

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819671.3

[51] Int. Cl.

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

C09J 9/02 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1319075C

[22] 申请日 2001.9.26 [21] 申请号 01819671.3

[30] 优先权

[32] 2000.10.25 [33] JP [31] 325414/00

[32] 2001.8.3 [33] JP [31] 236650/01

[86] 国际申请 PCT/JP2001/008340 2001.9.26

[87] 国际公布 WO2002/035554 日 2002.5.2

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.28

[73] 专利权人 播磨化成株式会社

地址 日本兵库县

共同专利权人 爱发科股份有限公司

[72] 发明人 松叶赖重 三泽嘉久 后藤英之

上田雅行 大迫雄久 小田正明

斋藤记庸 铃木敏洋 阿部知行

[56] 参考文献

US5922403A 1999.7.13

JP10-312712A 1998.11.24

审查员 陈玉华

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 柳春琦

权利要求书 5 页 说明书 53 页

[54] 发明名称

导电金属膏

[57] 摘要

本发明提供一种用于高密度电路印刷的低温烧结导电膏,当这种膏使用在基片上然后烘焙时,可以形成具有良好粘附力、光滑表面和低电阻的精细电路;本发明的导电膏将平均颗粒直径为 0.5 ~ 20 μ m 的金属填料和平均颗粒直径不大于 100nm 的超细金属颗粒结合使用作为导电介质,其中超细金属颗粒处于被一种或多种化合物所涂覆的状态,所述化合物具有含氮、氧或硫原子的基团,作为能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团,超细金属颗粒被均匀分散在含可加热固化的树脂组分、有机酸酐或其衍生物或有机酸、以及一种或多种有机溶剂的树脂组合物中;因而能够在低温加热处理时使超细金属颗粒低温烧结。

1、一种导电金属膏，其中：

导电金属膏含漆状树脂组合物，金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒，金属填料和超细金属颗粒均均匀地分散在组合物中，

所述金属填料的平均颗粒直径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ ，

所述平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为 $1\sim 100\text{nm}$ ，

超细金属颗粒表面涂有一种或多种化合物，所述化合物具有含氮、氧或硫原子并能够通过该原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团，

所述的具有含氮、氧或硫原子基团的一种或多种化合物的总含量，以100重量份所述超细金属颗粒计，为 $0.1\sim 60$ 重量份，

所述漆状树脂组合物包含充当有机粘合剂的树脂组分，能够在加热时和具有含氮、氧或硫原子基团的化合物的含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，和至少一种或多种有机溶剂，以及

所述漆状树脂组合物的含量，以100重量份的金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的总量计，为 $5\sim 100$ 重量份，

其中所述具有含氮、氧或硫原子的基团作为能够通过孤对电子形成配位键的基团的化合物选自：具有一个或多个末端氨基的胺化合物，含巯基(-SH)的硫醇化合物或含两个或多个参与成键的巯基(-SH)的硫醇化合物，或二醇类，以及

选择有机酸酐作为与含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

2、权利要求1所要求的导电金属膏，其中选择选自源自二元酸的酸酐的有机酸酐作为能够在和具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时，和该化合物中的含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

3、权利要求2所要求的导电金属膏，其中平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒是由一种或多种选自银、金、铜、铂、钯、铑、钌、钇、钕、钨、镍、钽、铋、铅、铟、锡、锌和钛的金属形成的。

4、权利要求2所要求的导电金属膏，其中平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为2~10nm。

5、权利要求2所要求的导电金属膏，其中漆状树脂组合物中所含的充当有机粘合剂的树脂组分选自热固性树脂。

6、权利要求2所要求的导电金属膏，其中选择一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物作为所述的具有含氮、氧或硫原子基团的化合物。

7、权利要求6所要求的导电金属膏，其中一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物包括烷基胺。

8、权利要求2所要求的导电金属膏，其中以所述金属填料与平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的含量比例为：每10重量份的平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒所对应的金属填料的含量为0.1~1,000重量份。

9、一种制造导电金属膏的方法，该方法包括将金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒均匀分散在漆状树脂组合物中而制备导电金属膏的步骤，其中：

所述的平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为1~100nm，

使用通过将超细金属颗粒分散在一种或多种有机溶剂中而获得的分散体，其中超细金属颗粒的表面处于被一种或多种化合物所涂覆的状态，所述化合物具有含氮、氧或硫原子并能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团，

其中所述超细金属颗粒分散体被制备成这样一种组合物：以100重量份超细金属颗粒计，所述的具有含氮、氧或硫原子基团的一种或多种化合物的总含量根据需要为0.1~60重量份，

将所述的超细金属颗粒分散体和组合物所含的充当有机粘合剂的树脂组分，能够在和具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，以及根据需要的有机溶剂混合在一起并搅拌，以制备漆状树脂组合物，从而获得含均匀分散在其中的超细金属颗粒的软膏混合物，

向所述软膏混合物中再加入平均颗粒直径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 的金属填料,然后均匀地混合到膏中,以及

这样配制软膏:以100重量份的金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的总量计,将所述漆状树脂组合物的含量比例定为 $5\sim 100$ 重量份,

其中所述具有含氮、氧或硫原子的基团作为能够通过孤对电子形成配位键的基团的化合物选自:具有一个或多个末端氨基的胺化合物,含巯基(-SH)的硫醇化合物或含两个或多个参与成键的巯基(-SH)的硫醇化合物,或二醇类,以及

选择有机酸酐作为与含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

10、权利要求9所要求的制造导电金属膏的方法,其中选择选自源自二元酸的酸酐的有机酸酐作为能够在和所述的具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时,和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

11、一种导电金属膏,其中:

导电金属膏含漆状树脂组合物和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒,这些金属颗粒均匀地分散在组合物中,

所述平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为 $1\sim 100\text{nm}$,

所述超细金属颗粒表面处于被一种或多种化合物所涂覆的状态,所述化合物具有含氮、氧或硫原子并能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团,

所述漆状树脂组合物包含充当有机粘合剂的树脂组分,能够在加热时和具有含氮、氧或硫原子基团的化合物的含氮、氧或硫原子基团反应的化合物组分,和至少一种或多种有机溶剂,以及

所含的具有含氮、氧或硫原子基团的一种或多种化合物的总量,以100重量份超细金属颗粒计,为 $0.1\sim 60$ 重量份,

其中所述具有含氮、氧或硫原子的基团作为能够通过孤对电子形成配位键的基团的化合物选自:具有一个或多个末端氨基的胺化合物,含巯基(-SH)的硫醇化合物或含两个或多个参与成键的巯基(-SH)的硫醇化合物,或二醇类,以及

选择有机酸酐作为与含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

12、权利要求11所要求的导电金属膏，其中选择选自源自二元酸的酸酐的有机酸酐作为能够在和具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时和含氮、氧或硫原子基团反应的化合物组分。

13、权利要求12所要求的导电金属膏，其中平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒是至少由一种或多种选自银、金、铜、铂、钯、铈、钕、钇、钐、钨、钼、钽、铋、铅、铟、锡、锌和钛的金属组成的超细金属颗粒。

14、权利要求12所要求的导电金属膏，其中将所述平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径选在2~10nm的范围内。

15、权利要求12所要求的导电金属膏，其中漆状树脂组合物中所含的充当有机粘合剂的树脂组分选自热固性树脂、热塑性树脂或热分解树脂。

16、权利要求12所要求的导电金属膏，其中选择一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物作为所述的具有含氮、氧或硫原子基团的化合物。

17、权利要求16所要求的导电金属膏，其中一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物包括烷基胺。

18、一种导电金属膏的制造方法，该方法包括将平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒均匀分散在漆状树脂组合物中而制备导电金属膏的步骤，其中：

所述平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为1~100nm，使用通过将超细金属颗粒分散在一种或多种有机溶剂中而获得的分散体，其中超细金属表面处于被一种或多种化合物所涂覆的状态，所述化合物具有含氮、氧或硫原子并能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团，

其中所述超细金属颗粒分散体被制备成这样一种组合物：所述的具有含氮、氧或硫原子基团的一种或多种化合物的总含量根据需要，以100重量份超细金属颗粒计，为0.1~60重量份，以及

将所述组合物所含的充当有机粘合剂的树脂组分，能够在和具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合

物组分，以及根据需要的有机溶剂和所述超细金属颗粒分散体混合在一起并搅拌，以制备漆状树脂组合物，从而获得含均匀分散在其中的超细金属颗粒的软膏混合物，

其中所述具有含氮、氧或硫原子的基团作为能够通过孤对电子形成配位键的基团的化合物选自：具有一个或多个末端氨基的胺化合物，含巯基(-SH)的硫醇化合物或含两个或多个参与成键的巯基(-SH)的硫醇化合物，或二醇类，以及

选择有机酸酐作为与含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

19、权利要求18所要求的制造导电金属膏的方法，其中选择选自源自二元酸的酸酐的有机酸酐作为能够在和所述具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

20、权利要求1所要求的导电金属膏，其中能够在和所述具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时，和具有该基团的化合物中的含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分是选自源自二元酸的酸酐的脂环酸酐。

21、权利要求11所要求的导电金属膏，其中能够在和所述具有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时，和具有该基团的化合物中的含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分是选自源自二元酸的酸酐的脂环酸酐。

导电金属膏

技术领域

本发明涉及一种导电金属膏和制造这种膏的方法。更具体而言，本发明涉及一种用于形成低阻抗精细电路的导电金属膏，该膏适用于刚性或弹性印刷板、IC芯片、玻璃板、陶瓷板等上的高密度数字线路，以及用诸如丝网印刷或分散印刷法形成层间结合；还涉及制造这种导电金属膏的方法。

技术背景

作为制造非常小颗粒直径的超细金属颗粒，或者至少平均颗粒直径小于等于100nm的超细金属颗粒的方法，日本专利申请公开No. 34211/1991公开了颗粒直径不大于10nm的超细金属颗粒及其制造方法，这些颗粒是通过气体蒸发法和在胶态中分散的方法而制备的。此外，日本专利申请公开No. 319538 / 1999等公开了平均颗粒直径约几个纳米~几十纳米的超细金属颗粒及其制造方法，这些超细金属颗粒是用胺化合物作为还原剂通过还原沉淀法以胶态分散的。

日本专利申请公开No. 319538/1999等所公开的平均颗粒直径约几个纳米~几十纳米的超细金属颗粒是这样的颗粒：在颗粒表面涂有诸如聚合物树脂的物质，以维持其胶体状态。

一般，我们知道平均颗粒直径约几个纳米~几十纳米的超细金属颗粒很容易在远低于其熔点的温度下烧结（例如，对于洁净表面的超细银颗粒，温度为200°C或更低）。理由如下，即：由于充分减小了超细金属颗粒的颗粒直径，颗粒表面所有原子中高能状态的原子比例变大，金属原子的表面扩散变得相当大，其结果是由于表面扩散而使颗粒之间的分界面扩大，因而颗粒被烧结。

为了达到这种广泛的烧结以获得所需的传导性能，需要将涂在表面上的

聚合物树脂热分解或蒸发掉，为此，即使是在使用低熔点的银作为导电材料的时候，处理温度必须设置在高于300°C的温度下。

上述的超细颗粒中表面扩散本身即使在温度低于300°C的情况下也会发生。因此，当所含超细颗粒一起形成紧密烧结的无规链组成一个整体的网络，以最终达到所需的导电性时，存在于颗粒表面上的用于保持胶体状态的聚合物树脂则变成了障碍。因此，当在低于300°C的温度下进行干燥和固化时，膏中过分稳定的胶态超细金属颗粒产生了副作用，使颗粒不能形成导电性所需的无规链。其结果是，考虑到实际使用的颗粒的水平，电阻变得过高。

但是，当必须在至少高于300°C的温度下进行烧结时，就无须再言：印有这种导电金属膏的基片必须具有足以抵抗超过300°C的烧结温度的耐热性。即，可用作基片物的材料的范围因而受到限制。此外，当需要在这样的温度下进行烧结时，没有有效的具有极好耐热性的有机粘合剂可用于导电金属膏，因此，还有与机械强度有关的问题需要克服，例如和基片的粘附力低的烧结物容易剥落或破裂。

此外，一旦开始烧结平均颗粒直径不超过10nm的超细颗粒，随着其中的表面扩散的加快，接触的超细颗粒之间会发生相互聚结，而最终发生相互熔合，造成所谓的“颗粒生长”现象。颗粒生长是指这样一种现象：相互接触的多个小颗粒间的交界面融合并相互结合，从而成长为一个大颗粒的现象。此时，作为整体而言，这些细颗粒的总的表面积是减小的，被包含在由多个细颗粒组成的复合物外壳之内的细颗粒间存在的空隙被消除，从而导致“体积收缩”，即复合材料表面积的减小。一般而言，在使用了常规组分的超细颗粒的导电金属膏中，随着其平均颗粒直径尺寸的减小，表面积减小和“体积收缩”改变的比例增加，可能造成在固化产物表面上出现裂缝或烧结物和基片之间的紧密连接界面发生破裂。出于这种原因，在使用了常规组分的超细颗粒的导电金属膏中，形成均匀膜的难度随着膜厚度的增加而加大。例如，在形成厚度至少为几个微米，特别是厚度超过10微米的膜时，将其导电性控制在所需范围内的难度进一步加大了。

而通常所用的一般用途的导电膏采用平均颗粒直径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 的金属粉，这些金属粉是通过研磨法、电解法、还原法等制备的，因为金属粉是通过粘合剂树脂的固化和收缩而相互物理接触以达到导电性的，每个金属颗粒的电阻足够小，其接触面积也相对较大，导电性也好。考虑到这些优点，在所形成的厚度和线宽度不是非常小的多个领域中，广泛采用所用金属粉平均颗粒直径大于等于 $0.5\mu\text{m}$ 的常规软膏。但是，目前的情况是：由于所形成的膜的厚度和线宽度随着近年来信息终端的微缩化，印刷电路中线路间距的减小和半导体设备中电路精细度的增加而减小，常规的软膏由于金属粉颗粒直径太大不能符合这种需求。为了更具体地阐述，举例如下，假设膜的厚度约几个微米，在其厚度方向上只有两三个金属颗粒，在这种情况下，颗粒之间接触所固有的不均匀性给导电性带来了相对较大的偏差，因而其连续性的稳定性不令人满意。而且，由于是由少量颗粒组成的，表面的粗糙程度受金属颗粒形状的影响，从而减弱了表面的平滑度。

发明内容

随着市场对高密度电路的需求，要求用于电路绘图（circuit drawing）的导电金属膏在窄线宽度、低电阻以及低温可固化性方面具有优异性能。按照这个观点，当研究使用先前提出的使用多种金属细粉的导电金属膏时，目前的情况是：这些使用了常规金属细粉的导电金属膏中没有可用于高密度印刷电路的导电金属膏，这种金属膏不仅具有所需的导电性，而且通过使用可在低温下固化的粘合剂树脂同时达到满意的导电性和足够的机械强度。

此外，现在的情况是：还没有一种超高密度或超细印刷电路的导电金属膏可用于超细印刷电路中，可以给出和常规使用的金属填料颗粒直径一样小的可允许的电路印刷中最小线宽度偏差范围。

本发明已经考虑去解决上述问题。本发明的一个目的是提供一种用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏以及制造这种金属膏的方法，这种金属膏使用超细金属颗粒、还有具有较大颗粒直径的金属填料作为组成导电

金属膏的导电介质，应用到基片上并烧结后显示出良好的附着力，即使应用于相对较大的厚度时也呈现出光滑的表面，从而可以形成低电阻的精细电路。此外，本发明的另一个目的是提供一种用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏及其制造方法，该金属膏用超细金属颗粒取代大颗粒直径的金属填料作为组成导电金属膏的基本导电介质，这种金属膏被用在基片上然后烧结时，表现出良好的粘附力和非常光滑的表面，因而可以形成低电阻的超细电路。

本发明者进行了深入细致的研究以解决上述问题，发现如下。当使用超细金属颗粒作为组成导电金属膏的导电介质时，从改善抗附聚作用观点出发，希望在制备导电金属膏时膏本身是稳定的胶体状态。但是，如果覆盖超细金属颗粒表面并有助于保存所述胶体状态的分子层在加热和固化用作有机粘合剂的热固性树脂时依然保留着，例如，将会抑制低温烧结时其接触界面的熔合，而这正是获得优异导电性的基础。作为基于这种发现进一步研究和探讨的结果，他们还发现如果选择这样的结构：形成覆盖超细金属颗粒的分子层以保持稳定的胶体状态，而导电金属膏在制备后于室温下储存，另一方面，覆盖表面的分子层在加热固化低温可固化的有机粘合剂时可以被有效地清除，当这种膏用于电路模型时，由于有了热处理过（例如在适当的温度下加热固化）的有机粘合剂，薄膜电路图案可以和基片有足够的粘附力，且可以使形成的薄膜电路模型具有足够高的导电性，还可以维持其高再现性，同时保留了诸如表面光滑性和由于使用了均匀分散的胶态超细颗粒而获得的高密度电路可塑性之类的优点。

更具体而言，为了使组成导电金属膏的超细金属颗粒在加热处理步骤（例如加热固化）之前一直处于被一种或多种化合物所覆盖的状态，这些化合物带有含氮、氧或硫原子的基团，能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键，例如一种或多种含末端氨基的胺化合物，带有含氮、氧或硫原子的基团的一种或多种化合物的含量是根据超细金属颗粒而定的。

此外，本发明者发现选择这样一种组合物，其中向分散有胶状超细金属

颗粒的漆状树脂组合物中加入的是有机酸酐或其衍生物或有机酸，这些化合物能够在加热时和带含氮、氧或硫原子的基团（例如胺化合物的末端氨基）的化合物反应，从而将带含氮、氧或硫原子的基团的化合物从超细金属颗粒表面上除去，获得一种超细金属颗粒以稳定胶体状态分散的导电金属膏，在其保持了极细线条的高度印刷性和储存时高度抗附聚性的同时，可以提供一种即使在相对较低的温度下对有机粘合剂进行诸如加热固化的加热处理时，也具有所需导电性的导电金属膏固化产物。除了这些发现以外，本发明者还发现当超细金属颗粒和颗粒直径远大于超细金属颗粒的金属填料一起使用，以减轻与超细金属颗粒烧结有关的“体积收缩”影响的时候，即使当所要形成的线路图案的厚度增加时，其总厚度由金属填料维持，填料之间的空隙被超细金属颗粒的烧结结构所填充，因而其表面可以是光滑的，且通过这种带有超细金属颗粒烧结结构的金属填料可以获得非常好的导电性。基于这些发现而完成了本发明。

即，本发明的第一方面为一种用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏：本发明的用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏是这样一种导电金属膏，其中：

导电金属膏含漆状树脂组合物，金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒，金属填料和超细金属颗粒均均匀地分散在组合物中，

金属填料的平均颗粒直径选为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ ，

所述平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径选为 $1\sim 100\text{nm}$ ，

超细金属颗粒表面涂有一种或多种化合物，这些化合物带含有氮、氧或硫原子并能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒所含的金属元素形成配位键的基团，

所述的带含有氮、氧或硫原子的基团的一种或多种化合物的总含量，以100重量份所述超细金属颗粒计，为 $0.1\sim 60$ 重量份，

所述漆状树脂组合物包含充当有机粘合剂的树脂组分，能够在加热时和有关的带含氮、氧或硫原子基团的化合物的含氮、氧或硫原子基团反应的

化合物组分, 和至少一种或多种有机溶剂, 以及

所述漆状树脂组合物的含量, 以100重量份的金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒总量计, 为5~100重量份。导电金属膏的一个实例是含有机酸酐或其衍生物或有机酸的导电金属膏, 这些化合物作为能够在加热时和含氮、氧或硫原子的基团的化合物中的这些基团反应的化合物组分。而且, 导电金属膏可以是这样一种导电金属膏, 其中平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒是由至少一种或多种选自银、金、铜、铂、钯、铈、钕、铈、钕、钨、镍、钽、铋、铅、铟、锡、锌和钛的金属组成的。此外, 更优选具有非常小平均颗粒直径的超细金属颗粒的平均颗粒直径为2~10nm。

本发明的导电金属膏中, 优选在漆状树脂组合物中充当有机粘合剂的树脂组分选自热固性树脂。

而至于用于涂在超细金属颗粒表面上的带有含氮、氧或硫原子基团的化合物, 可以选择一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物。例如, 在这种情况下, 更优选一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物是烷基胺。

特别是在本发明的导电金属膏中, 优选所述金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的含量比例为: 每10重量份的平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒所对应的金属填料的含量为0.1~1,000重量份。

此外, 本发明还提供一种高再现性的有效制造上述导电金属膏的方法。即, 本发明导电金属膏的制造方法可以是包括将金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒在漆状树脂组合物中均匀分散而制备导电金属膏的步骤的导电金属膏制造方法, 其中:

所述的平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为1~100nm,

使用通过将超细金属颗粒分散在一种或多种有机溶剂中而获得的分散体, 其中超细金属颗粒表面处于被一种或多种化合物所涂覆的状态, 这种化合物带有含氮、氧或硫原子的基团, 能够通过这些原子中存在的孤对电

子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键，

其中所述的超细金属颗粒分散体被制备成这样一种组合物：带有含氮、氧或硫原子基团的一种或多种化合物的总含量根据需要，以100重量份超细金属颗粒计，为0.1~60重量份，

将包含在组合物中的充当有机粘合剂的树脂组分，能够在加热带含有氮、氧或硫原子基团的化合物时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，以及有机溶剂（根据需要）和所述的超细金属颗粒分散体混合在一起并搅拌，以制备漆状树脂组合物，从而获得含均匀分散的超细金属颗粒的软膏混合物，

向所述软膏混合物中再加入平均颗粒直径为0.5~20 μm 的金属填料，然后均匀地混合在膏中，以及

软膏是这样配制的：以100重量份金属填料和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的重量计，将其中的漆状树脂组合物的含量比例定为5~100重量份。例如，本发明的方法可以是这样一种制造导电金属膏的方法，其中能够在加热所述的带含有氮、氧或硫原子基团的化合物时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分是有机酸酐或其衍生物或有机酸。

基于上述发现，本发明者还完成了另一个用于超细电路印刷的导电金属膏的发明。即，当没有使用颗粒直径相对较大的金属填料，而只使用超细金属颗粒作为组成导电金属膏的导电介质时，如果选择这样的结构：形成一种覆盖了每个超细金属颗粒表面的分子层以保持其稳定的胶体状态，同时将制备好的导电金属膏在室温下储存，另一方面，覆盖表面的分子层可以在例如加热和固化可低温固化的有机粘合剂时被有效地清除，所形成的薄膜线路模型由于有热处理过的，例如在适当的温度下加热固化的有机粘合剂，而和基片具有足够的粘附力，并可以使形成的薄膜线路图案具有足够高的导电性，还可以保持其高度再现性，同时保留了诸如表面光滑度和由于使用了以胶态均匀分散的超细颗粒而获得的高密度电路可塑性的优点。

更具体而言，本发明者发现：因为这样组成软膏是为了使组成导电金属

膏的超细金属颗粒在加热处理之前处于被一种或多种胺化合物所涂覆的状态，这种胺化合物含一个或多个能够和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的末端氨基，所述的一种或多种胺化合物的含量是根据超细金属颗粒而定的；再向其中分散有胶态超细金属颗粒的漆状树脂组合物中加入的是有机酸酐或其衍生物或有机酸，这些化合物在加热时能够和胺化合物的末端氨基反应，从而将所述胺化合物从超细金属颗粒表面上清除，获得一种导电金属膏，其中超细金属颗粒是以稳定的胶体状态分散的，这种金属膏保持了极好超细线条的高度印刷性和储存时的高度抗凝聚性，还可以获得一种即使在相对低温下加热固化有机粘合剂时，也具有所需导电性的导电金属膏固化产物。

即，本发明的第二方面是一种用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏。本发明用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏是这样一种导电金属膏，其中：

导电金属膏含漆状树脂组合物和平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒，这些金属颗粒均匀地分散在组合物中，

所述的平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为1~100nm，

超细金属表面被一种或多种化合物所涂覆，所述化合物带有含氮、氧或硫原子的基团，能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键，

所述漆状树脂组合物包含充当有机粘合剂的树脂组分，能够在加热时和有关的带含氮、氧或硫原子基团的化合物的含氮、氧或硫原子基团反应的化合物组分，和至少一种或多种有机溶剂，以及

所述的带含有氮、氧或硫原子的基团的一种或多种化合物的总含量，以100重量份超细金属颗粒计，为0.1~60重量份。导电金属膏的一个实例是含有机酸酐或其衍生物或有机酸的导电金属膏，这些化合物作为能够在加热时和含氮、氧或硫原子的基团的化合物中的这些基团反应的化合物组分。而且，导电金属膏可以是这样一种导电金属膏，其中平均颗粒直径非常小

的超细金属颗粒是由至少一种或多种选自银、金、铜、铂、钯、钨、镍、钼、铋、铅、铟、锡、锌和钛的金属组成的。此外，优选超细金属颗粒的平均颗粒直径为2~10nm。

本发明的导电金属膏中，优选漆状树脂组合物中所含的充当有机粘合剂的树脂组分选自热固性树脂、热塑性树脂或热分解树脂。

而对于用于涂在超细金属颗粒表面上的带有含氮、氧或硫原子基团的化合物，可以选择一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物。例如，在这种情况下，更优选一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物是烷基胺。

此外，本发明还提供一种高再现性的高效制造上述导电金属膏的方法。即，本发明导电金属膏的制造方法可以是这样一种导电金属膏制造方法，包括将平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒在漆状树脂组合物中均匀分散而制备导电金属膏的步骤，其中：

所述的平均颗粒直径非常小的超细金属颗粒的平均颗粒直径为1~100nm，

使用通过将超细金属颗粒分散在一种或多种有机溶剂中而获得的分散体，其中超细金属颗粒表面处于被一种或多种化合物所涂覆的状态，所述化合物带有含氮、氧或硫原子的基团，能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键，

其中所述的超细金属颗粒分散体被制备成这样一种组合物：所述的带有含氮、氧或硫原子基团的一种或多种化合物的总含量根据需要，以100重量份超细金属颗粒计，为0.1~60重量份，以及

将包含在所述组合物中的充当有机粘合剂的树脂组分，能够在加热带含有氮、氧或硫原子基团的化合物时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，以及有机溶剂（根据需要）和所述的超细金属颗粒分散体混合在一起并搅拌，以制备漆状树脂组合物，从而获得含均匀分散的超细金属颗粒的软膏混合物。例如，本发明的方法可以是这样一种制造导电金属膏的方法，其中能够在加热带含有氮、氧或硫原子基团的化合物时和含氮、氧

或硫原子的基团反应的化合物组分是有机酸酐或其衍生物或有机酸。

此外，还可以用聚亚氧烷基胺取代烷基胺作为本发明所用的胺化合物。聚亚氧烷基胺指的是具有含多个氧化烯烃单元的聚醚骨架且在其末端有一个或多个氨基的化合物。

实施本发明的最佳方式

下面将进一步描述本发明的导电金属膏及其制造方法。

本发明的导电金属膏主要用于高密度印刷，应用在形成适用于数字高密度线路的低阻抗的精密电路和形成通过诸如丝网印刷或分散印刷方式结合的中间层。此外，通过使用其精密印刷性能，还可以将这种导电金属膏用于形成穿过细孔的导电薄膜和嵌入层。而且，由其形成的热固薄膜在膜厚度方面具有优异的均匀性；利用这种优势，例如，可以应用于制造组成多种传感器的薄导电膜。

为了适合于上述用途，本发明用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏将金属填料和超细金属颗粒结合使用作为导电介质。至于导电金属膏中所含的金属填料和超细金属颗粒，根据印刷电路模型的目标线宽和加热固化后的膏厚度将金属填料的平均颗粒直径选在 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ ，而密集地填充在金属填料空隙中的超细金属颗粒的平均颗粒直径选为 $1\sim 100\text{nm}$ 。优选超细金属颗粒的平均颗粒直径为 $2\sim 10\text{nm}$ 。

此外，由于本发明用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏是一种用于超细印刷的导电金属膏，超细印刷用于形成适用于数字高密度线路的低阻抗超细电路和形成中间层结合，至于所含的作为基本导电介质的超细金属颗粒，其平均颗粒直径根据超细印刷的目标线宽和加热处理（例如加热固化）后软膏的薄膜厚度选定为 $1\sim 100\text{nm}$ 。优选为 $2\sim 10\text{nm}$ 。由于所含超细金属颗粒的平均颗粒直径被选定在这个范围内，可以用丝网印刷、分散印刷或点打印将这种膏应用于超细线宽图案上。而且，对于点打印，还可以采用已知的方法，例如所谓的喷墨印刷法。

如上所述，如果以干（粉）形式使用超细金属颗粒，这些颗粒一旦相互

接触就会粘在一起，导致附聚。这种附聚对本发明所针对的高密度印刷而言是不合适的。为了防止颗粒的附聚，使用在其表面形成了小分子涂层的超细金属颗粒，而使超细金属颗粒处于在液体中分散的状态。

此外，本发明的导电金属膏中使用的是基本不存在氧化膜的超细金属颗粒，以使当加热处理，例如加热固化所含的树脂组分时，所含的作为导电介质的超细颗粒中相接触颗粒之间的界面发生熔合。更具体而言，用一种或多种带有含氮、氧或硫原子，能够和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团的化合物涂在用作原材料的超细金属颗粒上。即，使用将超细金属颗粒在一种或多种有机溶剂中分散而获得的分散体，其中超细金属颗粒处于被一种或多种化合物所密实涂覆的状态，这些化合物有含氮、氧或硫原子，能够和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键的基团，例如末端含一个或多个氨基的一种或多种胺化合物。由于涂层的影响，超细金属颗粒在进行热处理之前一直保持着金属表面相互之间不直接接触的状态，这抑制了导电膏所含超细金属颗粒的凝聚作用，从而在储存时维持了高度的抗凝聚性。而且，即使超细金属颗粒在使用时由于空气中的湿气或氧分子而接触，由于超细金属颗粒表面已经被涂层所覆盖，因而没有和水分子或氧分子直接接触，从而抑制了空气中湿气或氧分子在超细金属颗粒表面形成天然氧化膜。

用于密实涂在超细金属颗粒表面的化合物是这样一种化合物，该化合物用含氮、氧或硫原子上的孤对电子的基团和金属元素形成配位键。例如，氨基属于含氮原子的基团。另外，含硫原子的基团可以包括巯基(-SH)或硫醚型亚巯基(sulfandiyl)(-S-)；而含氧原子的基团包括羟基或醚型氧基(-O-)。

可用的含氨基化合物的一个典型的实例是烷基胺。烷基胺中，那些一旦和金属元素形成配位键后，在正常的储存环境下，更具体地，在低于40°C的温度下不会脱落的烷基胺是合适的，因此，优选沸点不低于60°C，（更）优选不低于100°C的烷基胺。但是，因为当对导电金属膏进行热处理（例如热固化）时，烷基胺必须从超细金属颗粒表面快速脱离，优选烷基胺的沸点至少不高于300°C，一般不高于250°C。例如，对于上述的烷基胺，可以

采用 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基，更优选 $C_8 \sim C_{18}$ ，且其烷基链末端含氨基的化合物。例如，因为选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的烷基胺具有热稳定性且蒸气压不太高，还容易在室温等温度下储存时将其含量保持并控制在所需的范围内，因此这种烷基胺由于易处理而适合被采用。一般而言，在形成配位键时优选一级胺型化合物，因为一级胺型化合物具有更高的成键能力，但是也可以使用二级和三级胺型化合物。而且，还可以使用含两个或多个参与成键的相邻氨基的化合物，例如1,2-和1,3-二胺型化合物。还可以使用聚亚氧烷基胺。此外，还可以使用除了末端氨基外，还含有亲水性端基的化合物，例如含羟基的羟胺，例如乙醇胺。

另一方面，可用的含巯基(-SH)的化合物的典型实例是链烷硫醇。合适的链烷硫醇是那些一旦和金属元素形成配位键后，在正常的储存环境下，更具体地，在低于 40°C 的温度下不会脱落的链烷硫醇，因此，优选沸点不低于 60°C ，（更）优选不低于 100°C 的链烷硫醇。但是，因为当对导电金属膏进行热处理（例如热固化）时，链烷硫醇必须从超细金属颗粒表面快速脱离，优选链烷硫醇的沸点至少不高于 300°C ，一般不高于 250°C 。例如，对于上述的链烷硫醇，可以采用 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基，更优选 $C_8 \sim C_{18}$ ，且其烷基链末端含巯基(-SH)的化合物。例如，因为选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的链烷硫醇具有热稳定性且蒸气压不太高，还容易在室温等温度下储存时将其含量保持并控制在所需的范围内，因此这种链烷硫醇由于易处理而适合被采用。一般而言，在形成配位键时优选一级硫醇型化合物，因为一级硫醇型化合物具有更好的成键性，但是也可以使用二级和三级硫醇型化合物。而且，还可以使用含两个或多个参与成键的巯基(-SH)的化合物，例如1,2-二硫醇型化合物。

此外，可用的含羟基的化合物的典型实例是链烷二醇。链烷二醇的实例包括二醇类，例如乙二醇，二甘醇和聚乙二醇。合适的链烷二醇是那些一旦和金属元素形成配位键后，在正常的储存环境下，更具体地，在低于 40°C 的温度下不会脱落的链烷二醇，因此，优选沸点不低于 60°C ，（更）优选不低于 100°C 的链烷二醇。但是，因为当对导电金属膏进行热处理（例如热固化）时，链烷二醇必须从超细金属颗粒表面快速脱离，优选链烷二醇的

沸点至少不高于300°C，一般不高于250°C。而且，还可以使用含两个或多个参与成键的羟基的化合物，例如1,2-二醇型化合物。

另外，漆状树脂组合物中含一种被涂在超细金属颗粒表面上的化合物组分，该化合物组分能够在加热前述含氮、氧或硫原子的、能够和金属元素形成配位键的基团的化合物时和含氮、氧或硫原子的基团反应，例如有机酸酐或其衍生物或有机酸。能够和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物是用来在加热时清除覆盖在超细金属颗粒表面上的涂层的，这种涂层是由含氮、氧或硫原子的、能够和金属元素形成配位键的基团的化合物形成的。即，当加热时，该化合物和在室温下形成涂层的涂料组合物中的含氮、氧或硫原子的基团反应，反应的结果是反应后的含氮、氧或硫原子基团变得难以和超细金属颗粒表面上的金属原子形成配位键，从而最终将涂层清除掉。这种清除能力在室温下，即制备和储存导电膏的温度下并不表现，而在应用后加热处理导电膏时第一次表现出来。更具体而言，加入的酸酐或酸酐衍生物用来在加热时和带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物，例如胺化合物，硫醇化合物或二元醇化合物反应形成酰胺，硫酯或酯。一旦这种涂在超细金属颗粒表面上的胺化合物，硫醇化合物或二元醇化合物分别形成酰胺，硫酯或酯，则它们难以和金属原子形成配位键，从而超细金属颗粒表面的涂层最终被除去。

由于有这种效果，首先，超细金属颗粒被均匀分散在导电膏中，并可以在涂膏时，以紧密压缩状态填充在，例如被涂基片略微粗糙的表面或一起使用的金属填料的空隙中。在热处理之前，由于紧密压缩的超细金属颗粒表面被带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物形成的涂层所覆盖，而避免了超细金属颗粒金属表面之间的直接接触。但是，随着以这种状态进行加热处理，涂层被除去，金属表面相互之间直接接触，因而即使在相对较低的温度下超细金属颗粒也能够烧结。最终，涂膜中超细金属颗粒被转化成密实的烧结体，同时保持了紧密压缩状态以填充所涂基片略微粗糙表面和一起使用的金属填料间的空隙，通过密实烧结体，整个热固化的导电膏获得了良好的导电性。

因此，对于用于在上述涂层清除步骤中和带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物反应的酸酐或酸酐衍生物，优选其加入量至少要超过上述的如胺化合物，硫醇化合物或二元醇化合物中所含的末端氨基，巯基(-SH)或羟基总的当量数。在某些情况下，酸酐或酸酐衍生物还可以在加热时和金属填料表面存在的碱性金属氧化膜反应，并具有产生羧酸盐的功能。因此，考虑到反应性，选择稍微过量是合适的。

只要有上述的反应性，对所用的有机酸酐或其衍生物或有机酸没有特别的限制。例如，可用的有机酸的实例可以包括 $C_1 \sim C_{10}$ 线性饱和羧酸，例如甲酸，乙酸，丙酸，丁酸，己酸和辛酸， $C_1 \sim C_{18}$ 线性或支化饱和羧酸或不饱和羧酸，例如硬脂酸，异硬脂酸，油酸，亚油酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，肉桂酸，苯甲酸和山梨酸，和油酸、亚油酸等的二聚和三聚体酸，还有二元酸，例如草酸，丙二酸，癸二酸，马来酸，富马酸，衣康酸，烷基琥珀酸和链烯基琥珀酸，除了多种碳酸外，还有其他含代替羧基的磷酸基(-O-P(O)(OH)₂)或磺酸基(-SO₃H)的有机酸，例如磷酸酯和磺酸。

而可适当使用的有机酸酐和有机酸酐衍生物的实例包括芳香族酸酐，例如邻苯二甲酸酐，1,2,4-苯三酸酐，1,2,4,5-苯四酸酐，二苯甲酮四羧酸酐，双(脱水1,2,4-苯三酸)乙二醇酯和三(脱水1,2,4-苯三酸)甘油酯；脂环酸酐，例如马来酸酐，琥珀酸酐，四氢邻苯二甲酸酐，甲基四氢邻苯二甲酸酐，甲基降冰片烯二酸酐，烷基琥珀酸酐，链烯基琥珀酸酐，六氢邻苯二甲酸酐，甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基环己烯四羧酸酐；以及脂族酸酐，例如聚己二酸酐，聚壬二酸酐和聚癸二酸酐。其中，适合采用甲基四氢邻苯二甲酸酐，甲基六氢邻苯二甲酸酐，链烯基琥珀酸酐及其衍生物，因为它们即使在相对低温的热处理条件下它们依然和，例如胺化合物的末端氨基具有中等的反应性，这是本发明的目标之一。

在加热固化时，有机酸酐或有机酸酐衍生物和用作超细颗粒金属表面涂层的化合物，例如诸如烷基胺或聚亚氧烷基胺的含末端氨基的胺化合物反应生成酰胺。因此，酸酐或酸酐衍生物的含量是根据所含的带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物，例如用作含末端氨基的胺化合物的烷基胺或聚

亚氧烷基胺的含量和类型而适当确定的。例如，更具体而言，当使用源自诸如甲基四氢邻苯二甲酸酐，甲基六氢邻苯二甲酸酐，链烯基琥珀酸酐及其衍生物之类的二元酸的酸酐或酸酐衍生物时，希望其含量（摩尔数）超过上述的含末端氨基的胺化合物，例如烷基胺或聚亚氧烷基胺的氨基总量（摩尔）的1/2。但是，优选将源自二元酸的酸酐或酸酐衍生物含量保持在等于或小于上述的含末端氨基的胺化合物，例如烷基胺或聚亚氧烷基胺的氨基总量（摩尔）。而且，当用有机酸代替有机酸酐或其衍生物时，有机酸数量选自上述范围，前提是每两个羧基、磷酸基(-O-P(O)(OH)₂)或磺酸基(-SO₃H)和一分子的二元酸酐相对应。

根据本发明的第一方面，在用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏中，使用金属填料和从多种超细金属颗粒中选出的平均颗粒直径为1~100nm的超细金属颗粒作为导电介质。即，尽管整个膜的厚度主要是由平均颗粒直径较大的金属填料的堆积而限定的，超细金属颗粒密实地填充在堆积的金属填料间的空隙中，因而整体而言起到了良好导电介质的作用。对于导电金属膏的普通用途而言，不要求超细金属颗粒的平均颗粒直径非常小，根据需要在2~10nm。

[illegible]

当采用热固性树脂固化时产生的体积收缩作为使超细金属颗粒在烧结和热固化膏时相互接触的方式时，由于银、金和铜具有高度的可延展性，超细金属颗粒的接触面积可以很容易被扩展。本发明导电金属膏优选使用平均颗粒直径不超过10nm的超细金属颗粒来填充颗粒直径较大的金属填料间的空隙。但是，即使使用了平均颗粒直径约100nm的超细金属颗粒，也可以获得超细金属颗粒均匀存在于金属填料间空隙中的状态，而当将导电金属膏用在基片上并烧结时，可以形成具有良好粘附力、光滑表面和低电阻的精细电路。因此，甚至在膜厚度大于线宽的时候，也可以获得一种可以得到均匀膜厚度和表面不粗糙的用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏。

另一方面，可以使用平均颗粒直径为0.5~20 μ m的金属颗粒作为金属填料，这些金属颗粒还被用作传统导电金属膏中的导电介质。举例而言，合适的金属填料材料的实例包括金、银、钯、铜、镍、锡和铅，还有铋、铟和铝。即，优选使用含银、金、铜等的金属颗粒，因为这些金属的每一种都具有优良的导电性和高度的延展性。此时，可以选择同样的材料作为金属填料和超细金属颗粒。对于和超细金属颗粒混合在一起的金属填料，优选金属填料的用量，以10重量份超细金属颗粒计，至少为0.1~1,000重量份，优选10~1,000重量份，更优选20~500重量份。而且，更希望选择金属填料的平均颗粒直径至少是超细金属颗粒平均颗粒直径的10倍或更大，优选超过50倍。

此外，本发明的导电金属膏中，其中所含的超细金属颗粒的表面处于被至少一种或多种化合物所覆盖的状态，所述化合物带有含氮、氧或硫原子的基团，能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键；例如，优选超细金属颗粒表面处于被一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物所覆盖的状态。例如，在制备导电金属膏时，规定每100重量份超细金属颗粒含总量为0.1~60重量份的一种或多种胺化合物。以100重量份所述的超细金属颗粒计，优选所述的一种或多种胺化合物的总含量为0.5~30重量份，更优选为1~10重量份。

本发明导电金属膏中所含的所述胺化合物的第一个作用是在超细金属颗

粒表面形成一个涂层，以在制备膏的方法中，在通过搅拌和混合来捏合漆状树脂组合物的步骤中防止超细金属颗粒的洁净表面之间直接接触，相互粘在一起而发生附聚作用。因此，尽管对所用的化合物种类没有特别的限制，只要可以在超细金属颗粒表面形成涂层就行，但是要求这种化合物在室温下不容易蒸发。所以，如上所述，优选使用末端含氨基的胺化合物，例如烷基胺。更具体而言，可用 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基，更优选 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基、在其烷基链末端含氨基的化合物作为烷基胺。例如，因为选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的烷基胺具有热稳定性且蒸气压不太高，还容易在室温等温度下储存时将其含量保持和控制所需的范围内，因此由于这种烷基胺容易处理而适合被采用。为了达到在超细金属颗粒表面上形成涂层的第一个作用，对诸如烷基胺的末端含氨基的化合物含量的选择必须考虑到超细金属颗粒的总表面积，金属的种类以及胺化合物的种类，如烷基胺。一般而言，当使用 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基胺时，金属本身的比重可类似于银、金或铜，超细金属颗粒的平均颗粒直径不会非常小于10nm，优选含胶体的分散系中的烷基胺含量，尽管会根据金属的种类和颗粒直径而变，以100重量份超细金属颗粒计，选自0.1~60重量份，优选为0.5~30重量份，更优选为1~10重量份。当烷基胺和其他胺化合物一起使用时，优选胺化合物的总量，以100重量份超细金属颗粒计，为0.1~60重量份，优选为0.5~30重量份，更优选为1~10重量份。

本发明导电金属膏中所含的有机溶剂具有在通过捏合方法制备漆状树脂组合物时充当溶剂的作用。而且，如上所释，当将其中所用的超细金属颗粒预制成这样一种形式时：其表面上粘附有由诸如烷基胺的胺化合物组成的涂层，再向本身形成涂层的胺化合物，例如烷基胺中加入其他胺化合物，以将其他胺化合物应用到超细金属颗粒表面的涂层上，有机溶剂还充当进行处理的溶剂的作用。因此，可以使用相同的有机溶剂作为用于这两个目的的有机溶剂，也可以使用不同的有机溶剂。有机溶剂没有被限制在特殊的种类上，只要能够用于以上两种用途即可。优选选择非极性溶剂或弱极性溶剂，而不是强极性溶剂，在这种溶剂中，在超细金属颗粒表面形成涂层的化合物，例如诸如烷基胺的胺化合物，或后来加入的其他胺化合物，

这些化合物的溶解度是这样的大，以致于超细金属颗粒表面的涂层可以消失。此外，优选有机溶剂具有相当的热稳定性，即使在实际应用时，在对本发明的导电金属膏进行加热处理，例如加热固化的温度下，也不发生热分解。而且，在用导电金属膏形成细线的步骤中，必须将导电金属膏的粘度保持在所需的液体粘度之内，而考虑到在这种步骤中的易处理性，可适当采用沸点相对较高、在室温下几乎不蒸发的非极性或弱极性溶剂，例如萘品醇，溶剂油，二甲苯，甲苯，十四烷或十二烷。

例如，将表面附着有烷基胺涂层的超细金属颗粒分散在沸点相对较高的非极性溶剂或弱极性溶剂中而形成的分散体，在处理时是非常稳定的，并具有良好的可加工性，但是，整体的极性较低。因此，当将分散体和热固性树脂组分及有机酸酐或有机酸酐衍生物或有机酸在一起混合，以将超细金属颗粒分散到漆状树脂组合物中时，如果树脂组分本身和作为涂层存在于超细金属颗粒表面上的烷基胺的亲合性差，涂有烷基胺的超细金属颗粒在静置时有逐渐沉积并附聚起来的趋势。而且，当印涂或加热固化含已经沉积和附聚的超细金属颗粒的混合物时，所得的表面不能总是光滑的，不适用于高密度印刷。

例如，本发明的导电金属膏中，当树脂组分本身和作为涂层存在于超细金属颗粒表面上的烷基胺之间没有足够高的亲合力时，可以在超细金属颗粒和树脂组分混合之前，再在超细金属颗粒表面上使用含比烷基胺中烷基极性更强的氧基的聚亚氧烷基胺。即，还优选和树脂组分，例如用作有机粘合剂的热固性树脂有良好亲合性的化合物取代涂在超细金属颗粒表面上的化合物，来改善分散体的稳定性。其结果是，在混合物被静置时，分散在树脂组合物中的超细金属颗粒不会出现逐渐沉积和附聚现象，从而可以获得具有更优异稳定性的均匀分散体系。可以使用在其末端共有一个，两个或三个可被取代的氨基的单胺、二胺和三胺。优选使用二胺或三胺，特别是三胺，因为这样加热固化膏后获得的光滑度更好。

例如，除烷基胺以外，应用于涂层的、和超细金属颗粒表面上的树脂组合物，例如热固性树脂有良好亲合性的胺化合物的再一个作用是改善和含

热固性树脂或热塑性树脂的漆状树脂组合物地亲合性。至于烷基胺在所有胺化合物中的比例，优选源自烷基胺的氨基数量为胺化合物氨基总量的至少0.1摩尔%或更高。

本发明的导电金属膏中，充当有机粘合剂的树脂组分是漆状树脂组合物所含的基本组分。当加热固化本发明的导电金属膏时，树脂组分具有将所含的金属填料相互固定在一起、使填充在金属填料空隙中的超细金属颗粒相互接触，并对基片产生粘附性的作用。因此，可以使用在普通导电金属膏中采用的有机粘合剂，例如热固性树脂，热塑性树脂或热分解树脂。例如，按照加热固化的目标温度，可以从如下示例性的树脂组分中选择使用可以在加热处理温度下固化到足够程度的一种或多种树脂组分。首先，热固性树脂的实例包括酚树脂，环氧树脂，不饱和聚酯树脂，乙烯酯树脂，邻苯二甲酸二烯丙酯，寡酯丙烯酸树脂，二甲苯树脂，双马来酰亚胺三嗪树脂，呋喃树脂，尿素树脂，聚氨酯树脂，蜜胺树脂，有机硅树脂，丙烯酸树脂（含寡聚物并具有热固性），氧杂环丁烷树脂和噁嗪树脂。其中，更优选酚树脂，环氧树脂和噁嗪树脂作为树脂组分，因为它们在形成超细电路时显示出良好的粘附力，当然，其固化产物的物理性质也适合于导电膏。此外，热塑性树脂的实例包括聚酰胺树脂，聚酰亚胺树脂，丙烯酸树脂，酮树脂和聚苯乙烯树脂。热塑性树脂溶解在漆状树脂组合物所含的适当的溶剂中。热分解树脂的实例包括诸如纤维素酯和纤维素醚的纤维素树脂，以及聚丙烯腈。热分解树脂也溶解在漆状树脂组合物所含的适当的溶剂中。当导电膏被印涂在电路模型等上，然后通过蒸发除去溶剂再冷却固化时，膏形成固化的产物，其中热塑性树脂起到了粘合剂作用。热塑性树脂中，可以适当地选择聚酰胺树脂，聚酰亚胺树脂和丙烯酸树脂，因为它们在形成超细电路时显示出良好的粘附力，且固化后的物理性质也适合于导电膏。此外，除了充当有机粘合剂的树脂组分外，为了改善和印刷基片表面的粘附力，根据其条件基础，漆状树脂组合物可以包含适当数量的诸如硅烷偶合剂、钛偶合剂、玻璃树脂和玻璃料的组分。而且，还可以根据需要加入一般用于导电膏中的均化剂。此外，为了使获得的导电膏的粘度

有利于其涂料活性，可以事先向漆状树脂组合物中加入稀释溶剂。

可以根据金属填料和超细金属颗粒的总体积和这些颗粒中存在的空隙的比例适当地选择漆状树脂组合物中树脂组分的含量。一般地，以结合在一起使用的总量为 100 重量份的金属填料和超细金属颗粒计，树脂组分的含量选择为 5~100 重量份。除了充当有机粘合剂的树脂组分外，漆状树脂组合物还包含上述的化合物组分，这些组分能够在和带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物一起被加热时，和含氮、氧或硫原子的基团反应，例如酸酐或酸酐衍生物。如上所述，能够和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，例如酸酐或酸酐衍生物，主要是用于清除覆盖在超细金属颗粒表面上的涂层，该涂层由带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物，例如胺化合物组成。但是，当使用的树脂组分是环氧树脂等时，化合物组分还可以充当固化剂。在这种情况下，由于酸酐或酸酐衍生物是用于和诸如烷基胺的胺化合物反应生成酰胺，还在加热固化时作为环氧树脂等的固化剂被消耗掉，酸酐或酸酐衍生物的用量可以比根据上述胺化合物所含的末端氨基总量计算出的数量大一些。而且，因为胺化合物的末端氨基还和环氧树脂等反应，根据所用胺化合物（例如烷基胺）的种类和含量适当地选择酸酐或酸酐衍生物的含量，并进一步考虑到所用树脂组分的种类和反应性。

此外，本发明的导电金属膏适用于形成这样一种混合物，其中颗粒直径较大的金属填料被致密地分散在膏状分散体中，该分散体含在漆状树脂组合物中充分均匀分散的超细金属颗粒。优选这样制备目标组合物的导电金属膏：先预制所述膏状分散体，再向其中加入金属填料。

此外，在酸酐或酸酐衍生物还作为环氧树脂等的固化剂被消耗的情况下，当二元酸的酸酐或酸酐衍生物的含量（摩尔数）远低于所含氨基总含量（摩尔数）的 1/2 时，诸如烷基胺的胺化合物有一部分没有反应，因而加热固化产物的电特性可能会受到影响。即，如果覆盖在超细金属颗粒表面上的、由胺化合物组成的涂层在加热时没有被完全清除，超细金属颗粒的熔合不能进行得很充分，这可能会妨碍填充在金属填料空隙中的超细金属颗粒的高导电性的获得。因此，例如，在导电金属膏中有机酸酐或其衍生

物的含量（摩尔数）远低于所含氨基总量（摩尔数）的 1/2，例如低于 1/4 的情况下，在 250°C 或更低温度下固化的热固化产物的电阻可能变得不够低，有时其体积电阻可能保持在 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更高。

通过加热处理，所含的有机酸酐或其衍生物和，例如，诸如烷基胺的胺化合物反应，产生酰胺，分子中的酸酐结构发生开环反应。开环后产生的羧基还和覆盖在超细金属颗粒表面上的烷基胺反应形成酰胺。类似地，和多种有机酸反应形成酰胺。其结果是，涂在超细金属颗粒表面的诸如烷基胺的胺化合物被清除掉，抑制超细金属颗粒附聚作用的涂层消失，然后超细金属颗粒的熔合和附聚逐步进行，最终形成无规链。此时，随着填充在金属填料空隙中的超细金属颗粒在其清洁表面的相互接触，而后整个树脂组合物的体积收缩使这些无规链紧密接触。由于有这种效果，当加热处理温度选择在 300°C 或更低，优选 250°C 或更低，一般为 180~230°C，所得的加热处理过的固化产物（加热固化产物）的阻抗非常低，例如，体积电阻不超过 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外，超细金属颗粒除了填充在金属填料空隙中，还光滑地填充在金属填料上，形成不粗糙的表面。尽管覆盖金属填料填充层上表面的超细金属颗粒层随同后来的加热处理出现轻微的体积收缩，还是可以获得具有光滑表面的电路图案，其表面是通过用超细金属颗粒层覆盖在原本粗糙的金属填料堆积层上而平整化的。

为了制备本发明上述结构的导电金属膏，首先制备超细金属颗粒均匀分散其中的膏，然后向膏中加入金属填料，将混合物捏制成均匀的混合物。如所需要的，为了按照涂法调整膏的粘度，还可以适当地再加入用于导电金属膏的触变剂，减压蒸馏除去多余的有机溶剂或者加入有机溶剂。特别是，即使使用了一般用于稀释导电金属膏所含漆状树脂组合物的极性溶剂，而不是上述的非极性和弱极性溶剂作为稀释所加的溶剂，仍然可以维持所含超细金属颗粒良好的分散状态，只要极性溶剂的加入是在完成了在超细金属颗粒表面添加和使用多种胺化合物的处理之后即可。

根据本发明的第二方面，在用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏中，使用平均颗粒直径为 1~100nm 的超细金属颗粒作为导电介质。对于导

性的改善是形成超细金属颗粒密实填充状态的结果，但是附聚体的形成削弱了厚度均匀性的改善。而且，密实填充状态的形成影响到所需的整体的导电性，但是当混入了事先部分形成附聚体的结构时，则可能成为妨碍获得高再现性的紧密填充状态的一个因素。

象上述的本发明第一方面用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏那样，本发明第二方面的用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏采用了如下结构。即，作为抑制室温下形成超细金属颗粒附聚体并使超细金属颗粒在加热处理（例如加热固化）步骤中可以低温烧结的方法，用一种或多种化合物覆盖超细金属颗粒表面，所述化合物带有含氮、氧或硫原子的基团，并能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键。同时，在漆状树脂组合物中加入能够在和带有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分。

用于涂在超细金属颗粒表面的、带有含氮、氧或硫原子的基团，并能够通过这些原子中存在的孤对电子和金属元素形成配位键的化合物基本上与本发明第一方面中所述的相同。此外，能够在和带有含氮、氧或硫原子基团的化合物一起加热时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分也基本上与本发明第一方面中所述的相同。

而且，带有含氮、氧或硫原子基团的化合物含量和能够与含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分含量是根据所用的超细金属颗粒而选择的，其比例基本上与本发明第一方面中所述的相同。

本发明的导电金属膏中所含的超细金属颗粒表面处于被一种或多种化合物所覆盖的状态，所述化合物带有含氮、氧或硫原子的基团，能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键。例如，优选超细金属颗粒表面处于被一种或多种含一个或多个末端氨基的胺化合物所覆盖的状态。例如，在制备导电金属膏时，可以处于这样的状态：每 100 重量份超细金属颗粒含总量为 0.1~60 重量份的一种或多种胺化合物。还可以处于这样的状态：以 100 重量份超细金属颗粒计，优选一种

或多种胺化合物的总含量为 0.5~30 重量份，更优选为 1~10 重量份。

本发明导电金属膏所含的胺化合物的第一个作用是：在超细金属颗粒表面形成一个涂层，以在制备膏的方法中，在通过搅拌和混合来捏合漆状树脂组合物的步骤中防止超细金属颗粒的洁净表面之间直接接触，相互粘在一起而发生附聚作用。因此，尽管对所用的化合物种类没有特别的限制，只要可以在超细金属颗粒表面形成涂层就行，但是要求这种化合物在室温下不容易蒸发。所以，如上所述，优选使用末端含氨基的胺化合物，例如烷基胺。更具体而言，可用 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基，更优选 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基、在其烷基链末端含氨基的化合物作为烷基胺。例如，因为所述的选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的烷基胺具有热稳定性且蒸气压不太高，还容易在室温等温度下储存时将其含量保持和控制所需的范围内，因此由于这种烷基胺容易处理而适合被采用。为了达到在超细金属颗粒表面上形成涂层的第一个作用，对诸如烷基胺的末端含氨基的化合物含量的选择必须适当考虑到超细金属颗粒的总表面积，金属的种类以及胺化合物的种类，如烷基胺。一般而言，当使用 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基胺时，金属本身的比重可类似于银、金或铜，超细金属颗粒的平均颗粒直径不会非常小于 10nm，优选含胶体的分散体中的烷基胺含量，尽管会根据金属的种类和颗粒直径而变，以 100 重量份超细金属颗粒计，选自 0.1~60 重量份，优选为 0.5~30 重量份，更优选为 1~10 重量份。当烷基胺和其他胺化合物一起使用时，也优选胺化合物的总量，以 100 重量份超细金属颗粒计，为 0.1~60 重量份，优选为 0.5~30 重量份，更优选为 1~10 重量份。

本发明导电金属膏中所含的有机溶剂具有在通过捏合方法制备漆状树脂组合物时充当溶剂的作用。而且，如下面所解释的，当将其中所用的超细金属颗粒预制成这样一种形式时：其表面上粘附有由诸如烷基胺的胺化合物组成的涂层，再向本身形成涂层的胺化合物，例如烷基胺中加入其他胺化合物，以将其他胺化合物应用到超细金属颗粒表面的涂层上，此时有机溶剂还充当进行处理的溶剂。因此，可以使用相同的有机溶剂作为用于这两个目的的有机溶剂，也可以使用不同的有机溶剂。有机溶剂没有被限制

在特殊的种类上，只要能够用于以上两种用途即可。优选选择非极性溶剂或弱极性溶剂，而不是强极性溶剂，在这种溶剂中，在超细金属颗粒表面形成涂层的化合物，例如诸如烷基胺的胺化合物，或后来加入的其他胺化合物，这些化合物的溶解度是这样的大，以致于超细金属颗粒表面的涂层可以消失。此外，优选有机溶剂具有相当的热稳定性，即使在实际应用时，在对本发明的导电金属膏进行加热处理，例如加热固化的温度下，也不发生热分解。而且，在用导电金属膏形成细线的步骤中，必须将导电金属膏的粘度保持在所需的液体粘度之内，而考虑到在这种步骤中的易处理性，可适当采用沸点较高、在室温下几乎不蒸发的非极性或弱极性溶剂，例如萘品醇，溶剂油，二甲苯，甲苯，十四烷或十二烷。

例如，将表面附着有烷基胺涂层的超细金属颗粒分散在沸点相对较高的非极性溶剂或弱极性溶剂中而形成的分散体，在处理时是非常稳定的，并具有良好的可加工性，但是，整体的极性（较）低。因此，当把分散体和热固性树脂组分及有机酸酐衍生物或有机酸在一起混合，以将超细金属颗粒分散到漆状树脂组合物中时，如果树脂组分本身和作为涂层存在于超细金属颗粒表面上的烷基胺的亲合性差，涂有烷基胺的超细金属颗粒在静置时有逐渐沉积并附聚的趋势。而且，当印涂或加热固化含已经沉积和附聚的超细金属颗粒的混合物时，所得的表面不能总是光滑的，而不适用于高密度印刷。

例如，本发明的导电金属膏中，当树脂组分本身和作为涂层存在于超细金属颗粒表面上的烷基胺之间没有足够高的亲合力时，可以在超细金属颗粒和树脂组分混合之前，再在超细金属颗粒表面上使用含比烷基胺中烷基极性更强的氧基的聚亚氧烷基胺。即，还优选和树脂组分，例如用作有机粘合剂的热固性树脂有良好亲合性的化合物代替涂在超细金属颗粒表面上的化合物，来改善分散体的稳定性。其结果是，在混合物被静置时，分散在树脂组合物中的超细金属颗粒不会出现逐渐沉积和附聚现象，从而可以获得具有更优异稳定性的均匀分散体系。因此，可以根据需要使用这样一种化合物作为聚亚氧烷基胺，该化合物在其末端象烷基胺那样具有氨基，

并具有含多个氧化烯单元的聚醚骨架。聚醚骨架优选由衍生自环氧丙烷或环氧乙烷的氧化烯单元或这两种氧化烯单元的混合物组成。可以使用在其末端共有一个，两个或三个可被取代的氨基的单胺、二胺和三胺。优选使用二胺或三胺，特别是三胺，因为这样加热固化膏后获得的光滑度更好。

除烷基胺以外，应用于涂层的、超细金属颗粒表面上的聚亚氧烷基胺的另一个作用是改善和上述热固性树脂或热塑性树脂的亲合性。组成聚亚氧烷基胺的聚醚骨架含醚氧（氧基：-O-），例如来自氧化丙烯单元或氧化乙烯单元，因而聚亚氧烷基胺与烷基胺中的烷基相比，和结构中有部分聚合链具有极性的热固或热塑性树脂的亲合力明显更强。同时，由于有末端氨基，使其具有了结合到金属表面上的特性，从原理上讲，其机理和烷基胺相同。象烷基胺那样，聚亚氧烷基胺的含量必须适当地根据超细金属颗粒的总表面积而选择，并考虑到金属种类和聚亚氧烷基胺的种类。由于一般采用的方法中包括在已经粘附有烷基胺的超细金属颗粒表面上再使用和附着聚亚氧烷基胺的步骤，优选根据烷基胺的含量来选择聚亚氧烷基胺的含量。一般，希望将聚亚氧烷基胺含量选择为烷基胺含量的 15~80 重量%，优选 30~60 重量%。另外，聚亚氧烷基胺的含量，尽管会根据聚亚氧烷基胺的种类而变，以 100 重量份超细金属颗粒计，优选为 0.1~48 重量份，更优选为 1.5~18 重量份。

本发明的导电金属膏中，充当有机粘合剂的树脂组分是作为主要组分包含在漆状树脂组合物中的。当加热固化本发明的导电金属膏时，树脂组分具有使所含的超细金属颗粒相互接触，并对基片产生粘附性的作用。因此，可以使用在普通导电金属膏中采用的有机粘合剂，例如热固性树脂，热塑性树脂或热分解树脂。例如，按照加热固化的目标温度，可以从如下示例性的树脂组分中选择使用可以在加热处理温度下固化到足够程度的一种或多种树脂组分。首先，热固性树脂的实例包括酚树脂，环氧树脂，不饱和聚酯树脂，乙烯酯树脂，邻苯二甲酸二烯丙酯树脂，寡酯丙烯酸酯树脂，二甲苯树脂，双马来酰亚胺三嗪树脂，呋喃树脂，尿素树脂，聚氨酯树脂，蜜胺树脂，硅树脂，丙烯酸树脂（含寡聚物并具有热固性），氧杂环丁烷树

脂和噁嗪树脂。其中，更优选酚树脂，环氧树脂和噁嗪树脂作为树脂组分，因为它们在形成超细电路时显示出良好的粘附力，当然，其固化产物的物理性质也适合于导电膏。此外，热塑性树脂的实例包括聚酰胺树脂，聚酰亚胺树脂，丙烯酸树脂，酮树脂和聚苯乙烯树脂。热塑性树脂溶解在漆状树脂组合物所含的适当的溶剂中。热分解树脂的实例包括诸如纤维素酯和纤维素醚的纤维素树脂，以及聚丙烯腈。热分解树脂也溶解在漆状树脂组合物所含的适当的溶剂中。当导电膏被印涂在电路图案等上，然后通过蒸发除去溶剂再冷却固化时，软膏形成固化的产物，其中热塑性树脂起到了粘合剂作用。热塑性树脂中，可以适当地使用聚酰胺树脂，聚酰亚胺树脂和丙烯酸树脂，因为它们在形成超细电路时显示出良好的粘附力，且固化后的物理性质也适合于导电膏。此外，除了充当有机粘合剂的树脂组分外，为了改善和印刷基片表面的粘附力，根据其条件基础，漆状树脂组合物可以包含适当数量的诸如硅烷偶合剂、钛偶合剂、玻璃树脂和玻璃料的组分。而且，还可以根据需要加入一般用于导电膏中的均化剂。此外，为了使获得的导电膏的粘度有利于其涂料活性，可以事先向漆状树脂组合物中加入稀释溶剂。

可以根据超细金属颗粒的总体积和这些颗粒中存在的空隙的比例适当地选择漆状树脂组合物中树脂组分的含量。一般，以 100 重量份超细金属颗粒计，将树脂组分的含量选在 1~30 重量份，优选 3~20 重量份。

除了充当有机粘合剂的树脂组分外，漆状树脂组合物还包含上述的化合物组分，例如酸酐或酸酐衍生物，这些组分能够在和带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物一起被加热时，和含氮、氧或硫原子的基团反应。如上所述，能够和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，例如酸酐或酸酐衍生物，主要是用于清除覆盖在超细金属颗粒表面上的涂层，该涂层由带有含氮、氧或硫原子的基团的化合物，例如胺化合物组成。但是，当使用的树脂组分是环氧树脂等时，化合物组分还可以充当固化剂。在这种情况下，由于酸酐或酸酐衍生物是用于和诸如烷基胺的胺化合物反应生成酰胺，还在加热固化时作为环氧树脂等的固化剂被消耗掉，酸酐或酸酐衍生

物的用量可以比根据上述胺化合物所含的末端氨基总量计算出的数量大一些。

而且，由于胺化合物的末端氨基还和环氧树脂等反应，还应根据所用胺化合物（例如烷基胺）的种类和含量适当地选择酸酐或酸酐衍生物的含量，并进一步考虑到所用树脂组分的种类和反应性。

此外，在酸酐或酸酐衍生物还作为环氧树脂等的固化剂被消耗的情况下，当二元酸的酸酐或酸酐衍生物的含量（摩尔数）远低于所含氨基总含量（摩尔数）的 1/2 时，一部分烷基胺和聚亚氧烷基胺没有反应，因而加热固化产物的电特性可能会受到影响。例如，在导电金属膏中有机酸酐或其衍生物的含量（摩尔数）远低于所含氨基总量（摩尔数）的 1/2 的情况下，在 250°C 或更低温度下固化的热固化产物的电阻可能变得不够低，有时其体积电阻可能保持在 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更高。

通过加热处理，所含的有机酸酐或其衍生物和，例如，烷基胺或聚亚氧烷基胺反应，产生酰胺，分子中的酸酐结构发生开环反应。开环后产生的羧基还和覆盖在超细金属颗粒表面上的烷基胺或聚亚氧烷基胺反应形成酰胺。类似地，和多种有机酸反应形成酰胺。

其结果是，涂在超细金属颗粒表面的烷基胺和聚亚氧烷基胺被清除掉，抑制超细金属颗粒附聚作用的涂层消失，然后超细金属颗粒的熔合和附聚逐步进行，最终形成无规链。此时，随着超细金属颗粒的清洁表面的相互接触，而后整个树脂组合物的体积收缩使这些无规链紧密接触。

由于有这种效果，当加热处理温度选择在 300°C 或更低，优选 250°C 或更低，一般为 180~230°C，所得的加热处理过的固化产物（加热固化产物）的阻抗非常低，例如，体积电阻不超过 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，从而获得具有光滑表面的电路图案，其表面的无粗糙度反映出超细金属颗粒的不均匀附聚。

为了制备本发明上述结构的导电金属膏，首先制备超细金属颗粒均匀分散其中的膏。如所需要的，为了调整膏的粘度，还可以适当地再加入用于导电金属膏的触变剂，减压蒸馏除去多余的有机溶剂或者加入有机溶剂。特别是，即使使用了一般用于稀释导电金属膏所含漆状树脂组合物的极性

溶剂，而不是上述的非极性和弱极性溶剂作为稀释所加的溶剂，仍然可以维持超细金属颗粒良好的分散状态，只要极性溶剂的加入是在完成了在超细金属颗粒表面添加和使用聚亚氧烷基胺的处理之后即可。

实施例

下面，将参照实施例对本发明进行更明确的解释。尽管这些实施例是本发明最佳实施方案的实例，但本发明不会受这些实施例的限制。

（实施例 1-1）

使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 Ag1T, ULVAC CORPORATION），更具体而言，一种平均颗粒直径为 3nm 的超细银颗粒的分散体，其中含 35 重量份的超细银颗粒，1 重量份的十二烷基胺（分子量：185.36，沸点：248℃）作为烷基胺，以及 58 重量份的甲苯作为有机溶剂。而且，为了制备导电金属膏，还使用 73 重量份（以超细银颗粒分散体中所含的 18 重量份银颗粒计）的平均颗粒直径为 10 μ m 的银颗粒作为金属填料。使用可商购的经表面处理的银粉（产品名：SPN10JF, MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.）作为平均颗粒直径为 10 μ m 的银颗粒。

首先，将上述超细银颗粒分散体 35 重量% Ag1T 装入反应器中，其量足以保证包含 18 重量份的超细银颗粒，即 $18 \times (100/35)$ 重量份，还加入 4.4 重量份的 NSA（分子量为 224 的壬烯基琥珀酸酐）作为酸酐，0.9 重量份的二环己胺（分子量：181.3，沸点：256℃）和 1.8 重量份的五甲基二亚乙基三胺（分子量：173.3，沸点：198℃）作为另外的胺化合物，以及 0.5 重量份的酚醛清漆树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, RESITOP PS-2608）作为热固性树脂。混合在一起并搅拌后，用蒸发器加热蒸馏除去低沸点组分，制备出超细银颗粒均匀分散在其中的膏，总量为 25.6 重量份。

接着，向 25.6 重量份制备出的超细银颗粒均匀分散在其中的膏中加入 73 重量份、平均颗粒直径为 10 μ m 的经表面处理的银粉 SPN10JF（MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.），充分搅拌将其混合在一起制备出导电

金属膏。将制备好的导电金属膏通过使用金属掩模应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 $40\mu\text{m}$ ，大小为长 10mm、宽 50mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 200°C 下固化 60 分钟。

表 1-1 列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚）和所得加热固化产物体积电阻的评估结果。上述导电金属膏中所含的所有胺化合物，即：十二烷胺、二环己胺和五甲基二亚乙基三胺，与酸酐 NSA（壬烯基琥珀酸酐）的比例为每个氨基对应 1/2 分子的酸酐。

（实施例 1-2）

为了制备导电金属膏，使用实施例 1-1 中所述的超细银颗粒分散体（AgIT），还使用 73 重量份（以超细银分散体中所分散的 18 重量份平均颗粒直径为 3nm 的银颗粒计）的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的银颗粒作为金属填料。使用可商购的经表面处理的银粉（产品名：SPQ03S，MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.）作为平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的银颗粒。

按照实施例 1-1 所述的组成和方法，首先制备出总量为 25.6 重量份的、其中均匀分散有 18 重量份的超细银颗粒的膏。然后，向 25.6 重量份制备出的超细银颗粒均匀分散在其中的膏中加入 73 重量份、平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的经表面处理的银粉 SPQ03S（MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.），充分搅拌将其混合在一起制备出导电金属膏。通过使用金属掩模，将制备好的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 $40\mu\text{m}$ ，大小为长 10mm、宽 50mm。在检查完表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 200°C 下固化 60 分钟。

表 1-1 列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚）和所得加热固化产物体积电阻的评估结果。而且，象实施例 1-1 那样，制备出的导电金属膏中所含的所有胺化合物，即：十二烷胺、二环己胺和五甲基二亚乙基三胺，与酸酐 NSA（壬烯基琥珀酸酐）的比例为每个氨基对应 1/2 分子的酸酐。

(比较例 1-1)

只用平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$ 的银颗粒作为导电介质, 制备出常规的导电金属膏。

首先, 向反应器中加入 4.4 重量份的 NSA (壬烯基-琥珀酸酐), 0.9 重量份的二环己胺, 1.8 重量份的五甲基二亚乙基三胺, 和 0.5 重量份作为热固性树脂的酚醛清漆树脂 (Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd. 的产品, RESITOP PS-2608)。将它们混合在一起并搅拌, 制备出总量为 7.6 重量份的树脂组合物。

向 7.6 重量份的树脂组合物中, 加入 91 重量份、平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$ 的经表面处理的银粉 SPN10JF (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.), 充分搅拌将其混合在一起制备出导电金属膏。通过使用金属掩模, 将制备好的导电金属膏应用在玻璃基片上, 使其膜厚度为 $40\mu\text{m}$, 大小为长 10mm、宽 50mm。在检查完其表面状态 (出现附聚) 后, 将所用的膏在 200°C 下固化 60 分钟。

表 1-1 列出了导电金属膏的组成, 使用膏后的表面状态 (出现附聚) 和所得加热固化产物体积电阻的评估结果。

(比较例 1-2)

只使用平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的银颗粒作为导电介质, 制备出常规的导电金属膏。

首先, 向反应器中加入 4.4 重量份的 NSA (壬烯基-琥珀酸酐), 0.9 重量份的二环己胺, 1.8 重量份的五甲基二亚乙基三胺, 和 0.5 重量份作为热固性树脂的酚醛清漆树脂 (Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd. 的产品, RESITOP PS-2608)。将它们混合在一起并搅拌, 制备出总量为 7.6 重量份的树脂组合物。

向 7.6 重量份的树脂组合物中加入 91 重量份、平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的经表面处理的银粉 SPQ03S (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.), 充分搅拌将其混合在一起制备出导电金属膏。通过使用金属掩模, 将制备

好的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 $40\mu\text{m}$ ，大小为长 10mm、宽 50mm。在检查完表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 200°C 下固化 60 分钟。

表 1-1 列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚）和所得加热固化产物体积电阻的评估结果。

（比较例 1-3）

除了平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$ 的银颗粒外，还使用平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的银颗粒作为导电介质，制备常规的导电金属膏。

首先，向反应器中加入 4.4 重量份的 NSA（壬烯基-琥珀酸酐），0.9 重量份的二环己胺，1.8 重量份的五甲基二亚乙基三胺，和 0.5 重量份作为热固性树脂的酚醛清漆树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd. 的产品，RESITOP PS-2608）。将它们混合在一起并搅拌，制备出总量为 7.6 重量份的树脂组合物。

向 7.6 重量份的树脂组合物中加入 18 重量份、平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的经表面处理的银粉 SPQ03S（MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.）和 73 重量份、平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$ 的经表面处理的银粉 SPN10JF（MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.），充分搅拌将其混合在一起制备出导电金属膏。通过使用金属掩模，将制备好的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 $40\mu\text{m}$ ，大小为长 10mm、宽 50mm。在检查完表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 200°C 下固化 60 分钟。

表1-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚）和所得加热固化产物体积电阻的评估结果。

表1-1概述了实施例1-1和1-2和比较例1-1~1-3的结果。比较研究表1-1中的结果，从实施例1-1和1-2和比较例1-1~1-3的结果可以理解：将平均颗粒直径不小于 $1\mu\text{m}$ 的银粉和平均颗粒直径至少不大于 100nm 的超细银颗粒结合使用的导电金属膏与只使用平均颗粒直径不小于 $1\mu\text{m}$ 的银粉作为导电介质的导电金属膏相比，其加热固化产物的体积电阻率明显降低。而且，尽管实

施例1-1和1-2固化产物的体积电阻率由于金属填料的不同，即所用银粉平均颗粒直径不同而略有区别，据信通过将平均颗粒直径至少不大于100nm的超细金属颗粒和银粉结合使用，实施例1-1和1-2在固化产物体积电阻率降低效果方面基本上无差别。

此外，在仅使用平均颗粒直径不小于1 μ m的银粉的常规导电金属膏的情况下，观察到不很平整的区域，这是由所含金属填料的不规则附聚体在使用膏之后立即散布在膜表面上造成的。同时，在实施例1-1和1-2的情况下，得出这样的结论：由于将平均颗粒直径不小于1 μ m的银粉和平均颗粒直径至少不大于100nm的超细金属颗粒结合使用，一使用膏后膜的表面平直度就变好，且在整个膜中都保持了均匀分散的状态。

即，据推断对于实施例1-1和1-2中导电金属膏所含的超细银颗粒，由于在其表面上涂有胺化合物（例如十二烷胺）的单分子层，因而在使用这种膏时，由超细银颗粒熔合而出现的附聚现象被有效地抑制了。换言之，据估计在室温下，观察不到超细银颗粒附聚体的出现，也不会出现由于出现附聚体而造成的可印刷性的变差，其精细可印刷性和膜厚度的均匀性被保留下来，这使得形成高密度电路成为可能。

(表1-1)

	超细银颗粒 (重量份)	SPN10JF (重量份)	SPQ03S (重量份)	银的总量 (重量份)	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	附聚作用
实施例1-1	18	73	0	91	8.4×10^{-6}	O
实施例1-2	18	0	73	91	6.5×10^{-6}	O
比较例1-1	0	91	0	91	1.5×10^{-5}	Δ
比较例1-2	0	0	91	91	4.2×10^{-5}	Δ
比较例1-3	0	73	18	91	2.2×10^{-5}	Δ

附聚作用:

X: 全部附聚, Δ : 部分附聚, O: 均匀分散。

如上所释的具体实例，本发明用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏是这样一种导电金属膏：含平均颗粒直径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 的金属填料和平均颗粒直径不超过 100nm 的超细金属颗粒作为导电介质，其中超细金属颗粒均匀分散在漆状树脂组合物中。至于其组成，漆状树脂组合物含充当有机粘合剂的树脂组分，酸酐或其衍生物，以及至少一种或多种有机溶剂。而且，超细金属颗粒表面被一种或多种胺化合物所涂覆，这些胺化合物含一个或多个末端氨基，这些氨基能够和超细金属颗粒所含的金属元素形成配位键，因此一种或多种胺化合物的含量，以100重量份平均颗粒直径不大于 100nm 的超细金属颗粒计，为 $0.1\sim 60$ 重量份，优选为 $0.5\sim 30$ 重量份，更优选为 $1\sim 10$ 重量份。漆状树脂组组合物的含量，以100重量份金属填料和具有极细平均颗粒的超细金属颗粒的总量计，为 $5\sim 100$ 重量份。因而，在应用和印刷步骤中抑制了超细金属颗粒的附聚和熔合。以后，当导电介质（金属颗粒）组分随着树脂组分的固化相互接触而导电时，在不超过例如 300°C 的相对低温下，加热处理（烘焙和固化）所涂的膏，以通过和有机酸酐的反应来清除涂在超细金属颗粒表面上的胺化合物。在这一步，与常规的使用颗粒直径相对较大的金属颗粒的导电膏不同，除了金属填料间的物理接触外，这还导致了填充在金属填料空隙中的超细金属颗粒的凝聚和熔合。后一种方法的这一作用可以主要用于形成超细颗粒的紧密导电通路网络，这具有如下优点：可以在包括金属填料在内的所有导电通路中获得优异的导电性。因此，通过使用超细金属颗粒，可以形成超细电路，甚至通过低温固化也可以获得低电阻，此外，在只通过简单颗粒接触形成的导电通路中很难获得的高导电稳定性和再现性也可以得到保证，因为包含有可热固化的树脂，可以获得和基片具有良好粘附力的高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏。而且，按照本发明制造导电金属膏的方法，可以很容易通过如下途径高再现性地制备本发明用于高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏：例如，用具有所需平均颗粒直径的超细金属颗粒作为原材料，超细金属颗粒表面上没有形成氧化膜，并含有作为预先涂在表面上的单分子层的烷基胺等，将它们和树脂组组合物的其余组分混合，一次性制备出超细金属颗粒稳定、

均匀分散在漆状树脂组合物中的膏，再向膏中加入颗粒直径较大的金属填料，并整个均匀地混合。

（实施例2-1）

使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.），更具体而言，一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中含100重量份的细银颗粒，15重量份的十二烷胺作为烷基胺，以及75重量份的萜品醇作为有机溶剂。

为了制备导电金属膏，以 100 重量份细银颗粒分散体中所含的细银颗粒计，加入 6.8 重量份的 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）作为酸酐和 5 重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 50 μ m，大小为长 10mm、宽 20mm。在检查完表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 150 $^{\circ}$ C 下固化 30 分钟，然后在 210 $^{\circ}$ C 下固化 60 分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约 80Pa·s，用#500 目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μ m 的图案，并在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中所含的胺化合物，即十二烷胺，与酸酐即 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）的比例为每个氨基对应1/2分子的酸酐。

（实施例2-2）

通过使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.），制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中以100重量份所含的细银颗粒计，含1重量份的十二烷胺作为烷基胺，以及75重量份的萜品醇作为有机溶

剂。

为了制备导电金属膏，以 100 重量份具有该组成的细银颗粒分散体中所含的细银颗粒计，加入 0.45 重量份的 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）作为酸酐和 5 重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品，PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 50 μ m，大小为长 10mm、宽 20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 150 $^{\circ}$ C 下固化 30 分钟，然后在 210 $^{\circ}$ C 下固化 60 分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约 80Pa·s，用#500 目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μ m 的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中所含的胺化合物，即十二烷胺，与酸酐即 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）的比例为每个氨基对应1/2分子的酸酐。

（实施例2-3）

通过使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.），制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中以100重量份所含的细银颗粒计，含0.1重量份的十二烷胺作为烷基胺，以及75重量份的萘品醇作为有机溶剂。

为了制备导电金属膏，以具有该组成的细银颗粒分散体中所含的 100 重量份细银颗粒计，加入 0.045 重量份的 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）作为酸酐和 5 重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品，PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 50 μ m，大小为长 10mm、宽 20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 150 $^{\circ}$ C 下

固化 30 分钟，再在 210°C 下固化 60 分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约 80Pa·s，用#500 目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μ m 的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中所含的胺化合物，即十二烷胺，与酸酐即 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）的比例为每个氨基对应1/2分子的酸酐。

（比较例2-1）

通过使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.），制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中以100重量份所含的细银颗粒重量计，含0.05重量份的十二烷胺作为烷基胺，以及75重量份的萘品醇作为有机溶剂。

为了制备导电金属膏，以具有该组成的细银颗粒分散体中所含的 100 重量份细银颗粒计，加入 0.0225 重量份的 Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）作为酸酐和 5 重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品，PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 50 μ m，大小为长 10mm、宽 20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 150°C 下固化 30 分钟，再在 210°C 下固化 60 分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约 80Pa·s，用#500 目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μ m 的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏可印刷性的评估结果。导电金属膏中所含的胺化合物，即十二烷胺，与酸酐即Me-HHPA

(甲基六氢邻苯二甲酸酐)的比例为每个氨基对应1/2分子的酸酐。胺化合物,即十二烷胺的数量只有在细银颗粒表面涂以十二烷胺单分子层所需数量的一半。

(比较例2-2)

通过使用可商购的超细银颗粒分散体(产品名:单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.),一次性除去涂在细银颗粒上的烷基胺,即十二烷胺,然后制备不含十二烷胺涂层的、平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体,该分散体还含75重量份的蒎品醇作为有机溶剂。

为了制备导电金属膏,以具有所述组成的细银颗粒分散体中所含的 100重量份细银颗粒计,不加入作为酸酐的 Me-HHPA(甲基六氢邻苯二甲酸酐),只加入5重量份的酚醛树脂(Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, PL-2211)作为热固性树脂。通过使用金属掩模,将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上,使其膜厚度为 50 μ m,大小为长 10mm、宽 20mm。在检查完表面状态(出现附聚)后,将所用的膏在 150 $^{\circ}$ C 下固化 30 分钟,再在 210 $^{\circ}$ C 下固化 60 分钟。此外,分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂(甲苯),将其粘度调节到约 80Pa $\cdot$ s,用#500 目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μ m 的图案,并允许在上述条件下固化,对其可印刷性进行评估。

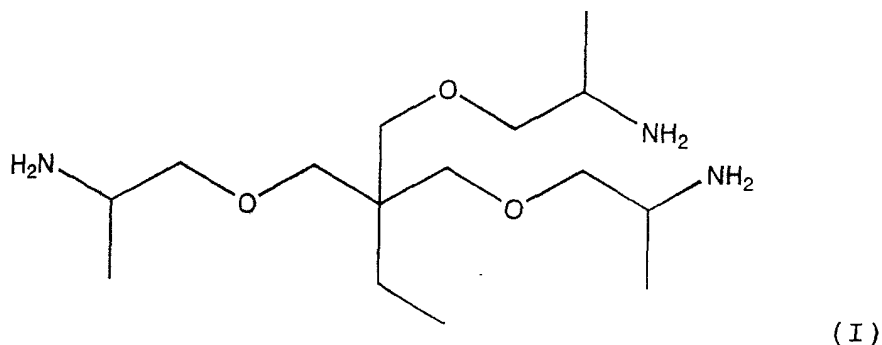
表2-1列出了导电金属膏的组成,使用膏后的表面状态(出现附聚),所得加热固化产物的电阻率,以及粘度被调整到80Pa $\cdot$ s的导电金属膏可印刷性的评估结果。

(实施例2-4)

通过使用可商购的超细银颗粒分散体(产品名:单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.),制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体,其中以100重量份所含的细银颗粒

计，含10重量份的十二烷胺作为烷基胺，以及75重量份的萘品醇作为有机溶剂。

向细银颗粒分散体中，以100重量份细银颗粒计，加入5重量份的聚亚氧烷基胺（平均分子量：约440），这种聚亚氧烷基胺基本上由如下通式（I）所示的组分组成：



将其搅拌并混合，得到均匀的混合物。经过这一处理，制备了这样一种含细银颗粒的分散体，其中涂在细银颗粒表面上的部分十二烷胺被聚亚氧烷基胺所取代。

更具体而言，以100重量份细银颗粒计，加入50重量份（相当于十二烷胺摩尔数的两倍）的聚亚氧烷基胺（平均分子量：约440），搅拌混合物30分钟或更长时间。搅拌后，每重量份的细银颗粒加入约100重量份的丙酮，以洗出多余的聚亚氧烷基胺和通过取代释放出的十二烷胺，从而将多余的聚亚氧烷基胺和释放出的十二烷胺溶解在溶剂中。此后，通过离心进行细银颗粒和丙酮溶液的固-液分离，除去丙酮溶液。再一次加入75重量份（以100重量份细银颗粒计）的萘品醇作为分散介质，以获得均匀的分散体。残余的少量丙酮在加入萘品醇之后通过真空蒸馏（温度：30℃，压力：533Pa）被选择性地蒸馏除去。当用气相色谱分析经上述处理所得的分散体中包含的十二烷胺和聚亚氧烷基胺的数量时，发现获得了这样一种细银颗粒分散体，其中以100重量份细银颗粒计，细银颗粒表面上仅保留了10重量份的十二烷胺，而有5重量份的聚亚氧烷基胺取而代之涂在部分表面上。

为了制备导电金属膏，以这样处理的细银颗粒分散体中所含的100重量

份细银颗粒计，加入4.9重量份的Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）作为酸酐和5重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为50 μm ，大小为长10mm、宽20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在150 $^{\circ}\text{C}$ 下固化30分钟，再在210 $^{\circ}\text{C}$ 下固化60分钟。测量所得加热固化产物的电阻率。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将粘度调节到约80Pa $\cdot$ s，用#500目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μm 的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa $\cdot$ s的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中所含的胺化合物，即十二烷胺，与酸酐即Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）的比例为每个氨基对应1/2分子的酸酐。

（实施例2-5）

参照用乙醇胺作为还原剂的方法（日本专利申请公开号No. 319538/1999），制备一种超细银颗粒分散体，更具体而言，一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中含100重量份的细银颗粒，10重量份的乙醇胺作为胺化合物，以及75重量份的萘品醇作为有机溶剂。

为了制备导电金属膏，以所述细银颗粒分散体中所含的100重量份细银颗粒计，加入13.8重量份的Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）作为酸酐和5重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为50 μm ，大小为长10mm、宽20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在150 $^{\circ}\text{C}$ 下固化30分钟，再在210 $^{\circ}\text{C}$ 下固化60分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约80Pa $\cdot$ s，用#500目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25 μm 的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-1列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中所含的胺化合物，即乙醇胺，与酸酐即Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐）的比例为每个氨基对应1/2分子的酸酐。

表2-1概述了实施例2-1~2-5和比较例2-1和2-2的结果。比较研究表2-1中的结果，从实施例2-1~2-3和比较例2-1和2-2的结果可以推定：随着十二烷胺含量（以100重量份细银颗粒计）的减少，加热固化导电金属膏所得的固化产物的电阻率逐步增加。而且，随着十二烷胺含量变得小于0.1重量份（以100重量份细银颗粒计），而不足以形成覆盖细银颗粒表面的十二烷胺单分子层，可以看见电阻率的急剧增加。伴随着电阻率的增加，即使在室温下也可观察到在所用的膏中出现细银颗粒附聚现象。此外，可印刷性也由于出现附聚现象而明显降低了。

从上述比较可以确定：不同于不含胺化合物涂层的比较例2-2，在细银颗粒表面涂有十二烷胺层的实施例2-1~2-3和比较例2-1中，随着十二烷胺含量（以100重量份细银颗粒计）的减少，均匀涂层易于受到损坏，即使在室温下所含的细银颗粒也出现一些附聚现象，可印刷性受其影响而降低。而且，进一步详细研究发现：尽管当十二烷胺含量不低于3重量份（以100重量份细银颗粒计）时，只观察到电阻率有略微减小，当十二烷胺含量不足3重量份时，电阻率的减小开始变得显著起来，而一旦十二烷胺含量降低至0.1重量份的临界值，立即可以观察到电阻率的急剧增加。据推测这是由如下两个现象共同造成的：含胺化合物涂层的存在使抑制氧化的效果被逐渐减弱，尽管没有形成通过观察可以认识的微观附聚，但部分微观附聚逐渐发生，因而通过加热处理形成紧密导电层网络被逐渐抑制。

此外，在酸酐，即Me-HHPA（甲基六氢邻苯二甲酸酐），与涂在细银颗粒表面上的胺化合物的比例保持在每一个氨基对应1/2分子的酸酐的条件下，只要胺化合物的含量处于明显大于3重量份的范围内（以100重量份细银颗粒计），对所用胺化合物种类的依赖性还不很大。更具体而言，当相互比较实施例2-1，2-4和2-5的结果时，所有实例都在使用膏后的表面状态（出

现附聚)、所得加热固化产物的电阻率和粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏的可印刷性评估方面有好的结果。而且,当对实施例2-1和实施例2-4进行更具体地比较时,其结论是实施例2-4的结果更优于实施例2-1,尽管实施例2-4中胺化合物的总氨基数略少一些。因此,当部分烷基胺被含多个极性更强的位点的聚亚氧烷基胺取代时,对使用膏后的表面状态(出现附聚)有改进作用,还由于抑制了附聚作用而对所得加热固化产物的电阻率有进一步的改进作用。

(表2-1)

	十二烷胺	聚亚氧烷基胺	乙醇胺	Me-HHPA	电阻率 ($1\times10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$)	附聚作用/ 可印刷性
实施例2-1	15	0	0	6.8	4.5	O/O
实施例2-2	1	0	0	0.45	6.0	O/O
实施例2-3	0.1	0	0	0.045	10.0	O/O
比较例2-1	0.05	0	0	0.0225	130	Δ/Δ
比较例2-2	0	0	0	0	250	X/XX
实施例2-4	10	5	0	4.9	4.0	$\odot/\text{O}$
实施例2-5	0	0	10	13.8	4.5	O/O

附聚作用:

X: 全部附聚, Δ : 部分附聚, O: 在外表上均匀分散, $\odot$: 均匀分散

可印刷性:

XX: 不能用丝网掩模印刷图案。

X: 印刷的图案有部分缺失。

Δ : 可以印刷图案, 但其边缘有3~4 μm 的波动。

O: 可以印刷具有良好线性的图案。

(参考例2-1~2-4)

象实施例2-1中的那样,使用可商购的超细银颗粒分散体(产品名:单独分散的超细颗粒PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.),更具体而言,制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体,其中含100重量份的细银颗粒,15重量份的十二烷胺作为烷基胺,以及75重量份的萜品醇作为有机溶剂。

为了制备导电金属膏,以细银颗粒分散体中所含的100重量份细银颗粒计,还加入表2-2中所列数量的Me-HHPA(甲基六氢邻苯二甲酸酐)作为酸酐和5重量份的酚醛树脂(Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, PL-2211)作为热固性树脂。检测加入不同数量的甲基六氢邻苯二甲酸酐作为酸酐对所得导电金属膏性质的影响。

象实施例2-1那样,通过使用金属掩模,将每个制备好的导电金属膏应用在玻璃基片上,使其膜厚度为50 μ m,大小为长10mm、宽20mm。在检查完表面状态(出现附聚)后,将所用的膏在150 $^{\circ}$ C下固化30分钟,再在210 $^{\circ}$ C下固化60分钟。测量所得加热固化产物的电阻率。此外,分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂(甲苯),将其粘度调节到约80Pa $\cdot$ s,用#500目不锈钢筛板印刷出线/间隔=25/25 μ m的图案,并允许在上述条件下固化,对其可印刷性进行评估。

表2-2列出了实施例2-1和参考例2-1~2-4的导电金属膏的组成,使用膏后的表面状态(出现附聚),所得加热固化产物电阻率的评估结果。实施例2-1和参考例2-1~2-4每个粘度被调整到80Pa $\cdot$ s的导电金属膏可印刷性的评估结果都很好,在表2-2中省略了。如表2-2所示,当作为酸酐所加的Me-HHPA数量不足(以十二烷胺中氨基总量为基础)时,更具体而言,当以100重量份细银颗粒计,十二烷胺的含量为15重量份,而Me-HHPA含量小于等于2重量份时,所得加热固化产物的电阻率明显较高,Me-HHPA含量对电性质的影响表现在电阻率的增加上。特别是在不含酸酐的参考例2-1中,所得加热固化产物电阻率非常显著的高。从比较结果推论:涂在细银颗粒表面上的胺化合物完成了防止细银颗粒附聚和保持细银颗粒在储存的导电金属膏中

均匀分散的功能，加热处理化合物而热引发的其自分解的热解离速度不令人满意，但是可以通过和有机酸酐的加速反应获得平稳释放。和有机酸酐反应或和有机酸的类似反应而形成酰胺键的结果是：只有当加热时，涂在细银颗粒表面上的胺化合物才能被清除，细银颗粒表面才能相互接触，而后颗粒的熔合才能更迅速地进行。

而且，当Me-HHPA的含量达到10重量份时，可以观察到电阻率的明显加大，而当Me-HHPA含量超过10重量份并增加至20重量份时，电阻率出现更明显的增加。此外，当Me-HHPA含量超过20重量份时，出现附聚和可印刷性变差的现象。综合评估这些结果，应当理解更优选将所加的酸酐量（摩尔数）选择在烷基胺中存在的氨基总量（摩尔数）的一半或稍多一些。但是，也应当理解需要避免加入不必要的大量酸酐，例如更优选保持所加酸酐的数量（摩尔数）等于或小于氨基总量。

(表2-2)

	烷基胺	Me-HHPA	电阻率 ($1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)	附聚作用
实施例2-1	15	6.8	4.5	O
参考例2-1	15	0	122	O
参考例2-2	15	2	12	O
参考例2-3	15	10	8.0	O
参考例2-4	15	20	14	Δ

附聚作用:

X: 全部附聚, Δ : 部分附聚, O: 均匀分散

（实施例2-6）

通过使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.），制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中以100重量份所含的细银颗粒计，含1.1重量份的十二烷硫醇（分子量：202.40，沸点：266~283℃）作为链烷硫醇，以及75重量份的萜品醇作为有机溶剂。

更具体而言，以100重量份所含的细银颗粒计，向所述的超细银颗粒分散体中加入22重量份的十二烷硫醇作为链烷硫醇，搅拌混合物30分钟或更长时间。搅拌后，每重量份的细银颗粒加入约100重量份的丙酮，以洗出多余的十二烷硫醇和通过取代释放出的十二烷胺，从而将多余的十二烷硫醇和释放出的十二烷胺溶解在溶剂中。此后，通过离心进行细银颗粒和丙酮溶液的固-液分离，除去丙酮溶液。再一次加入75重量份（以100重量份细银颗粒计）的萜品醇作为分散介质，以获得均匀的分散体。残余的少量丙酮在加入萜品醇之后通过真空蒸馏（温度：30℃，压力：533Pa）被选择性地蒸馏除去。当用气相色谱分析经上述处理所得的分散体中包含的十二烷胺和十二烷硫醇的数量时，发现获得了这样一种细银颗粒分散体，其中以100重量份细银颗粒计，细银颗粒表面上仅保留了小于等于0.1重量份的十二烷胺，而有1.1重量份的十二烷硫醇取而代之涂在表面上。

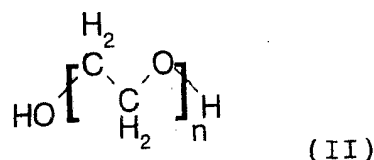
为了制备导电金属膏，以具有该组成的细银颗粒分散体中所含的100重量份细银颗粒计，加入0.45重量份的Me-HHPA作为酸酐和5重量份的酚醛树脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品，PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为50μm，大小为长10mm、宽20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在220℃下固化60分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约80Pa·s，用#500目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = 25/25μm的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-3列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所

得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到80Pa·s的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中的含硫化合物，即十二烷硫醇，与酸酐即Me-HHPA的比例为每个巯基对应1/2分子的酸酐。

（实施例2-7）

通过使用可商购的超细银颗粒分散体（产品名：单独分散的超细颗粒 PERFECT SILVER, VACUUM METALLURGICAL CO., Ltd.），制备一种平均颗粒直径为8nm的细银颗粒的分散体，其中以100重量份所含的细银颗粒计，含0.54重量份的如下通式（II）表示的液体聚乙二醇#200（平均分子量：190~210，实测分子量：200）作为二元醇（乙二醇），以及75重量份的萘品醇作为有机溶剂。



更具体而言，以100重量份所含细银颗粒计，向所述超细银颗粒分散体中加入20重量份的所述液体聚乙二醇#200作为氧基配体，搅拌混合物30分钟或更长时间。搅拌后，每重量份的细银颗粒加入约100重量份的甲苯，以洗出多余的聚乙二醇和通过取代释放出的十二烷胺，从而将多余的聚乙二醇和释放出的十二烷胺溶解在溶剂中。此后，通过离心进行细银颗粒和甲苯溶液的固-液分离，除去甲苯溶液。再一次加入75重量份（以100重量份细银颗粒计）的萘品醇作为分散介质，以获得均匀的分散体。残余的少量甲苯在加入萘品醇之后通过真空蒸馏（温度：55℃，压力：533Pa）被选择性地蒸馏除去。当用气相色谱分析经上述处理所得的分散体中包含的十二烷胺和聚乙二醇的数量时，发现获得了这样一种细银颗粒分散体，其中以100重量份细银颗粒计，细银颗粒表面上仅保留了小于等于0.1重量份的十二烷胺，而有0.54重量份的聚乙二醇取而代之涂在表面上。

为了制备导电金属膏，以具有该组成的细银颗粒分散体中所含的100重量份细银颗粒计，加入0.45重量份的Me-HHPA作为酸酐和5重量份的酚醛树

脂（Gun'ei Chemical Industry Co., Ltd.的产品, PL-2211）作为热固性树脂。通过使用金属掩模，将通过混合和搅拌而制备的导电金属膏应用在玻璃基片上，使其膜厚度为 $50\mu\text{m}$ ，大小为长10mm、宽20mm。在检查完其表面状态（出现附聚）后，将所用的膏在 220°C 下固化60分钟。此外，分别向导电金属膏中加入触变剂或稀释溶剂（甲苯），将其粘度调节到约 $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，用#500目不锈钢筛板印刷出线/间隔 = $25/25\mu\text{m}$ 的图案，并允许在上述条件下固化，对其可印刷性进行评估。

表2-3列出了导电金属膏的组成，使用膏后的表面状态（出现附聚），所得加热固化产物的电阻率，以及粘度被调整到 $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的导电金属膏可印刷性的评估结果。所述导电金属膏中的含氧化合物，即聚乙二醇，与酸酐即Me-HHPA的比例为每个羟基对应1/2分子的酸酐。

(表2-3)

	十二烷硫醇	聚乙二醇	Me-HHPA	电阻率 ($1\times10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$)	附聚作用/ 可印刷性
实施例2-6	1.1	0	0.45	3.0	O/O
实施例2-7	0	0.54	0.45	3.5	O/O

附聚作用:

X: 全部附聚, Δ: 部分附聚, O: 均匀分散

可印刷性:

XX: 不能用丝网掩模印刷图案。

X: 印刷的图案有部分缺失。

Δ: 可以印刷图案, 但其边缘有3~4μm的波动。

O: 可以印刷具有良好线性的图案。

本发明用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏是这样一种导电金属膏，含平均颗粒直径不超过100nm的超细金属颗粒作为导电介质，这些超细金属颗粒均匀分散在漆状树脂组合物中。至于其组成，漆状树脂组合物包含充当有机粘合剂的树脂组分，酸酐或其衍生物，以及至少一种或多种有机溶剂。而且，超细金属颗粒表面涂有一种或多种胺化合物，所述胺化合物含一个或多个末端氨基，这些氨基能够和超细金属颗粒中所含的金属元素形成配位键，因此一种或多种胺化合物，以100重量份平均颗粒直径不大于100nm的超细金属颗粒计，其含量为0.1~60重量份，优选为0.5~30重量份，更优选为1~10重量份，例如，烷基胺含量为0.1~15重量份，而聚亚氧烷基胺的含量也为5~8重量份。因而，在使用和印刷步骤中，这种组合物中超细金属颗粒的附聚和熔合被抑制。此后，在不高于，例如300°C的相对低温下对所涂的膏进行加热处理（烘焙），以利用和有机酸酐的反应清除涂在超细金属颗粒表面上的胺化合物的时候，与使用具有相对较大颗粒直径金属颗粒的常规导电膏不同，常规导电膏的导电性是通过导电介质（金属颗粒）组分由于树脂组分的固化而相互接触所获得的，除了其中的物理接触外，还使超细金属颗粒产生凝聚和熔合。后一种方法的作用可主要用于形成超细颗粒的紧密导电通路网络，其具有可以通过这个导电通路网络获得所需导电性的优点。

因此，通过使用超细金属颗粒，可以形成超细电路，即使低温固化也可以获得低电阻，此外，仅通过简单颗粒接触形成导电通路很难获得的高导电稳定性及其再现性也可以得到保证，因为含有可热固化的树脂，可以获得和基片具有良好粘附力的用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏。

此外，按照本发明导电金属膏的制造方法，可以很容易高再现性地制备本发明用于超细电路印刷的低温烧结导电金属膏，其中使用，例如，具有所需平均颗粒直径的超细金属颗粒作为原材料，这种超细金属颗粒表面不含氧化膜，并含烷基胺等作为预先涂在表面上的单分子层，优选超细金属颗粒处于这样一种状态，其中通过事先向超细金属颗粒中加入聚亚氧烷基胺将聚亚氧烷基胺涂在其部分表面上，然后将超细金属颗粒和其余的树

脂组合物组分混合在一起。

工业应用

本发明的导电金属膏中，除了平均颗粒直径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 的金属填料外，还使用平均颗粒直径不大于 100nm 的超细金属颗粒作为导电介质，其中超细金属颗粒处于这样一种状态：超细金属颗粒表面被一种或多种化合物所覆盖，所述化合物中具有含氮、氧或硫原子的基团，能够通过这些原子中存在的孤对电子和超细金属颗粒所含的金属元素形成配位键，例如含一个或多个末端氨基的一种或多种胺化合物。超细金属颗粒被均匀地分散在树脂组合物中，这种树脂组合物含可加热固化的树脂组分，能够在加热时和含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，例如有机酸酐或其衍生物或有机酸，以及一种或多种有机溶剂。尽管膏是在室温下储存的，但是通过由含氮、氧或硫原子的化合物组成的涂层可以防止其中的超细金属颗粒的附聚作用。同时，使用膏后在低温下加热固化时，通过和能够与含氮、氧或硫原子的基团反应的化合物组分，例如有机酸酐或其衍生物或有机酸发生反应，除去由含氮、氧或硫原子的化合物组成的涂层，从而使超细金属颗粒的低温烧结成为可能。其结果是，本发明的导电金属膏被用作高密度电路印刷的低温烧结导电金属膏，这种膏由于使用了超细金属颗粒而表现出精细图案可印刷性，当用于基片上并烘焙时有良好的粘附力，可以形成具有光滑表面和低电阻的精细电路。