



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I756414 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：107114317

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl. : C03C3/093 (2006.01)

C03C3/066 (2006.01)

C03C3/145 (2006.01)

H01B1/16 (2006.01)

H01G4/252 (2006.01)

C04B41/81 (2006.01)

(30)優先權：2017/04/28 日本

2017-089293

(71)申請人：日商住友金屬鑛山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：栗窪慎吾 AWAGAKUBO, SHINGO (JP)；川久保勝弘 KAWAKUBO, KATSUHIRO

(JP)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

TW 201431819A

TW 201701299A

CN 102543251A

JP 2012-054113A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

導電性組成物及端子電極之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種黏附性以及導電性優異的導電性組成物。該導電性組成物等含有銅粉末、氧化亞銅、無鉛玻璃料及酸系添加劑，以銅粉末為 100 質量份計，含有 9 質量份以上 50 質量份以下的無鉛玻璃料，前述無鉛玻璃料含有硼矽酸鋅系玻璃料及鈮鋅系玻璃料，硼矽酸鋅系玻璃料含有氧化硼、氧化矽、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前三位的氧化物成分為氧化硼、氧化矽以及氧化鋅，鈮鋅系玻璃料含有氧化鈮、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前二位的氧化物成分為氧化鈮以及氧化鋅，以銅粉末為 100 質量份計，含有 0.1 質量份以上 5.0 質量份以下的前述酸系添加劑。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

導電性組成物及端子電極之製造方法

【中文】

本發明提供一種黏附性以及導電性優異的導電性組成物。該導電性組成物等含有銅粉末、氧化亞銅、無鉛玻璃料及酸系添加劑，以銅粉末為 100 質量份計，含有 9 質量份以上 50 質量份以下的無鉛玻璃料，前述無鉛玻璃料含有硼矽酸鋅系玻璃料及鈇鋅系玻璃料，硼矽酸鋅系玻璃料含有氧化硼、氧化矽、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前三位的氧化物成分為氧化硼、氧化矽以及氧化鋅，鈇鋅系玻璃料含有氧化鈇、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前二位的氧化物成分為氧化鈇以及氧化鋅，以銅粉末為 100 質量份計，含有 0.1 質量份以上 5.0 質量份以下的前述酸系添加劑。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文／英文)

導電性組成物及端子電極之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種導電性組成物以及端子電極的製造方法。

【先前技術】

【0002】 存在藉由對含有導電性成分的導電性組成物進行燒製而形成電子零件之端子電極等的方法。此時，作為導電性成分，大多使用金、銀、鈀或其等之混合物等。但是，金、鈀為貴金屬，因此價格較高，因供需狀況等而容易受到價格變動。因此，在使用前述金屬的情況下，存在導致產品成本提高、價格變動等問題。雖然銀與金、鈀相比價格較低，但是存在容易產生遷移的問題。此外，作為導電性成分，除了貴金屬以外，有時亦會使用鎳，但是存在導電性較低的問題。

【0003】 於是，近年來，作為導電性成分，開始使用導電性優異、耐遷移性優異，且便宜的銅。例如，將配合有機載體而對黏度進行調整的漿料狀的導電性組成物（導電性漿料）藉由網版印刷等印刷法塗佈在電子零件坯體的兩個端面並乾燥後，進行燒製而形成端子電極。銅容易氧化，因此一般在還原性環境、惰性氣體環境下進行含有銅的導電性漿料的燒製，例如在氮氣中進行。若在大氣中進行燒製，則銅被氧化，由於此時形成的氧化物有時使導電性降低。

【0004】 含有銅的導電性組成物，多數情況下含有銅粉末及玻璃料作為主成分。玻璃料具有使導電性成分彼此黏合、使基板與導電性成分黏合的效果。以往，玻璃料大多使用含有鉛之玻璃料。含鉛玻璃料的軟化溫度較低，與導電性成分、基板的潤濕性優異，因此使用鉛玻璃料的導電性組成物具有足夠的導電性以及與基板的黏合性。

【0005】 但是，近年來，對於對環境有害的化學物質的限制越來越嚴格，鉛成為 RoHS 指令等的限制對象物質。因此，尋求一種使用不含有鉛之玻璃料（無鉛玻璃料）的導電性組成物。

【0006】 例如，專利文獻 1 記載，由以銅粉、氧化亞銅粉、氧化銅粉以及玻璃粉作為主成分的無機成分及有機載體成分所組成的銅漿料組成物，且記載該銅漿料組成物特別適合於 550-750°C 下的低溫燒製。但是，在其實施例中，作為在該銅漿料組成物中使用的玻璃粉，僅揭露含有鉛的玻璃粉。

【0007】 已知與鉛玻璃料相比實質上不含有鉛的無鉛玻璃料與基板的潤濕性較差。據此，使用無鉛玻璃料的導電性組成物有時無法充分獲得導體與基板的黏附性。特別係，燒製時的熱處理溫度越低則越顯著地表現出該傾向。因此，尋求一種可形成具有足夠的導電性以及黏附性的導體的、使用無鉛玻璃料的導電性組成物。

【0008】 例如，專利文獻 2 記載一種銅漿料，至少含有銅粉末、無鉛玻璃料、氧化亞銅，無鉛玻璃料至少含有鈹、硼以及矽的各氧化物，且軟化開始溫度為 400°C 以下。揭露該銅漿料相對於陶瓷基板而黏附性優異的內容。

【0009】 此外，專利文獻 3 揭露藉由添加硼矽酸系玻璃料（ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系）、硼矽酸鋇系玻璃料（ $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系）等無鉛玻璃料及以特定的比例含有氧化鋅的硼矽酸鋅系玻璃料作為在外部電極用銅漿料中使用之玻璃料而使得電氣特性以及黏合強度優異的銅漿料。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0010】

【專利文獻 1】日本特開平 03-141502 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2012-54113 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2002-280248 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0011】 但是，在專利文獻 2 及 3 所記載的銅漿料係在 900°C 的燒製下形成導體，對於在例如 750°C 以下的低溫下燒製時是否亦能獲得具有足夠的導電性以及黏附性的導體則沒有進行研究。

【0012】 本發明係鑑於如此的現狀而研究得到的，其目的係提供即使在 750°C 左右的溫度下亦可進行燒製，具有足夠的黏附性，特別係導電性優異的導電性組成物。

【技術手段】

【0013】 本發明的第一態樣係提供一種導電性組成物，含有銅粉

末、氧化亞銅、無鉛玻璃料及羧酸系添加劑，以前述銅粉末為 100 質量份計，含有 9 質量份以上 50 質量份以下的無鉛玻璃料，無鉛玻璃料含有硼矽酸鋅系玻璃料及鈇鋅系玻璃料，硼矽酸鋅系玻璃料含有氧化硼、氧化矽、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前三位的氧化物成分為氧化硼、氧化矽以及氧化鋅，鈇鋅系玻璃料含有氧化鈇、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前二位的氧化物成分為氧化鈇以及氧化鋅，並且，以銅粉末為 100 質量份計，含有 0.1 質量份以上 5.0 質量份以下的羧酸系添加劑。

【0014】 此外，以前述無鉛玻璃料為 100 質量%計，含有 10 質量%以上 90 質量%以下的鈇鋅系玻璃料為佳。此外，鈇鋅系玻璃料含有 30 質量%以上 50 質量%以下的氧化鈇，並含有 30 質量%以上 50 質量%以下的氧化鋅為佳。此外，以前述無鉛玻璃料為 100 質量%計，含有 10 質量%以上 90 質量%以下的硼矽酸鋅系玻璃料為佳。此外，硼矽酸鋅系玻璃料含有 35 質量%以上 55 質量%以下的氧化矽，並含有 5 質量%以上 20 質量%以下的氧化硼為佳。此外，羧酸系添加劑為選自油酸以及亞油酸中的至少一種為佳。此外，以前述銅粉末為 100 質量份計，含有 5.5 質量份以上 50 質量份以下的氧化亞銅為佳。此外，銅粉末含有球狀粉末以及片狀粉末中的至少一種為佳。此外，銅粉末的平均粒徑為 0.2 μm 以上 5 μm 以下為佳。此外，以導電性組成物為 100 質量%計，含有 10 質量%以上 50 質量%以下的有機載體為佳。

【0015】 本發明的第二態樣係提供一種端子電極的製造方法，具備對前述導電性組成物藉由 750°C 以下的熱處理來進行燒製的工序。

【0016】 此外，前述端子電極的製造方法，具備在對導電性組成物進行燒製而得到的導體的表面上形成鍍鎳或鍍錫的工序為佳。

【0017】 本發明可提供一種可形成即使在 750°C 以下的溫度下亦可進行燒製，黏附性優異，特別係導電性優異的導體的導電性組成物。因此，藉由使用本發明的導電性組成物，可提供不會對電子零件的電阻體、內部元件等造成損害，且黏附性以及導電性優異的端子電極。

【發明之效果】

【圖式簡單說明】

【0018】

【圖 1】表示疊層陶瓷電容器的圖。

【圖 2】表示實施例 1、2 以及比較例 5、6 的評價結果的圖表。

【實施方式】

【0019】 1.導電性組成物

本實施形態的導電性組成物含有銅粉末、無鉛玻璃料、氧化亞銅及羧酸系添加劑。導電性組成物不使用鉛玻璃料，據此實質上不含有鉛，環境特性優異。此外，無鉛玻璃料係指不含有鉛或者即使為含有鉛的情況下其含量亦極少之玻璃料（例如，相對於玻璃料整體，鉛的含有率為 0.1 質量%以下）。此外，導電性組成物實質上不含有鉛係指，例如，相對於導電性組成物整體，鉛的含量為 0.01 質量%以下的狀態。

以下，對構成導電性組成物的各成分進行說明。

【0020】 (1) 銅粉末

本實施形態的導電性組成物含有銅粉末作為導電性成分。銅粉末的導電性、耐遷移性優異，且價格低。銅粉末由於容易被氧化，因此，在對導電性組成物進行熱處理時，通常在氮氣環境中進行加熱處理。

【0021】 對銅粉末的製造方法沒有特別限定，可使用以往習知的方法，例如霧化法、濕式還原法、電解法等。例如，在使用霧化法的情況下，可減小所得到的銅粉末中的雜質的殘留濃度，同時可減少所得到的銅粉末的顆粒的表面至內部的細孔，從而可抑制銅粉末的氧化。

【0022】 對銅粉末的形狀以及粒徑沒有特別限定，可根據對象電子零件而適當選擇。銅粉末的形狀，例如，可使用球狀、片狀之銅粉末或其等之混合物。銅粉末，例如藉由含有片狀之銅粉末，有時會使銅粉末之間的接觸面積增大而使得導電性優異。

【0023】 銅粉末，在使用球狀之銅粉末以及片狀之混合物的情況下，可根據用途而適當地選擇球狀之銅粉末以及片狀之混合比例。混合比例，例如，以銅粉末整體為 100 質量份計，可含有 10 質量份以上 90 質量份以下的球狀之銅粉末，並含有 90 質量份以下 10 質量份以上的片狀之銅粉末。

【0024】 銅粉末的粒徑，例如，當為球狀之銅粉末的情況下，可設為平均粒徑為 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下。例如，當為片狀之銅粉末的情況下，可將扁平成片狀之粒徑設為 $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下的程度。當粒徑處於上述範圍的情況下，相對於小型化的電子零件的適用性優異。此外，在球狀之銅粉末的情況下，該平均粒徑係指堆積累計分佈的中值粒徑（D50），可藉

由基於鐳射繞射/散射法的粒度分佈測量裝置進行測定。此外，銅粉末既可使用具有相同粒徑的粉末，亦可混合使用具有相異粒徑的兩種以上的粉末。在片狀之銅粉末的情況下，可藉由電子顯微鏡觀察來測定粒徑。

【0025】 此外，通常，藉由減小導電性粉末的粒徑，可容易進行燒製，但是例如當球狀之銅粉末的平均粒徑不足 $0.2\mu\text{m}$ 的情況下，銅粉末容易被氧化，反之，不僅會發生燒結不良，亦容易引起容量不足、漿料黏度隨時間而變化等不良情況。本實施形態的導電性組成物，即使銅粉末的粒徑例如為 $1\mu\text{m}$ 以上，藉由含有後述的特定的成分，例如即使為 750°C 以下的低溫的熱處理，亦可充分對銅粉末進行燒製。

【0026】 (2) 無鉛玻璃料

本實施形態的導電性組成物含有硼矽酸鋅系玻璃料及鈳鋅系玻璃料作為無鉛玻璃料。導電性組成物藉由含有組合前述 2 種之玻璃料，即使在使用無鉛玻璃料的情況下，對於銅粉末以及基板的潤濕性平衡良好且優異，因此該導電性組成物，即使在 750°C 以下的溫度下進行燒製的情況下，亦可得到導電性以及黏附性非常優異的導體。

【0027】 以銅粉末為 100 質量份計，導電性組成物含有 9 質量份以上 50 質量份以下的無鉛玻璃料為佳，含有 16 質量份以上 45 質量份以下更佳，含有 20 質量份以上 41 質量份以下進一步更佳。在將無鉛玻璃料的含量設為上述範圍內的情況下，可形成理想的端子電極。當在端子電極的形成中使用無鉛玻璃料的含量設為上述範圍內的導電性組成物時，可更加提高黏附性，並且，對於在端子電極的表面實施鍍鎳或鍍錫時產生的侵蝕、變形等可具有優異的耐性。此外，當無鉛玻璃料的含量在上述範圍內

的情況下，存在隨著導電性組成物中的無鉛玻璃料的含量的增加導電性亦提高的趨勢。

【0028】 此外，以導電性漿料為 100 質量%計，例如，含有 5 質量%以上 40 質量%以下的無鉛玻璃料，含有 10 質量%以上 30 質量%以下為佳。

【0029】 硼矽酸鋅系玻璃料係指含有氧化硼（ B_2O_3 ）、氧化矽（ SiO_2 ）、氧化鋅（ ZnO ）以及任意的其他成分，且含量在前三位的氧化物成分為 B_2O_3 、 SiO_2 以及 ZnO 之玻璃料。硼矽酸鋅系玻璃料為含有 35 質量%以上 55 質量%以下的 SiO_2 為佳，10 質量%以上 30 質量%以下的 ZnO ，5 質量%以上 20 質量%以下的 B_2O_3 為佳。在以上述範圍含有各氧化物成分的情況下，所形成的導體的耐酸性、防腐蝕性非常優異，可耐受鍍鎳或鍍錫的電鍍處理，因此，可適宜作為形成端子用電極的導電性漿料來使用。

【0030】 此外，硼矽酸鋅系玻璃料的組成可含有除前述以外的任意其他成分，例如可含有 Li_2O 、 K_2O 等鹼金屬氧化物、 Al_2O_3 、 CaO 、 ZrO_2 、 CuO 等。前述其他成分的添加量，例如分別為 0.5 質量%以上 10 質量%以下為佳。

【0031】 硼矽酸鋅系玻璃料的軟化點 $600^{\circ}C$ 以下為佳， $400^{\circ}C$ 以上 $600^{\circ}C$ 以下更佳， $500^{\circ}C$ 以上 $600^{\circ}C$ 以下進一步更佳。當軟化點在上述範圍內的情況下，即使在進行低溫燒製時，亦可得到導電性以及黏附性優異的導體。例如，可藉由適當地調整玻璃料的組成而對軟化點進行控制。此外，軟化點可在大氣環境下以升溫速度為 $10^{\circ}C/分鐘$ 的條件藉由熱重-差熱分析（TG-DTA）來進行測定。

【0032】 對硼矽酸鋅系玻璃料的粒徑沒有特別限定，例如平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下， $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下為佳。藉由使硼矽酸鋅系玻璃料的軟化點在上述範圍內且粒徑在上述範圍內，即使在 750°C 以下的溫度下進行燒製時，熔融的硼矽酸鋅系玻璃的流動性亦很優異，因此可得到黏附性非常優異的導體。此外，平均粒徑為堆積累計分佈的中值粒徑 (D50)，可藉由基於鐳射繞射/散射法的粒度分佈測量裝置來進行測定。在鐳射繞射/散射式的粒徑粒度分佈測量裝置中，已知有被稱為 Microtrac (註冊商標) 的測量裝置。

【0033】 以無鉛玻璃料為 100 質量%計，例如含有 10 質量%以上 90 質量%以下的硼矽酸鋅系玻璃料，含有 20 質量%以上 80 質量%以下為佳，含有 50 質量%以上 70 質量%以下更佳。在本實施形態中，當硼矽酸鋅系玻璃料的含量在上述範圍內的情況下，所形成的導體的導電性以及與基板的黏附性的平衡良好而優異。

【0034】 鈮鋅系玻璃料至少含有氧化鋅 (ZnO) 以及氧化鈮 (V_2O_5)，含量在前二位的氧化物成分為氧化鈮以及氧化鋅。理想地，鈮鋅系玻璃料含有 30 質量%以上 50 質量%以下的 ZnO ，且含有 30 質量%以上 50 質量%以下的 V_2O_5 。鈮鋅系玻璃料藉由含有鈮氧化物，即使在以低溫進行熱處理的情況下，亦可得到流動性優異的導電性組成物。

【0035】 此外，鈮鋅系玻璃料的組成可含有除前述以外的任意成分，例如，可含有 CaO 等鹼金屬氧化物、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 等。前述任意成分的添加量，例如分別為 0.5 質量%以上 10 質量%以下為佳。

【0036】 鈮鋅系玻璃料，其軟化點 600°C 以下為佳， 300°C 以上

500°C以下更佳，350°C以上 450°C以下進一步更佳。當軟化點在上述範圍內的情況下，可形成流動性優異的導電性組成物。例如，可藉由適當地調整玻璃料的組成而對軟化點進行控制。此外，軟化點可在大氣環境下以升溫速度為 10°C/分鐘的條件藉由熱重-差熱分析（TG-DTA）來進行測定。

【0037】 對鈇鋅系玻璃料的粒徑沒有特別限定，例如平均粒徑為 1 μ m 以上 10 μ m 以下，1 μ m 以上 5 μ m 以下為佳。當鈇鋅系玻璃料的軟化點在上述範圍內且粒徑在上述範圍內的情況下，即使在 750°C以下的溫度下進行燒製時，熔融的鈇鋅系玻璃的流動性亦很優異，因此可得到黏附性非常優異的導體。此外，該平均粒徑為堆積累計分佈的中值粒徑（D50），可藉由基於鐳射繞射/散射法的粒度分佈測量裝置來進行測定。

【0038】 以無鉛玻璃料為 100 質量%計，例如含有 10 質量%以上 90 質量%以下的鈇鋅系玻璃料，含有 20 質量%以上 80 質量%以下為佳，含有 30 質量%以上 50 質量%以下更佳。在本實施形態中，當鈇鋅系玻璃料的含量在上述範圍內的情況下，所形成的導體的導電性以及與基板的黏附性的平衡良好且優異。

【0039】 此外，可使用硼矽酸鋅系玻璃料的軟化點比前述鈇鋅系玻璃料的軟化點更高的物質。導電性組成物藉由含有具有相異軟化點之玻璃料，從對導電性組成物進行燒製時的升溫過程開始熔融的玻璃的流動性優異、導電性成分以及相對於基板的潤濕性的平衡良好且優異，因此可得到黏附性非常優異的導體。此外，前述玻璃料所包含的 ZnO，在乾燥、燒製工序時，被來源於有機載體的殘留炭（煤、碳）還原成鋅，可藉由該鋅而抑制銅粉末的氧化。此外，玻璃料中的 ZnO 的功能並不限於前述內容。

【0040】 此外，在導電性組成物中，以銅粉末為 100 質量份計，例如含有 1 質量份以上 15 質量份以下的 ZnO ，含有 3 質量份以上 12 質量份以下為佳。此外，以銅粉末為 100 質量份計，例如含有 1 質量份以上 15 質量份以下的 SiO_2 ，含有 4 質量份以上 12 質量份以下為佳。此外，以銅粉末為 100 質量份計，例如含有 1 質量份以上 10 質量份以下的 B_2O_3 ，含有 2 質量份以上 6 質量份以下為佳。

【0041】 此外，在導電性組成物中，以銅粉末為 100 質量份計，例如含有 1 質量份以上 10 質量份以下的 V_2O_5 ，含有 2 質量份以上 7 質量份以下為佳。當 V_2O_5 的含量在上述範圍內的情況下，流動性以及黏附性更加優異。此外，在導電性組成物中，以銅粉末為 100 質量份計，例如含有 1 質量份以上 3 質量份以下的 CuO 。

【0042】 (3) 氧化亞銅

本實施形態的導電性組成物含有氧化亞銅（氧化銅（I）： Cu_2O ）。據此，可促進低溫燒製用銅導電漿料的銅粉末之間的燒結。

【0043】 以銅粉末為 100 質量份計，氧化亞銅的含量例如可為 5.5 質量份以上 50 質量份以下為佳，7 質量份以上 40 質量份以下更佳，7 質量份以上 15 質量份以下進一步更佳。當氧化亞銅的含量在上述範圍內的情況下，促進銅粉末之間的燒結，具有更優異的導電性以及黏附性。此外，以銅粉末為 100 質量份計，當氧化亞銅的含量超過 50 質量份的情況下，即使含有後述的羧酸系添加劑，對銅的燒結沒有幫助的多餘的氧化銅亦會形成電阻，有時導電性會不足。

【0044】 無鉛玻璃料存在若在非氧化性環境中（例如氮氣環境中

等) 進行燒製則相對於基板的黏附性變得不足的傾向。但是，若在將含有無鉛玻璃料及氧化亞銅的導電性組成物例如製備成漿料狀之後在非氧化性環境中進行熱處理，則藉由在熱處理時將微量的氧從氧化亞銅導入至燒製環境中，可提高相對於基板的黏附性。此外，若將氧釋放至非氧化性環境中則氧化亞銅變為銅，與銅粉末一起形成藉由對導電性組成物進行燒製而得到的導體。根據本實施形態的導電性組成物，藉由將硼矽酸鋅系玻璃料、鈎鋅系玻璃料及氧化亞銅進行組合，可顯著提高導電性以及相對於基板的黏附性。此外，本實施形態的導電性組成物可在不阻礙前述效果的範圍內含有少量的氧化銅（氧化銅（II）： CuO ）。以銅粉末為 100 質量份計，例如可含有 0 質量份以上 5 質量份以下的氧化銅。

【0045】 氧化亞銅為粉末狀，其平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下為佳。藉由使用平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下的氧化亞銅粉末，可在導電性組成物中分散地配合氧化亞銅。對氧化亞銅的平均粒徑的下限沒有特別限定，例如可設為 $0.1\mu\text{m}$ 以上。此外，氧化亞銅的平均粒徑可藉由電子顯微鏡觀察、基於鐳射繞射/散射法的粒度分佈測量裝置進行測定。

【0046】 （4）羧酸系添加劑

本實施形態的導電性組成物藉由含有羧酸系添加劑，提高前述氧化亞銅促進銅粉末之間的燒結的效果，可形成黏附性、導電性等更加優異的導體。

【0047】 如前述，氧化亞銅具有促進銅粉末之間的燒結的效果，由於銅粉末的燒結而使導電性提高，但是並非所有的氧化亞銅都可促進燒結，有時一部分會以未反應的狀態存在。

【0048】 據考慮，本實施形態的導電性組成物藉由含有羧酸系添加劑而可使該未反應的氧化亞銅進一步發生反應。而且，據考慮，藉由氧化亞銅的反應，可提高銅粉末之間的燒結性，並且減少在導體中殘留而成為電阻成分的氧化亞銅，從而可進一步提高導電性。

【0049】 以銅粉末為 100 質量份計，羧酸系添加劑的含量例如可為 0.1 質量份以上 5.0 質量份以下為佳，1.0 質量份以上 4.0 質量份以下更佳，2.0 質量份以上 3.0 質量份以下進一步更佳。當羧酸系添加劑的含量在上述範圍內的情況下，具有提高氧化亞銅促進銅粉末之間的燒結的效果、或促進氧化亞銅的分解的效果。以銅粉末為 100 質量份計，當羧酸系添加劑的含量超過 5.0 質量份的情況下，在導電性組成物中添加有機載體並形成漿料狀的組成物時，有時會發生由該漿料狀的組成物得到的導體的黏附性降低、由於長期保存銅粉末溶解而使漿料狀的組成物變色等問題。

【0050】 羧酸系添加劑係指具有羧基的添加劑，在常溫下為液態的不飽和脂肪酸為佳。作為羧酸系添加劑，例如，可列舉為肉豆蔻油酸、棕櫚油酸、油酸、亞油酸等，其中，選自油酸及亞油酸中的至少一種更佳。

【0051】 此外，羧酸系添加劑亦具備關於本實施形態之導電性組成物中添加有機載體而形成漿料狀組成物的情況下的、作為使銅粉末及無鉛玻璃料分散在有機載體中的分散劑的功能。從提高向有機載體中的分散性的觀點出發，羧酸系添加劑為碳原子數為 14 以上 18 以下的不飽和羧酸為佳。

【0052】 (5) 有機載體

本實施形態的導電性組成物可含有有機載體。有機載體可對導電性組

成物的黏度進行調整而形成具有適當的印刷性的漿料狀的組成物。

【0053】 有機載體，對其組成沒有特別限定，可使用在導電性漿料中所使用的習知之有機載體。有機載體例如含有樹脂成分及溶劑。作為樹脂成分，例如，可使用纖維素樹脂、丙烯酸樹脂等。作為溶劑，例如，可單獨使用或多種混合地使用萸品醇、二氫萸品醇等萸烯系溶劑、乙基卡必醇、丁基卡必醇等醚系溶劑。

【0054】 有機載體係在對導電性組成物進行乾燥或燒製時揮發或燃燒的成分，因此對導電性組成物中的有機載體的含量沒有特別限定。只要以使得導電性組成物具有適度的黏性以及塗佈性的方式來添加有機載體即可，可根據用途等適當地對其含量進行調整。例如，以漿料狀的導電性組成物（導電性漿料）為 100 質量%計，可含有 10 質量%以上 50 質量%以下的有機載體。

【0055】 此外，本實施形態的導電性組成物可在起到本發明的效果的範圍內含有其他成分。例如，作為前述其他成分，可在導電性組成物中適當地添加消泡劑、分散劑、偶聯劑等。

【0056】 （6）導電性組成物

本實施形態的導電性組成物，燒製後的導體的導電性以及與基板的黏合性非常優異，且耐酸性以及防腐蝕性優異，因此可適合用於形成端子用電極。此外，本實施形態的導電性組成物，可藉由 750°C 以下的熱處理進行燒製，進一步地亦可藉由 600°C 以下的熱處理進行燒製，所形成的導體顯示出優異的導電性以及與基板的黏合性，因此可適合地作為低溫燒製用的導電性漿料來使用。

【0057】 本實施形態的導電性組成物，在 600°C 下燒製的導體的換算成膜厚為 10 μ m 的面積電阻值 30m Ω 以下為佳，20m Ω 以下更佳。此外，該面積電阻值係藉由後述的實施例中所記載的方法測定的值。

【0058】 此外，本實施形態的導電性組成物在 600°C 下燒製的導體的剝離強度（peel strength）10N 以上為佳，20N 以上更佳。此外，該剝離強度，例如在將前述導電性組成物在 600°C 下進行燒製而製備的銅導體上藉由 3Ag-0.5Cu-Sn 焊料而安裝直徑為 0.6mm 的鍍錫銅導線之後，對前述鍍錫銅導線進行拉伸而將其破壞時測定的值，係對電子零件的基板及導體的黏附性進行評價的值。

【0059】 此外，本實施形態的導電性組成物亦可用於電子零件的端子電極以外的其他用途，例如，亦可作為將電子零件的內部電極、配線、作為焊料替代品的電子元件等晶片零件黏合在引線框架、各種基板上而使其電導通或熱導通的材料來使用。

【0060】 2. 端子電極的製造方法

本實施形態的端子電極的製造方法具備對前述導電性組成物進行燒製的工序。此外，端子電極的製造方法可具備在對前述導電性組成物進行燒製而得到的導體的表面上形成鍍鎳或鍍錫的工序。以下，作為端子電極的製造方法的一個例子，對疊層陶瓷電容器的外部電極的製造方法進行說明。

【0061】 圖 1 中的（A）以及（B）係表示作為關於實施形態之電子零件的一個例子的疊層陶瓷電容器 1 的圖。疊層陶瓷電容器 1 具備鈦酸鋇等陶瓷電介質層 12 以及內部電極層 11 交替地疊層而成的陶瓷疊層體 10

及外部電極 20。

【0062】 外部電極 20 具備使用前述漿料狀的導電性組成物（導電性漿料）而形成的外部電極層 21 以及鍍層 22。外部電極層 21 與內部電極層 11 電連接。此外，外部電極 20 亦可具備外部電極層 21 以及鍍層 22 以外的層。此外，外部電極 20 亦可不具備鍍層 22。

【0063】 藉由將銅粉末、氧化亞銅、無鉛玻璃料、羧酸系添加劑以及有機載體進行混合來製備導電性漿料。無鉛玻璃料含有硼矽酸鋅系玻璃料及鈎鋅系玻璃料。導電性漿料中的各成分的組成、配合比例等如前述。

【0064】 外部電極的製造方法，例如，在形成有內部電極並藉由燒製而得到的陶瓷疊層體 10 的端面，將前述導電性漿料藉由網版印刷、轉印、浸漬塗佈等任意方法進行印刷或塗佈。接著，藉由進行乾燥、燒製，使導電性漿料中的 Cu 燒結而得到外部電極層 21。進一步地，可在外部電極層 21 的表面施加鍍鎳及/或鍍錫來形成鍍層 22。當外部電極 20 具有鍍層 22 的情況下，焊接性提高。此外，在製造疊層陶瓷電容器的外部電極時，相對於前述導電性組成物的基板為陶瓷疊層體。

【0065】 一般而言，藉由 800°C 以上 1000°C 以下的熱處理來進行燒製。本實施形態的導電性漿料即使為藉由低於 800°C 的熱處理亦可充分進行燒製，例如即使為 750°C 以下的熱處理亦可進行燒製，即使為 650°C 以下的熱處理亦可進行燒製。此外，藉由本實施形態的導電性漿料，如後述的實施例所示，即使在藉由 600°C 的熱處理來進行燒製的情況下，亦可得到導電性以及黏附性非常優異的外部電極。對燒製的熱處理溫度的下限沒有特別限定，例如為 400°C 以上。此外，燒製處理的時間，在峰值溫度

下，例如為 5 分鐘以上 20 分鐘以下。

【0066】 此外，可在燒製前進行乾燥。對乾燥的條件沒有特別限定，例如，可以 50°C-150°C、5 分鐘-15 小時的程度來進行。此外，對燒製爐內的燃盡區的氧濃度沒有特別限定，例如可設為 100ppm。

【0067】 關於本實施形態的電子零件，可藉由將前述導電性漿料塗佈在電子零件上以及對塗佈後的電子零件進行燒製來製造電子零件。若在該電子零件的製造方法中使用本實施形態的導電性組成物，則可藉由 750°C 以下的熱處理進行燒製，因此可減小對電阻體、內部元件等的損害。此外，熱處理亦可在 650°C 以下進行，進一步地亦可在 600°C 以下進行。藉由該製造方法形成的導體，導電性以及黏附性非常優異。

【實施例】

【0068】 接下來，使用實施例及比較例對本發明進行說明，惟本發明係並非限定於此等之實施例者。

1.原料

(1) 銅粉末（球狀）：使用藉由霧化法製造的平均粒徑為 0.3 μ m、1.0 μ m 的球狀之銅粉末。

【0069】 (2) 無鉛玻璃料

硼矽酸鋅系玻璃料（A）：使用 ZnO-SiO₂-B₂O₃ 系玻璃料（ZnO：21 質量%，SiO₂：47.6 質量%，B₂O₃：10.6 質量%，軟化點：595°C，平均粒徑為 1.5 μ m）。

硼矽酸鋅系玻璃料（B）：使用 ZnO-SiO₂-B₂O₃ 系玻璃料（ZnO：15.5 質量%，SiO₂：44.4 質量%，B₂O₃：13.8 質量%，軟化點：590°C，平均粒

徑為 $1.5\mu\text{m}$)。

· 釩鋅系玻璃料：使用 $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$ 系玻璃料 (ZnO ：40.9 質量%， V_2O_5 ：39.5 質量%，軟化點：405°C，平均粒徑為 $3.5\mu\text{m}$)。

· 硼矽酸鉍系玻璃料： $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃料 (B_2O_3 ：24.4 質量%， Bi_2O_3 ：34.1 質量%， SiO_2 ：17 質量%，軟化點：580°C，平均粒徑為 $1.5\mu\text{m}$)。

所使用的無鉛玻璃料的組成如表 1 所示。

【0070】 藉由 Microtrac 測定銅粉末及無鉛玻璃料的平均粒徑。此外，無鉛玻璃料的軟化點在大氣環境下以升溫速度為 10°C/分鐘的條件藉由熱重-差熱分析 (TG-DTA) 來進行測定。

【0071】
【表 1】

硼矽酸鋅系玻璃料 A	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	-	合計
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	-	質量%
	10.6	47.6	21	2.2	2.8	4.2	5.2	6.4	-	100
硼矽酸鋅系玻璃料 B	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	CuO	合計
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
	13.8	44.4	15.5	1.9	2.6	3.8	4.8	6.1	7.1	100
鈮鋅系玻璃料	V ₂ O ₅	ZnO	B ₂ O ₃	CaO	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	-	-	合計
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	-	-	-	質量%
	39.5	40.9	7	5.5	4.2	2.9	-	-	-	100
硼矽酸鋁系玻璃料	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	CuO	-	合計
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	-	質量%
	24.4	17	6.8	10	34.1	2.8	3	1.9	-	100

【0072】 (3) 使用平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 之氧化亞銅。

(4) 此外，作為羧酸系添加劑使用油酸及亞油酸。

【0073】 2.導電性漿料的製造

(有機載體的製備)

相對於 80 質量%的萸品醇，一邊以乙基纖維素為 18 質量%、丙烯酸樹脂為 2 質量%的比例混合並攪拌，一邊加熱到 60°C ，製備透明且黏稠的有機載體。

【0074】 (導電性漿料的製備)

利用混合機將銅粉末、玻璃料、氧化亞銅、油酸或亞油酸以及如上所述製備的有機載體混合，得到混合物。各成分的配合比率如表 2 所示。利用三輥研磨機對該混合物進行混煉，製備導電性漿料。

【0075】 3.評價之導體的形成

(1) 面積電阻值評價用試樣

將金漿料印刷在氧化鋁基板上並進行燒製，準備形成有電極間距離為 50mm 的金 (Au) 電極的氧化鋁基板。在前述基板的表面上，使用寬度為 0.5mm、電極間距離為 50mm 的圖案，並以燒製後的厚度為 $10\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 的方式，將所得到的導電性漿料印刷在 Au 電極間。將該印刷後的氧化鋁基板在 120°C 下進行熱處理，使導電性漿料乾燥。利用氮氣環境帶式爐，對乾燥處理後的氧化鋁基板以峰值溫度為 600°C 、峰值溫度持續時間為 10 分鐘、從爐入口到出口為 60 分鐘的配置進行熱處理，對導電性漿料進行燒製。爐內的燒製區的氧濃度設為 5ppm、向在升溫至 600°C 的過程中（從爐入口至 600°C 的區域）設置的燃盡區導入乾燥空氣，將氧濃度設定為

200ppm、400ppm 以及 600ppm 的各濃度。此外，氧濃度使用氧化銦氧濃度計（東麗製造：型號 LC-750）來進行測定並調整至各濃度。

（2）黏附性評價用的試樣

在氧化鋁基板上，以 2mm×2mm 的圖案印刷前述導電性漿料，並在與前述面積電阻值評價用試樣的製備條件相同的條件下進行燒製，製備黏附性評價用的試樣（燒製後的厚度為 10μm）。

【0076】 （3）形成的導體的特性評價

（3-1）面積電阻值（導電性）

使數位萬用表（Advantest 股份有限公司製造）的電阻值測定用探針與前述得到的面積電阻值評價用試樣的 Au 電極之間接觸，對導體的電阻值 $R[t]$ 進行測定。接著，將該電阻值 $R[t]$ 換算為面積電阻值 $R_s[t]$ ($=R(t) \times W/L$)。使用該值算出導體的厚度為 10μm 的情況下的面積電阻值 R_{s0} ($=R_s[t] \times t/10$) ($m\Omega/\square$)。此外， t 表示導體的厚度， W 表示導體的寬度， L 表示導體的長度。將前述的結果示於表 2。

【0077】 （3-2）與基板的黏附性

使用組成為 96.5 質量%Sn-3 質量%Ag-0.5 質量%Cu 的焊料將直徑為 0.6mm 的鍍錫銅導線焊接在所得到的黏附性評價用的試樣的銅導體上，並使用負荷測定器（AIKOH ENGINEERING（股份有限公司）製造，MODEL 2152HTP）在垂直方向上以 80mm/min 的速度進行拉伸，測定 20 次導體從基板剝離時的剝離強度（peel strength），並以其平均值進行評價。

【0078】

【表 2】

	導電性組合物										燒製條件		導體			
	銅粉末			無鉛 玻璃料	各玻璃料				Cu ₂ O	碳酸系添加劑		有機 載體	環境	峰值溫度	導電性	黏附性
	球狀粉 末 0.3μm	球狀粉 末 1.0μm	合計		硼矽酸鋅A	硼矽酸鋅B	銅 鋅	硼矽酸鋅								
實施例1	100	0	100	9.5	質量份	質量%	質量%	質量%	質量%	質量份	質量份	質量%	—	℃	mΩ	N
實施例2	100	0	100	22.2	60	0	40.0	0	7.6	2.5	—	26.0	氮氣	600	3.7	11.8
實施例3	100	0	100	38.1	60	0	40.0	0	7.6	2.5	—	18.0	氮氣	600	4.5	21.3
實施例4	100	0	100	22.2	60	0	40.0	0	7.5	2.5	—	16.0	氮氣	600	7.2	23.9
實施例5	100	0	100	28.2	60	0	40.0	0	7.6	2.5	—	18.0	氮氣	600	4.6	17.7
實施例6	50	50	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	8.3	28.3
實施例7	0	100	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	12	25.4
實施例8	100	0	100	28.2	80	0	20.0	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	14.4	18.8
實施例9	100	0	100	28.2	40	0	60.0	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	9.4	22
實施例10	100	0	100	28.2	0	60.0	40.0	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	9.4	14.4
實施例11	100	0	100	28.2	0	67.1	32.9	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	9.5	29.3
實施例12	100	0	100	28.2	0	52.9	47.1	0	37.1	2.5	—	18.0	氮氣	600	9.3	26.6
實施例13	100	0	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	0.1	—	18.0	氮氣	600	9.8	25.4
實施例14	100	0	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	1.0	—	18.0	氮氣	600	10.1	26.1
實施例15	100	0	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	4.0	—	18.0	氮氣	600	9.3	28
實施例16	100	0	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	5.0	—	18.0	氮氣	600	9.2	27.9
實施例17	100	0	100	9.5	60	0	40.0	0	7.6	—	2.5	26.0	氮氣	600	10.3	26.3
比較例1	100	0	100	28.2	100	0	0	0	37.1	2.5	—	18	氮氣	600	3.8	10.8
比較例2	100	0	100	28.2	0	0	100	0	37.1	2.5	—	18	氮氣	600	11.8	電極剝離
比較例3	100	0	100	28.2	60	0	0	40	37.1	2.5	—	18	氮氣	600	13.1	電極剝離
比較例4	100	0	100	28.2	60	0	40.0	0	37.1	2.5	—	18	氮氣	600	15.8	電極剝離
比較例5	100	0	100	9.5	60	0	40.0	0	37.1	5.5	—	18.0	氮氣	600	16.1	9.3
比較例6	100	0	100	22.2	60	0	40.0	0	7.6	—	—	26.0	氮氣	600	4.9	10.1
	100	0	100	22.2	60	0	40.0	0	7.6	—	—	18.0	氮氣	600	6.1	19.3

【0079】 [評價結果]

如表 2 所示，藉由實施例的導電性組成物，可得到具有相對於基板的足夠的黏附性，且具有足夠的導電性的導體。

【0080】 相對於此，作為玻璃料僅使用硼矽酸鋅系玻璃料的比較例 1 的黏附性非常差，未能形成穩定的導體。此外，在作為玻璃料僅使用鈳鋅系玻璃料的比較例 2 中，玻璃成分過度滲透於基板，無法保持導體的形狀而未能進行黏附性的評價。此外，在作為玻璃料使用硼矽酸鋅系玻璃料及硼矽酸鈹系玻璃料的比較例 3 中，可確認玻璃未充分地熔融而黏附性較差。

【0081】 在過量地含有羧酸系添加劑的油酸的比較例 4 中，可確認導電性、黏附性較差。可認為因為過量存在的油酸不僅提高氧化亞銅的燒結性，且引起銅粉末的溶解等，反而導致導電性、黏附性降低。此外，可確認，比較例 4 的試樣，由於過量的油酸使銅粉末溶解，因此所製備的導電性漿料隨著時間的變化而產生變色。

【0082】 此外，除了不含有羧酸系添加劑以外，在與實施例 1 相同的條件下得到的比較例 5 的導體，在與實施例 1 的導體相比較的情況下，顯示出導電性以及黏附性的降低（參照圖 2）。此外，除了不含有羧酸系添加劑以外，在與實施例 2 相同的條件下得到的比較例 6 的導體亦顯示出同樣的趨勢（參照圖 2）。由該結果所示，藉由含有羧酸系添加劑，可進一步提高導電性以及黏附性。

【0083】 由以上結果闡明，藉由使用本實施形態的導電性組成物，在 750°C 以下，例如 600°C 左右的低溫下進行燒製的情況下，可形成導電

性以及黏附性非常優異的導體。

【產業上的可利用性】

【0084】 本實施形態的導電性組成物，藉由含有銅粉末、特定的無鉛玻璃料及氧化亞銅，導電性以及黏合強度非常優異，可適合用於形成外部電極等導體。此外，本實施形態的導電性組成物亦可作為電子零件的內部電極、焊料替代品等使用。其中，本實施形態的導電性組成物，可適合使用於與基體的黏合性較高、特別係在施加鍍鎳或鍍錫等電鍍處理之後亦可獲得較高的黏合強度的端子電極中。

【0085】 此外，本發明的技術範圍並不限定於前述實施形態。例如，有時將在前述實施形態中說明的要件中的一個以上省略。此外，可適當地將在前述實施形態中說明的要件組合。此外，只要法律上允許，援引日本專利申請的特願 2017-089293 以及在前述實施形態等中引用的全部的文獻的內容並作為本說明書之記載的一部分。

【符號說明】

【0086】

- 1 疊層陶瓷電容器
- 10 陶瓷疊層體
- 11 內部電極層
- 12 電介質層
- 20 外部電極
- 21 外部電極層

22 電鍍層

申請專利範圍

1. 一種導電性組成物，其係含有銅粉末、氧化亞銅、無鉛玻璃料及羧酸系添加劑之導電性組成物，其特徵係：

以前述銅粉末為 100 質量份計，含有 9 質量份以上 50 質量份以下之前述無鉛玻璃料，

前述無鉛玻璃料含有硼矽酸鋅系玻璃料及鈇鋅系玻璃料，

前述硼矽酸鋅系玻璃料含有氧化硼、氧化矽、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前三位的氧化物成分為氧化硼、氧化矽以及氧化鋅，

前述鈇鋅系玻璃料含有氧化鈇、氧化鋅以及任意的其他成分，且含量在前二位的氧化物成分為氧化鈇以及氧化鋅，

以前述無鉛玻璃料為 100 質量%計，含有 10 質量%以上 90 質量%以下的前述鈇鋅系玻璃料，

以前述無鉛玻璃料為 100 質量%計，含有 10 質量%以上 90 質量%以下的前述硼矽酸鋅系玻璃料，

以前述銅粉末為 100 質量份計，含有 0.1 質量份以上 5.0 質量份以下的前述羧酸系添加劑，

前述羧酸系添加劑含有肉豆蔻油酸、棕櫚油酸、油酸或亞油酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之導電性組成物，其中，前述鈇鋅系玻璃料含有 30 質量%以上 50 質量%以下的氧化鈇，並含有 30 質量%以上 50 質量%以下的氧化鋅。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性組成物，其中，前述硼矽酸

鋅系玻璃料含有 35 質量%以上 55 質量%以下的氧化矽，並含有 5 質量%以上 20 質量%以下的氧化硼。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性組成物，其中，以前述銅粉末為 100 質量份計，含有 5.5 質量份以上 50 質量份以下的前述氧化亞銅。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性組成物，其中，前述羧酸系添加劑為選自油酸以及亞油酸中的至少一種。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性組成物，其中，前述銅粉末含有球狀粉末以及片狀粉末中的至少一種。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性組成物，其中，前述銅粉末的平均粒徑為 0.2 μm 以上 5 μm 以下。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性組成物，其中，以導電性組成物為 100 質量%計，含有 10 質量%以上 50 質量%以下的有機載體。
9. 一種端子電極的製造方法，其特徵係，具備對申請專利範圍第 1-8 項中任一項所記載之導電性組成物藉由 750°C 以下的熱處理來進行燒製的工序。
10. 如申請專利範圍第 9 項所記載之端子電極的製造方法，其中，具備在對前述導電性組成物進行燒製而得到的導體的表面上形成鍍鎳或鍍錫的工序。

圖式

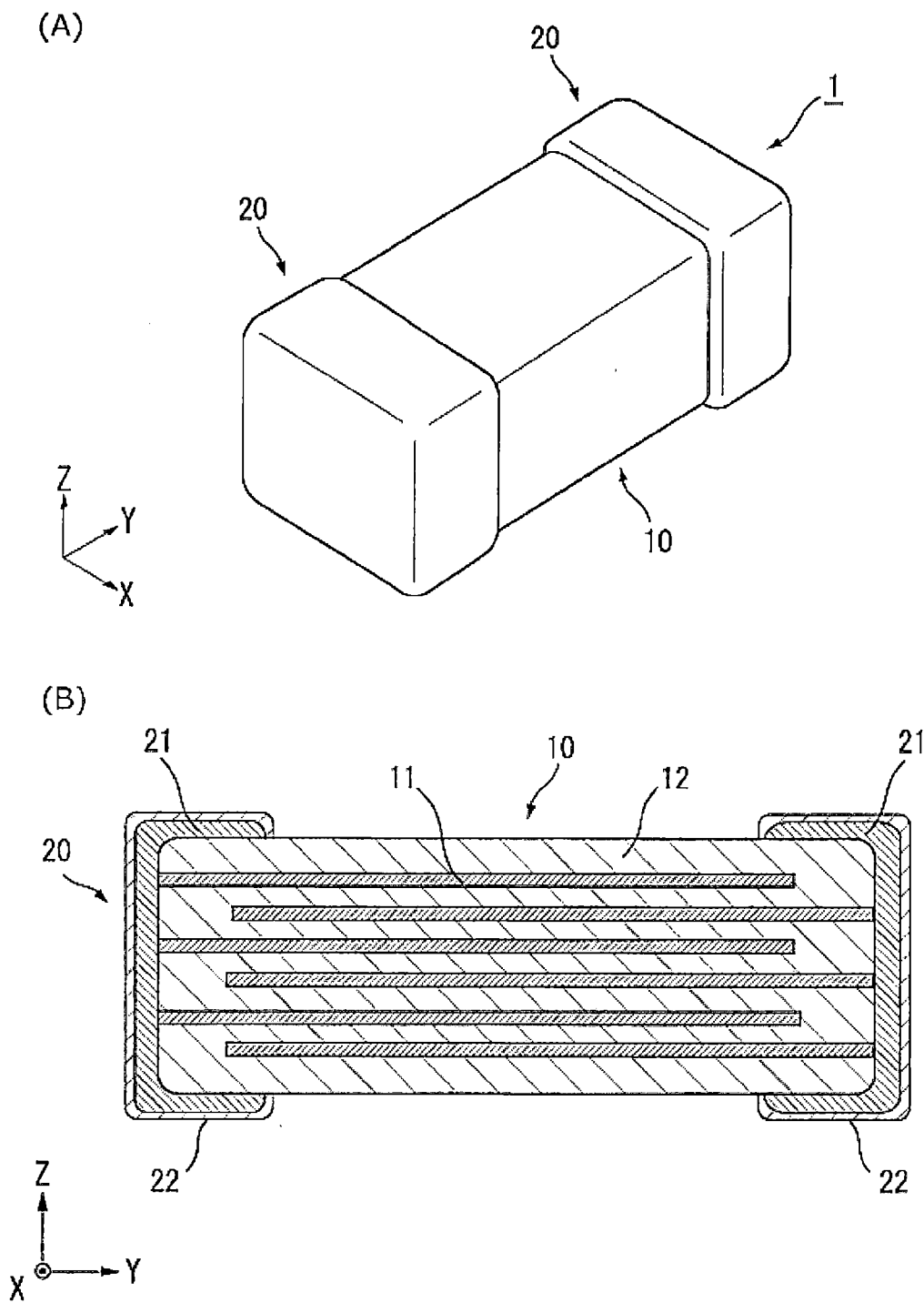


圖 1

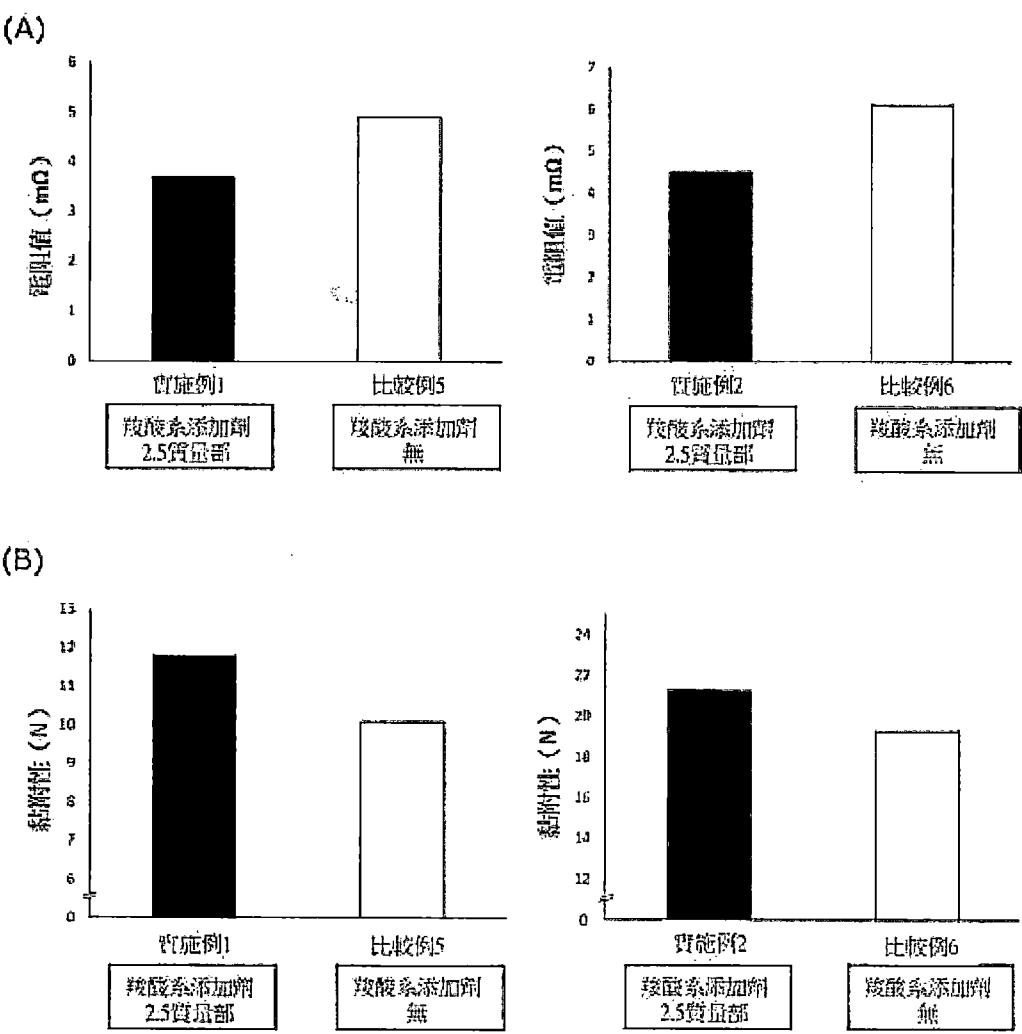


圖 2