



(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 I389751B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：098100148

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 06 日

(51)Int. Cl. : **B22F1/00 (2006.01)****C22B11/00 (2006.01)****C09D5/24 (2006.01)****C09D7/12 (2006.01)****C09D11/02 (2006.01)****B01F17/16 (2006.01)**

(30)優先權：2008/01/06 日本

2008-000220

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

(JP)

日本

(72)發明人：佐藤王高 SATO, KIMITAKA (JP)；岡野卓 OKANO, TAKU (JP)；中野谷太郎

NAKANOYA, TARO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2006-169613A

JP 2007-46072A

審查人員：林永信

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 0 頁

(54)名稱

銀微粉、銀印墨與銀塗料及該等之製造方法

SILVER POWDER, SILVER INK AND SILVER PAINT AND METHODS FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種比起以往可大幅降低燒結溫度之經保護材被覆之銀微粉。

本發明為一種銀微粉，其係由在表面吸附有己胺($C_6H_{13}-NH_2$)之平均粒徑 D_{TEN} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒徑 D_x 為 1 至 20nm 之銀粒子所構成。此銀微粉與有機媒質混合即成為銀塗料，將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 120°C 鍛燒時，具備會成為比電阻在 $25\mu\Omega \cdot cm$ 以下之導電膜的性質。即使是以 100°C 鍛燒，也得到比電阻顯示為在 $25\mu\Omega \cdot cm$ 以下的導電膜。另外，此銀微粉係可藉由將經具有不飽和鍵之分子量 200 至 400 之 1 級胺 A 所被覆之銀粒子於有機媒質中單分散而成之銀粒子分散液、與己胺混合後，於攪拌狀態下保持在 5 至 80°C 而生成沉降粒子來製造。

The present invention provides a silver powder coated with a protection material which has a sintering temperature significantly lower than that in prior art.

The present invention provides a silver powder consisted of silver particles having hexylamine ($C_6H_{13}-NH_2$) absorbed on surface thereof, and having an average particle diameter D_{TEM} of 3~20nm, or having an X-ray crystal particle diameter D_x of 1~20nm. When mixing the silver powder with an organic medium to obtained a silver paint and calcining a coated film obtained by coating the silver paint in the atmosphere at 120°C, a conductive film having a resistivity of $25\mu\Omega \cdot cm$ or lower can be obtained. Even if calcining at 100°C, a conductive film having a resistivity of $25\mu\Omega \cdot cm$ or lower still can be obtained. Moreover, this silver powder can be manufactured by mixing a silver particle dispersed liquid, which is

I389751

TW I389751B1

obtained by singly dispersing silver particles coated with a primary amine A with a molecular weight of 200~400 having an unsaturated bond in an organic medium, and hexylamine, and then holding the resulting solution at 5~80°C while stirring it, to produce precipitated particles.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

- ※ 申請案號： 98100148 B22F 1/0 (2006.01)
- ※ 申請日： 98.1.6 ※IPC 分類： C22B 1/0 (2006.01)
- 一、發明名稱：(中文/英文) C09D 5/4 (2006.01)
- 銀微粉、銀印墨與銀塗料及該等之製造方法 C09D 1/2 (2006.01)
- SILVER POWDER, SILVER INK AND SILVER PAINT AND METHODS FOR MANUFACTURING THE SAME C09D 1/2 (2006.01)
- 二、中文發明摘要： B2F 1/6 (2006.01)

本發明提供一種比起以往可大幅降低燒結溫度之經保護材被覆之銀微粉。

本發明為一種銀微粉，其係由在表面吸附有己胺 ($C_6H_{13}-NH_2$) 之平均粒徑 D_{TEN} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子所構成。此銀微粉與有機媒質混合即成為銀塗料，將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 $120^\circ C$ 鍛燒時，具備會成為比電阻在 $25 \mu \Omega \cdot cm$ 以下之導電膜的性質。即使是以 $100^\circ C$ 鍛燒，也得到比電阻顯示為在 $25 \mu \Omega \cdot cm$ 以下的導電膜。另外，此銀微粉係可藉由將經具有不飽和鍵之分子量 200 至 400 之 1 級胺 A 所被覆之銀粒子於有機媒質中單分散而成之銀粒子分散液、與己胺混合後，於攪拌狀態下保持在 5 至 $80^\circ C$ 而生成沉降粒子來製造。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a silver powder coated with a protection material which has a sintering temperature significantly lower than that in prior art.

The present invention provides a silver powder consisted of silver particles having hexylamine ($C_6H_{13}-NH_2$) absorbed on surface thereof, and having an average particle diameter D_{TEM} of 3~20nm, or having an X-ray crystal particle diameter D_X of 1~20nm. When mixing the silver powder with an organic medium to obtain a silver paint and calcining a coated film obtained by coating the silver paint in the atmosphere at 120°C, a conductive film having a resistivity of $25\mu\Omega\cdot cm$ or lower can be obtained. Even if calcining at 100°C, a conductive film having a resistivity of $25\mu\Omega\cdot cm$ or lower still can be obtained. Moreover, this silver powder can be manufactured by mixing a silver particle dispersed liquid, which is obtained by singly dispersing silver particles coated with a primary amine A with a molecular weight of 200~400 having an unsaturated bond in an organic medium, and hexylamine, and then holding the resulting solution at 5~80°C while stirring it, to produce precipitated particles.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

由於本案的圖為實驗數據，並非本案的代表圖。

故本案無指定代表圖。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關由經有機物質被覆之銀奈米粒子所構成之銀微粉、使用此銀微粉的銀印墨、銀塗料及此等之製造方法。同時，本說明書中，「奈米粒子」是指粒徑在 40nm 左右以下之粒子，「微粉」是指由奈米粒子所構成之粉體。

【先前技術】

金屬微粉因為活性高、即使在低溫也能進行燒結，故長久以來即以作為對於耐熱性低之素材進行圖案化 (patterning) 的材料而受到注目。尤其近年來由於奈米技術之進步，使單奈米級 (single nano class) 之粒子之製造也可較簡便地實施。

在專利文獻 1 中是揭示：以氧化銀作為起始材料，並使用胺化合物而大量合成銀奈米粒子之方法。另外，在專利文獻 2 中是揭示：混合胺與銀化合物原料，藉由使其熔融而合成銀奈米粒子之方法。在非專利文獻 1 中是記載：使用銀奈米粒子作成糊膏。在專利文獻 4 中是揭示：製造在液中之分散性極良好之銀奈米粒子之技術。另一方面，在專利文獻 3 中是揭示：於存在有經有機保護材 A 保護之金屬奈米粒子的非極性溶媒中，添加溶解有具備與金屬粒子之親和性良好之巰基等官能基之有機保護材 B 的極性溶媒，並藉由攪拌混合，而使金屬奈米粒子之保護材從 A 換成 B 的方法。

專利文獻 1：日本特開 2006-219693 號公報

專利文獻 2：國際公開第 04/012884 號公報

專利文獻 3：日本特開 2006-89786 號公報

專利文獻 4：日本特開 2007-39718 號公報

非專利文獻 1：中許昌美等人，「銀奈米粒子之導電糊膏之應用」，化學工業，化學工業社，2005 年 10 月號，p.749 至 754

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

通常金屬微粉之表面一般是藉由有機保護材來被覆。此保護材在銀粒子合成反應時具有將粒子互相隔離之作用。因此，選擇某種程度之大分子量者為有利的。分子量越小，則粒子間之距離變得越狹窄，在濕式之合成反應中會有在反應中燒結之情形發生。此時，粒子會變粗大而難以製造微粉。

另一方面，使用經有機保護材所保護之金屬微粉而在基板上形成微細線路時，在描繪線路後，必須使金屬微粒子相互燒結。在燒結時，粒子間存在之有機保護材必須藉由揮發等而除去。雖然亦有允許若干之碳分殘存於燒結體(線路)中的情形，但因會導致電阻之上昇，故期望能完全除去。

然而，由於分子量大的有機保護材一般即使以加熱也很難揮發除去，故例如在保護銀微粉時，若不曝露在 250℃ 以上之所謂高溫中，則要構築導電性高的燒結體(線路)是有其困難。因此，可適用之基板的種類，即限定為例如

聚醯亞胺、玻璃、芳香族醯胺等耐熱溫度高之部分素材。

本申請人等使用專利文獻 4 所示之方法及其後所開發之方法，藉由在油胺(oleyl amine)等具有不飽和鍵的 1 級胺的存在下，進行還原銀鹽，而成功地合成分散性極良好之銀奈米粒子。以如此之方法所合成之銀粒子在還原反應時係經存在之由 1 級胺所構成之有機保護材來被覆。由於此有機保護材的分子量為 200 以上而為較大，故會附著在金屬銀之周圍，發揮所謂「泳圈(或泳袋)」之作用，在液狀有機媒質中賦予優異之分散性。另外，此有機保護材的分子量雖然為較大，但在以含有該銀粒子之印墨或塗料所描繪之薄膜中，會呈現金屬銀粒子容易相互燒結之作用。此被認為是由於在有機保護材之分子中因持有不飽和鍵，而於燒結時有機保護材本身容易產生氧化、分解，以致於比較容易引起從金屬銀粒子脫離之故，例如在有機保護材為油胺之例中，即使在 180°C 左右之低溫鍛燒也可形成導電膜。

然而，即使可將鍛燒溫度降低到 180°C 左右，對基板之限制依然很大。若可用簡便之手法來生產可在 100 至 180°C，較佳是在 100 至 150°C 左右之低溫度燒結之金屬微粉，則其用途必定會有顯著地擴大。例如，當基板係使用透明性之聚碳酸酯時，則變成可在 CD、DVD 等媒體或透鏡之表面直接描繪微細線路，而可賦與各種機能。在 PET(聚對苯二甲酸乙二酯)基板上描繪有微細線路之廉價天線、或以紙作為素材之 IC 標籤等亦被認為是可實現者。更進一步，

亦認為可對導電性高分子直接描繪金屬線路，而期望擴大各種電極材等之用途。只要使用銀作為金屬微粉，即亦可活化其抗菌作用。也被認定有很多其他之用途。

在專利文獻 3 中是揭示：將被覆金屬粒子表面之保護材與別的保護材交換之技術。然而，在此技術中，於合成金屬奈米粒子之階段，係採用在溶解有金屬源物質與保護材之溶媒中後來才滴下還原劑而得到經保護材被覆之金屬粒子的方法。如此，在溶媒中滴下還原劑而反應之情形，因還原劑本身會被溶媒稀釋，故需要使用具有強力還原性之還原劑，且即使攪拌溶液也不容易以完全均勻的還原力析出金屬奈米粒子。另外，還原劑之成分容易混入粒子內。因此，如粒徑分布之均勻化或減少金屬粒子中之雜質等的品質管理方面係很難控制。又，在專利文獻 3 之發明中，於粒子合成階段所形成之保護材，係例示使用環烷酸 (naphthenic acid) 或辛胺等分子量小到 100 左右之有機化合物，而並未例示合成經比其更大之有機化合物所保護之金屬奈米粒子之具體方法。保護材之分子量如上述般小的金屬奈米粒子，在液狀媒質中容易凝集而沉降。目前在專利文獻 3 之發明中，必須要有在合成階段使金屬奈米粒子集團體沉降並回收之步驟。此等容易凝集沉降之粒子很難在液狀媒質中保持分散狀態，而需要進行包含洗淨等之中間步驟的處理手續，且被認為在交換保護材之步驟中，若欲維持均勻品質，則不能缺乏強力之攪拌混合。如此，以專利文獻 3 之技術，在很難均勻控制還原反應、粒子容易凝

集沉降(分散性不佳)之觀點上，若要於工業上實施，則尚有待改善。

本發明是藉由簡便之手法，而提供比起以往可大幅降低燒結溫度之經保護材被覆之銀微粉，以及使用此銀微粉之銀印墨、銀塗料。

(解決課題之手段)

為了達成上述目的，本發明係提供一種銀微粉，其係由在表面吸附有己胺($C_6H_{13}-NH_2$)之平均粒徑 D_{TEN} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子所構成。又，提供將此銀微粉分散到液狀有機媒質 S 中而成之銀印墨。作為液狀有機媒質 S 者是以芳香族烴為適合，例舉如：十氫萘($C_{10}H_{18}$)。更進一步，提供將此銀微粉與有機媒質混合而成之銀塗料。此銀塗料係在將塗佈其而成之塗膜於大氣中以 $120^\circ C$ 鍛燒時，具備會成為比電阻 (specific resistance) 在 $25 \mu \Omega \cdot cm$ 以下之導電膜的性質。即使以 $100^\circ C$ 鍛燒，也得到比電阻顯示為在 $25 \mu \Omega \cdot cm$ 以下的導電膜。

本發明係提供上述低溫燒結性優異之銀微粉的製造方法，該方法係含有下述步驟：將經具有不飽和鍵之分子量 200 至 400 之 1 級胺 A 所被覆之平均粒徑 D_{TEN} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子在有機媒質中單分散而成之銀粒子分散液、與己胺混合之步驟(混合步驟)；藉由使此混合液於攪拌狀態下保持在 5 至 $80^\circ C$ 而生成沉降粒子之步驟(沉降步驟)；以及藉由固液分離操作

而將前述沉降粒子作為固形分回收之步驟(固液分離步驟)。所回收之固形分是以低溫燒結性之銀微粉所構成者。在此，「沉降粒子」是當停止攪拌溶液時沉降之粒子，在進行沉降步驟時，因將溶液予以攪拌，故很多沉降粒子在溶液中漂浮。作為前述 1 級胺 A，較佳例可列舉如油胺 ($C_9H_{18}=C_9H_{17}-NH_2$ ，分子量約 267)。

此外，本發明之銀印墨可藉由具有下述步驟之方法而製造：洗淨如前述回收之固形分(銀微粉)的步驟(洗淨步驟)、在液狀有機媒質 S 中使洗淨後之固形分分散的步驟(印墨化步驟)。更進一步，本發明之低溫燒結性銀塗料可藉由具有下述步驟之方法而製造：洗淨如前述回收之固形分(銀微粉)的步驟(洗淨步驟)、將洗淨後之固形分與有機媒質混合並製成可塗佈之性狀的步驟(塗料化步驟)。

然而，關於將塗佈銀塗料而成之塗膜在大氣中以 120°C 或 100°C 鍛燒並測定此鍛燒膜之比電阻之方法雖並無特別限定，但期望採用以往一般之手法。在此，將被測定試料在大氣中以 200°C 鍛燒時，鍛燒膜之比電阻被測定成在 $20 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之條件，也適用在 120°C 鍛燒或 100°C 鍛燒，而評估 120°C 鍛燒膜以及 100°C 鍛燒膜之導電性。總之，將塗料之調製、塗佈、鍛燒及測定之條件設定成與在 200°C 鍛燒之使比電阻變為 $20 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下時的條件相同(惟，只有鍛燒溫度變成 120°C 或 100°C)，而測定 120°C 鍛燒膜及 100°C 鍛燒膜之比電阻。只要是可確認在 200°C 鍛燒所發生之燒結的手法(習知的一般手法)，將其適用在 120

°C 鍛燒或 100°C 鍛燒時亦可判定有無燒結。又，本來在大氣中以 200°C 鍛燒時無法找出能形成比電阻在 $20 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的鍛燒膜的條件之銀微粉或銀塗料，則不屬於本發明之對象。

本說明書中，「在表面吸附有己胺」係指金屬銀之表面係經藉由在其表面吸附己胺分子所形成的保護材來被覆，各個粒子之金屬銀相互間可不結合而作為獨立之粒子存在之狀態。此等由銀奈米粒子所構成的銀微粉，只要如上述般在大氣中以 120°C 鍛燒時具備會成為比電阻在 $25 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的導電膜之性質，即使含有作為雜質之其他有機物質(例如油胺等胺 A 成分等)也無妨。

(發明之效果)

依據本發明，可實現可在如 120°C 之低鍛燒溫度燒結之銀微粉及使用此銀微粉之銀印墨、銀塗料。尤其是即使鍛燒溫度降低到 100°C 左右時，也不易產生燒結不良，故鍛燒溫度管理之自由度比以往還要擴大。同時，可比較簡便地製造本發明的銀微粉、銀印墨、及銀塗料，故其在工業上之實施被認為有充分之可能性。

【實施方式】

本發明之低溫燒結性優異之銀微粉，其構成要素之銀粒子之特徵為經吸附己胺而成的有機保護材所被覆。

一般具有作為界面活性劑之機能的有機化合物是具有疏水基 R 與親水基 X 之 R-X 結構者。疏水基 R 係以在碳骨幹上結合氫之烷基作為代表，親水基 X 雖然有各式各

樣者，但在脂肪酸方面是「-COOH」，在胺方面是「-NH₂」。此等界面活性劑亦可作為保護金屬銀粒子之活性最外層表面的有機保護材利用。此時，認為親水基 X 係與金屬銀之表面結合，疏水基 R 係朝著此經有機保護材被覆之粒子的外側而配向。金屬奈米粒子因為活性極高，故通常其粒子之表面若是沒有以保護材被覆，則不能安定存在。只是，若欲對於以銀奈米粒子之塗料描繪之薄膜賦與導電性，則必須儘可能地在低溫使銀粒子之金屬銀相互間發生燒結，因此，金屬銀之粒子大小必須為例如 D_{TEM} 在 20nm 以下之極微細，同時，粒子表面之保護材在低溫鍛燒時必須容易從粒子表面脫離而揮發除去。

在低溫鍛燒時，為了使其容易從粒子脫離與揮發，若親水基為相同，則儘可能地使用分子量小的有機化合物作為保護材係為有利。另一方面，若分子量大致相同，則脫離與揮發之發生容易度會隨著親水基 X 之結構而改變。經發明人再三檢討之結果，可知將脂肪酸與胺加以比較時，胺在低溫燒結性方面有利。若可得到將金屬銀之表面以小的分子量胺被覆之金屬奈米粒子，則認為可作成低溫燒結性優異之印墨或塗料(糊膏)。

然而，與由氣相之合成相比，在藉由有利於大量生產之「濕式步驟」而合成銀奈米粒子之情形，若欲製造合成時直接經低分子量之胺所被覆之銀粒子，則因凝集等而難以得到分散性良好之銀微粉，在合成反應後經由洗淨等步驟而調製塗料之操作中容易產生阻礙。於是，在本發明中，

預先獲得經分子量 200 至 400 之胺 A 所被覆之分散性良好之銀奈米粒子，之後，藉由使胺 A 替換成低分子量之胺 B，而得到經胺 B 之有機保護材所被覆之銀奈米粒子。

作為胺 B 者，在本發明中適合使用己胺($C_6H_{13}-NH_2$ ，分子量 101.2)。如後述之數據所示，吸附有碳原子數為 8 之 1 級胺的辛胺($C_8H_{17}-NH_2$)之銀奈米粒子，雖以 $120^\circ C$ 之鍛燒溫度即呈現產生充分燒結之性質，但變成 $100^\circ C$ 時，導電膜之電阻呈現急激上昇之傾向。因此，在採用 $120^\circ C$ 之所謂的低鍛燒溫度條件之情形，若溫度管理不夠嚴謹，則很難安定地得到所期望之導電膜。相對於此，吸附有碳原子數為 6 之 1 級胺的己胺時，確認其即使以 $100^\circ C$ 也可充分燒結。亦即，因為保護材是由低分子量之己胺所構成，故在 $100^\circ C$ 左右之低溫燒結中，容易發生保護材之脫離。因此，可大幅擴大鍛燒溫度條件之允許範圍。

胺 A 係採用具有不飽和鍵之分子量為 200 至 400 的 1 級胺。此等 1 級胺係適合作為以濕式過程合成銀粒子時存在之保護材。胺係由於對銀粒子表面之配位力弱，故比較容易從銀粒子表面脫離，變成容易替換成己胺。惟，分子量過大時則會使其難以順利地脫離，故以分子量在 400 以下者為佳。同時，因不飽和鍵之存在，即使分子量大到 200 至 400，在室溫附近仍呈現液狀，故在此後之沉降步驟或固液分離步驟中不需要加熱，在工業上有容易實施之優點。尤其是本發明之低溫燒結性粒子，於製程中之加熱會引起粒子相互間的燒結，而成為製造高品質之塗料・印墨

的阻礙因素。到目前為止之調查，油胺在銀粒子合成之容易性上為非常適合。

經有機保護材被覆之銀粒子的粒徑，可由 TEM(透過型電子顯微鏡)之影像測定的平均粒徑 D_{TEN} 或 X 線結晶粒徑 D_X 來表示。在本發明中，以 D_{TEN} 為 3 至 20nm 之銀粒子、或 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子為較佳的對象。此等粒徑範圍的銀微粉係有利於製作具有良好特性之印墨或塗料。其中， D_{TEN} 為 6 至 20nm、 D_X 為 4 至 20nm 左右之粒徑之銀粒子係藉由後述之方法而容易地合成。又， D_{TEN} 為 3 至 7nm、 D_X 為 1 至 5nm 左右之極微細之銀粒子，可藉由例如以油胺作為溶媒而直接還原銀化合物之手法等而合成。此外，在所合成之金屬銀的結晶粒子中容易混入雜質，若雜質之量變多，則當鍛燒微細線路時，容易發生例如產生孔洞(pore)而無法確保良好的導電性、或耐遷移性差等不良情形。經各種檢討之結果，以 D_{TEN}/D_X 所示之單結晶化度為 2.5 以下之銀粒子為所望，以在 2.0 以下為更佳。

以己胺作為保護材之銀粒子，其與經分子量大之有機保護材所被覆者相比，在液狀媒質中雖為容易沉降，但經各種檢討之結果，可知若使用適當之液狀有機媒質 S，則可獲得呈現良好分散性的「銀印墨」。作為如此之液狀有機媒質 S，以芳香族烴為合適，例如已確認在環己烷、甲苯、異丙苯、二乙基苯、四氫萘、十氫萘等中可獲得良好之分散性。關於將以己胺作為保護材之銀粒子分散在十氫萘

($C_{10}H_{18}$)而成之銀印墨，已確認其可形成可於 $100^{\circ}C$ 下燒結之導電塗膜。

此低溫燒結性優異之銀微粉是以如下之操作而製得。

[銀粒子之合成]

在本發明中使用之銀奈米粒子原料，重要的是粒度分佈等之粒子性狀安定，並且具有在液狀媒質中不易凝集沉降之性質。作為此等銀粒子之合成法，在此，簡單說明專利文獻 4 所揭示的合成法。亦即，此合成法，係在醇中或多元醇中，以醇或多元醇作為還原劑，藉由還原處理銀化合物而析出銀粒子。此時，醇或多元醇是溶媒，同時也是還原劑。還原反應可藉由將溶媒液昇溫，較佳是藉由使其成為回流狀態來進行。藉由如此之手法，可防止雜質之混入，例如作為線路材料使用時，可減少電阻值。

在進行還原反應時，在溶媒中先使具有作為保護材之機能的有機化合物共存是一大重點。作為如此之有機化合物，在此是使用具有不飽和鍵之 1 級胺 A。若為不具有不飽和鍵者，則很難合成表面經該胺保護之銀奈米粒子。在發明者的見解中，此時之不飽和鍵數只要在胺 A 之 1 分子中有至少 1 個就足夠。惟，使用分子量 200 至 400 者作為胺 A。若為分子量小者，則在還原時之液狀媒質中容易凝集沉降，有妨礙均勻之還原反應之情形。如此，在使粒徑分布均勻化等之品質管理方面的控制就會變難。又，在液狀媒質中，銀粒子很難作成單分散之狀態。相反的，當使用分子量過大的有機化合物時，其後之步驟中替換成己胺

之操作恐怕有變困難之虞。胺 A 之具體例可列舉如油胺。

在還原反應時，溶媒中共存之 1 級胺 A 之量，相對於銀可為 0.1 至 20 當量，以 1.0 至 15 當量為較佳，以 2.0 至 10 當量為更佳。在此，就 1 級胺而言，相對於銀 1 莫耳，胺 1 莫耳是相當於 1 當量。1 級胺之使用量太少時，銀粒子表面之保護材的量不足，無法實現液中的單分散。過多時，在其後之步驟中將胺 A 替換成己胺的反應恐怕不能有效率地進行。

還原劑係使用作為溶媒之醇或多元醇。反應時，以進行回流操作為有效率。因此，醇或多元醇之沸點以低者為宜，具體上以 80 至 300°C 為佳，以 80 至 200°C 為更佳，以 80 至 150°C 為特佳。雖可使用在專利文獻 4 等所揭示之各種物質，但其中以異丁醇、正丁醇為較適合。

為了促進還原反應，也可添加還原助劑。還原助劑之具體例雖可選自專利文獻 4 所揭示者中之 1 種以上，但其中以使用二乙醇胺、三乙醇胺為特佳。

作為銀供應源的銀化合物，只要是可溶解於上述溶媒中者，即可適用各種物質，可列舉如氯化銀、硝酸銀、氧化銀、碳酸銀等，但從工業的觀點而言，以硝酸銀為佳。還原反應時之液中的 Ag 離子濃度是在 0.05 莫耳/L 以上，以 0.05 至 5.0 莫耳/L 為佳。胺 A/Ag 之莫耳比可在 0.05 至 5.0 之範圍。還原助劑/Ag 之莫耳比可在 0.1 至 20 之範圍。

還原反應之溫度係期望在 50 至 200°C 之範圍，以 50

至 150°C 為較佳，以 60 至 140°C 之範圍為更佳。經胺 A 被覆之銀粒子(藉由上述還原所合成者)，係相對於銀粒子與胺 A 之合計量，期望將其胺 A 之存在比率(以下，僅稱為「胺 A 比率」)調整為 0.05 至 25 質量%。胺 A 比率太低時，容易產生粒子之凝集。相反的，胺 A 比率太高時，之後的步驟中將胺 A 替換成胺 B 的反應恐怕不能有效率地進行。

[銀粒子分散液之製作]

經胺 A 被覆之銀粒子，例如在以上述之濕式製程之還原反應合成後，供於固液分離及洗淨。然後，與液狀有機媒質混合而製作分散液。液狀有機媒質係選擇使經胺 A 被覆之銀粒子良好分散之物質。例如，可適合使用烴系。例如可使用：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一碳烷、十二碳烷、十三碳烷、十四碳烷等脂肪族烴。也可使用煤油等石油系溶媒。只要使用 1 種以上之此等物質而製成液狀有機媒質即可。

但是，在本發明中，準備單分散有經胺 A 被覆之銀粒子的銀粒子分散液為重要要件。在此，「單分散」是指液狀媒質中每個之銀粒子不會互相凝集，以獨立而動作之狀態存在的意思。具體上，當將含有銀粒子之液體供於藉由離心分離而進行之固液分離操作時，在此，可將粒子維持分散而殘存之狀態之液體(上清液)作為銀粒子分散液來使用。

[保護材之替換]

當將單分散有經胺 A 被覆之銀粒子的液狀有機媒質

與己胺混合時，可實現各個粒子之周圍存在有己胺之狀態，亦即可實現粒子在液中被己胺之分子所包圍的狀態(以下稱為「被己胺包圍之狀態」)。發明人等發現，當暫時維持此狀態時，會發生胺 A 從銀粒子脫離而被己胺替換之現象(以下有時稱為「替換反應」)。

有關此替換反應產生之機制，在目前為止尚有很多不明瞭之部分，但認為可能是因胺 A 與己胺之疏水基的大小不同，而引起金屬銀與胺之親和力的差異，成為此反應進行之主要原因。另外，亦認為當採用具有不飽和鍵者作為胺 A 時，也使胺 A 容易從金屬銀脫離，而有助於使與己胺之替換反應能順利進行。

替換反應大致是在 5°C 以上進行，但在低液溫狀態下反應時，胺 A 之一部分容易吸附於金屬銀表面而直接殘留。亦即，容易形成在己胺中，雜質之胺 A 存在多數之保護材。此時，會降低對芳香族有機化合物之分散性，當欲製成以芳香族有機化合物作為分散媒之便宜的液狀印墨時是不利的。在此，對己胺之替換係以在 20°C 以上進行為佳，以在 50°C 以上進行為更佳。但是，溫度太高時，因為恐怕會發生未預料之燒結，故以在 80°C 以下之溫度進行為佳，以在 70°C 以下之溫度進行為更佳。

被覆銀粒子之表面的保護材進行替換成低分子量之己胺的反應時，由分子量大的胺 A 所致之「泳圈」之效果係緩緩減少，即使在胺 A 仍殘存之狀態下，粒子亦逐漸沉降。當沉降粒子堆積在反應容器之底部時，該等粒子即變

成無法得到「被己胺包圍之狀態」，替換反應即變成不能繼續進行。因此，本發明在替換反應時，要攪拌溶液。但是，也沒有必要太過強烈地攪拌。只要可使仍附著有胺 A 之粒子呈現於「被己胺包圍之狀態」即足夠。因此，期望賦與使在反應容器之底部不堆積之程度的攪拌力。

當作成「被己胺包圍之狀態」時，雖然隨時間而增加被己胺替換之量，但期望確保有 1 小時以上之替換反應時間。但是，即使超過 24 小時，因為也不太會進行更多之替換反應，故實用上係在 24 小時以內結束替換反應。現實上是調整在 1 至 7 小時之範圍為宜。

混合之己胺的量是確保可實現「被己胺包圍之狀態」之足夠量。相對於在混合前作為保護材而存在之胺 A 的量，以莫耳比而言，期望添加相當多的量。具體而言，相對於在混合前作為銀粒子而存在之 Ag，在當量比(己胺 / Ag)方面，雖依液量而定，但期望是混合 1 當量以上之己胺。到目前為止之實驗，以 2 至 20 當量左右之己胺 / Ag 當量比即可得到良好之結果。又，相對於 Ag 1 莫耳，己胺 1 莫耳係相當於 1 當量。

在進行替換反應之液中，若摻配容易溶解胺 A 之醇，即可效率更良好地進行己胺替換。當胺 A 為油胺時，例如可適宜添加異丙醇。

[固液分離]

如上所述，因為替換反應結束後之粒子會沉降，故藉由將反應結束後之溶液進行固液分離，而可將結束替換反

應(沉降步驟)後之粒子作為固形分而回收。固液分離係以離心分離為佳。所得之固形分的主體是經以己胺構成之有機保護膜所被覆之銀粒子。如此即可得到本發明之銀微粉。

[洗淨]

上述之固形分係期望使用醇等溶媒來洗淨。將經過一次以上之洗淨操作並且最後再經固液分離而得到的固形分使用於塗料。

[印墨之調製]

將上述洗淨後的固形分(保護材經替換成己胺之銀微粉)與適當之液狀有機媒質 S 混合，藉由在液狀有機媒質 S 中使銀微粉分散，而可得到本發明之銀印墨。雖然因己胺為低分子量，本來作為「泳圈」之能力很小，但藉由使用適當之液狀有機媒質 S，而可實現良好之分散狀態。作為如此之液狀有機媒質 S 者，以芳香族烴比較有效果，例如可列舉十氫萘為適合之對象。

[塗料之調製]

藉由將上述洗淨後的固形分(保護材經替換成己胺之銀微粉)與適當之有機媒質混合，並作成可塗佈之性狀，而可得到本發明之銀塗料。在此，作為混合之有機媒質，重點是選擇在 120°C 左右之溫度容易揮發除去者。

實施例

<比較例 1>

就參考物質而言，係使用以專利文獻 4 等揭示之醇還

原法所合成之銀微粉來調整銀塗料，調查其在鍛燒溫度 200°C 及 120°C 鍛燒之鍛燒膜的比電阻。此銀微粉是各個粒子之表面經以胺 A(在此是油胺)所構成之有機保護材被覆者。具體上，如以下之操作而進行實驗。

[銀粒子之合成]

準備兼作反應媒質及還原劑的異丁醇(和光純藥公司製的特級品)96.24g、作為胺 A 之油胺(和光純藥公司製，分子量=267)165.5g、作為銀化合物之硝酸銀結晶(關東化學公司製)20.59g，將此等混合並以磁攪拌器攪拌，溶解硝酸銀。將此溶液移到附有回流器之容器中並放在油浴中，一面以 400ml/分鐘之流量將作為惰性氣體之氮氣吹入容器內，一面藉由磁攪拌器攪拌該溶液並昇溫至 108°C 為止。在 108°C 之溫度下進行回流 5 小時後，添加作為還原助劑之 2 級胺的二乙醇胺(和光純藥公司製，分子量=106)12.87g，使其相對於 Ag 之莫耳比成為 1.0。之後，保持 1 小時後，結束反應。將反應結束後之漿體以離心分離機來固液分離，並廢棄分離之液體，回收固體成分。之後，進行 2 次所謂的「將固體成分與甲醇混合後以離心分離機來固液分離，並廢棄分離之液體，回收固體成分」之洗淨操作。

[銀粒子分散液之製作]

準備作為液狀有機媒質之四氫萘，將其與前述洗淨後之固形成分混合。分散，藉由離心分離機進行固液分離 30 分鐘，回收所分離之液體。在此液體中單分散有經胺 A(油

胺)被覆之銀粒子。

藉由透過型電子顯微鏡(TEM)觀察此銀粒子分散液，求取平均粒徑 D_{TEM} 。亦即，藉由 TEM(日本電子公司製 JEM-2010)以倍率 60 萬倍觀察粒子後，計算不重疊之獨立之銀粒子 300 個的粒徑，算出平均粒徑。結果 D_{TEM} 是 8.5nm。在本例中，如後所述，因將此銀粒子分散液使用於銀塗料中，故在表 1 中記載有此 D_{TEM} 值。

同時，此銀粒子分散液中之銀粒子中之胺 A(油胺)之被覆量，以如日本特願 2007-235015 號所揭示之手法測定之結果，為 8.0 質量%。

[保護材之 TG-DTA 測定]

對於依上述「銀粒子之合成」所得之洗淨後的固形分(濕狀者)，進行在昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 下之 TG-DTA 測定。將此 DTA 曲線表示在第 1 圖中。在第 1 圖中，在 200 至 300°C 之間之大之山形波狀及在 300 至 330°C 之間之波峰係被認為是由屬於胺 A 之油胺所引起者。

[X 線結晶粒徑 D_x 之測定]

將依上述「銀粒子之合成」所得之洗淨後的固形分(濕狀者)塗佈在玻璃製之小槽(cell)，安裝在 X 線繞射裝置中，使用 Ag(111)面之繞射波峰，以下述式(1)所示之 Scherrer 之式求取 X 線結晶粒徑 D_x 。X 線是使用 Cu-K α 。

$$D_x = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \dots (1)$$

在此，K 是 Scherrer 常數，採用 0.94。 λ 是 Cu-K α 線之 X 線波長， β 是上述繞射線之半峰全幅值 (full width

at half maximum), θ 是撓射線之布拉格角(Bragg angle)。

將結果表示在表 1 中(在以下之各例中皆相同)。

[銀塗料之調製]

在此，使用經以胺 A 所構成之保護材被覆之銀粒子而作成銀塗料。前述銀塗料分散液之黏度是藉由回轉式黏度計(東機產業製 RE550L)測定為黏度 $5.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。另外，藉由使用 TG-DTA 裝置測定而可知此銀粒子分散液中之銀濃度是 60 質量%。此銀粒子分散液因經確認為具有作為印墨之可塗佈特性，因而就直接作為銀塗料使用。

[塗膜之形成]

在玻璃基板上，藉由旋轉塗佈法塗佈前述銀塗料而形成塗膜。

[鍛燒膜之形成]

將經形成有塗膜之基板，首先在大氣中於 60°C 下在熱盤上預備鍛燒 30 分鐘後，更進一步藉由在此熱盤上，在大氣中於 200°C 下保持 1 小時，而得到「 200°C 鍛燒膜」。又，同樣地在 60°C 之預備鍛燒後，藉由在 120°C 之熱盤上保持 1 小時，而得到「 120°C 鍛燒膜」。

[鍛燒膜之比電阻(體積電阻)測定]

藉由表面電阻測定裝置(三菱化學製; Loresta HP)測定表面電阻時，由螢光 X 線膜厚測定器(SII 製; STF9200)所測定之鍛燒膜之膜厚，以計算而求得體積電阻值，並採用此值作為鍛燒膜之比電阻。

將結果表示在表 1 中(在以下之各例中皆相同)。

由表 1 可知，當使用保護材之構成為胺 A 的本例的銀微粉時，因 200°C 鍛燒膜之比電阻降低到非常低，故可說在 200°C 以下之溫度中會引起銀之燒結。但是，120°C 鍛燒膜則不被承認其具有導電性。因此，可說在 120°C × 1 小時之條件下並未發生足以賦與導電性之銀粒子之鍛燒。

<比較例 2>

依照比較例 1 記載之「銀粒子之合成」而合成銀奈米粒子，並使經胺 A 被覆之銀粒子在四氫萘中單分散而得到銀粒子分散液。

在比較例 2 中，是採用辛胺作為替換之胺 B。

[辛胺替換粒子之生成]

準備作為試劑之辛胺($C_8H_{17}-NH_2$ ，和光純藥公司製的特級品)107.8g。此係相對於 Ag 為 10.0 當量之量。另外，準備以促進反應為目的之異丙醇(和光純藥公司製之特級品)100.3g，在玻璃容器內混合辛胺與異丙醇。之後，在以比較例 1 之方法所得到之銀粒子分散液(胺 A 被覆量是 8.0 質量%，銀濃度約 50 質量%)18.0g 中，添加辛胺與異丙醇之混合液。之後，將反應容器在水浴中使液溫在 60°C，一面加熱，一面以 400rpm 維持攪拌狀態並進行 5 小時之替換反應。停止攪拌時，觀察到有生成沉降粒子。

[固液分離及洗淨]

對於上述反應液添加 452.1g 之甲醇(相當於反應液之質量的 2 倍)。此是為了促進沉降而添加。藉由 5 分鐘之離心分離而將該液予以固液分離。回收所得之固形分，在此

固形分中更進一步添加 80.1g 之甲醇並進行 400rpm 之攪拌 30 分鐘，之後，藉由 5 分鐘之離心分離而進行固液分離 5 分鐘，並回收固形分。

[保護材之 TG-DTA 測定]

對於洗淨後之固形分，與比較例 1 相同地進行 TG-DTA 測定，將其 DTA 曲線表示在第 2 圖中。由替換前(第 1 圖)與替換後(第 2 圖)之對比可知，在替換後，於第 1 圖所見之波峰係已消失，而觀測到新的波峰。由此事實，而認為保護材是由胺 A(油胺)替換成辛胺。

[平均粒徑 D_{TEM} 之測定]

在對於試料粉末(經辛胺之保護材所被覆之洗淨後的濕狀態的固形分)藉由 TEM(日本電子公司製 JEM-2010)所觀察之銀粒子中，隨意選擇出不重疊之獨立的 300 個銀粒子，計測其粒徑(影像上之長徑)。藉由將各個粒子之粒徑予以算術平均，而求得平均粒徑 D_{TEM} 。

[X 線結晶粒徑 D_X 之測定]

將試料粉末(經辛胺之保護材所被覆之洗淨後的濕狀態的固形分)塗佈在玻璃製小槽(cell)中，安裝於 X 線繞射裝置中，以與比較例 1 相同之條件求得 X 線結晶粒徑 D_X 。

[銀塗料之調製]

在上述洗淨後之固形分中加入少量之十氫萘後，使用混練脫泡器，得到 50 質量%之銀塗料。

[塗膜之形成]

使用塗佈器，藉由將銀塗料塗佈在與比較例 1 相同之

基板上而形成塗膜。

[鍛燒膜之形成]

藉由與比較例 1 相同之方法來進行。

[鍛燒膜之比電阻(體積電阻)測定]

藉由與比較例 1 相同之方法進行。但是，也測定在鍛燒溫度 100°C 之情形。

< 實施例 1 >

依照比較例 1 記載之「銀粒子之合成」而合成銀奈米粒子，使經胺 A(油胺)被覆之銀粒子在四氫萘中單分散而得到銀粒子分散液。替換之胺 B 在實施例 1 是採用己胺。在此，為了確認再現性，將使用以下所示條件進行 7 次的實驗結果，以 n=1 至 7 記載在後述之表 1 中。

[己胺替換粒子之生成]

準備作為胺 B 之試劑之己胺($C_6H_{13}-NH_2$ ，和光純藥公司製的特級品)84.4g。此係相對於 Ag 為 10.0 當量之量。另外，準備以促進反應為目的之異丙醇(和光純藥公司製之特級品)100.3g，混合己胺與異丙醇。之後，在以比較例 1 之方法所得到之銀粒子分散液(胺 A 被覆量是 8.0 質量%，銀濃度約 50 質量%)18.0g 中，添加己胺與異丙醇之混合液。之後，將反應容器在水浴中使液溫在 60°C，一面加熱，一面以 400rpm 維持攪拌狀態並進行 5 小時之替換反應。停止攪拌時，觀察到有生成沉降粒子。

[固液分離及洗淨]

對於上述反應液添加 405.3g 之甲醇(相當於反應液之質量的 2 倍)。此是為了促進沉降而添加。藉由 5 分鐘之離心分離而將此液予以固液分離。回收所得到之固形分，在此固形分中更進一步添加 80.1g 之甲醇並進行超音波分散 30 分鐘，之後，藉由 5 分鐘之離心分離而進行固液分離，並回收固形分。

[保護材之 TG-DTA 測定]

對於洗淨後之固形分，與比較例 1 相同地進行 TG-DTA 測定，將其 DTA 曲線的代表例($n=6$ 之例)表示在第 3 圖中。由替換前(第 1 圖)與替換後(第 3 圖)之對比可知，在替換後，於第 1 圖所見到之波峰係已消失，而觀測到新的波峰。由此事實，而認為保護材是由胺 A(油胺)替換成己胺。

[平均粒徑 D_{TEM} 之測定]

對於試料粉末(經己胺之保護材所被覆之洗淨後的濕狀態的固形分)，以與比較 2 相同之方法求得平均粒徑 D_{TEM} 。

[X 線結晶粒徑 D_X 之測定]

以與比較 2 相同之方法求得 X 線結晶粒徑 D_X 。

[銀塗料之調製]

以與比較例 2 相同方法得到 50 質料%之銀塗料。

[塗膜之形成]

以與比較例 2 相同方法而形成塗膜。

[鍛燒膜之形成]

藉由與比較例 2 相同之方法來進行。

[鍛燒膜之比電阻(體積電阻)測定]

藉由與比較例 2 相同之方法來進行。

<實施例 2>

依照比較例 1 記載之「銀粒子之合成」而合成銀奈米粒子，使經胺 A(油胺)被覆之銀粒子在四氫萘中單分散而得到銀粒子分散液。關於替換之胺 B，與實施例 1 相同是採用己胺。在此，使用分散有經己胺 B 所被覆之銀粒子的銀粒子分散液，確認低溫燒結性之時間依賴性。

[己胺替換粒子之生成]

準備作為胺 B 之試劑之己胺($C_6H_{13}-NH_2$ ，和光純藥公司製的特級品)42.2g。此係相對於 Ag 為 5.0 當量之量。另外，準備以促進反應為目的之異丙醇(和光純藥公司製之特級品)50.1g，混合己胺與異丙醇。之後，在以比較例 1 之方法所得到之銀粒子分散液(胺 A 被覆量是 8.0 質量%，銀濃度約 50 質量%)18.0g 中，添加己胺與異丙醇之混合液。之後，將反應容器在水浴中使液溫在 $60^{\circ}C$ ，一面加熱，一面以 400rpm 維持攪拌狀態並進行 5 小時之替換反應。停止攪拌時，觀察到有生成沉降粒子。

[固液分離及洗淨]

對於上述反應液添加 220.7g 之甲醇(相當於反應液之質量的 2 倍)。此是為了促進沉降而添加。添加後將該液攪拌混合 30 分鐘，之後靜置 12 小時。靜置後，藉由除去上

清液而固液分離。回收所得到之沉澱物，在此沉澱物中更進一步添加 80.1g 之甲醇並進行 30 分鐘之攪拌混合，藉由 5 分鐘之離心分離而進行固液分離，並回收固形分。

[銀粒子分散液之製作]

準備作為液狀有機媒質之十氫萘。於其中混合・分散前述洗淨後之固形分，藉由離心分離機而進行固液分離 30 分鐘，回收經分離之液體。在此液中單分散有經胺 A 被覆之銀粒子。

[保護材之 TG-DTA 測定]

對於洗淨後之固形分，與比較例 1 相同地進行 TG-DTA 測定，將其 DTA 曲線表示在第 4 圖中。由替換前(第 1 圖)與替換後(第 4 圖)之對比可知，在替換後，於第 1 圖所見到之波峰係已消失，而觀測到新的波峰。由此事實，而認為保護材是由胺 A(油胺)替換成己胺。又，此時之熱減量是 3.3%。

[平均粒徑 D_{TEM} 之測定]

對於試料粉末(經己胺之保護材所被覆之洗淨後的濕狀態的固形分)，以與比較例 2 相同之方法求得平均粒徑 D_{TEM} 。

[X 線結晶粒徑 D_X 之測定]

以與比較例 2 相同之方法求得 X 線結晶粒徑 D_X 。

[銀塗料之調製]

以與比較例 1 相同之方法得到 67.5 質料%之銀塗料。此銀粒子分散液因經確認為具有作為印墨之可塗佈特性，

因而就直接將此銀粒子分散液作為銀塗料使用。

[塗膜之形成]

以與比較例 1 相同之旋轉塗佈法而形成塗膜。

[鍛燒膜之形成]

除了以與比較例 2 相同之方法進行實驗之外，在本例中更進一步使用以下之方法形成鍛燒膜。

將經形成有塗膜之基板，在熱盤上於大氣中各於 200°C、120°C、100°C 之各溫度中進行鍛燒。此時，不進行預備鍛燒，藉由使鍛燒時間(在上述溫度中之保持時間)變化成 5、10、30、60 分鐘，而得到在各保持時間之「200°C 鍛燒膜」、「120°C 鍛燒膜」以及「100°C 鍛燒膜」。

[鍛燒膜之比電阻(體積電阻)測定]

藉由與比較例 2 相同之方法來測定。將上述鍛燒膜之形成以與比較例 2 相同之方法來進行時的結果表示在表 1 中。將上述各保持時間的鍛燒膜之結果表示在表 2 中。

由表 1 可知，比較例 2 之經吸附辛胺而成的保護材所被覆之銀奈米粒子，雖然是在 120°C 之所謂低溫下可充分燒結者，但當鍛燒溫度變成 100°C 時，導電膜之比電阻急激上昇。相對於此，實施例 1、2 之經吸附己胺而成之保護材所被覆之銀奈米粒子，在鍛燒溫度 100°C 也為安定而維持充分低的比電阻。

另外，由表 2 可知，即使沒有進行預備鍛燒且僅有 5 分鐘之所謂短時間的鍛燒時間，也可得到在 100°C 之 25 μ m $\Omega \cdot$ cm 以下之充分低的比電阻。

將此等之關係表示於第 6 圖中。

[表 1]

例No.	保護材之種類		替換操作條件					粒徑		保護材之構成 A: 胺A B: 胺B	鍛燒膜之比電阻 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		
	初期保護材 胺A	替換保護材 胺B	有機 媒質	添加醇	時間 (h)	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	攪拌 (rpm)	D_x at 25 $^{\circ}\text{C}$ (nm)	D_{TEM} at 25 $^{\circ}\text{C}$ (nm)		100 $^{\circ}\text{C}$ 鍛燒	120 $^{\circ}\text{C}$ 鍛燒	200 $^{\circ}\text{C}$ 鍛燒
比較例1	油胺	-	-	-	-	-	-	5.33	8.50	A	-	超載	3.6
比較例2	油胺	辛胺	四氫萘	異丙醇	5	60	400	5.36	9.72	B	31.7	8.7	2.7
實施例1	油胺	己胺	四氫萘	異丙醇	5	60	400	6.20	9.37	B	8.4	5.9	3.4
								5.94	9.33	B	11.8	9.7	3.7
								5.22	9.74	B	10.5	7.6	4.7
								5.36	8.62	B	9.5	6.0	3.8
								6.47	8.41	B	10.3	5.1	5.6
								5.52	9.25	B	7.9	6.5	3.1
								6.12	9.85	B	11.1	8.5	3.4
實施例2	油胺	己胺	四氫萘	異丙醇	5	60	400	5.05	8.89	B	12.0	8.1	4.4

表1

[表 2]

表2

例 No.	鍛燒溫度 (°C)	鍛燒膜之比電阻(無預備鍛燒) ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)			
		5分鐘 鍛燒	10分鐘 鍛燒	30分鐘 鍛燒	60分鐘 鍛燒
實施例2	100	23.0	17.9	13.6	8.9
	120	12.0	8.7	8.7	6.5
	200	5.9	4.7	5.0	3.8

【圖式簡單說明】

第 1 圖 關於比較例 1 在銀塗料中使用之粒子的保護材之 DTA 曲線。

第 2 圖 關於比較例 2 在銀塗料中使用之粒子的保護材之 DTA 曲線。

第 3 圖 關於實施例 1 之 $n=6$ 之例，在銀塗料中使用之粒子的保護材之 DTA 曲線。

第 4 圖 關於實施例 2 在銀塗料中使用之粒子的保護材之 DTA 曲線。

第 5 圖 在實施例 1 之 $n=6$ 之例所得之銀粒子的 TEM 像片。

第 6 圖 表示在實施例 2 所得之鍛燒膜的鍛燒時間與體積電阻之關係圖。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種銀微粉，係由在表面吸附有己胺之平均粒徑 D_{TEM} 為 3 至 20nm 之銀粒子所構成，其中，該銀微粉係具有下述性質：將該銀微粉與有機媒質混合而製成銀塗料，並將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 120°C 鍛燒時，會形成比電阻在 $25\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下之導電膜。
2. 一種銀微粉，係由在表面吸附有己胺之 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子所構成，其中，該銀微粉係具有下述性質：將該銀微粉與有機媒質混合而製成銀塗料，並將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 120°C 鍛燒時，會形成比電阻在 $25\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下之導電膜。
3. 一種銀微粉，係由在表面吸附有己胺之平均粒徑 D_{TEM} 為 3 至 20nm 之銀粒子所構成，其中，該銀微粉係具有下述性質：將該銀微粉與有機媒質混合而製成銀塗料，並將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 100°C 鍛燒時，會形成比電阻在 $25\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下之導電膜。
4. 一種銀微粉，係由在表面吸附有己胺之 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子所構成，其中，該銀微粉係具有下述性質：將該銀微粉與有機媒質混合而製成銀塗料，並將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 100°C 鍛燒時，會形成比電阻在 $25\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下之導電膜。
5. 一種銀印墨，係藉由使申請專利範圍第 1 至 4 項中任一種銀微粉分散到液狀有機媒質 S 中而成者。
6. 如申請專利範圍第 5 項之銀印墨，其中，液狀有機媒

- 質 S 為芳香族煙。
7. 如申請專利範圍第 5 項之銀印墨，其中，液狀有機媒質 S 為十氫萘。
 8. 一種銀塗料，係以在表面吸附有己胺之平均粒徑 D_{TEM} 為 3 至 20nm 之銀粒子作為成分之銀塗料，當將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 120°C 鍛燒時，具備會變成比電阻在 $25 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之導電膜的性質。
 9. 一種銀塗料，係以在表面吸附有己胺之 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子作為成分之銀塗料，當將塗佈此銀塗料而成之塗膜在大氣中以 120°C 鍛燒時，具備會變成比電阻在 $25 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之導電膜的性質。
 10. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之銀塗料，其中，當將塗佈該銀塗料而成之塗膜在大氣中以 100°C 鍛燒時，具備會變成比電阻在 $25 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之導電膜的性質。
 11. 一種如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之銀微粉的製造方法，其具有下述之步驟：

將經具有不飽和鍵之分子量 200 至 400 之 1 級胺 A 所被覆之平均粒徑 D_{TEM} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子在有機媒質中單分散而成之銀粒子分散液、與己胺混合的步驟；

藉由使此混合液於攪拌狀態下保持在 5 至 80°C 而生成沉降粒子的步驟；以及

藉由固液分離操作而將前述沉降粒子作為固形分

予以回收的步驟。

12. 如申請專利範圍第 11 項之銀微粉的製造方法，其中，
1 級胺 A 為油胺。

13. 一種如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之銀印墨的
製造方法，其具有下述之步驟：

將經具有不飽和鍵之分子量 200 至 400 之 1 級胺
A 所被覆之平均粒徑 D_{TEN} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒
徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子在有機媒質中單分散而成
之銀粒子分散液、與己胺混合的步驟；

藉由使此混合液於攪拌狀態下保持在 5 至 80°C 而
生成沉降粒子的步驟；

藉由固液分離操作而將前述沉降粒子作為固形分
予以回收的步驟；

洗淨所得之固形分的步驟；以及

使洗淨後之固形分分散到液狀有機媒質 S 中的步驟。

14. 如申請專利範圍第 13 項之銀印墨的製造方法，其中，
1 級胺 A 為油胺。

15. 一種如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之銀塗料的
製造方法，其具有下述之步驟：

將經具有不飽和鍵之分子量 200 至 400 之 1 級胺
A 所被覆之平均粒徑 D_{TEN} 為 3 至 20nm 或 X 線結晶粒
徑 D_X 為 1 至 20nm 之銀粒子在有機媒質中單分散而成
之銀粒子分散液、與己胺混合的步驟；

藉由使此混合液於攪拌狀態下保持在 5 至 80°C 而

生成沉降粒子的步驟；

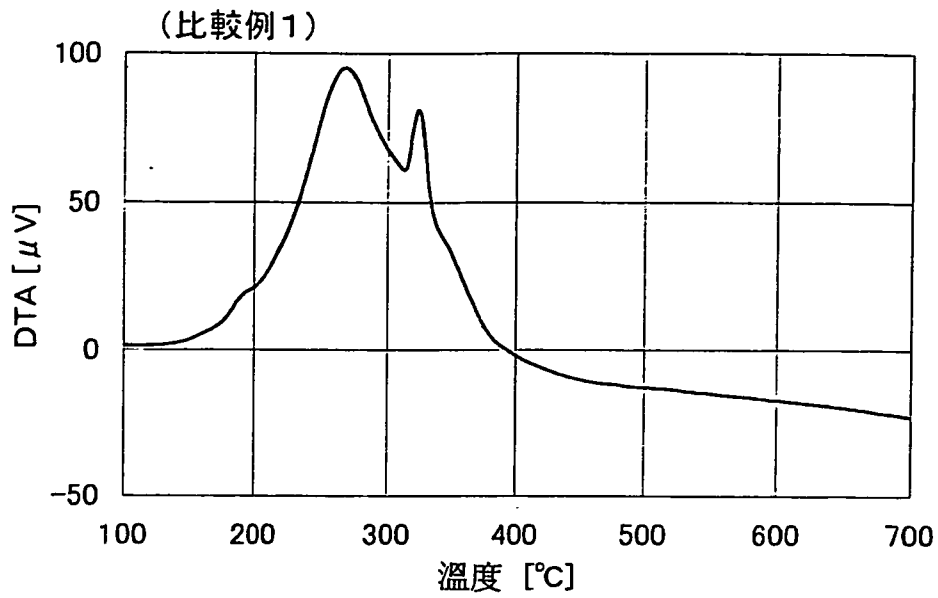
藉由固液分離操作而將前述沉降粒子作為固形分
予以回收的步驟；

洗淨所得之固形分的步驟；以及

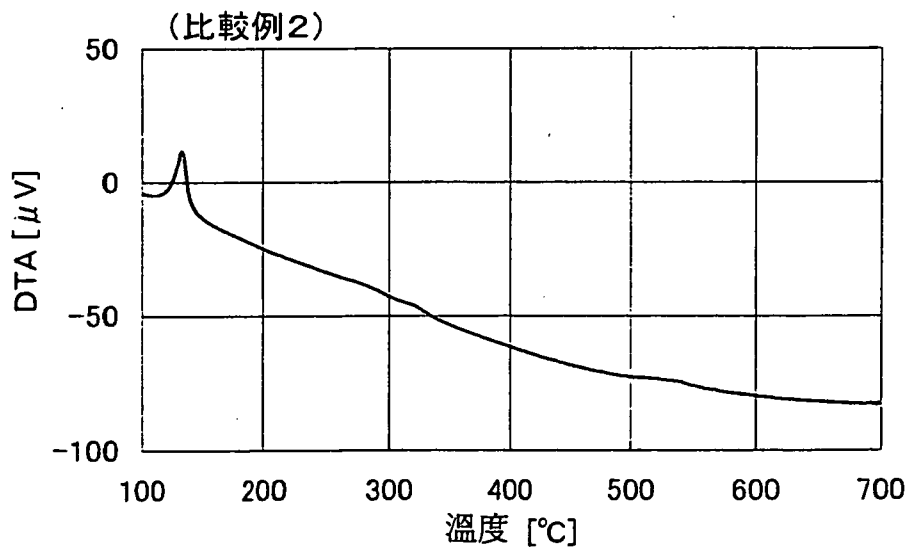
將洗淨後之固形分與有機媒質混合，並製成可塗
佈之性狀的步驟。

16. 如申請專利範圍第 15 項之銀塗料的製造方法，其中，
1 級胺 A 為油胺。

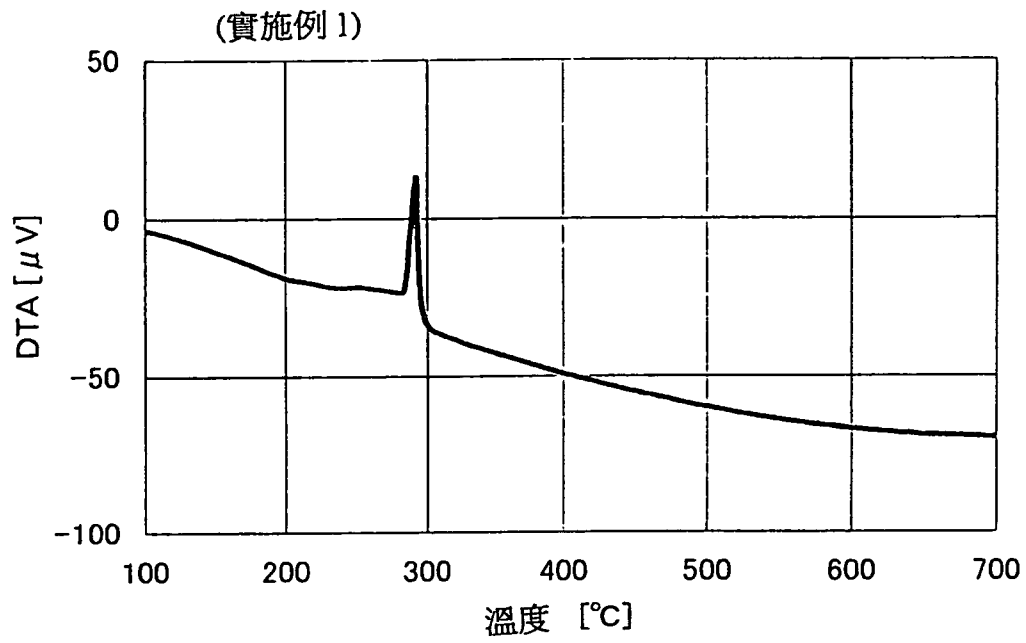
八、圖式：



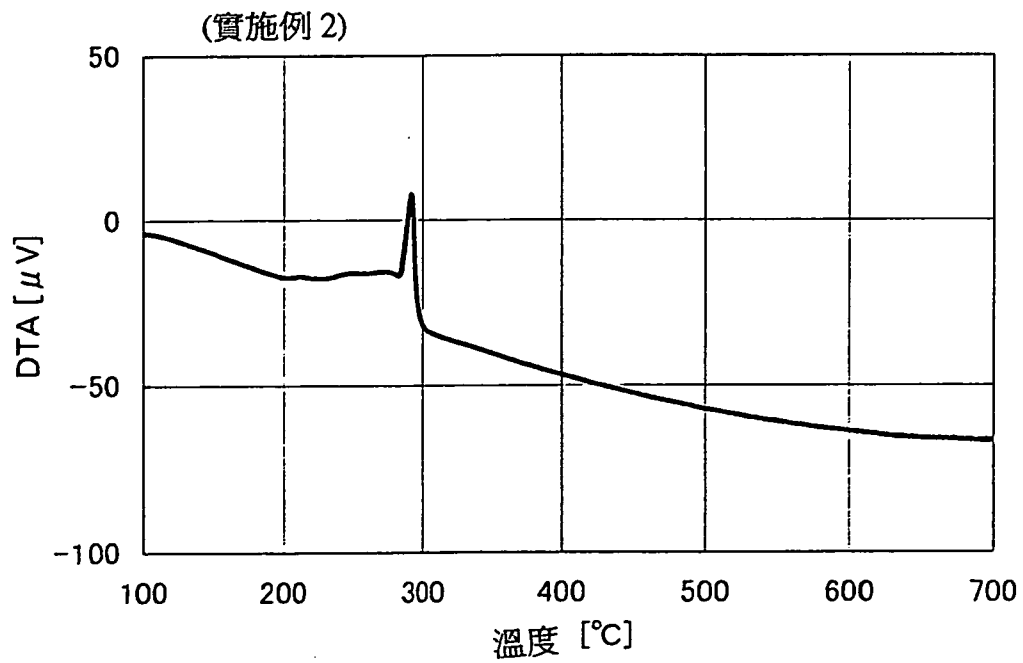
第 1 圖



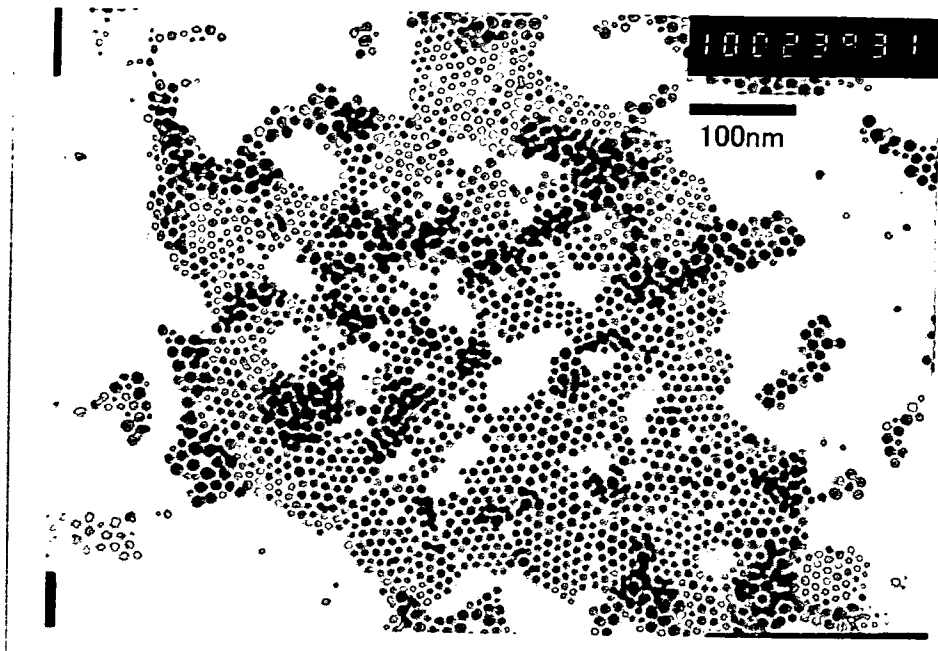
第 2 圖



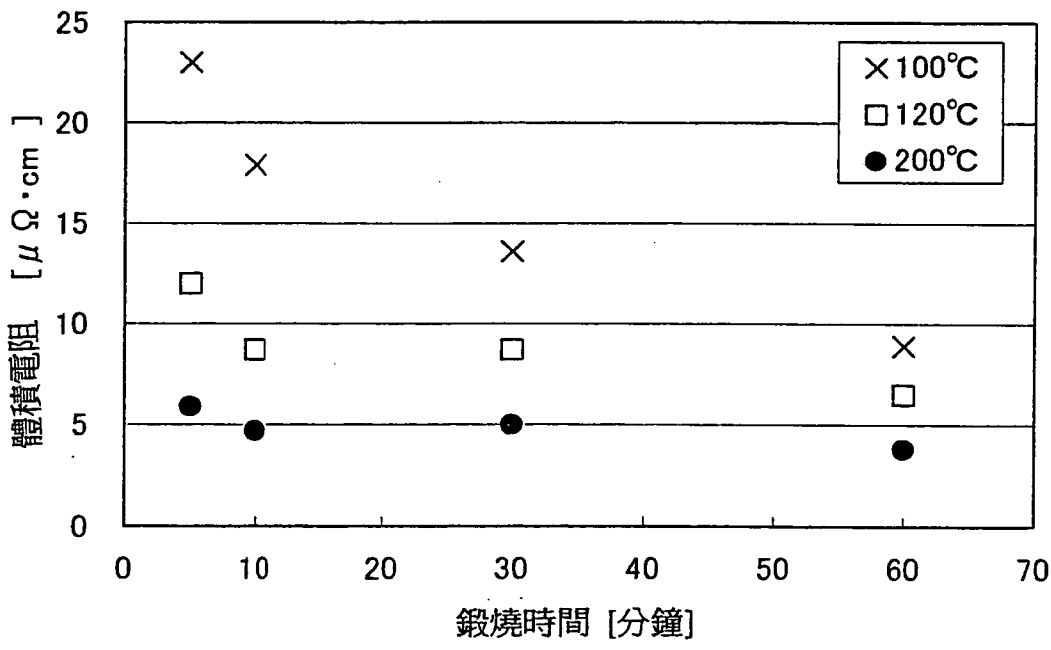
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖