



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105238135 B

(45)授权公告日 2018.10.30

(21)申请号 201510612623.9

(22)申请日 2013.07.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105238135 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

2012-175456 2012.08.07 JP

(62)分案原申请数据

201380041633.0 2013.07.11

(73)专利权人 田中贵金属工业株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 久保仁志 大岛优辅 中村纪章

野口宏史 谷内淳一 牧田勇一

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 张苏娜 常海涛

(51)Int.Cl.

C09D 11/52(2014.01)

B22F 1/00(2006.01)

H01B 1/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 102395439 A, 2012.03.28,

审查员 严玉芝

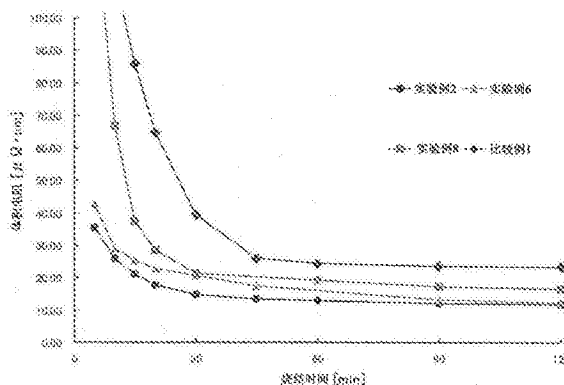
权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

纳米尺寸银微粒油墨以及银微粒烧结体

(57)摘要

提供一种纳米尺寸银微粒油墨及其烧结体,该银微粒油墨为将被覆银微粒通过溶剂分散而成的银微粒油墨,该银微粒油墨即使在低温下也可烧结,并且烧结体为镜面且体积电阻小。一种纳米尺寸银微粒油墨,其为利用溶剂将银微粒分散而成的纳米尺寸银微粒油墨,其特征在于,以成为1wt%以上、50wt%以下的方式将银微粒溶解于所述溶剂中,用带有FID的毛细管柱的气相色谱仪分析纳米尺寸银微粒油墨,该纳米尺寸银微粒油墨至少包含己胺、十二烷胺和油酸,己胺和十二烷胺的摩尔比为3:1~60:1,油酸量相对于银质量为0.02mmol/g以上0.30mmol/g以下。



1. 一种纳米尺寸银微粒油墨, 其为利用溶剂将银微粒分散而成的纳米尺寸银微粒油墨, 其中所述溶剂包括烷烃类和醇类中的至少两种以上, 烷烃类和醇类的混合比为2:1至4:1, 所述烷烃类为辛烷或癸烷, 并且所述醇类为丁醇、己醇和戊醇中的任意一者, 其特征在于,

以成为1wt%以上、50wt%以下的方式将被30~200wt%的有机溶剂润湿了的草酸银作为银材料的银微粒溶解于所述溶剂中, 其中所述有机溶剂为甲醇、正己烷、甲苯、正丁醇、正辛烷、正癸烷、正十二烷和 α -松油醇中的任意一者,

用带有FID的毛细管柱的气相色谱仪分析纳米尺寸银微粒油墨, 该纳米尺寸银微粒油墨至少包含N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷、己胺、十二烷胺和油酸, 其中N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷的添加量为7.61mmol, 己胺相对于十二烷胺的摩尔比为3:1~60:1, 油酸量相对于银质量为0.025mmol/g以上0.30mmol/g以下,

将通过旋涂涂布至基板而形成的银膜在室温下干燥5分钟后, 在100℃下烧结而得到的烧结体的体积电阻率为 $8\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $25\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的纳米尺寸银微粒油墨, 其中, 所述银微粒的平均粒径为10nm以上15nm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的纳米尺寸银微粒油墨, 其中, 在常温常压下保存时, 从制作起经过一个月时, 通过目视未能确认到银沉淀。

4. 根据权利要求1或2所述的纳米尺寸银微粒油墨, 其中, 将涂布至基板而形成的银膜在室温下干燥5分钟后, 在100℃下烧结时, 体积电阻率变为 $12\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

5. 根据权利要求3所述的纳米尺寸银微粒油墨, 其中, 将涂布至基板而形成的银膜在室温下干燥5分钟后, 在100℃下烧结时, 体积电阻率变为 $12\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

6. 根据权利要求1或2所述的纳米尺寸银微粒油墨, 其中, 将涂布至基板而形成的银膜在室温下干燥5分钟后, 在100℃下烧结时, 烧结形成的银微粒烧结体的表面成为镜面。

7. 根据权利要求3所述的纳米尺寸银微粒油墨, 其中, 将涂布至基板而形成的银膜在室温下干燥5分钟后, 在100℃下烧结时, 烧结形成的银微粒烧结体的表面成为镜面。

8. 一种银微粒烧结体, 其是涂布权利要求1或2所述的纳米尺寸银微粒油墨、然后在100℃下烧结而形成的, 并且其表面为镜面。

9. 一种银微粒烧结体, 其是涂布权利要求3所述的纳米尺寸银微粒油墨、然后在100℃下烧结而形成的, 并且其表面为镜面。

10. 一种银微粒烧结体, 其是涂布权利要求4所述的纳米尺寸银微粒油墨、然后在100℃下烧结而形成的, 并且其表面为镜面。

纳米尺寸银微粒油墨以及银微粒烧结体

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/JP2013/068991、国际申请日为2013年7月11日的PCT国际申请进入中国阶段后国家申请号为201380041633.0、发明名称为“银微粒油墨、银微粒烧结体、以及银微粒油墨的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及纳米尺寸银微粒油墨以及银微粒烧结体,该纳米尺寸银微粒油墨含有在基板等的上面通过低温烧结从而表现出良好导电性的纳米尺寸的被覆银微粒。

背景技术

[0003] 例如,伴随着电子设备的小型・薄型・轻量化、以及提高生产率的需求,对于安装电子部件的印制线路板而言,要求导电路径形成用材料的安装的高速化以及高密度化。

[0004] 针对于此,正在尝试使用分散有纳米尺寸的银微粒的油墨,通过(例如)喷墨印刷技术,在更低的温度下形成银线路。

[0005] 在这种情况下,考虑通过含有银微粒的油墨来印刷所期望的回路形状,并通过烧结使涂膜中的银微粒结合从而形成薄膜,但是从基板的耐热性考虑,需要能够在接近100℃的温度下烧结的、含有银微粒的油墨。此外,由于是银线路,因此需要其体积电阻小,为此需要其表面尽可能平滑。

[0006] 例如,专利文献1提出了这样的金属超微颗粒分散液及其制造方法,该金属超微颗粒分散液即使在高浓度下也能保持流动性,并且该金属超微颗粒能够聚集浓缩。

[0007] 上述金属超微颗粒分散液是以烷基胺、羧酸酰胺、氨基羧酸中的一者或者多者作为分散剂、并分散有粒径为100nm以下的金属超微颗粒的金属超微颗粒分散液。

[0008] 然而,在该专利文献1中没有公开烧结温度,而本发明人等进行试验后发现,烧结温度必须大幅高于100℃。

[0009] 另外,专利文献2中公开了通过在有机溶剂中混合银盐、在有机溶剂中不显示出还原能力的还原剂以及烷基胺从而制造银超微颗粒胶体的方法。

[0010] 该银超微颗粒胶体的平均粒径为1~20nm,是单分散的,并且是具有均一形状的多角形,适用作低温烧结性碱性糊状物等材料,但是具体的烧结温度没有公开,而根据本发明人等的实验,结果发现烧结温度还是远远超过100℃。

[0011] 另外,专利文献1、2的烧结体的表面粗糙度也没有公开,并且任意一者的表面均为无光泽状态,此外,还确认到在以重量换算的膜厚为500nm左右的情况下,烧结体的体积电阻率超过 $30\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2002-121606号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2005-36309号公报

[0016] 专利文献3:日本特开2010-265543号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明的课题在于提供能够在100℃左右的低温下烧结,同时烧结体的表面变得光滑的银微粒油墨(以下称为银微粒油墨)以及银微粒烧结体。

[0019] 解决问题的方法

[0020] 本发明通过这样的纳米尺寸银微粒油墨解决上述问题:该纳米尺寸银微粒油墨为利用溶剂将银微粒分散而成的纳米尺寸银微粒油墨,其中,以成为1wt%以上、50wt%以下的方式将被30~200wt%的有机溶剂润湿了的草酸银作为银材料的银微粒溶解于所述溶剂中,用带有FID的毛细管柱的气相色谱仪分析纳米尺寸银微粒油墨,该纳米尺寸银微粒油墨至少包含己胺、十二烷胺和油酸,己胺相对于十二烷胺的摩尔比为3:1~60:1,油酸量相对于银质量为0.02mmol/g以上0.30mmol/g以下,将通过旋涂涂布至基板而形成的银膜在室温下干燥5分钟后,在100℃下烧结而得到的烧结体的体积电阻率为 $8\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $25\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0021] 本发明通过这样的银微粒烧结体能够解决上述问题:该银微粒烧结体通过涂布如上所述的银微粒油墨,然后在100℃下烧结而形成,并且其表面为镜面。

[0022] 发明的效果

[0023] 本发明所述的银微粒油墨可以在室温下通过旋涂法成膜从而在低温下烧结,由此其表面成为镜面。此外,上述烧结体的体积电阻率较低,并且即使在耐热性低的基板上也能够形成导电膜或导电路路。

[0024] 附图简要说明

[0025] [图1]根据本发明实施例的被覆银微粒的透射电子显微镜(TEM)图像。

[0026] [图2]根据本发明实施例的被覆银微粒的烧结膜(烧结体)截面的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0027] [图3]为示出根据本发明实施例的被覆银微粒的烧结膜(烧结体)中烧结时间和体积电阻之间的关系线图。

[0028] [图4]为示出该烧结膜的镜面中的镜像的照片。

[0029] [图5]根据本发明实施例的被覆银微粒油墨的胺类定量时的气相色谱图。

[0030] [图6]根据本发明实施例的被覆银微粒油墨的油酸定量时的气相色谱图。

具体实施方式

[0031] 以下,对根据本发明实施方案所述的银微粒油墨、以及该银微粒的烧结体进行说明。

[0032] 已知的是,在烷基胺的存在下,对由草酸银等银化合物和烷基胺所生成的配位化合物加热,使该配位化合物中所含的草酸根离子的银化合物分解而生成的原子状的银聚集,从而制造含有被烷基胺的保护膜保护的银微粒的油墨。

[0033] 在本发明实施方案的第一工序中,将预先经30~200wt%的癸烷、甲醇等有机溶剂润湿的草酸银,与由N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷所形成的烷基二胺进行混炼。通过提纯的配位化合物(银络合物)呈现出与其构成成分相应的颜色来判断该混炼的结束。

[0034] 在第二工序中,向第一工序所得的混炼物中添加己胺、十二烷胺以及油酸。

[0035] 然后,在第三工序中,将所述银络合物在110℃下加热搅拌。在此加热搅拌过程中,奶油色的银络合物缓缓变为褐色,并进一步变化成黑色,由此确认银微粒的提纯。在该第三工序中,从反应体系中产生气泡,将不产生气泡的时刻作为加热搅拌反应的终点。

[0036] 在离心分离工序中,向所述第三工序的反应体系(含有银微粒的母体)中加入甲醇等醇类并充分搅拌,并将其放入离心分离机。

[0037] 由于银微粒在甲醇中不溶解,因而通过离心分离而沉淀并从甲醇溶液中分离,此时,没有吸附至银微粒的作为保护剂的二胺、己胺、十二烷胺以及油酸溶解在甲醇中,因此若通过离心分离除去上清液,则可分离这些没有溶解的、剩下的有机物保护剂。

[0038] 这种通过添加甲醇以及离心分离从而对银微粒进行的提纯至少进行2次,从而以沉淀物的形式获得银微粒。

[0039] 分散工序是指:将经过了离心分离工序的银微粒分散在溶剂中从而油墨化,例如,在辛烷、丁醇的混合溶剂(4:1)中以使得银浓度为20~50wt%的方式溶解形成银油墨。混合溶剂中含有微量的己胺、十二烷胺以及油酸。

[0040] 若预先通过有机溶剂将草酸银润湿,则在草酸银和烷基胺混炼时,可以抑制银化合物的急剧分解反应和烷基胺的构成成分的蒸发。有机溶剂不足30wt%时,抑制效果不充分,若超过200wt%,则抑制过剩。

[0041] 需要说明的是,若在第一工序中可以进行混炼,则不必非要将草酸银润湿,但在此情况下,需要对混炼进行精密控制,诸如逐次少量地混炼草酸银和烷基胺等。

[0042] 在制造被覆银微粒时,作为银化合物,可以使用羧酸银、氯化银、硝酸银等,但从容易经分解而提纯金属银、并且难以生成银以外的杂质的观点出发,优选草酸银。

[0043] 如上所述,被覆银微粒中的银浓度可以通过对离心分离工序中的用甲醇洗净后的银沉淀物进行TG-DTA(热重-差热)测定来确定。另外,关于银微粒油墨中存在的保护剂的组成,可以通过向带有FID(氢焰离子化检测器)的毛细管色谱柱的气相色谱仪中直接打入最终的银微粒油墨从而进行胺成分的分析。

[0044] 最终银微粒油墨中所含的己胺相对于十二烷胺的摩尔比在3:1~60:1、优选在3:1~9:1的范围。另外,银微粒油墨中所含的油酸量相对于银重量为0.02~0.30mmol/g。若比率超出上述范围,则成膜不完全、或烧结体的体积电阻大、或成为银微粒的均一性差的油墨。

[0045] 例如,使用经上述各工序所得的银微粒油墨的成膜,可以通过使PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜等基材(基板)旋转,并在其上滴加银微粒油墨从而旋涂来进行。成膜后的银与基材一起在室温下于空气中干燥5分钟左右,之后通过烘干机在100℃下加热从而烧结。

[0046] 此时,通过每隔一定时间测定薄膜的体积电阻,可确定最合适的烧结时间。另外,烧结后的银的膜厚可通过SEM观察计算。

[0047] 作为分散工序中的溶剂,对于被覆银微粒的分散而言,优选的是(例如)正辛烷和正丁醇混合溶液。

[0048] 在本发明中,草酸银在与烷基胺混合之前经有机溶剂润湿,因此在与N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷混合时,可以充分抑制草酸银的分解反应以及烷基胺的构成成分的蒸发,

反应可以均一地进行并生成N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷配位银络合物。

[0049] 此外,即使在向N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷配位银络合物中添加己胺和十二烷胺以及油酸的第二工序中,由于有机溶剂的存在,所生成的银颗粒表面的保护剂组成也可变得均一。

[0050] 在没有有机溶剂的情况下,在N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷配位银络合物生成时,其会变成搅拌困难的固形物,即使向其中加入己胺和十二烷胺以及油酸以生成银颗粒,由于此反应变为固体和液体的反应,因此反应只在其界面处进行,不均一,每个银微粒所吸附的保护剂的组成出现偏差。例如,据认为,若存在碳数多的十二烷胺在表面上富集的颗粒的话,则在烧结时,由于十二烷胺的沸点高,因此其烧结时间变长。另外,据推测,由于通过十二烷基彼此的疏水性相互作用保护剂膜变得稳定,因此变得难以烧结。

[0051] 结果,虽然正确的理由尚未清楚,但是,银微粒油墨涂布于PET基板之后可以迅速(0~5分钟左右)地在100℃这样的低温下进行烧结。另外,还得到了烧结体具有镜面,而且其体积电阻为 $12\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下的良好结果。另外,将银微粒油墨涂布于基板并在200℃下烧制的情况下,其体积电阻为 $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

[0052] [实施例]

[0053] 以下具体说明本发明的实施例。

[0054] 按以下方式制造实施例所述的银微粒油墨。

[0055] 在第一工序中,将N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷与经30~200wt%的有机溶剂润湿的草酸银一起混炼,从而形成了N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷配位银络合物。在第二工序中,向第一工序的混合物中加入己胺(碳数6)以及十二烷胺(碳数12)和作为脂肪酸的油酸(碳数19),并进行混炼。

[0056] 具体而言,在第一工序中,由硝酸银和草酸二水合物合成草酸银,向其中加入有机溶剂。在本实施例中,以全部烷基胺的摩尔数相对于草酸银大约为4~6倍摩尔量的方式添加烷基胺。由于草酸银分子内存在2个银原子,因此,若以银原子为基准,则上述烷基胺的量相当于2~3倍摩尔量。具体而言,设置为有机溶剂30wt%润湿草酸银2.17g ($\text{Ag} = 10.0\text{mmol}$)、N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷0.78g (7.61mmol)。在投入草酸银以后,在室温下混炼直至成为奶油状,由此使草酸银变化成为白色的物质,并且在从外观上辨认到该变化结束的时刻结束混炼。

[0057] 在第二工序中,相对于第一工序的混合物,加入正己胺1.16g (11.42mmol)和正十二烷胺0.18g (0.95mmol),进一步加入油酸0.042g $\approx 44.9\mu\text{L}$ (相对于Ag为1.5mol%),将此混合物在室温下混炼至呈奶油状,并且与第一工序相同,在从外观上辨认到该变化结束的时刻结束混炼。

[0058] 对于上述所得的有粘性的白色物质,通过加入可溶解烷基胺的二乙醚,从而将未与白色物质结合的、未反应的烷基胺分离除去,此后对残留的白色物质的IR光谱(红外吸收光谱)进行测定,结果观察到来自烷基胺的烷基链的吸收。这表明,上述所得的白色物质为草酸银和烷基胺结合所成的物质,并且据推测,该白色物质为烷基胺的氨基与草酸银的银原子配位结合而成的配位化合物。

[0059] 在第三工序中,将所得的配位化合物转移至油浴中,在100℃的温度设定下进行加热混炼。混炼开始后,伴随着二氧化碳的产生的反应立即开始,其后,进行混炼直至二氧化

碳的产生结束,由此获得了呈现青色光泽的银微粒悬浮在胺混合物中的悬浊液。

[0060] 接着,在离心工序中,为了置换所述悬浊液的分散介质,加入4g甲醇并搅拌,然后通过离心分离使银微粒沉淀,并且除去上清液从而分离,相对于所分离的银微粒,再次加入4g甲醇,并进行搅拌、离心分离以使银微粒沉淀从而分离。

[0061] 在分散工序中,以混合后的银浓度为1~50wt%、优选为20~50wt%的方式向所述银微粒中加入正丁醇和正辛烷的混合溶剂(体积比1:4)并溶解,由此获得独立分散有浓橙黄色的被覆银微粒的银微粒油墨。该浓橙黄色表明,在所制造的被覆银微粒中,银微粒的表面原子并非形成化合物等,而是金属状态,由此表现出来自金属银的最大波长为396nm左右的表面等离激元带(表面プラズモンバンド),还表明银纳米微粒在溶剂中独立分散。需要说明的是,也可以使用正丁醇和正辛烷以外的溶剂,如戊醇、癸烷。

[0062] 银微粒油墨的TEM照片示于图1。由图1可以判断,银微粒分散良好,并且其平均粒径在10~15nm的范围内。

[0063] 银微粒中的银浓度可通过对甲醇洗净后的沉淀物进行TG-DTA测定来确定。

[0064] 另外,将加入甲醇并离心分离后的Ag沉淀物溶解于各溶剂中从而制成的银微粒油墨直接打入带有FID的毛细管色谱柱的(GC)气相色谱仪,由此进行胺成分的分析,并检测吸附在银微粒上的保护剂的组成。

[0065] 另外,通过旋涂(向1000~2000转旋转的PET薄膜上滴加Ag油墨)该银微粒油墨,将银在PET上成膜。将所得的银被覆PET薄膜用树脂包埋,然后通过研磨得到银被膜截面。对其进行SEM观察测定膜厚,结果各银被膜的膜厚为500nm左右(图2)。在各加热时间下测定银制膜薄膜的电阻。电阻是通过四探针法(LORESTA-GP三菱化学技术分析)进行测量的。由SEM观察所估计的银被膜的膜厚来计算体积电阻。

[0066] 通过旋涂对下面的实验例2、6、8以及比较例1中所制得的银微粒油墨进行制膜,并在烧制温度为100℃下使之烧结(膜厚500nm),图3中示出了此情况下的烧制时间和体积电阻的实测值的关系。需要说明的是,通过在100℃下加热,体积电阻的最小值为 $12\mu\Omega \cdot \text{cm}$,在200℃下加热,体积电阻的最小值为 $2\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0067] [实验例]

[0068] 表1中示出了实验例1~15。此外,表2中示出了比较例1~8。

[0069]

[表1]

	合成时的溶剂	油量的稀释	添加量 mmol				蜡粒和的生成	油量的稳定性
			二叔	己酸	十二烷醇	油酸		
实验例1	甲醇	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例2	正己烷	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例3	甲苯	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例4	正丁醇	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例5	正辛烷	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例6	正癸烷	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例7	正十二烷	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例8	α -松油醇	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例9	正己烷	癸酸丁醇2:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例10	正癸烷	癸酸己醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例11	正十二烷	辛酸戊醇3:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例12	正己烷	辛酸己醇4:1	761	11.42	0.93	0.15	○	○
实验例13	正癸烷	辛酸丁醇4:1	761	11.42	0.47	0.15	○	○
实验例14	正癸烷	辛酸丁醇4:1	761	11.42	1.90	0.15	○	○
实验例15	正癸烷	辛酸丁醇4:1	761	22.85	0.93	0.15	○	○

[0070]

[表2]

	合成时的溶剂	油墨的溶剂	添加量 mmol				银微粒的生成	油墨的稳定性
			二胺	己胺	十二烷基	油酸		
比较例1	无	辛烷丁醇4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○	○
比较例2	氯仿	.	7.61	11.40	0.95	0.15	×	×
比较例3	水	辛烷丁醇4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○	×
比较例4	正十四烷	辛烷丁醇4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○	○
比较例5	正癸烷	辛烷丁醇4:1	22.04	11.40	0.95	0.15	○	×
比较例6	正癸烷	辛烷丁醇4:1	7.61	11.40	0.95	0.45	○	○
比较例7	正癸烷	辛烷丁醇4:1	7.61	11.40	0.95	0.03	○	×
比较例8	正癸烷	十四烷丁醇 ₃ 7:	7.61	11.40	0.95	0.15	○	○

[0071] 实验例1~8以及比较例2~4研究了各种有机溶剂进行的润湿,比较例1未经润湿,实验例9~12以及比较例8研究了最终分散的有机溶剂的种类。在实验例13~15以及比较例

5~7中研究了N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷、己胺、十二烷胺、油酸相对于草酸银的添加量,并且制得了银微粒油墨。

[0072] 实验例1~15可以合成银微粒油墨,并且是一个月以上也不生成沉淀的、稳定的油墨。另一方面,在比较例2中,未能实现银微粒的合成,没有获得油墨。此外,在比较例3、5、7中,虽然合成了银微粒,但其后生成了银沉淀,是稳定性差的油墨。

[0073] 表3、表4分别示出了实验例1~15以及比较例1~8中各自制得的银微粒油墨中所含的己胺与十二烷胺的摩尔比,以及油酸mmol与银重量g的比,以及将油墨旋涂至PET薄膜上并在100℃下形成烧结体时的体积电阻值(加热20分钟和加热120分钟时的)结果。另外,表3、4中示出了通过目视观察在100℃下烧结的膜的表面,并以镜面(○)、灰暗(△)、朦胧(×)三个等级进行的评价。

[0074] [表3]

[0075]

	己基/十二烷基 (mol/mol)	油酸/Ag (mmol/g)	体积电阻率 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$		100℃120分后的膜的镜面性
			100℃120分后	100℃20分后	
实验例1	7	0.077	13.43	23.34	○
实验例2	6	0.073	11.99	17.82	○
实验例3	9	0.066	9.21	11.5	○
实验例4	6	0.055	10.04	13.13	○
实验例5	7	0.080	10.37	15.32	○
实验例6	7	0.075	22.31	12.30	○
实验例7	7	0.098	9.37	14.22	○
实验例8	6	0.092	16.63	28.71	○
实验例9	8	0.095	15.34	27.43	○
实验例10	7	0.073	18.79	32.19	○
实验例11	5	0.073	22.38	35.64	○
实验例12	7	0.085	13.49	19.27	○
实验例13	30	0.088	22.3	42.544	○
实验例14	3	0.040	16.9	50.108	○
实验例15	60	0.035	20.41	49.963	○

[0076] [表4]

[0077]

	己基/十二烷基 (mol/mol)	油酸/Ag (mmol/g)	体积电阻率 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$		100℃120分后的膜的镜面性
			100℃120分后	100℃20分后	
比较例1	8	0.051	25.52	64.74	△
比较例2	-	-	-	-	-
比较例3	-	-	-	-	-
比较例4	6	0.095	31268	3294100	×
比较例5	11	0.030	-	-	-
比较例6	5	0.238	39144000	41541500	×
比较例7	6	0.030	12.59	16.773	○
比较例8	7	0.070	336.18	1970000	×

[0078] 可以合成稳定的银微粒油墨的实验例1~15中己胺和十二烷胺的比率为3~60,并

且相对于银重量,油酸量在 $0.025\sim 0.098\text{mmol/g}$ 的范围。另外,在实验例1~15中,在旋涂至PET基板上之后,在 100°C 下烧结20分钟后体积电阻值变成 $50.108\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下,在短时间内电阻下降,并且成为镜面状的银膜。

[0079] 另一方面,在没有用有机溶剂润湿草酸银而制作的比较例1中,虽然获得了稳定的银微粒油墨,但在旋涂至PET基板上之后,在 100°C 下烧结20分钟后,其体积电阻值高于 $60\mu\ \Omega\cdot\text{cm}$,与在润湿条件下制作的情况相比,体积电阻的降低也较慢。另外,即使加热120分钟,体积电阻值也难以低于 $25\mu\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。另外,烧结后的银膜发暗。

[0080] 在比较例4中,形成体积电阻非常高、导电性低的膜。据认为这是由于,虽然以十四烷润湿草酸银而合成了银微粒油墨,但即便是最终的油墨状态,在该油墨中依然残留若干的十四烷,因此在 100°C 下烧结油墨时,沸点高的十四烷残留,电阻没有下降。另外,烧结后的银膜表面朦胧。

[0081] 在比较例5中,用癸烷润湿、并且N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷的添加量是通常的3倍,由此进行制作,虽然能够合成银微粒油墨,但油墨的稳定性差。据认为这是由于,银微粒表面较多地吸附了N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷作为保护剂,而其他的保护剂的吸附量不充分。

[0082] 比较例6是用癸烷润湿,并且油酸的添加量是通常的3倍而进行制作的,获得了稳定性非常高的银微粒油墨。油墨中油酸量相对于银重量为 0.3mmol/g 以上,相对于实验例1~15,油墨中的油酸量过多。若将其进行制膜,则会成为体积电阻非常高、导电性低的膜。另外,烧结后的银膜表面朦胧。

[0083] 比较例7是用癸烷润湿,并且油酸的添加量是通常的 $1/3$ 而进行制作的,若将其进行制膜,则体积电阻低,具有良好的导电性,但是油墨的长期稳定性差,经一个月左右产生沉淀。这是由于,相对于银重量,油墨中的油酸量仅有 0.02mmol/g 。

[0084] 在比较例8中,用癸烷润湿,并用十四烷/丁醇(7:3)作为溶剂,从而得到了稳定的银油墨。但是,由于大量含有沸点高的十四烷,所以若对其进行制膜,则会成为体积电阻非常高、导电性低的膜。

[0085] 通过对所制得的银微粒油墨进行气相色谱分析来计算最终的银微粒油墨中所含的己胺/十二烷胺的比率。分析方法如下所示。

[0086] 色谱柱:Stabilwax-DB 30m $\times$ 0.25mmID、膜厚为 $0.25\mu\text{m}$

[0087] 升温条件: 80°C (保持5min) $\sim 200^{\circ}\text{C}$ (保持20min)、升温 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,注入温度: 200°C 、分流方式(20:1)

[0088] 检测器温度: 210°C 、FID

[0089] 载气:氮 160kPa

[0090] 注入量: $1\mu\text{L}$

[0091] 在以上述方法对样品进行分析的情况下,检测到 $2.45\sim 2.65\text{min}$ 处来自己胺的峰、 $3.10\sim 3.30\text{min}$ 处来自二胺的峰、 $10.40\sim 10.50\text{min}$ 处来自十二烷胺的峰(图5)。根据这些峰的面积以及事先制作的校正曲线确定了Ag油墨中所含的各保护剂浓度。

[0092] 通过对所制得的银微粒油墨进行气相色谱分析来计算最终的银微粒油墨中所含的油酸摩尔数和银重量的比率。分析方法如下所示。

[0093] 色谱柱:Stabilwax-DA 30m $\times$ 0.25mm ID、膜厚 $0.25\mu\text{m}$

[0094] 色谱柱温度:250℃

[0095] 注入口温度:250℃、分流方式(20:1)

[0096] 检测器温度:230℃、FID

[0097] 载气:氮160kPa

[0098] 注入量:1μL

[0099] 在用上述方法对样品进行分析的情况下,检测到11.90~12.35min处来自油酸的峰(图6)。根据这些峰的面积以及事先制作的校正曲线确定了Ag油墨中所含的各保护剂浓度。

[0100] 工业实用性

[0101] 由于本发明所述的纳米尺寸银微粒油墨在涂布烧结时涂膜的烧结体的体积电阻小、并且成为镜面,因而可用于印制线路板中的导电性银线路。另外,由于烧结体为镜面,因而可以容易地形成光学反射面。

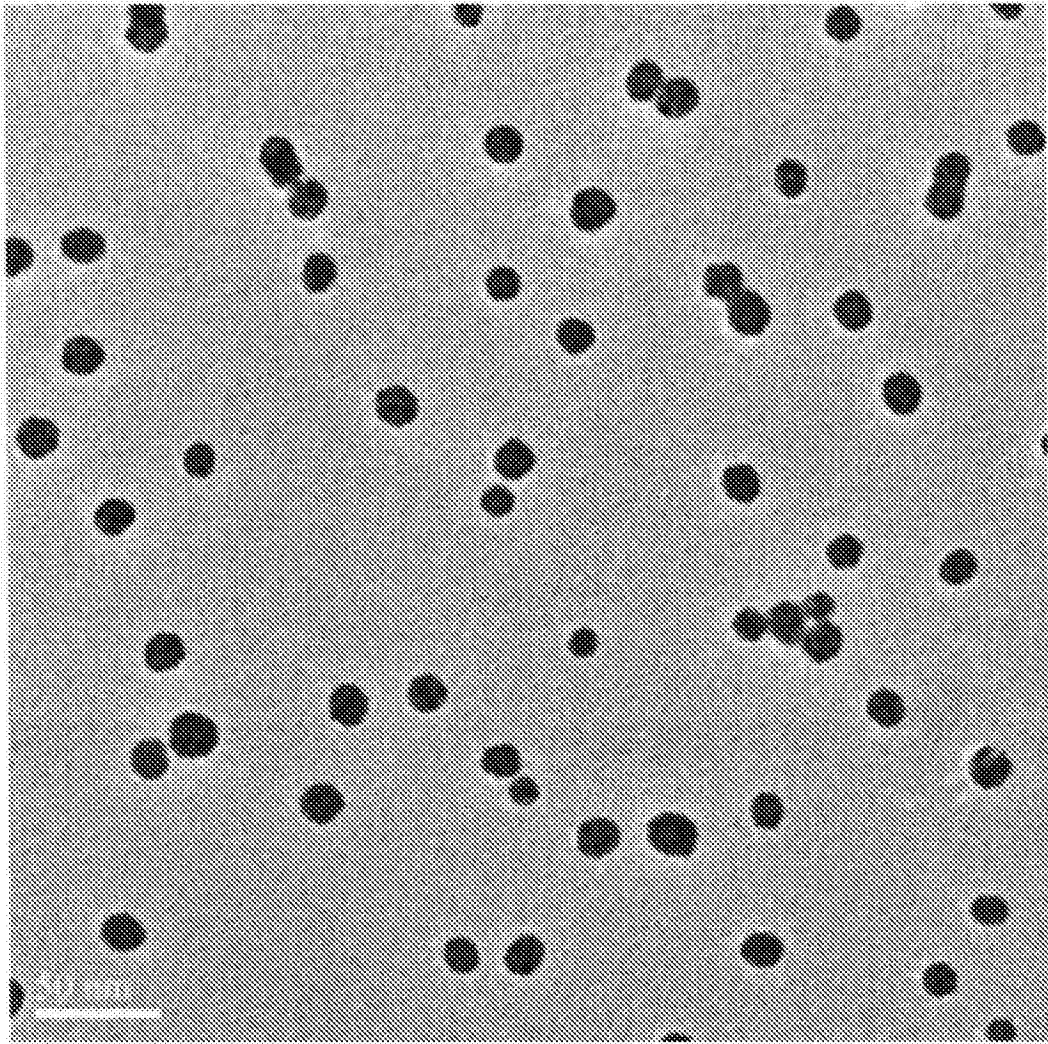


图1

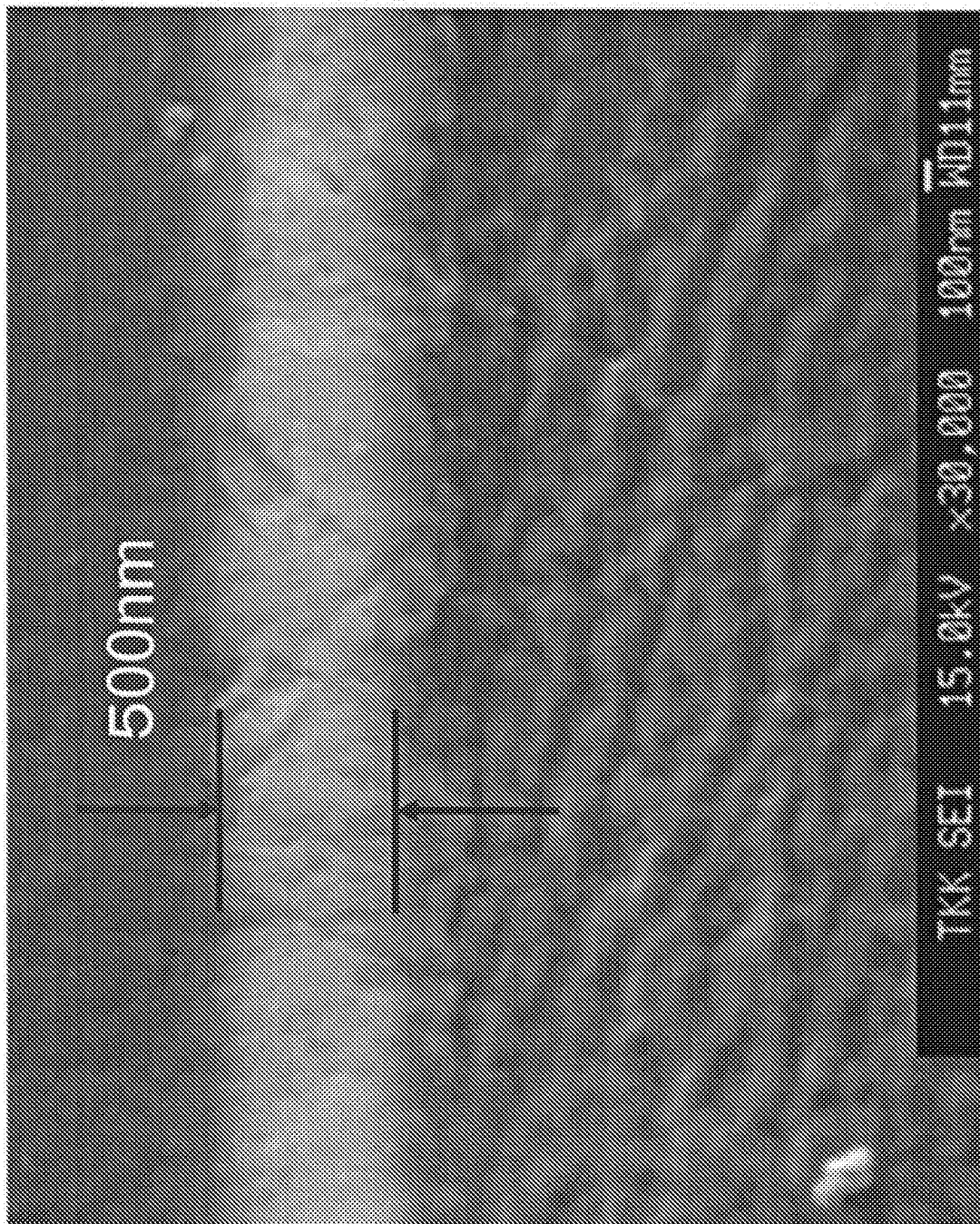


图2

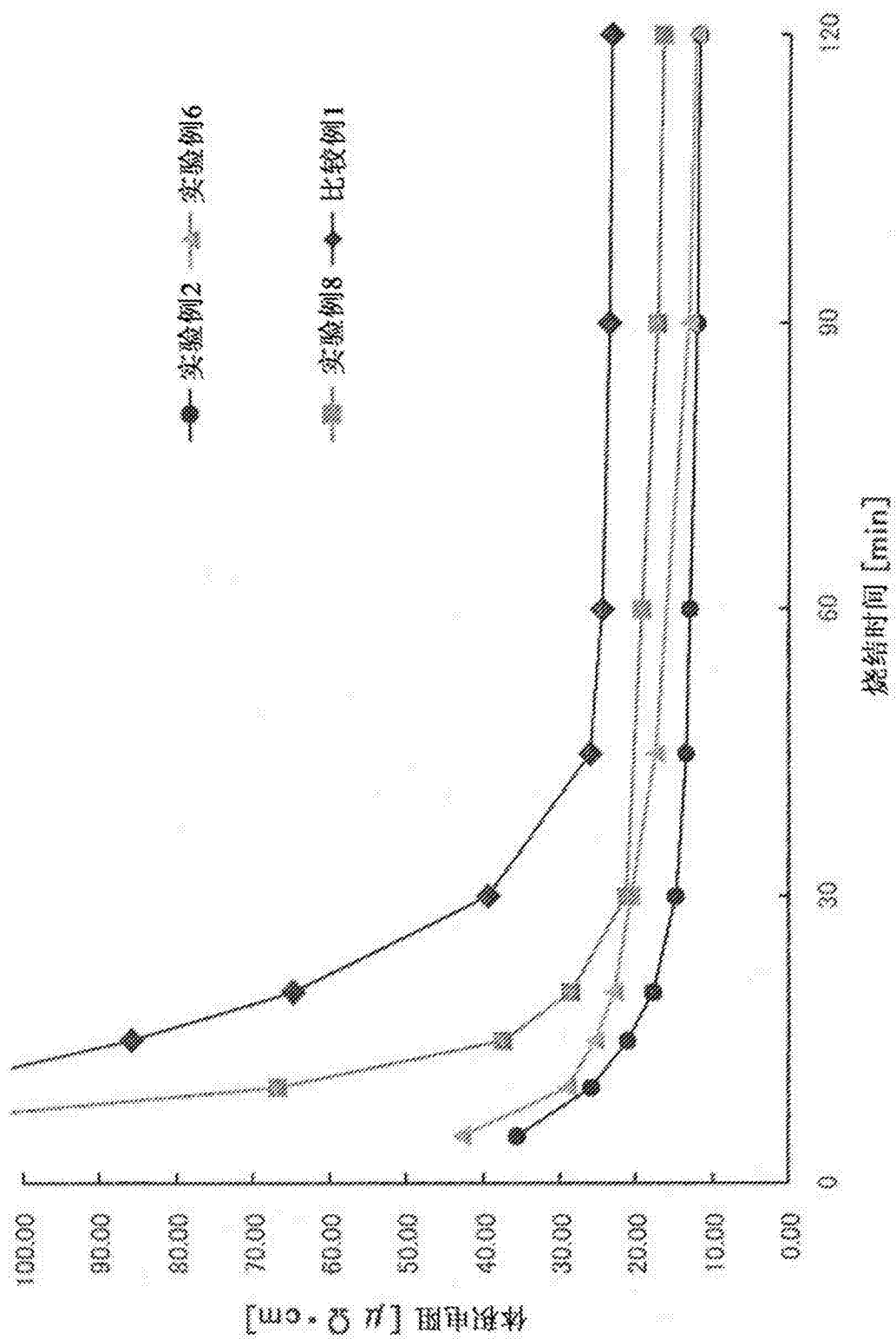


图3



图4

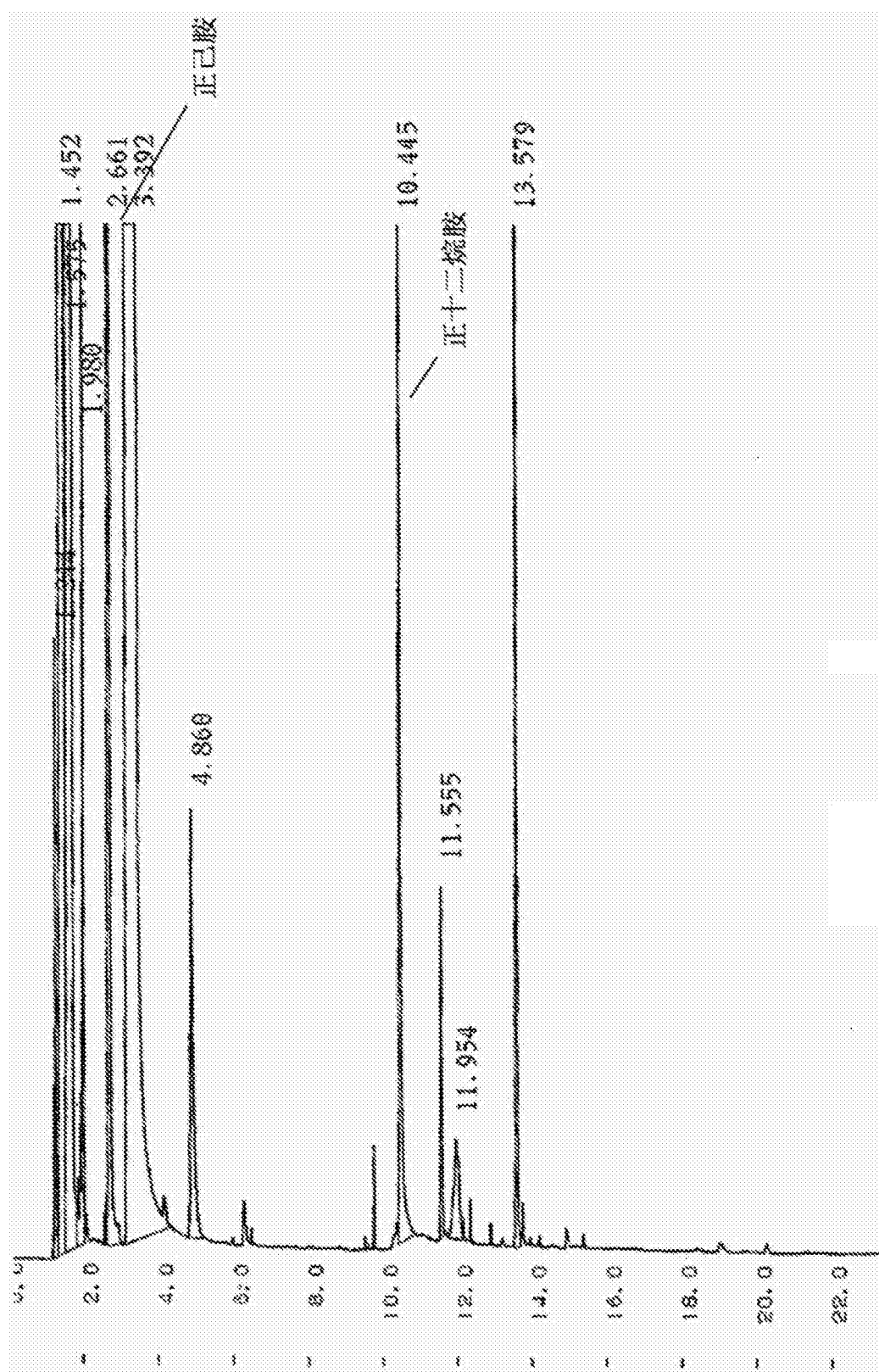


图5

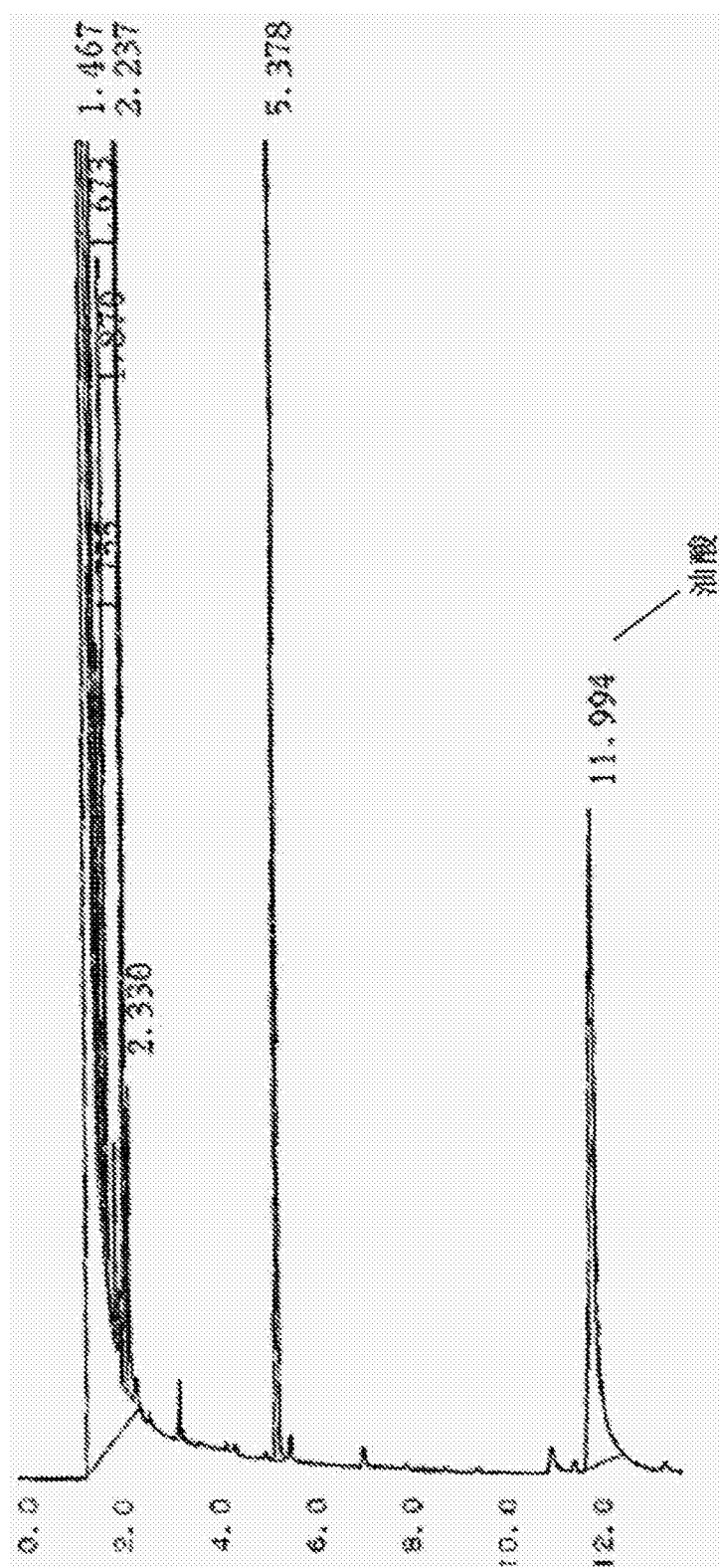


图6