水を吹き付ける、所謂水アトマイズ法によって、銀に微量の銅（溶湯中の含有量が２０ｐｐｍ以上、好ましくは２０～１００００ｐｐｍ、さらに好ましくは４０～２０００ｐｐｍ、さらに好ましくは４０～８００ｐｐｍ、最も好ましくは２３０～７５０ｐｐｍになる銅）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。

【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、溶湯の温度を高くしたり、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。

【００３１】

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冷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（微量の銅を含む）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、乾燥した後に解砕したり分級して、粒度を調整してもよい。

【００３２】

また、上述した銀粉の実施の形態のうち、表面に有機化合物からなる表面処理剤を付着させた銀粉は、水アトマイズ法により得られた銀粒子の表面処理を行うことによって製造することができる。この表面処理は、水アトマイズ法により得られた銀粒子と有機化合物からなる表面処理剤を混合して、銀粒子の表面に表面処理剤を付着させることによって行ってもよいし、急冷凝固により得られたスラリーを固液分離する前に、（銀粒子を含む）スラリーに有機化合物からなる表面処理剤を添加（混合）して、銀粒子の表面に表面処理剤を付着させることによって行ってもよい。このようにして銀粉の表面に表面処理剤を付着させる（銀粉の表面を表面処理剤で被覆する）ことにより、銀粉のタップ密度を高めることができる。なお、表面処理剤の添加量は、（表面処理剤を含まない）銀粉１００重量部に対して、０．０１～７重量部であるのが好ましく、０．０１５～６重量部であるのがさらに好ましく、０．０２～５重量部であるのが最も好ましい。

【００３３】

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作製することができる。また、必要に応じて、この導電性ペーストにガラスフリット、無機酸化物、分散剤などを添加してもよい。

【００３４】

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、０．５～２０μｍ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％であるのが好ましく、７４～９９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。

【００３５】

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、さらに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。

【００３６】

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。

【００３７】

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】

【００３８】

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。

【００３９】

［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２１．６m^3に対して苛性ソーダ１５７．５５ｇを添加したアルカリ水溶液（ｐＨ

１０．７））を吹き付けて急冷凝固させ、得られたスラリーを固液分離し、固形物を水洗し、乾燥して、（微量の銅を含む）銀粉を得た。

【００４０】

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２．３５μｍ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６．０μｍ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であった。

【００４１】

また、銀粉の組成分析を誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置（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±１０％の範囲内であった。

【００４２】

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。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００４質量％程度である。

【００４３】

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℃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$ｍ^{2}$／ｇであった。

【００４４】

さらに、銀粉のタップ密度（ＴＡＰ）として、特開２００７－２６３８６０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０．１６０Ｎ／$ｍ^{2}$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３．０ｇ／$ｃｍ^{3}$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、０．５０ｇ／（$ｃｍ^{3}$・μｍ）であった。

【００４５】

［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。

【００４６】

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、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２．３４μｍ、累積５０％粒子径（$Ｄ_{50}$径）は４．１μｍであり、ＳＥＭ径／$Ｄ_{50}$径（一次粒子径／二次粒子径）は０．５７であった。

【００４７】
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０．００２質量％、酸素含有量は０．０４１質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３６m^2／ｇ、タップ密度は４．１ｇ／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１．００ｇ／（cm^3・μｍ）であった。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００２質量％程度である。

【００４８】
［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。

【００４９】
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、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２．１９μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は２．９μｍ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。

【００５０】
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０．０５１質量％、ＢＥＴ比表面積は０．４２m^2／ｇ、タップ密度は４．２ｇ／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１．４５ｇ／（cm^3・μｍ）であった。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００４質量％程度である。

【００５１】
［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。

【００５２】
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、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２．５１μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は３．１μｍ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。

【００５３】
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０．００３質量％、酸素含有量は０．０３６質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３６m^2／ｇ、タップ密度は５．０ｇ／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１．６１ｇ／（cm^3・μｍ）であった。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００３質量％程度である。

【００５４】

［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。

【００５５】

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、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２．５４μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は２．８μｍ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。

【００５６】

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０．３７m^2／ｇ、タップ密度は４．７ｇ／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１．６８ｇ／（cm^3・μｍ）であった。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００４質量％程度である。

【００５７】

［実施例６］

ショット銀６．２７ｋｇと、（１３４３ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金２．４３ｋｇとを溶解した溶湯（３７５ｐｐｍ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。

【００５８】

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、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２．８３μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は３．１μｍであり、ＳＥＭ径／D_{50}径（一次粒子径／二次粒子径）は０．９１であった。

【００５９】

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０．００６質量％、酸素含有量は０．０６９質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３５m^2／ｇ、タップ密度は４．７ｇ／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１．５２ｇ／（ｃｍ

^{3}・μｍ）であった。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００６質量％程度である。

【００６０】

［実施例７］

ショット銀２９．７９ｋｇと、（１５０８ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金１０．２１ｋｇとを溶解した溶湯（３８５ｐｐｍ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。

【００６１】

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、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２．５７μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は２．９μｍ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。

【００６２】

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０．００２質量％、酸素含有量は０．０４６質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３６m^{2}／ｇ、タップ密度は４．３ｇ／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１．４８ｇ／（cm^{3}・μｍ）であった。なお、本実施例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００２質量％程度である。

【００６３】

［比較例１］

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。

【００６４】

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、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２．３３μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は９．６μｍ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。

【００６５】

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０．３５m^{2}／ｇ、タップ密度は２．３ｇ／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０．２４ｇ／（cm^{3}・μｍ）であった。なお、本比較例の銀粉は、有機化合物による表面処理を行っていないため、後述するように１５０℃で１０時間加熱した後も、炭素含有量は０．００４質量％程度である。

【００６６】

実施例１～７および比較例１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。

【００６７】

【表１】

	Cu(仕込み量)(ppm)	D_{50}(μm)	SEM径(μm)	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
比較例１	0	9.6	2.33	0.24

【００６８】
【表２】

	C(質量%)	O(質量%)	BET(m^2/g)	TAP(g/cm^3)	TAP/D_{50}径($g/(cm^3 \cdot \mu m)$)
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
比較例１	0.004	0.038	0.35	2.3	0.24

【００６９】
［実施例８］
ショット銀１３．７６ｋｇと、（６１ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金２６．２６ｋｇとを溶解した溶湯（４００ｐｐｍ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。なお、実施例１と同様の方法により、この銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００５質量％であった。
【００７０】
また、上記の銀粉に、表面処理剤としてオレイン酸２６．６ｇ（銀粉１００質量部に対して０．０７重量部）を加えて、銀粉を解砕しながら、銀粉と表面処理剤を混合して、オレイン酸で表面処理された銀粉を得た。このようにオレイン酸で表面処理を行った銀粉について、実施例１と同様の方法により、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１．８１μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は２．５μｍであり、ＳＥＭ径／D_{50}径（一次粒子径／二次粒子径）は０．７２であった。

【００７１】
また、表面処理を行った銀粉について、実施例１と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量および酸素含有量を測定し、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３６０ｐｐｍであり、炭素含有量は０．１０１質量％、酸素含有量は０．０４２質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３４m^2／ｇ、タップ密度は６．９ｇ／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２．７６ｇ／（cm^3・μｍ）であった。
【００７２】
また、表面処理を行った銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１００℃、１２０℃、１５０℃および１８０℃までそれぞれ５℃／分で昇温させ、それぞれの温度で１０時間保持した後、それぞれ常温まで自然降温させ、実施例１と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、１００℃で１０時間加熱したときに０．１０５質量％、１２０℃で１０時間加熱したときに０．０５７質量％、１５０℃で１０時間加熱したときに０．００５質量％、１８０℃で１０時間加熱したときに０．００５質量％であった。この結果から、銀粉を１５０℃以上で１０時間加熱したときにオレイン酸による表面処理前の銀粉の炭素含有量になっており、銀粉を１５０℃以上で１０時間加熱することにより、銀粉の表面に存在する（表面処理剤としての）オレイン酸が全て除去されていることがわかる。
【００７３】
［実施例９］
ショット銀１０ｋｇと、（７４０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金１０．０１２ｋｇ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。なお、実施例１と同様の方法により、この銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００３質量％であった。
【００７４】
また、上記の銀粉に、表面処理剤としてオレイン酸１０．０ｇ（銀粉１００質量部に対して０．０５重量部）を加えて、銀粉を解砕しながら、銀粉と表面処理剤を混合して、オレイン酸で表面処理された銀粉を得た。このように表面処理を行った銀粉について、実施例１と同様の方法により、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２．００μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は２．９μｍであり、ＳＥＭ径／D_{50}径（一次粒子径／二次粒子径）は０．６９であった。
【００７５】
また、表面処理を行った銀粉について、実施例１と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量および酸素含有量を測定し、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３５０ｐｐｍであり、炭素含有量は０．０４７質量％、酸素含有量は０．０４３質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３０m^2／ｇ、タップ密度は６．５ｇ／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２．２４ｇ／（cm^3・μｍ）であった。
【００７６】
また、表面処理を行った銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０

Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１２０℃および１５０℃までそれぞれ５℃／分で昇温させ、それぞれの温度で１０時間保持した後、それぞれ常温まで自然降温させ、実施例１と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、１２０℃で１０時間加熱したときに０．０２０質量％、１５０℃で１０時間加熱したときに０．００３質量％であった。この結果から、銀粉を１５０℃以上で１０時間加熱したときにオレイン酸による表面処理前の銀粉の炭素含有量になっており、銀粉を１５０℃で１０時間加熱することにより、銀粉の表面に存在する（表面処理剤としての）オレイン酸が全て除去されていることがわかる。

【００７７】

［比較例２］

湿式還元法によって製造された銀粉（ＤＯＷＡハイテック株式会社により製造されてＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社により販売されているＡＧ－４－８Ｆ）を用意し、実施例１と同様の方法により、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１．６５μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は１．９μｍであり、ＳＥＭ径／D_{50}径（一次粒子径／二次粒子径）は０．８７であった。

【００７８】

また、この銀粉について、実施例１と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量および酸素含有量を測定し、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０質量％、炭素含有量は０．１９６質量％、酸素含有量は０．２９７質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３０m^2／ｇ、タップ密度は６．５ｇ／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３．４２ｇ／（cm^3・μｍ）であった。

【００７９】

また、この銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１００℃、１２０℃および１５０℃までそれぞれ５℃／分で昇温させ、それぞれの温度で１０時間保持した後、それぞれ常温まで自然降温させ、実施例１と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、１００℃で１０時間加熱したときに０．１９５質量％、１２０℃で１０時間加熱したときに０．０７０質量％、１５０℃で１０時間加熱したときに０．０６２質量％であった。

【００８０】

実施例８～９および比較例２の銀粉の原料中の銅の量と特性を表３および表４に示し、加熱による炭素含有量の変化を表５に示す。

【００８１】

【表３】

	Cu(仕込み量) (ppm)	D_{50} (μm)	SEM径 (μm)	SEM径/D_{50}径
実施例８	400	2.5	1.81	0.72
実施例９	370	2.9	2.00	0.69
比較例２	0	1.9	1.65	0.87

【００８２】

【表４】

	Cu (ppm)	C (質量%)	O (質量%)	BET (m^2/g)	TAP (g/cm^3)	TAP/D_{50}径 ($g/(cm^3 \cdot \mu m)$)
実施例８	360	0.101	0.042	0.34	6.9	2.76
実施例９	350	0.047	0.043	0.30	6.5	2.24
比較例２	0	0.196	0.297	0.30	6.5	3.42

【００８３】
【表５】

	C (質量%)				
	加熱前	100℃×10h	120℃×10h	150℃×10h	180℃×10h
実施例８	0.101	0.105	0.057	0.005	0.005
実施例９	0.047	－	0.020	0.003	－
比較例２	0.196	0.195	0.070	0.062	－

【００８４】
［実施例１０］
ショット銀３９．９７ｋｇと（２８質量％の銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金０．０３１ｋｇ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、（２２０ｐｐｍの銅を含む）銀粉を得た。
【００８５】
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２．３３μｍ、累積５０％粒子径（D_{50}径）は４．３μｍ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。
【００８６】
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０．３４m^2／ｇ、タップ密度は３．７ｇ／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０．８４ｇ／（cm^3・μｍ）であった。
【００８７】
［実施例１１］
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。
【００８８】
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２．６０μｍ、累積５０％粒子径（$Ｄ_{50}$径）は２．９μｍ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。

【００８９】

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０．０４２質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３７$ｍ^2$／ｇ、タップ密度は４．７ｇ／$ｃｍ^3$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１．６０ｇ／（$ｃｍ^3$・μｍ）であった。

【００９０】

［実施例１２］

ショット銀４８．００ｋｇと（７５７ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金３２．００ｋｇとを溶解した溶湯（３０３ｐｐｍ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、（３１０ｐｐｍの銅を含む）銀粉を得た。

【００９１】

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２．７３μｍ、累積５０％粒子径（$Ｄ_{50}$径）は３．６μｍであり、ＳＥＭ径／$Ｄ_{50}$径（一次粒子径／二次粒子径）は０．７６であった。

【００９２】

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３１０ｐｐｍであり、炭素含有量は０．００３質量％、酸素含有量は０．０４２質量％、ＢＥＴ比表面積は０．３５$ｍ^2$／ｇ、タップ密度は４．１ｇ／$ｃｍ^3$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１．１４ｇ／（$ｃｍ^3$・μｍ）であった。

【００９３】

［実施例１３］

ショット銀２０．６９ｋｇと（７２３ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金１９．３１ｋｇとを溶解した溶湯（３４９ｐｐｍ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、（３６０ｐｐｍの銅を含む）銀粉を得た。

【００９４】

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３．１５μｍ、累積５０％粒子径（$Ｄ_{50}$径）は３．３μｍ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。

【００９５】

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３６０ｐｐｍ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３．８ｇ／$ｃｍ^3$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１．１６ｇ／（ｃｍ^3・μｍ）であった。

【００９６】

［実施例１４］

ショット銀６．００ｋｇと（８００ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金１４．００ｋｇとを溶解した溶湯（５６０ｐｐｍ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、（６２０ｐｐｍの銅を含む）銀粉を得た。

【００９７】

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２．３２μｍ、累積５０％粒子径（Ｄ$_{50}$径）は２．８μｍ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。

【００９８】

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０．３８ｍ^2／ｇ、タップ密度は４．４ｇ／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１．５９ｇ／（ｃｍ^3・μｍ）であった。

【００９９】

実施例１０～１４の銀粉の原料中の銅の量と特性を表６および表７に示す。また、実施例１０～１４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。

【０１００】

【表６】

	Cu(仕込み量) (ppm)	D_{50} (μm)	SEM径 (μm)	SEM径/D_{50}径
実施例１０	218	4.3	2.33	0.54
実施例１１	257	2.9	2.60	0.89
実施例１２	303	3.6	2.73	0.76
実施例１３	349	3.3	3.15	0.97
実施例１４	560	2.8	2.32	0.84

【０１０１】

【表７】

	Cu (ppm)	C (質量%)	O (質量%)	BET (m^2/g)	TAP (g/cm^3)	TAP/D_{50}径 ($g/(cm^3 \cdot \mu m)$)
実施例１０	220	0.005	0.046	0.34	3.7	0.84
実施例１１	270	0.001	0.042	0.37	4.7	1.60
実施例１２	310	0.003	0.042	0.35	4.1	1.14
実施例１３	360	0.003	0.043	0.38	3.8	1.16
実施例１４	620	0.003	0.057	0.38	4.4	1.59

【０１０２】
［実施例１５］
ショット銀２７．９９ｋｇと、（３４０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金７．１５ｋｇと、（３６０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金４．８４ｋｇと（２７．９３質量％の銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金０．０２４ｋｇとを溶解した溶湯（２６０ｐｐｍ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。なお、実施例１と同様の方法により、この銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００２質量％であった。
【０１０３】
また、上記の銀粉に、表面処理剤としてリシノール酸３．８ｇ（銀粉１００質量部に対して０．０５重量部）を加えて、銀粉を解砕しながら、銀粉と表面処理剤を混合して、リシノール酸で表面処理された銀粉を得た。このようにリシノール酸で表面処理を行った銀粉について、実施例１と同様の方法により、ＳＥＭ径（一次粒子径）を算出し、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}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３．６３μｍ、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}径）はそれぞれ２．０μｍ、４．０μｍ、７．１μｍ、１０．１３μｍ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。
【０１０４】
また、表面処理を行った銀粉について、実施例１と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量、酸素含有量、リン含有量およびカルシウム含有量を測定し、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０．０３３質量％、酸素含有量は０．０３３質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満、カルシウム含有量は１０ｐｐｍ、ＢＥＴ比表面積は０．１９m^2／ｇ、タップ密度は７．２ｇ／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１．８０ｇ／（$cm^3 \cdot \mu m$）であった。なお、リン含有量およびカルシウム含有量は、実施例１の銀粉の組成分析と同様に、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置（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。
【０１０５】
また、表面処理を行った銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１５０℃

まで５℃／分で昇温させ、その温度で１０時間保持した後、常温まで自然降温させ、実施例１と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００３質量％であった。この結果から、銀粉を１５０℃で１０時間加熱したときにリシノール酸による表面処理前の銀粉の炭素含有量とほぼ同等になっており、銀粉を１５０℃で１０時間加熱することにより、銀粉の表面に存在する（表面処理剤としての）リシノール酸が殆ど除去されていることがわかる。

【０１０６】

［実施例１６］

ショット銀１７．９９ｋｇと、（３３０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金２２．０ｋｇと、（２７．９３質量％の銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金０．０１３ｋｇとを溶解した溶湯（２７０ｐｐｍ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。なお、実施例１と同様の方法により、この銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００３質量％であった。

【０１０７】

また、上記の銀粉に、表面処理剤としてリシノール酸２０．０ｇ（銀粉１００質量部に対して０．０５重量部）を加えて、銀粉を解砕しながら、銀粉と表面処理剤を混合して、リシノール酸で表面処理された銀粉を得た。このようにリシノール酸で表面処理を行った銀粉について、実施例１５と同様の方法により、ＳＥＭ径（一次粒子径）を算出し、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}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３．６０μｍ、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}径）はそれぞれ１．８μｍ、３．６μｍ、６．８μｍ、１１．３９μｍであり、ＳＥＭ径／D_{50}径（一次粒子径／二次粒子径）は０．９９であった。

【０１０８】

また、表面処理を行った銀粉について、実施例１５と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量、酸素含有量、リン含有量およびカルシウム含有量を測定し、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２８０ｐｐｍであり、炭素含有量は０．０３６質量％、酸素含有量は０．０３８質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満、カルシウム含有量は１２ｐｐｍ、ＢＥＴ比表面積は０．２０m^2／ｇ、タップ密度は７．２ｇ／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１．９８ｇ／（cm^3・μｍ）であった。

【０１０９】

また、表面処理を行った銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１５０℃まで５℃／分で昇温させ、その温度で１０時間保持した後、常温まで自然降温させ、実施例１５と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００３質量％であった。この結果から、銀粉を１５０℃で１０時間加熱したときにリシノール酸による表面処理前の銀粉の炭素含有量になっており、銀粉を１５０℃で１０時間加熱することにより、銀粉の表面に存在する（表面処理剤としての）リシノール酸が全て除去されていることがわかる。

【０１１０】

［実施例１７］

ショット銀２７．９９ｋｇと、（３４０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金７．１５ｋｇと、（３６０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金４．８４ｋｇと、（２７．９３質量％

の銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金０．０２４ｋｇとを溶解した溶湯（２７０ｐｐｍ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。なお、実施例１と同様の方法により、この銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００２質量％であった。

【０１１１】

また、上記の銀粉に、表面処理剤としてリシノール酸１．２０ｇ（銀粉１００質量部に対して０．０４重量部）を加えて、銀粉を解砕しながら、銀粉と表面処理剤を混合して、リシノール酸で表面処理された銀粉を得た。このようにリシノール酸で表面処理を行った銀粉について、実施例１５と同様の方法により、ＳＥＭ径（一次粒子径）を算出し、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}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３．５３μｍ、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}径）はそれぞれ１．９μｍ、３．７μｍ、６．３μｍ、９．５９μｍ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。

【０１１２】

また、表面処理を行った銀粉について、実施例１５と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量、酸素含有量、リン含有量およびカルシウム含有量を測定し、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２６０ｐｐｍであり、炭素含有量は０．０２９質量％、酸素含有量は０．０３３質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満、カルシウム含有量は１０ｐｐｍ、ＢＥＴ比表面積は０．２１m^2／ｇ、タップ密度は７．１ｇ／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１．９５ｇ／（cm^3・μｍ）であった。

【０１１３】

また、表面処理を行った銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１５０℃まで５℃／分で昇温させ、その温度で１０時間保持した後、常温まで自然降温させ、実施例１５と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００３質量％であった。この結果から、銀粉を１５０℃で１０時間加熱したときにリシノール酸による表面処理前の銀粉の炭素含有量とほぼ同等になっており、銀粉を１５０℃で１０時間加熱することにより、銀粉の表面に存在する（表面処理剤としての）リシノール酸が殆ど除去されていることがわかる。

【０１１４】

［実施例１８］

ショット銀２７．９９ｋｇと、（３４０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金７．１５ｋｇと、（３６０ｐｐｍの銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金４．８４ｋｇと、（２７．９３質量％の銅を含む）Ａｇ－Ｃｕ合金０．０２４ｋｇとを溶解した溶湯（２７０ｐｐｍ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。なお、実施例１と同様の方法により、この銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００２質量％であった。

【０１１５】

また、上記の銀粉に、表面処理剤としてリシノール酸０．７０ｇ（銀粉１００質量部に対して０．０２３重量部）を加えて、銀粉を解砕しながら、銀粉と表面処理剤を混合して、リシノール酸で表面処理された銀粉を得た。このようにリシノール酸で表面処理を行った銀粉について、実施例１５と同様の方法により、ＳＥＭ径（一次粒子径）を算出し、累

積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}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３．２９μｍ、累積１０％粒子径（D_{10}径）、累積５０％粒子径（D_{50}径）、累積９０％粒子径（D_{90}径）および累積９９％粒子径（D_{99}径）はそれぞれ１．８μｍ、３．５μｍ、６．２μｍ、９．７５μｍであり、ＳＥＭ径／D_{50}径（一次粒子径／二次粒子径）は０．９３であった。

【０１１６】

また、表面処理を行った銀粉について、実施例１５と同様の方法により、組成分析を行い、炭素含有量、酸素含有量、リン含有量およびカルシウム含有量を測定し、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０．０２０質量％、酸素含有量は０．０３４質量％、リン含有量は１０ｐｐｍ未満、カルシウム含有量は１０ｐｐｍ未満、ＢＥＴ比表面積は０．２０m^2／ｇ、タップ密度は６．８ｇ／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１．９２ｇ／（cm^3・μｍ）であった。

【０１１７】

また、表面処理を行った銀粉３０ｇを（縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍ×深さ２０ｍｍの）ＳＵＳトレイ上に載せ、このトレイを棚式乾燥機（ヤマト科学株式会社製のＤＮ６１０Ｉ型）に入れ、この乾燥機内に３０Ｌ／分の流量で空気を流しながら、常温から１５０℃まで５℃／分で昇温させ、その温度で１０時間保持した後、常温まで自然降温させ、実施例１５と同様の方法により、銀粉中の炭素含有量を測定したところ、０．００３質量％であった。この結果から、銀粉を１５０℃で１０時間加熱したときにリシノール酸による表面処理前の銀粉の炭素含有量とほぼ同等になっており、銀粉を１５０℃で１０時間加熱することにより、銀粉の表面に存在する（表面処理剤としての）リシノール酸が殆ど除去されていることがわかる。

【０１１８】

実施例１５～１８の銀粉の原料中の銅の量と特性を表８～表１０に示し、加熱による炭素含有量の変化を表１１に示す。また、実施例１５～１８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６～図９に示し、実施例１５～１８で得られた銀粉につい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粒度分布を図１０～図１３に示す。

【０１１９】

【表８】

	Cu(仕込み量) (ppm)	粒度分布(μm)				SEM径 (μm)	SEM径/D_{50}径
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{99}		
実施例１５	260	2.0	4.0	7.1	10.13	3.63	0.90
実施例１６	270	1.8	3.6	6.8	11.39	3.60	0.99
実施例１７	270	1.9	3.7	6.3	9.59	3.53	0.97
実施例１８	270	1.8	3.5	6.2	9.75	3.29	0.93

【０１２０】

【表９】

	Cu (ppm)	C (質量%)	O (質量%)	P (ppm)	Ｃａ (ppm)
実施例１５	270	0.033	0.033	＜10	10
実施例１６	280	0.036	0.038	＜10	12
実施例１７	260	0.029	0.033	＜10	10
実施例１８	270	0.020	0.034	＜10	＜10

【０１２１】
【表１０】

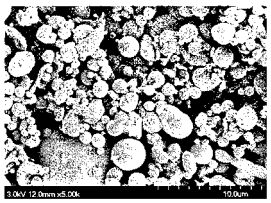
	BET (m^2/g)	TAP (g/cm^3)	TAP/D_{50}径 ($g/(cm^3 \cdot \mu m)$)
実施例１５	0.19	7.2	1.80
実施例１６	0.20	7.2	1.98
実施例１７	0.21	7.1	1.95
実施例１８	0.20	6.8	1.92

【０１２２】
【表１１】

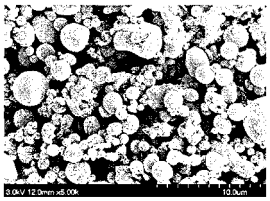
	C (質量%)	
	加熱前	150℃×10ｈ
実施例１５	0.033	0.003
実施例１６	0.036	0.003
実施例１７	0.029	0.003
実施例１８	0.020	0.003

【産業上の利用可能性】
【０１２３】
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。

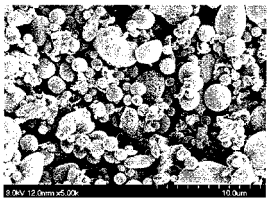
【図１】



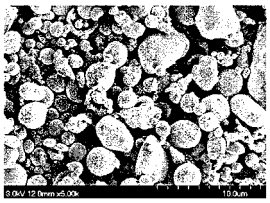
【図２】



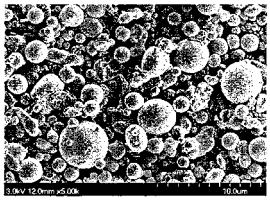
【図３】



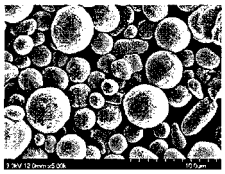
【図４】



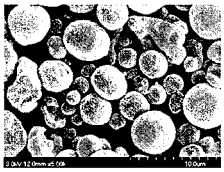
【図５】



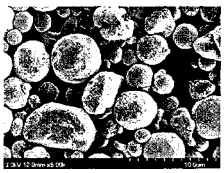
【図６】



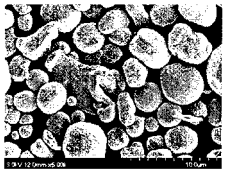
【図７】



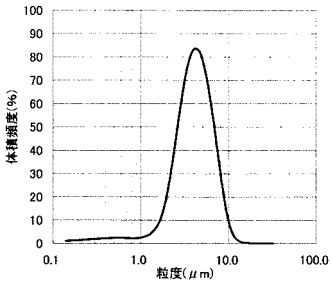
【図８】



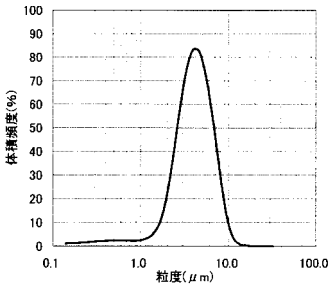
【図９】



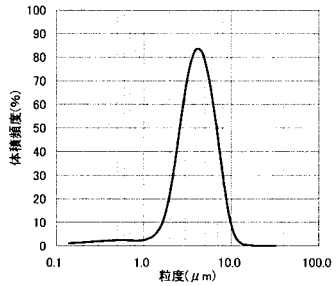
【図１０】



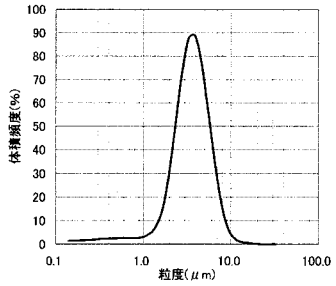
【図１１】



【図１２】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積頻度(%)
0.1
1.0
10.0
100.0
粒度(μm)

【図１３】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積頻度(%)
0.1
1.0
10.0
100.0
粒度(μm)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｂ	***1/00***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｂ	5/00	Ｅ	
Ｈ０１Ｂ	***1/22***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｂ	1/00	Ｅ	
Ｈ０１Ｂ	***13/00***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｂ	1/00	Ｆ	
			Ｈ０１Ｂ	1/22	Ａ	
			Ｈ０１Ｂ	13/00	５０１Ｚ	
			Ｈ０１Ｂ	13/00	５０３Ｃ	

Ｆターム(参考) 4K017 AA03 AA06 AA08 BA02 BB05 CA07 DA01 DA07 FA01 FA03
FA11 FA17 FB01
4K018 AA02 BA01 BB04 BC29 BD04 KA33
5G301 DA03 DA42 DD01 DE01
5G307 AA02