

明 細 書

発明の名称：

銀粒子球状凝集体及びこれを解砕処理してなる球状銀粒子

技術分野

[0001] 本発明は銀粒子球状凝集体に関する。詳しくは、球状のナノ銀粒子が球状に凝集したナノ銀粒子球状凝集体と該ナノ銀粒子球状凝集体を加熱処理してなる銀粒子球状凝集体であり、いずれの銀粒子球状凝集体も導電フィラーとして好適に使用することができると共に、解砕処理すれば球状銀粒子になり、しかも、分散性に優れる銀粒子球状凝集体であり、ハンドリング性に優れる銀粒子球状凝集体に関する。

背景技術

[0002] 銀粒子には、電極や回路などを形成するために用いられる導電ペーストのフィラー（以下「導電フィラー」と言う）としての用途が拡大している。

[0003] さらに近年は、前記用途において電極や回路のファインライン化が進んだ結果、微小粒子径であり、粒度分布がシャープであり、分散性が高いという特性を有する単分散球状微小銀粒子が求められている。

[0004] しかしながら、微小粒子径であり、粒度分布がシャープであり、分散性が高い単分散球状微小銀粒子の製造は２段階還元や核粒子を使用するといった特殊な工程が必要であったり、また、空中衝突させる装置が必要になったりするという問題がある。

[0005] また、製造された単分散球状微小銀粒子は分離、回収が困難でハンドリング性が悪いという問題がある。

[0006] そこで、簡便な方法で製造でき、しかも、ハンドリング性に優れる単分散球状微小銀粒子の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００５－０４８２３７号公報

特許文献2：特開2015-129352号公報

特許文献3：特開2006-225760号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1には、銀アンミン錯体水溶液に有機還元剤を接触混合させ、且つ、混合後の溶液中で銀濃度、有機還元剤濃度を一定の範囲に維持して銀粒子を還元析出させることで、微粒子であって分散性に優れる銀粒子の製造方法が記載されている。
- [0009] しかしながら、特許文献1に記載される製造方法は、2経路で還元する必要がある、また、製造された銀粒子は微細であるため、分離や回収が困難でハンドリング性が悪いという問題がある。
- [0010] 特許文献2には、銀アンミン錯体水溶液と還元剤水溶液とを、空中で接触混合して、銀粒子を還元析出させて、製造する銀粒子が流路壁に付着する現象を回避することで、凝集銀粒子を生成させることなく、小粒子径であり、粒度分布がシャープであり、分散性に優れる銀粒子の製造方法が記載されている。
- [0011] しかしながら、特許文献2に記載される方法では、空中で接触混合させるための特殊な装置が必要であり、また、製造された銀粒子は微細であるため、分離や回収が困難でハンドリング性が悪いという問題がある。
- [0012] 特許文献3には銀化合物溶液と還元剤溶液とを、脂肪族不飽和ジカルボン酸、その無水物及びその塩からなる群のうち少なくとも一つの存在下で反応させて銀粒子を製造する方法が記載されている。
- [0013] 特許文献3記載の方法では、球状の銀粒子を製造することができるが、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ と大きく、微細な銀粒子を製造することができないという問題がある。
- [0014] 本発明者らは、前記諸問題を解決することを技術的課題とし、鋭意実験を重ねた結果、BET径が 20nm 以上、かつ、 100nm 以下の球状ナノ銀粒子が凝集してなるナノ銀粒子球状凝集体であり、前記ナノ銀粒子球状凝集

体の〔レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径〕／〔BET径〕の値が10以上であるナノ銀粒子球状凝集体であれば、分散性やハンドリング性に優れ、導電フィラーとして好適に使用できると共に、解砕処理すれば、球状のナノ銀粒子にすることができ、加熱処理すれば、球状のサブミクロン銀粒子が凝集してなる銀粒子球状凝集体になり、しかも簡便な方法で製造できるという刮目すべき知見を得て前記技術的課題を解決したものである。

課題を解決するための手段

- [0015] 前記技術的課題は次のとおりの本発明によって解決できる。
- [0016] 本発明は、BET径が20nm以上、かつ、100nm以下の球状ナノ銀粒子が凝集してなるナノ銀粒子球状凝集体であり、前記ナノ銀粒子球状凝集体の〔レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径〕／〔BET径〕の値が10以上であるナノ銀粒子球状凝集体である。
- [0017] また本発明は、レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径が1.0μm以上、かつ、10.0μm以下であり、BET比表面積が6.0m²/g以上、かつ、30.0m²/g以下である前記のナノ銀粒子球状凝集体である。
- [0018] また本発明は、前記のナノ銀粒子球状凝集体を加熱処理してなる銀粒子球状凝集体である。
- [0019] また本発明は、BET径が120nm以上、かつ、400nm以下である球状サブミクロン銀粒子が凝集した銀粒子凝集体であり、前記銀粒子凝集体の〔レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径〕／〔BET径〕の値が2以上、かつ、100以下である前記の銀粒子球状凝集体である。
- [0020] また本発明は、レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径が1.0μm以上、かつ、10.0μm以下であり、BET比表面積が1.5m²/g以上、かつ、5.0m²/g以下である前記の銀粒子球状凝集体である。
- [0021] また本発明は、還元減量が1.0質量%以下である前記の銀粒子球状凝集体である。
- [0022] また本発明は、前記の銀粒子球状凝集体を解砕処理してなる球状銀粒子である。

[0023] また本発明は、銀化合物溶液と還元剤溶液にフタル酸、フタル酸無水物又はフタル酸塩の少なくとも一種を添加して製造する前記のナノ銀粒子球状凝集体の製造方法である。

発明の効果

[0024] 本発明は、BET径が20nm以上、かつ、100nm以下の球状ナノ銀粒子によって構成される凝集体であり、該凝集体の〔レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径〕／〔BET径〕の値は10以上であり球状の凝集体になるため、ハンドリング性に優れると共に分散性に優れるナノ銀粒子が球状に凝集した凝集体である。

[0025] また、本発明におけるナノ粒子球状凝集体は、球状銀粒子粉末のように取り扱うことができ、導電フィラーとして好適に使用することができる。

[0026] また、本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体のレーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径が1.0μm以上、かつ、10.0μm以下であり、BET比表面積が6.0m²/g以上、かつ、30.0m²/g以下であれば、マイクロオーダーの銀粒子粉末としてのハンドリング性を有するナノ銀粒子球状凝集体になる。

[0027] また、解砕処理を行えば球状のナノ銀粒子になるので、ナノオーダーの微細銀粒子粉末としての性能を有するようになるため導電フィラーとして好適に使用することができる。

[0028] また、加熱処理すれば、ナノ銀粒子球状凝集体を構成する球状ナノ銀粒子が粒子成長して球状サブミクロン銀粒子になるため球状サブミクロン銀粒子が凝集した銀粒子球状凝集体を製造することができる。

[0029] また、加熱処理によって添加剤等が分解するので純度の高い銀粒子球状凝集体になる。

[0030] また、加熱処理によって、構成粒子を所望の大きさの球状サブミクロン銀粒子にすることができる。

[0031] 特に、BET径が120nm以上、かつ、400nm以下の球状サブミクロン銀粒子で構成される凝集体は球状になり、還元減量が1.0質量%以下

にすることができるから、導電性に優れる銀粒子球状凝集体となり導電フィラーに好適に使用することができる。

[0032] また、解砕処理を行えば、球状サブミクロン銀粒子になり、導電フィラーに好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体のSEM写真（5000倍）である（実施例1）。

[図2]本発明における銀粒子球状凝集体のSEM写真（5000倍）である（参考例3）。

[図3]本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体を加熱処理した後、解砕処理したSEM写真（20000倍）である（参考例10）。

[図4]比較例8のSEM写真（5000倍）である。

[図5]比較例8を加熱処理した後のSEM写真（10000倍）である。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明は、BET径が20nm以上、かつ、100nm以下の球状のナノ粒子が球状に凝集したナノ銀粒子球状凝集体である。

[0035] BET径が20nm未満、又は、100nmを超えると球状の凝集体にならず、また、加熱処理をしても粒子成長しない虞がある。

[0036] 本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体は「レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径」／「BET径」の値が10以上であることが好ましく、より好ましくは、10以上、かつ、300以下であり、さらに好ましくは、20以上、かつ、200以下である。

[0037] 「D50%粒子径」／「BET径」の値は凝集体の凝集度を示す値であり、10未満であると、凝集度が低くてハンドリング性が悪くなったり、加熱処理しても構成する銀粒子が球状サブミクロン銀粒子に粒子成長しない虞があるからである。

[0038] 本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体はレーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径が1.0μm～10.0μm以下であることが好ましく、より

好ましくは $1.0\mu\text{m}\sim 6.0\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $2.0\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ である。

[0039] 粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 未満であるとハンドリング性が悪くなり、また、 $10.0\mu\text{m}$ を超えると粗大粉が発生する虞があり、微細な導電フィラーとしては適さないからである。

[0040] 本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体はBET比表面積が $6.0\text{m}^2/\text{g}\sim 30.0\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは、 $6.0\text{m}^2/\text{g}\sim 20.0\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0041] BET比表面積が $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、加熱処理しても構成する銀粒子が球状サブミクロン銀粒子に粒子成長しなかったり、解砕処理によって球状のナノ銀粒子にならなかったりする虞があり、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上の凝集体は製造が困難であるからである。

[0042] 本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体は、銀化合物溶液と還元剤溶液にフタル酸、フタル酸無水物又はフタル酸塩の少なくとも一種を添加して製造することができる。

[0043] (銀化合物溶液)

本発明における銀化合物としては、還元剤と反応して銀粒子を生成できるものであれば特に限定されない。

[0044] 銀化合物として、硝酸銀、炭酸銀、酢酸銀を例示するが、コスト面からは硝酸銀を用いることが好ましい。

[0045] 銀化合物を溶解する溶媒としては、水及び／又はアルコールを用いることが好ましい。

[0046] (還元剤溶液)

本発明における還元剤としては、銀化合物溶液と混合することにより銀化合物を還元して、銀粒子を析出させるものであれば限定されない。

[0047] 還元剤としてL-アスコルビン酸、D-エリスルビン酸、L-アスコルビン酸、又は、D-エリスルビン酸の塩、ヒドラジン、ヒドラジン化合物、ホルムアルデヒド、ギ酸、グルコースを例示する。

- [0048] 還元剤を溶解する溶媒としては、水及び／又はアルコールを用いることが好ましい。
- [0049] 本発明においては、添加剤としてフタル酸、フタル酸無水物、フタル酸塩の一種以上（以下「フタル酸等」と言う）を用いる。
- [0050] フタル酸等は球状ナノ銀粒子の一次粒子径を小さくする効果があると共に球状ナノ銀粒子の凝集状態を真球に近い粒子形状に整える効果があると推察される。
- [0051] 真球状の凝集状態を形成することによって接触面積が減るためさらなる凝集を防止し、分散性を高めることができる。
- [0052] フタル酸等の添加量は、使用するフタル酸等の種類によっても異なるが、銀化合物溶液に含まれる銀量（金属換算量）100重量部に対して3.0重量部以上、かつ、25.0重量部以下であることが好ましい。
- [0053] フタル酸の添加量が3.0重量部未満の場合、一次粒子径が十分に小さくならず、また、真球状の凝集体が得られない虞があるからである。
- [0054] フタル酸の添加量が25.0重量部より多いと、硝酸銀溶液に溶解させることが困難になり不純物を含むナノ銀粒子球状凝集体が発生する虞があるからである。
- また、溶解させるためには全体の濃度を著しく低下させる必要があり、コストが増加するためである。
- [0055] フタル酸等は、銀化合物溶液又は還元剤溶液の少なくとも一方に混合した後、銀化合物溶液と還元剤溶液とを混合して製造することが好ましい。
- [0056] 混合方法は特に限定されず、銀化合物溶液と還元剤溶液とを同時に反応容器に添加する方法、銀化合物溶液に還元剤溶液を添加する方法、還元剤溶液に銀化合物溶液を添加する方法のいずれの方法でもよい。
- [0057] 混合物の銀化合物溶液及び還元剤溶液の温度は、50℃以下が好ましく、より好ましくは15℃～35℃、さらに好ましくは、20℃～30℃である。
- [0058] 50℃より高いと球状銀粒子の一次粒子径が大きくなり過ぎる虞があり、

また、15℃未満であると添加剤を溶解させることが困難になり不純物を含む銀粒子粉末が発生する虞があるからである。

また、溶解させるためには全体の濃度を著しく低下させる必要があり、コストが増加するためである。

- [0059] 混合溶液のpHは使用する薬品の範囲で任意の値でよい。
- [0060] 析出した銀粒子は、濾過等により反応溶液から容易に分離することができる。分離後は水やアルコールで洗浄した後、乾燥することでナノ銀粒子球状凝集体を製造することができる。
- [0061] 本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体は加熱処理で、球状凝集体を構成している球状ナノ銀粒子を粒子成長させることができるので、粒子成長した球状サブミクロン銀粒子から構成される銀粒子球状凝集体を製造することができる。
- [0062] 加熱処理温度は200℃～250℃が好ましく、より好ましくは230℃～250℃である。
- [0063] 加熱処理の温度が200℃未満では、表面の有機物が分解されず粒子成長が進まず、また、250℃を超えると、急激な粒子成長により所望の粒子径を得ることが困難になるからである。
- [0064] 加熱処理時間は、温度に依存するが、1時間～3時間であることが好ましい。
- [0065] 1時間未満では、十分に表面の有機物が分解されず粒子成長が進まず、3時間を超えると、凝集が進み、分散性が失われる虞があるからである。
- [0066] 加熱処理に用いる装置は特に限定されず、300℃程度まで加熱可能で、かつ、加熱室内を所定の温度で均一に、一定時間保持できる装置であればよい。
- [0067] 加熱室内を均一に加熱、保持できないと、ナノ銀粒子凝集体を構成しているナノ銀粒子の粒子成長が不均一となり、加熱処理によって得られる銀粒子凝集体を構成している球状サブミクロン銀粒子の粒子径のばらつきが大きくなるからである。

- [0068] 加熱処理の雰囲気は特に限定されず、大気、窒素、水素など、任意の雰囲気下で加熱処理を行ってよい。
- [0069] 本発明における銀粒子球状凝集体は加熱処理により不純物が分解されるので高純度の銀粒子球状凝集体になる。
- [0070] 加熱処理によって粒子成長させた球状銀粒子のBET径は120nm以上、かつ、400nm以下が好ましい。
- [0071] BET径が120nm未満、又は、400nmを超えると凝集体が球状にならない虞があるからである。
- [0072] 本発明における銀粒子の球状凝集体の〔レーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径〕／〔BET径〕の値は2以上、かつ、100以下が好ましく、より好ましくは、5以上、かつ、30以下である。
- [0073] 〔D50%粒子径〕／〔BET径〕が2未満であると凝集度が低くてハンドリング性が悪くなり、100を超えると、解砕処理しても球状サブミクロン銀粒子にならない虞があるからである。
- [0074] 本発明における銀粒子球状凝集体はレーザー回折粒度測定法によるD50%粒子径が1.0μm～10.0μm以下であることが好ましく、より好ましくは1.0μm～6.0μmであり、さらに好ましくは2.0μm～4.0μmである。
- [0075] 粒子径が1.0μm未満であるとハンドリング性が悪くなり、また、10.0μmを超えると粗大粉が発生する虞があり、微細な導電フィラーとしては適さないからである。
- [0076] 本発明における銀粒子球状凝集体はBET比表面積が1.5m²/g～5.0m²/gであり、より好ましくは、2.0m²/g～4.0m²/gである。
- [0077] BET比表面積が1.5m²/g未満であると熱処理が進み過ぎて過剰に凝集している虞があり、5.0m²/gより大きいと熱処理が進んでおらず、球状サブミクロン銀粒子にまで粒子成長していない虞があるからである。
- [0078] 本発明における銀粒子球状凝集体の還元減量は1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.8質量%以下であり、さらに好ましくは

0.5質量%以下である。

[0079] 還元減量が1.0質量%以下だと導電性に優れるので導電フィラーとして好適に使用することができるからである。

[0080] 本発明におけるナノ銀粒子球状凝集体や銀粒子球状凝集体は解砕処理することで球状ナノ銀粒子や球状サブミクロン銀粒子を製造することができる。

[0081] 解砕処理の方法は乾式、湿式のいずれでもよく、特に限定されない。また、公知の解砕処理方法、装置を用いることができる。

[0082] 解砕処理方法としてロール混練・ジェットミルを用いた解砕処理を例示する。

実施例

[0083] 本発明を実施例と比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例及び比較例の評価方法は表5に示す。

[0084] (実施例1)

銀化合物溶液として、硝酸銀50.0g、フタル酸4.0gを1000mLの純水に溶解し、溶液温度を26℃としたものを用意した。

[0085] 還元剤溶液として、アスコルビン酸26.8gを1000mLの純水に溶解し、溶液温度を26℃としたものを用意した。

[0086] 用意した銀化合物溶液に還元剤溶液を添加し、10分間攪拌して反応させた。

得られた沈殿をろ過し、洗浄した後、40℃で3時間乾燥した。

[0087] 実施例1のナノ銀粒子凝集体を図1に示す。

図1に示す通り、実施例1のナノ銀粒子凝集体は略真球状で単分散していることが分かる。

[0088] 表1記載の通り添加剤を変更した以外は実施例1と同じ方法で各比較例を製造した。

[0089]

[表1]

	添加剤	添加量 (重量部)	銀量 (重量部)	BET (m^2/g)	BET 径 (nm)	D50% (μm)	D50% ／BET 径	HL (%)	形状 (構成粒子)
実施例 1	フタル酸	12.7	100	16.16	35	4.095	115.8	2.04	球状(球状粉)
比較例 1	マレイン酸	12.7	100	1.95	293	5.579	19.0	0.41	球状(扁平粉)
比較例 2	シュウ酸	12.7	100	0.33	1732	19.691	11.4	0.41	異形状
比較例 3	コハク酸	12.7	100	0.8	714	7.452	10.4	0.13	異形状
比較例 4	イソフタル酸	12.7	100	2.21	259	1.868	7.2	10.18	異形状
比較例 5	安息香酸	12.7	100	0.58	985	3.996	4.1	0.38	球状(扁平粉)

[0090] フタル酸以外の添加剤であると、凝集体の形状が球状にならない、または、凝集体の形状が球状であっても構成する銀粒子（構成粒子）が球状にならなかった。

[0091] 次に、フタル酸の添加量を表 2 記載の通り変更した以外は実施例 1 と同じ方法でナノ銀粒子凝集体を製造した。

[0092] [表2]

	添加剤	添加量 (重量部)	銀量 (重量部)	BET (m^2/g)	BET 径 (nm)	D50% (μm)	D50% ／BET 径	HL (%)	形状 (構成粒子)
実施例	1 フタル酸	12.7	100	16.16	35	4.095	115.8	2.04	球状(球状粉)
	2 フタル酸	4.0	100	6.79	84	3.491	41.5	1.41	球状(球状粉)
	3 フタル酸	5.0	100	8.99	64	3.294	51.8	1.59	球状(球状粉)
	4 フタル酸	6.3	100	11.95	48	3.045	63.7	1.9	球状(球状粉)
	5 フタル酸	25.0	100	14.8	39	2.418	62.6	2.11	球状(球状粉)
比較例	6 フタル酸	0.5	100	0.79	723	3.552	4.9	0.89	樹枝状
	7 フタル酸	1.0	100	1.26	454	3.525	7.8	0.84	樹枝状
	8 フタル酸	3.0	100	3.62	158	3.01	19.1	1.23	球状(扁平粉)

[0093] フタル酸の添加量が少ないと凝集体が球状にならない、又は、球状であっても構成する銀粒子（構成粒子）が球状にならなかった。比較例 8 の銀粒子凝集体を図 4 に示す。

[0094] 比較例 8 はフタル酸の添加量が少ないため、銀粒子凝集体を構成する銀粒子の BET 径が大きくなり、230℃で1.5時間加熱処理しても構成銀粒子が一部凝集した粗粉になり（図 5 矢印部）、球状サブミクロン銀粒子にならなかった。（図 5）。

[0095] 実施例 1 で得られたナノ銀粒子凝集体を容器に入れ、表 3 記載の温度で加熱処理し、オープンから取り出して冷却することで銀粒子球状凝集体を得た

。

これらの操作はすべて大気雰囲気で行った。

[0096] [表3]

参考例	添加剤	添加量 (重量部)	銀量 (重量部)	温度 (°C)	時間 (h)	BET (m ² /g)	BET 径 (nm)	D50% (μm)	D50% ／BET 径	HL (%)
1	フタル酸	12.7	100	200	1	3.57	160	3.478	21.7	0.87
2	フタル酸	12.7	100	230	1	2.86	200	3.178	15.9	0.72
3	フタル酸	12.7	100	230	2	2.81	203	3.397	16.7	0.49
4	フタル酸	12.7	100	230	3	2.49	229	3.491	15.2	0.4
5	フタル酸	12.7	100	250	1	2.64	216	3.56	16.4	0.22
6	フタル酸	12.7	100	100	1	7.2	79	4.183	52.7	1.18
7	フタル酸	12.7	100	150	1	5.99	95	4.144	43.4	1.14
8	フタル酸	12.7	100	270	1	0.66	866	3.025	3.5	0.08
9	フタル酸	12.7	100	230	6	1.63	351	3.498	10.0	0.32

[0097] 表3より、加熱温度及び加熱時間により、所望の球状サブミクロン銀粒子が凝集した銀粒子球状凝集体を製造できることが分かる。参考例3の銀粒子球状凝集体を図2に示す。

[0098] 加熱処理して得られた銀粒子球状凝集体を3本ロール（アイメックス株式会社製）で5 p a s s、クリアランス0.03 mm、回転数：30 Hz（仕込み23， 中間63.5， 仕上げ175（rpm））、銀：溶媒＝8：2（重量比）でロール混練して解砕処理した。

[0099] 解砕処理後のサブミクロン銀粒子の電気抵抗率（ $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を表4に示す。

[表4]

参考例	BET (m ² /g)	BET 径 (nm)	HL (%)	電気抵抗率 ($\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)
10	2.81	203	0.49	3.76
11	0.81	705	1.00	4.58
12	4.76	120	1.35	40.7
13	2.52	227	1.24	38.5
14	2.11	271	0.55	41.0
15	1.82	314	0.51	33.3

[0100] 表4より、加熱処理して得られた銀粒子球状凝集体を解砕処理したBET

径が120nm～400nmの範囲にあるサブミクロン銀粒子（参考例10／図3）は電気抵抗率が低く、導電フィラーとして好適に使用できることが示された。

[表5]

特性	評価方法
D50%	レーザー回折式粒子径分布測定装置 SALD-2300(株式会社島津製作所製) 体積基準の累積50%粒子径
BET	BET比表面積測定装置 Macsorb(株式会社マウンテック製) ※BET流動法(1点法) JIS Z8830に基づく
BET径	BET径=6/(Agの密度×BET) Agの密度:10.5g/cm ³
D50% /BET径	BET径(μm)に対するD50%(μm)の比
還元減量 (HL)	試料量:2g、温度:800℃、加熱時間:0.5h 雰囲気:H ₂ 、H ₂ ガス流量:0.5L/min HL(%)= [(加熱前の試料重量(g)-加熱後の試料重量(g))/加熱前の試料重量(g)]×100
電気 抵抗率	$R \times w \times t / L$ R:抵抗値(Ω)、w:幅(cm)、t:厚さ(cm)、L:長さ(cm) 各種銀粉末に溶媒をwt%で80:20となるように加え分散ペーストを作製する。 これを一定膜厚で塗布し、昇温速度5℃/minにて300℃に昇温し10分保持することにより作製した銀塗膜の電気抵抗率を測定した。 抵抗値(R)は、L=4cmとし、四探針法を用いてミリオームハイテスタ3540(日置電機株式会社製)を使用して測定した。 塗膜の幅(w)と厚さ(t)は表面粗さ計(表面粗さ測定機SE-1700α/株式会社小坂製作所製)を用いて測定した。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明は、球状のナノ銀粒子が球状に凝集したナノ銀粒子球状凝集体と該ナノ銀粒子球状凝集体を加熱処理してなる銀粒子球状凝集体であり、いずれの銀粒子球状凝集体も導電フィラーとして好適に使用することができると共に、解砕処理すれば球状銀粒子を製造することができ、しかも、単分散し、ハンドリング性に優れる銀粒子球状凝集体である。

したがって、本発明は産業上の利用可能性の高い発明である。

請求の範囲

- [請求項1] B E T 径が 2 0 n m 以上、かつ、1 0 0 n m 以下の球状ナノ銀粒子が凝集してなるナノ銀粒子球状凝集体であり、前記ナノ銀粒子球状凝集体の[レーザー回折粒度測定法による D 5 0 % 粒子径]/[B E T 径]の値が 1 0 以上であるナノ銀粒子球状凝集体。
- [請求項2] レーザー回折粒度測定法による D 5 0 % 粒子径が 1 . 0 μ m 以上、かつ、1 0 . 0 μ m 以下であり、B E T 比表面積が 6 . 0 m²/g 以上、かつ、3 0 . 0 m²/g 以下である請求項 1 記載のナノ銀粒子球状凝集体。
- [請求項3] 請求項 1 又は 2 記載のナノ銀粒子球状凝集体を加熱処理してなる銀粒子球状凝集体。
- [請求項4] B E T 径が 1 2 0 n m 以上、かつ、4 0 0 n m 以下である球状サブミクロン銀粒子が凝集してなる銀粒子凝集体であり、前記銀粒子凝集体の[レーザー回折粒度測定法による D 5 0 % 粒子径]/[B E T 径]の値が 2 以上、かつ、1 0 0 以下である請求項 3 記載の銀粒子球状凝集体。
- [請求項5] レーザー回折粒度測定法による D 5 0 % 粒子径が 1 . 0 μ m 以上、かつ、1 0 . 0 μ m 以下であり、B E T 比表面積が 1 . 5 m²/g 以上、かつ、5 . 0 m²/g 以下である請求項 3 記載の銀粒子球状凝集体。
- [請求項6] 還元減量が 1 . 0 質量% 以下である請求項 3 記載の銀粒子球状凝集体。
- [請求項7] 請求項 1 又は請求項 3 の銀粒子球状凝集体を解砕処理してなる球状銀粒子。
- [請求項8] 銀化合物溶液と還元剤溶液にフタル酸、フタル酸無水物又はフタル酸塩の少なくとも一種を添加して製造する請求項 1 又は 2 記載のナノ銀粒子球状凝集体の製造方法。