



(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 I530963 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：101115136 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/02 (2006.01)** **H05K3/12 (2006.01)**

(30)優先權：2011/04/28 日本 2011-100657
2012/04/27 世界智慧財產權組織 PCT/JP2012/061448

(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：中野谷太郎 NAKANNOYA, TARO (JP)；樋之津崇 HINOTSU, TAKASHI (JP)；齋藤宏敏 SAITO, HIROTOSHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：
JP 2006-196278A JP 2009-13449A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

平板狀之銀微粒子和其製造方法，及使用其之糊膏和使用糊膏之印刷電路

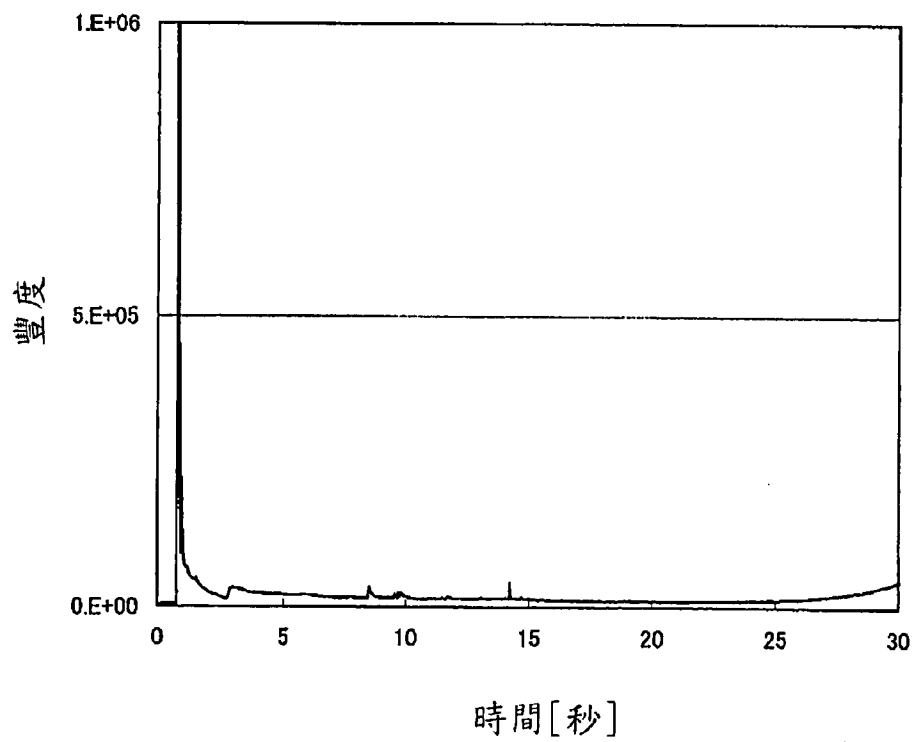
(57)摘要

本發明係提供一種導電性糊膏，其即便經由 200°C 左右的低溫熱處理，仍呈現低電阻值。本發明係提供一種銀微粒子，其係平板狀之銀微粒子，在其表面上附著有碳數 2~10 的有機物，從 SEM 影像所計算出之厚度方向的粒徑平均值(以下記載為「 d_{SEM-T} 」)係 10~200nm，且長邊方向的粒徑平均值(d_{SEM-L})與上述厚度方向的粒徑平均值(d_{SEM-T})之比(d_{SEM-L}/d_{SEM-T})的深寬比係 2~100。

指定代表圖：

圖2

銀微粒子A GC-MS圖譜



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：101115136

※申請日：101/04/27

※IPC 分類：H01B 1/06 (2006.01)

H05K 3/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

平板狀之銀微粒子和其製造方法，及使用其之糊膏和使用糊膏之印刷電路

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種導電性糊膏，其即便經由 200°C 左右的低溫熱處理，仍呈現低電阻值。本發明係提供一種銀微粒子，其係平板狀之銀微粒子，在其表面上附著有碳數 2~10 的有機物，從 SEM 影像所計算出之厚度方向的粒徑平均值(以下記載為「 d_{SEM-T} 」)係 10~200nm，且長邊方向的粒徑平均值(d_{SEM-L})與上述厚度方向的粒徑平均值(d_{SEM-T})之比(d_{SEM-L}/d_{SEM-T})的深寬比係 2~100。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 2 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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】

本發明係關於適用於微細佈線、接合體等的平板狀之銀微粒子和其製造方法、及含有該粒子的糊膏和使用該糊膏的印刷電路。

【先前技術】

過去以來，為了形成電子零件的電極或電路，係使用使銀粒子分散於有機介質中的導電性糊膏。導電性糊膏所使用的銀粒子，較佳係使用銀粒子彼此間的接觸面積較大之平板狀銀粒子(例如參照專利文獻 1)。

再者，近年隨電子機器的小型化演進，正指向佈線的微細化進展。特別係為達佈線的微細化，便必須在確保所描繪之佈線的導電性之前提下，使佈線更纖細地形成。因此，銀粒子本身亦朝微粒子化演進。專利文獻 2 揭示有利用濕式反應所獲得的平板狀之銀微粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利第 3874634 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2009-13449 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

依單純步驟獲得具有平板形狀之銀微粒子的手法，如先前

所示，可例示專利文獻 2 所記載的方法。但是，為了能以所製得之微粒子獲得具有導電性的膜，須有 250°C 的加熱。已知若銀微粒子微細化便可降低熔點，若需要進行該溫度的加熱，則難謂可充分享受將銀微細化的效果。結果，會有形成金屬佈線的基板種類亦受限制的問題。因此，期待提供能以更低溫呈現導電性的糊膏。

本發明係有鑒於此種習知技術所存在的問題而完成，其目的在於提供：即便經由 200°C 左右的低溫熱處理，仍呈現低電阻值的導電性糊膏。

(解決問題之手段)

本發明者等人為達成此目的，經深入鑽研，結果發現藉由使用以下所示的平板狀之銀微粒子、平板狀之銀微粒子之製造方法、及含有上述平板狀之銀微粒子的導電性糊膏，便可解決上述問題。

本發明的粒子係平板狀之銀微粒子，在其表面上附著有碳數 2~10 的有機物，從 SEM 影像所計算出之厚度方向的粒徑平均值(以下記載為「 d_{SEM-T} 」)係 10~200nm，且長邊方向的粒徑平均值(d_{SEM-L})與上述厚度方向的粒徑平均值(d_{SEM-T})之比(d_{SEM-L}/d_{SEM-T})的深寬比係 2~100。

本發明的平板狀之銀微粒子之製造方法，係將水溶性銀化合物、水溶性錯合劑、碳數 3~10 的有機物、及由有機物所構成的還原劑添加至水中，而製作平板狀之銀微粒子。

再者，平板狀之銀微粒子之製造方法中，係添加檸檬酸或其衍生物。

再者，平板狀之銀微粒子之製造方法中，由有機物所構成的還原劑係抗壞血酸或其衍生物或異構物。

本發明的導電性糊膏係含有上述平板狀之銀微粒子。

再者，在導電性糊膏中，係共同混合有上述平板狀之銀微粒子，與從 SEM 影像所計算出之長邊方向的粒徑平均值(以下記載為「 D_{SEM-L} 」)為 2.5~15.0 μm 、且相對於上述平板狀之銀微粒子之 d_{SEM-L} 為 3~50 倍範圍之銀粒子。

再者，上述銀粒子的形狀係平板狀。

(發明效果)

藉由使用本發明所示之糊膏形成佈線，便可形成即便經由 200°C 左右的低溫熱處理，仍呈現充分導電性的佈線，俾可擴大基板的選擇幅度。

【實施方式】

以下，針對平板狀之銀微粒子、平板狀之銀微粒子之製造方法、及導電性糊膏的最佳形態進行說明。

< 平板狀之銀微粒子 >

本發明的平板狀之銀微粒子係利用碳數 2~10 的有機物被覆表面。若利用碳數超過 10 的高分子有機物進行被覆，則在形成導電膜時，會導致較難於低溫使有機物進行熱分解。結果，無法充分降低電阻值，故而不佳。被覆表面的有機物

較佳係碳數 2~8、更佳係碳數 2~6 的有機物。又，即便為碳數較少的有機物，若被覆量變多，便會產生如前述無法降低電阻值的問題。被覆量可為 3.0 質量%以下且 0.1 質量%以上，較佳係 2.0 質量%以下且 0.1 質量%以上、更佳係 1.0 質量%以下且 0.1 質量%以上。

再者，本發明的平板狀之銀微粒子係 d_{SEM-T} 為 10~200nm。若厚度方向的粒徑有變化，則相對地粒子長邊方向大小亦會有變化，因而若逾越此範圍之外，便會如上述般因糊膏的黏度、填充性而產生不良情況。另外， d_{SEM-T} 值更佳係 10~190nm。又，此處所謂「長邊方向大小」係指板狀形狀的板面部分之對角線中，所觀測到最長的長度。

再者，本發明的平板狀之銀微粒子係粒子深寬比 (d_{SEM-L}/d_{SEM-T}) 較佳為 2~100、更佳為 3~50。藉由將深寬比在此範圍內的平板狀之銀微粒子、與市售銀粒子進行混合，便可使塗佈膜的填充性呈良好，有效於降低電阻率。又，藉由增加接觸面積，亦有效於降低接觸電阻。此時，平板狀之銀微粒子係 d_{SEM-L} 為 60~2,000nm、更佳為 105~1,900nm。

< 平板狀之銀微粒子之製造方法 >

本發明的平板狀之銀微粒子之製造法，係採用濕式還原法，利用銀離子分散液之調液步驟、銀之還原步驟、銀粒子之洗淨步驟、以及銀粒子之乾燥步驟，而獲得平板狀之銀微粒子。以下，針對本發明的銀微粒子之製造方法進行詳細說

明。

(銀離子分散液之調液步驟)

本步驟中，將銀化合物、錯合物、以及碳數 3~10 的有機物進行混合，而獲得銀離子分散液。針對本步驟所使用的物質，以下進行詳細說明。

(銀化合物)

從成本、安全性的觀點而言，本反應較佳係在水中實施，若成為原料的銀化合物亦屬於水溶性，從反應均勻性的觀點而言，係屬較佳。具體而言，對水呈現溶解性的銀化合物係可例示硝酸銀、醋酸銀等，從溶解容易度的觀點而言，較佳係硝酸銀。又，亦可利用銀本身經酸溶解的溶液。

(錯合劑)

所謂「錯合劑」係指與金屬離子相鍵結而使錯離子形成者。藉由使用錯合劑，便可安定地生成平板狀之銀微粒子。又，藉由使反應液成為酸性側，便可使將粒子形狀調整為平板狀之事較為容易。因此，較佳係在水溶液中使用酸性錯合劑。此種錯合劑係可例示如檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、蘋果酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、伊康酸、酞酸、異酞酸、對酞酸等羧酸或氧基羧酸系錯合劑；以及 EDTA (乙二胺四醋酸)、DTPA (二乙三胺五醋酸)、IDA (亞胺二醋酸)、NTA (氮基三醋酸) 等胺羧酸系錯合劑。

(被覆物用有機物)

碳數 3~10 的有機物係作為所還原析出之銀微粒子的立體障礙而發揮作用，防止粒子彼此間進行凝集。若碳數為 1、2，便無法充分發揮作為立體障礙的作用，導致粒子呈粗大化。另一方面，若碳數大於 10，因為較難以低溫使有機物進行熱分解，因而導致在成形為導電性膜時無法充分降低電阻值，故而不佳。較佳係碳數 3~8、更佳係碳數 3~6 的有機物。

(銀之還原步驟)

本步驟中，係對上述調液步驟所製作的銀離子分散液，藉由添加還原劑而獲得銀微粒子。針對本步驟所使用的還原劑進行詳細說明。

(還原劑)

為能獲得均勻的平板狀粒子，必須使用還原力較弱的還原劑。具體而言，較佳係由有機物所構成的還原劑。更具體係可例示如屬於具有醛基之有機物的甲酸、草酸、抗壞血酸、乙醛；屬於單糖類的葡萄糖(glucose)、果糖(fructose)；屬於二糖類的麥芽糖(maltose)、纖維雙糖、果糖。

(銀微粒子之回收及洗淨步驟)

在經過還原步驟而獲得的銀微粒子中，因為含有未受被覆的過剩有機物，因而在回收粒子之後必須將有機物予以洗淨。洗淨溶劑較佳係使用純水。回收及洗淨的方式係可舉例

如傾析法、壓濾法等，惟並不僅侷限於該等。

(銀微粒子之乾燥步驟)

因為經洗淨後的粒子會含有較多的水分，因而在使用前必須去除水分。水分除去的方法較佳係採取真空乾燥。溫度較佳係設為 100°C 以下，更佳係設為 80°C 以下。若過度施加熱，在乾燥的時點會導致粒子彼此間進行燒結，故而不佳。

<銀微粒子之評估方法>

● 所製作的平板狀之銀微粒子係依照以下的方法，實施被覆物的附著量評估、被覆物的碳數評估、粒徑的評估。

(被覆物的附著量)

被覆物的附著量係將銀微粒子以成為厚度 1~2mm 之方式裝入灰分測定用灰皿(方型 50×30×10mm)中，將該灰分測定用灰皿利用蒙焯爐(Muffle Furnace) (YAMATO 科學股份有限公司製 FO310)進行燒成，再從該燒成前後的質量計算出。又，該燒成的條件係在大氣中依升溫速度 10°C/min，從 25°C 升溫至 700°C，然後再施行自然冷卻直到冷卻至室溫為止的條件。

● (被覆物的碳數評估)

被覆物的碳數係例如藉由將所獲得銀粒子利用 GC-MS 施行有機物成分的確認而實施。本發明中，係使用 GC-MS 裝置(Aglent technologies 股份有限公司製的 7890A GC System 及 5975C inert XL EI/CI MSD)，在氦環境下，將銀粒子加熱

至 350°C，再將氣化的氣體成分使用管柱(J&W Scientific 公司製 DB-5HT 123-5731，流量 2.0ml/分鐘)施行分離、捕集，而實施被覆物的評估。

(粒徑評估)

再者，本發明中，長邊方向與厚度方向的粒徑計算方法係如下示。使用掃描式電子顯微鏡(日立高科技製 S-4700)實施粒子表面的觀察。觀察時的放大倍率係當粒子尺寸大約為 500nm 以下時便設為 30,000 倍，當粒子尺寸大約為 500~2,000nm 時便設為 10,000 倍，當粒子尺寸大約為 2,000nm 以上時便設為 3,000 倍。針對經觀察所獲得之 50 個以上的任意粒子，利用影像解析軟體[旭化成工程股份有限公司製 A 像君(註冊商標)]計算出粒徑。

<含有平板狀之銀微粒子的糊膏>

針對使用本發明所記載之平板狀之銀微粒子而製作的導電性糊膏進行詳細說明。

(銀粒子)

對於銀粒子，其特徵在於使用本發明所記載之平板狀之銀微粒子。又，亦可混合使用依公知方法所製作的銀粒子，一般而言，所混合銀粒子的形狀較佳係平板狀之銀粒子。

所混合的銀粒子較佳係 D_{SEM-L} 為 2.5~15.0 μm ，且為本發明所記載平板狀之銀微粒子的 d_{SEM-L} 之 3~50 倍。更佳係 D_{SEM-L} 為 3.0~10.0 μm ，且為平板狀之銀微粒子的 d_{SEM-L} 之

5~20 倍。藉由依此混合大小不同的 2 種銀粉末，便可使填充性呈良好，俾使電阻率與接觸電阻呈良好。

(分散媒)

本發明的導電性糊膏中所使用之分散媒，較佳係屬於極性溶劑。若選擇極性溶劑，因為蒸氣壓較低，就操作方面而言係較佳。特別係若使用與各種樹脂具有相溶性質者便不會有問題，較佳係使用酯系、醚系、酮系、醚酯系、醇系、烴系、胺系等有機溶劑。

(分散劑)

在本發明的導電性糊膏中亦可添加能使銀粒子更良好分散的分散劑。藉由使用此種分散劑，在糊膏中便可確保粒子的獨立性。就其性質而言，只要是與粒子表面間具有親和性，且對分散媒亦具有親和性者便可，亦可使用市售通用物。例如不僅為單獨種類、亦可併用使用。其添加量係相對於銀粒子的質量為 3.0 質量%以下、較佳係 1.0 質量%以下、更佳係 0.5 質量%以下。

(樹脂)

在本發明的導電性糊膏中所應添加之樹脂，係可採用廣泛周知的熱硬化型或熱可塑型之任一種樹脂。作為具體例，就熱硬化性樹脂而言，可自酚樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、異氰酸酯化合物、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、聚矽氧樹脂等之中選擇。又，就熱可塑性樹脂而言，可自丙烯酸系樹脂、

聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等之中選擇。樹脂的添加量係相對於銀粒子的質量，可設為 2~20 質量%、較佳為 2~15 質量%。若所添加的樹脂量過多，則會導致經燒成後在佈線中殘留必要以上的樹脂，而對導電性造成大幅影響，故而不佳。另一方面，若添加量較少，則無法確保佈線與基板間之密接性，因而必須至少添加 2 質量%左右。

在導電性糊膏中，一般大多均有使用熱硬化型環氧樹脂，而在環氧樹脂中，從提高儲存安定性的觀點而言，較佳係多元環氧化合物。又，多元環氧樹脂之中，較佳係生產性壓倒性高的環氧丙基型環氧樹脂，從硬化物的接著性與耐熱性優異之觀點而言，更佳係多元酚類經施行環氧丙基化而成的環氧樹脂。依此，較佳係雙酚型環氧樹脂、特佳係將雙酚 A 施行環氧丙基化而成的環氧樹脂、以及將雙酚 F 施行環氧丙基化而成的環氧樹脂。

再者，樹脂的形態較佳係呈液狀。另外，環氧當量較佳係 300 以下。若環氧當量成為大於 300 的值，則組成物會變成固態，導致電阻值提高，且在使用之際會造成操作上的不便，故而不佳。

當樹脂係使用環氧樹脂的情況，便必須併用硬化劑，硬化劑的種類係可使用市售通用物。又，不僅可為單獨種類，亦可併用使用。硬化劑的種類係可舉例如：胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、咪唑類、路易斯酸(Lewis acid)、布忍斯特酸

(Bronsted acid)、酚樹脂等。

< 導電性糊膏之製造 >

將銀粒子、以及分散媒、樹脂等成分進行混合後，導入混練脫泡機中而形成該成分的混練物。然後，依情況施行機械性分散處理而形成糊膏。

上述機械性分散處理中，在不會伴隨銀粒子明顯改質的條件下，亦可採用公知任一方法。具體而言，係可例示如：超音波分散、分散機、三輥研磨機、球磨機、珠磨機、雙軸捏合機、自公轉式攪拌機等，該等係可單獨使用、或亦可併用複數種。

< 導電膜的評估 >

作為所製作導電性糊膏的評估，係實施電阻率與接觸電阻的測定。

(電阻率)

使用膜厚 30 μ m 的金屬遮罩，依 10mm \square 的圖案在氧化鋁基板上施行整面印刷。將所獲得印刷基板利用燒成爐 (YAMATO 科學股份有限公司製 DKM400)，於大氣中施行 200 $^{\circ}$ C、60 分鐘的熱處理，再施行電阻率計算。

利用四端子型電阻率計 (三菱化學股份有限公司製 LORESTA GP MCP-T610 型)，測定導電膜的表面電阻，並利用表面粗糙度計 (東京精密股份有限公司製 Surfcom 1500D 型)，測定導電膜的厚度，且依下式(1)計算出電阻率。

電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)=表面電阻(Ω/\square) \times 膜厚(μm) $\times 100 \dots (1)$

(接觸電阻)

使用網版印刷機(Micor Tec 股份有限公司製 MT-320T)，依照圖 1 的圖案，在 ITO 玻璃基板(GEOMATEC 股份有限公司製 0006)上進行印刷。所獲得印刷基板利用燒成爐(YAMATO 科學股份有限公司製 DKM400)，於大氣中施行 200°C、60 分鐘的熱處理，再實施接觸電阻的測定。因此，以下的實施例中，測定接觸電阻可視為能夠形成印刷電路。

如圖 1 所示之圖案，係分別相隔開(1)300 μm 、(2)500 μm 、(3)1,000 μm 、(4)2,000 μm 的間隔，藉由依間隔不同的圖案測定電阻值，而計算出接觸電阻。具體而言，在將圖案間隔設為橫軸，且將實測電阻值設為縱軸時，將所獲得圖形的 Y 軸截距的一半視為「接觸電阻」。

[實施例]

< 實施例 1 >

(銀微粒子 A 之製作方法)

對純水 1,000g，添加作為銀化合物的硝酸銀結晶(東洋化學工業股份有限公司製特級品) 51.0g、作為錯合劑的檸檬酸一水合物(和光純藥工業股份有限公司製特級品) 50.2g、以及作為被覆用有機物的山梨酸鉀(和光純藥工業股份有限公司製特級品) 7.7g 之後，加溫至 50°C 而獲得銀離子分散液。

其次，對純水 1,000g，溶解作為還原劑的 L(+)-抗壞血酸

(和光純藥工業股份有限公司製特級品) 26.6g，加溫至 50°C 而獲得還原劑分散液。

在氮環境下，於攪拌上述銀離子分散液的狀態下，使用定量送液泵(東京理科器械股份有限公司製 RP-2100)，依 33ml/分鐘的速度添加還原劑分散液。然後，將液溫維持於 50°C，經保持 60 分鐘後便獲得銀微粒子。

對所獲得的銀微粒子，一邊流動著純水，一邊藉由施行抽吸過濾而洗淨粒子，去除多餘的雜質。然後，在 30°C 施行 12 小時的真空乾燥，便獲得銀微粒子的乾燥粉。另外，銀微粒子 A 的製造方法及特性係示於表 1。又，以下的銀微粒子(B 至 I)亦同樣示於表 1。

利用 SEM 觀察乾燥粉，結果係屬於平板狀之銀微粒子，且其 d_{SEM-L} 為 635nm、 d_{SEM-T} 為 142nm、深寬比為 4.5。

乾燥粉的 GC-MS 圖譜結果係示於圖 2。所觀察到的尖峰可確認係屬於醋酸。橫軸係時間(秒)，縱軸係豐度(abundance)。

<實施例 2>

(銀微粒子 B 之製作方法)

除了對銀離子分散液，在 pH 調節之目的下添加 60 質量% 硝酸(和光純藥工業股份有限公司製特級品) 4.2g 之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。

利用 SEM 觀察乾燥粉，結果係屬於平板狀之銀微粒子，

且其 d_{SEM-L} 為 885nm、 d_{SEM-T} 為 176nm、深寬比為 5.0。

< 實施例 3 >

(銀微粒子 C 之製作方法)

除了對銀離子分散液，於 pH 調節之目的下添加 60 質量% 硝酸(和光純藥工業股份有限公司製特級品) 10.5g 之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。

利用 SEM 觀察乾燥粉，結果係屬於平板狀之銀微粒子，且其 d_{SEM-L} 為 1132nm、 d_{SEM-T} 為 138nm、深寬比為 8.2。

< 實施例 4 >

(銀微粒子 D 之製作方法)

除了在大氣環境下實施反應，並將還原劑添加後的保持時間設為 3 小時之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。

利用 SEM 觀察乾燥粉，結果係屬於平板狀之銀微粒子，且其 d_{SEM-L} 為 873nm、 d_{SEM-T} 為 46nm、深寬比為 19.0。

< 實施例 5 >

(銀微粒子 E 之製作方法)

除了將添加劑由山梨酸鉀變更為沒食子酸水合物(東京化成工業股份有限公司製特級品)之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。

利用 SEM 觀察乾燥粉，結果係屬於平板狀之銀微粒子，且其 d_{SEM-L} 為 280nm、 d_{SEM-T} 為 40nm、深寬比為 7.2。

<比較例 1>

(銀微粒子 F 之製作方法)

除了將添加劑由山梨酸鉀變更為明膠(SIGMA-ALDRICH 公司製)之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。該銀微粒子的製作方法係與專利文獻 2 所記載之實施例相同。然而，本條件中，粒子對水的親和性非常良好，無法利用抽吸過濾施行洗淨與回收。其理由可認為因為明膠的主要成分係蛋白質，因而具有多數的羧基、胺基之類的官能基之緣故。

<比較例 2>

(銀微粒子 G 之製作方法)

除了相對於銀粉 F，將明膠的量變更為 1/4 之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。本條件中，因為粒子表面上所吸附的明膠少於銀微粒子 E，因而可施行回收。

利用 SEM 觀察乾燥粉，結果係屬於平板狀之銀微粒子，且其 d_{SEM-L} 為 628nm、 d_{SEM-T} 為 91nm、深寬比為 6.9。

利用 GC-MS 測定乾燥粉，結果如圖 3 所示可確認到數個尖峰。即，在添加劑中使用明膠的銀微粒子 G，可確認到使用高分子保護劑。

<比較例 3>

(銀微粒子 H 之製作方法)

除了將添加劑由山梨酸鉀變更為醋酸(關東化學股份有限

公司製特級品)之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。然而，本條件中，所獲得粒子係凝集粉，無法獲得目標之平板狀物。

<比較例 4>

(銀微粒子 I 之製作方法)

除了將還原劑由抗壞血酸變更為胼(和光純藥工業股份有限公司製特級品)之外，其餘均進行與銀微粒子 A 的情況同樣的步驟。然而，本條件中，所獲得粒子係凝集粉，無法獲得目標之平板狀物。

[表 1]

		銀粉之製造方法				銀粉之特性					
		pH調整劑	錯合劑	添加劑	還原劑	粒子形狀	粒子表面	被覆量	d _{SEM-L}	d _{SEM-T}	深寬比
實 施 例	1 銀粉A	未添加	檸檬酸一水合物	山梨酸鉀	抗壞血酸	平板狀	山梨酸	0.2質量%	635nm	142nm	4.5
	2 銀粉B	添加0.02mol/L	檸檬酸一水合物	山梨酸鉀	抗壞血酸	平板狀	山梨酸	0.2質量%	885nm	176nm	5.0
	3 銀粉C	添加0.05mol/L	檸檬酸一水合物	山梨酸鉀	抗壞血酸	平板狀	山梨酸	0.2質量%	1132nm	138nm	8.2
	4 銀粉D	未添加	檸檬酸一水合物	山梨酸鉀	抗壞血酸	平板狀	山梨酸	0.7質量%	873nm	46nm	19.0
	5 銀粉E	未添加	檸檬酸一水合物	沒食子酸水合物	抗壞血酸	平板狀	沒食子酸	1.8質量%	280nm	40nm	7.2
比 較 例	1 銀粉F	未添加	檸檬酸一水合物	明膠	抗壞血酸	粒子對水的親和性強，因而無法回收					
	2 銀粉G	未添加	檸檬酸一水合物	明膠	抗壞血酸	平板狀	明膠	0.8質量%	628nm	91nm	6.9
	3 銀粉H	未添加	檸檬酸一水合物	醋酸	抗壞血酸	凝集粉	/				
	4 銀粉I	未添加	檸檬酸一水合物	山梨酸鉀	胛	凝集粉	/				

(糊膏評估)

使用表 1 所示銀微粒子 A、G、H，實施糊膏的評估。

< 實施例 11 >

分別添加作為分散溶劑的萜品醇(和光純藥工業股份有限公司製特級品) 1.9g、作為分散劑的高分子系顏料分散劑 AJISPER PA-111 (Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製) 0.1g、作為樹脂的雙酚 F 型環氧樹脂 JER807 (三菱化學股份有限公司製) 4.6g、及作為硬化劑的三氟化硼單乙胺錯合物(和光純藥工業股份有限公司製) 0.2g，並進行混合。進一步混合入銀微粒子 A (93.2g)後，利用自公轉式真空攪拌混合機(EME 股份有限公司製 V-mini300)施行 30 秒攪拌。

將依此所獲得之混合物於三輥機(EXAKT Apparatebaus 公司製 M-80S 型)通過 5 次，而製作導電性糊膏。將所獲得導電性糊膏印刷於基板上，依 200°C、60 分鐘的條件施行加熱處理而形成導電膜。

測定依此所獲得導電膜的電阻率與接觸電阻，結果電阻率係 17.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、接觸電阻係 0.161 Ω 。可獲得電阻率、接觸電阻均較低的導電膜。

< 比較例 11 >

在實施例 11 中，除了將所使用的銀微粒子設為銀微粒子 G 之外，其餘均重複施行實施例 11。結果，所獲得導電膜的電阻率係 35.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、接觸電阻係 0.166 Ω 。

< 比較例 12 >

在實施例 11 中，除了將所使用的銀微粒子設為銀微粒子 H 之外，其餘均重複施行實施例 11。結果，所獲得導電膜的電阻率係 $32.6\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、接觸電阻係 0.231Ω 。

藉此，當添加劑係使用如明膠之類的高分子時，會阻礙燒結性，導致電阻率提高。另一方面，若添加劑的碳數過少，則分散性會變差，而成為凝集粒子，因而經糊膏製作、印刷、硬化後的塗膜，會出現填充性變差，導致電阻率與接觸電阻變差。因此，為了製作非為凝集體而是具有低溫燒結性的平板狀之銀微粒子，添加劑較佳係使用碳數 3~10 者。

利用本發明所獲得的平板狀之銀微粒子係可單獨進行糊膏化，亦可藉由與公知銀粒子相混合而獲得電阻率、接觸電阻均較低的糊膏。此處記載與公知銀粒子相混合的混合糊膏之實施例。混合時所使用的公知銀粒子(銀粒子 I 至銀粒子 L)係示於表 2(另外， $D_{\text{SEM-L}}$ 係從 SEM 影像所計算出之長邊方向的粒徑平均值， $D_{\text{SEM-T}}$ 係從 SEM 影像所計算出之厚度方向的粒徑平均值，深寬比係由 $D_{\text{SEM-L}}/D_{\text{SEM-T}}$ 所計算出的值)。

另外，銀粒子中亦可含有未必為板狀之物。當銀粒子的形狀非為板狀時， $D_{\text{SEM-L}}$ 係從 SEM 影像所計算出的粒子長軸長度平均值， $D_{\text{SEM-T}}$ 係從 SEM 影像所計算出的短軸長度平均值。

[表 2]

	銀粉之特性			
	粒子形狀	SEM徑		
		D _{SEM-L}	D _{SEM-T}	深寬比
銀粉J	平板狀	3570nm	271nm	13.2
銀粉K	球狀	556nm	556nm	1.0
銀粉L	平板狀	8218nm	689nm	11.9
銀粉M	球狀	2689nm	2689nm	1.0

(糊膏製作)

使用表 1、2 所示之銀微粒子 A 至 I、與銀粒子 J 至 M，實施混合糊膏的評估。另外，統稱銀微粒子與銀粒子的情況、或僅稱其中一者的情況，均稱為「銀粉末」。

< 實施例 12~17 >

在實施例 11 中，除了將所使用的銀粉末設為表 3 所記載的組合，並在實施例 11 中，將銀微粒子 A 93.2g，變更為銀微粒子與銀粒子之混合量分別為 46.6g，合計為 93.2g 之外，其餘均重複施行實施例 11。所獲得的電阻率、接觸電阻合併記載於表 3。

< 比較例 13、14 >

在實施例 11 中，除了將所使用的銀粉末變更為表 3 所記載的銀粉末(1 種銀粒子)之外，其餘均重複施行實施例 11。所獲得的電阻率、接觸電阻合併記載於表 3。

< 比較例 15、16 >

在實施例 11 中，除了將所使用的銀粉末設為表 3 所記載的組合，並將銀粉末的混合量分別設為 46.6g，合計為 93.2g

之外，其餘均重複施行實施例 11。所獲得的電阻率、接觸電阻合併記載於表 3。

[表 3]

		銀粉末之組合		電阻率 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	接觸電阻 [Ω]
		銀粉末①	銀粉末②		
實施例	12	L	A	7.4	0.156
	13	L	B	12.0	0.168
	14	L	C	14.3	0.168
	15	L	D	9.5	0.152
	16	L	E	8.2	0.161
	17	M	A	7.4	0.175
比較例	13	L		25.0	0.508
	14	M		21.4	0.246
	15	L	J	6.6	0.237
	16	L	K	17.5	0.170

如比較例 13 與 14 所示，可知當單獨使用微米尺寸的銀粒子製作糊膏時，電阻率、接觸電阻均較高。相對於此，如實施例 12~17 與比較例 15~16 所示，藉由將大小不同的 2 種銀粉末相混合並糊膏化，便可獲得電阻率、接觸電阻均降低的結果。

關於進行混合的微粒子，在如比較例 15 般使用平板狀之銀粒子的情況，雖可降低電阻率，但難謂接觸電阻充分降低。又，在如比較例 16 般使用球狀之銀粒子的情況，雖可降低接觸電阻，但難謂電阻率充分降低。

如實施例 12~17，藉由將進行混合的微粒子設為本說明書所記載的平板狀之銀微粒子，便可使電阻率、接觸電阻均降低。又，如實施例 17 般將進行混合的微米尺寸銀粒子設為

球狀時，亦同樣均可降低電阻率、接觸電阻。此結果係以圖表顯示於圖 4。

圖 4 係顯示電阻率與接觸電阻間的關係之圖。縱軸係接觸電阻(Ω)，橫軸係電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。另外，橫軸係對數軸。黑色菱形係實施例，白色四角形係比較例。黑色菱形的實施例係電阻率與接觸電阻均降低，而白色四角形的比較例則係呈現其中任一者或二者的特性較高之結果。

(產業上之可利用性)

根據本發明，可獲得平板狀之銀微粒子、及含有銀微粒子的導電性糊膏，且以 200°C 左右的處理溫度，可獲得電阻率值、接觸電阻值均良好的導電膜。此等係適用於太陽電池、電容器、RFID (無線射頻識別系統，Radio Frequency Identification) 等領域中的佈線描繪、電極形成。

【圖式簡單說明】

圖 1 係為了測定接觸電阻所使用的圖案之圖。

圖 2 係顯示 GC-MS 圖譜之圖。

圖 3 係顯示 GC-MS 圖譜之圖。

圖 4 係顯示接觸電阻與電阻率的相關性之圖。

【主要元件符號說明】

- (1) $300 \mu\text{m}$ 間隔
- (2) $500 \mu\text{m}$ 間隔
- (3) $1,000 \mu\text{m}$ 間隔

(4) 2,000 μ m 間隔

七、申請專利範圍：

1. 一種銀糊膏，係將平板狀之銀微粒子粉末，與長邊方向的粒徑平均值(D_{SEM-L})為 2.5~15.0 μm 、且相對於上述平板狀之銀微粒子粉末的 d_{SEM-L} 為 3~50 倍大的銀粒子共同混合而成；該平板狀之銀微粒子粉末之特徵為，被覆表面的有機物為碳數 2~10 的有機物，從 SEM 影像所計算出之厚度方向的粒徑平均值(d_{SEM-T})為 10~200nm，且長邊方向的粒徑平均值(d_{SEM-L})與上述厚度方向的粒徑平均值(d_{SEM-T})之比(d_{SEM-L}/d_{SEM-T})的深寬比係 2~100。

2. 如申請專利範圍第 1 項之銀糊膏，其中，銀粒子的形狀係平板狀。

3. 一種印刷電路，係使用申請專利範圍第 1 或 2 項之銀糊膏，利用印刷法而形成。

八、圖式：

圖1

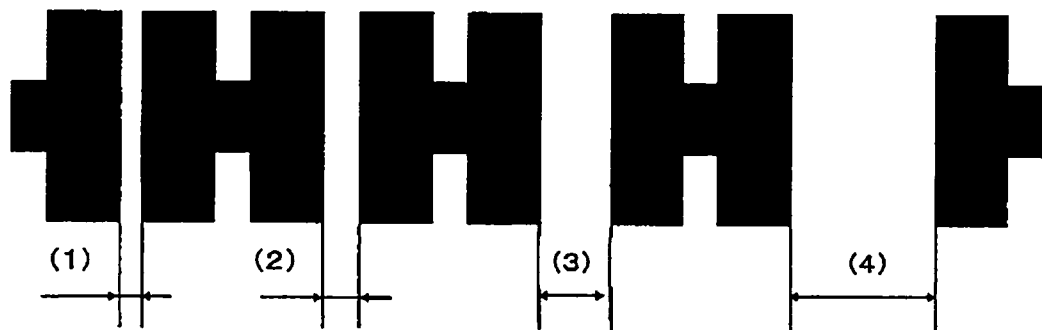


圖2

銀微粒子A GC-MS圖譜

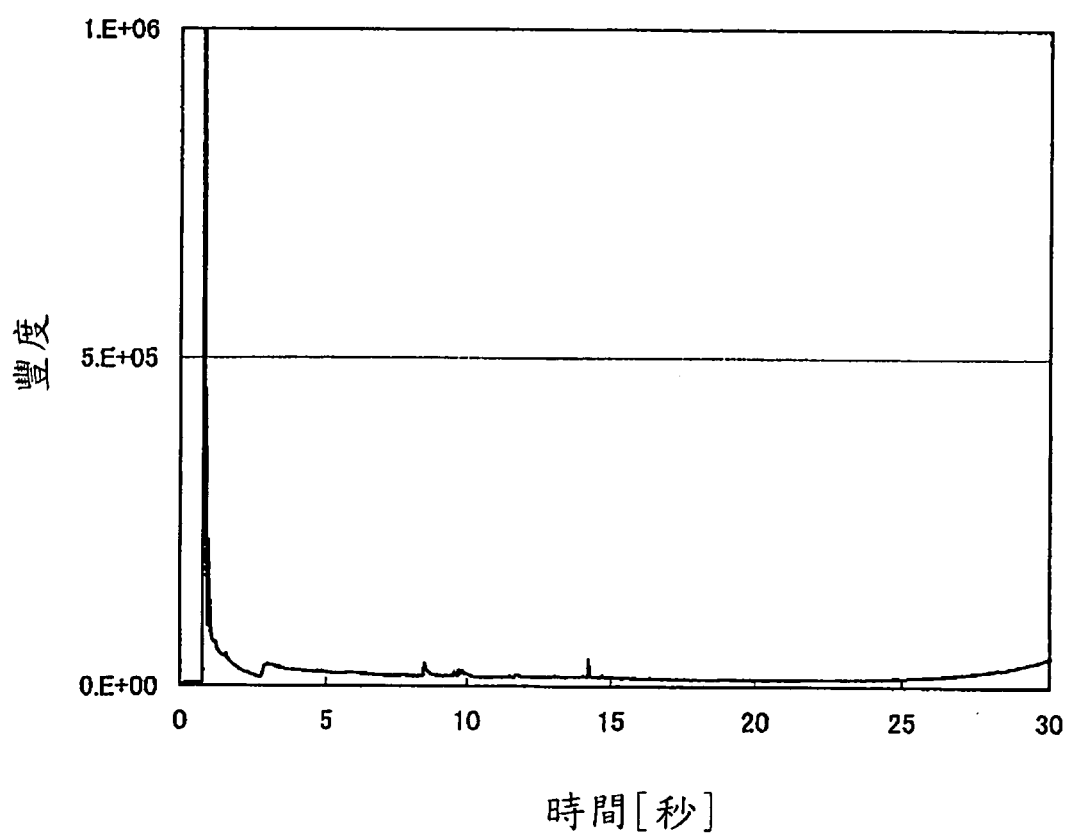


圖3

銀粉G GC-MS圖譜

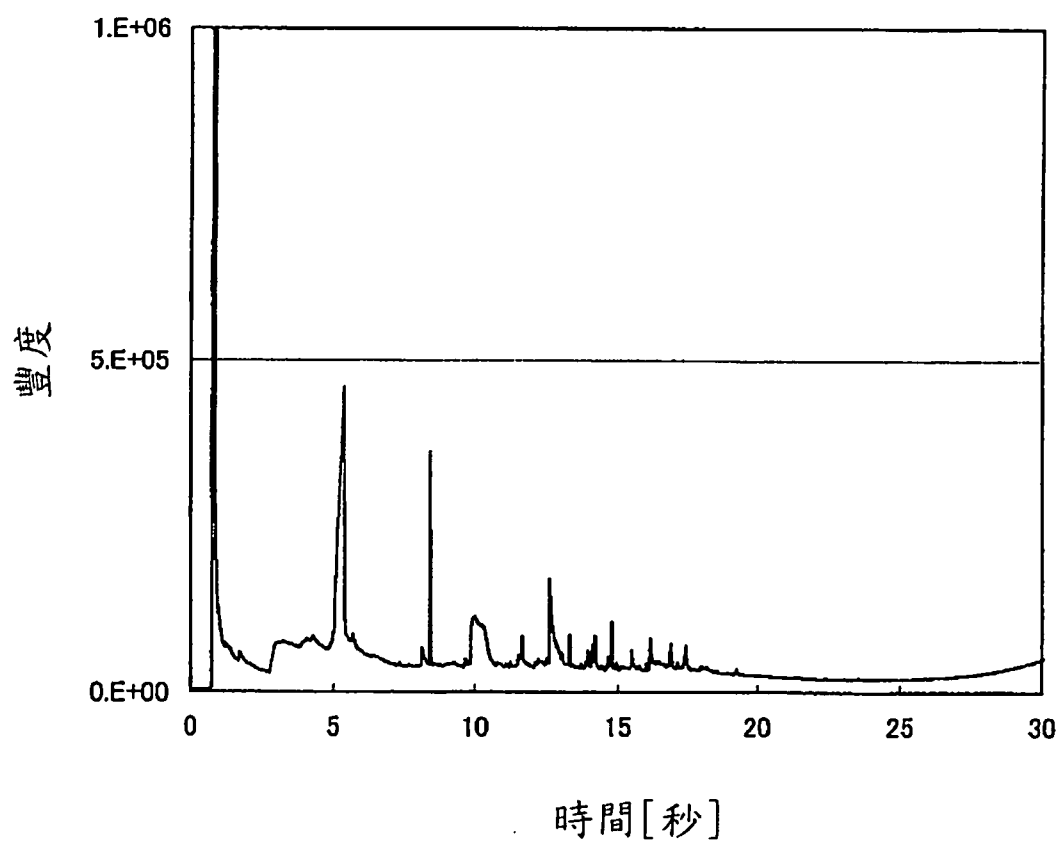


圖4

