



(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 I498921 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100139729

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)****H01B5/14 (2006.01)****H01L21/288 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/01 世界智慧財產權組織 PCT/JP2010/069453

2011/10/28 世界智慧財產權組織 PCT/JP2011/074890

(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：樋之津崇 HINOTSU, TAKASHI (JP) ; 檜山優斗 HIYAMA, YUTO (JP) ; 上山俊彦
UEYAMA, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 200704743A JP 2004-265826A

JP 2007-95509A JP 2008-166086A

JP 2010-153184A

審查人員：吳漢傑

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 42 頁

(54)名稱

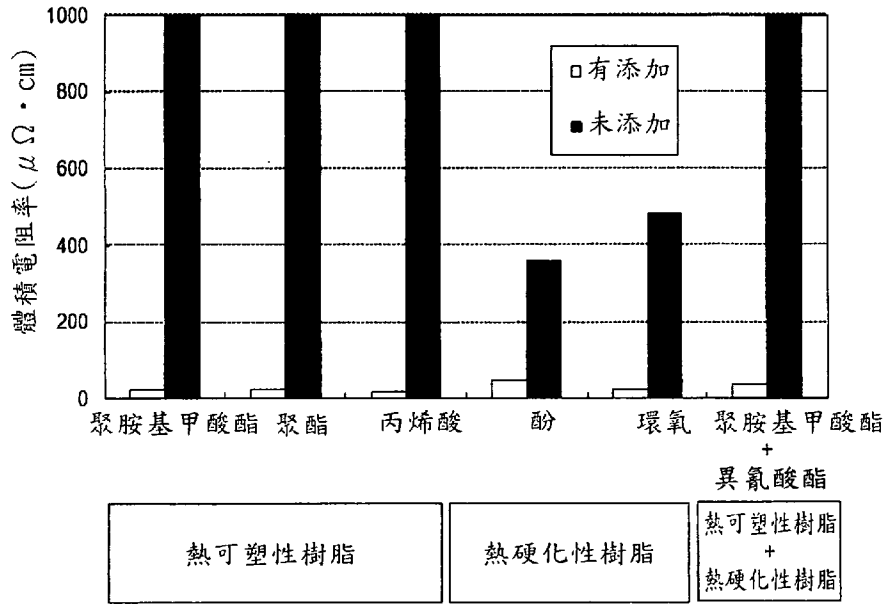
低溫燒結性導電性糊膏及使用其所形成之導電膜和導電膜之形成方法

(57)摘要

在欲利用耐熱性較低的基板時，則期待可在不產生變形等之 120°C 附近進行熱處理。又，若可無關導電性糊膏所使用的樹脂種類而均達到低電阻化，則亦可設計能配合目的之糊膏，且亦能擴大應用領域。所以，本發明提供一種不論所構成的樹脂為熱硬化性或熱可塑性種類，即便在 120°C 左右的低溫仍可形成表現高導電性之導電膜的導電性糊膏。

導電膜之形成方法係將在由碳數 2~6 之有機物所被覆的銀奈米粒子、分散媒及樹脂所構成的糊膏中，添加碳數 2~8 的二羧酸而形成的導電性糊膏，使用作為佈線形成糊膏。

圖2



發明專利說明書

公告本

(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：100139729

H01B 1/22 (2006.01)

※申請日：100/11/01

※IPC 分類：H01B 5/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01C 21/288 (2006.01)

低溫燒結性導電性糊膏及使用其所形成之導電膜和導電膜之形成方法

二、中文發明摘要：

在欲利用耐熱性較低的基板時，則期待可在不產生變形等之 120°C 附近進行熱處理。又，若可無關導電性糊膏所使用的樹脂種類而均達到低電阻化，則亦可設計能配合目的之糊膏，且亦能擴大應用領域。所以，本發明提供一種不論所構成的樹脂為熱硬化性或熱可塑性種類，即便在 120°C 左右的低溫仍可形成表現高導電性之導電膜的導電性糊膏。

導電膜之形成方法係將在由碳數 2~6 之有機物所被覆的銀奈米粒子、分散媒及樹脂所構成的糊膏中，添加碳數 2~8 的二羧酸而形成的導電性糊膏，使用作為佈線形成糊膏。

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】

本發明係關於即便低溫處理，仍可形成導電性優異之導電電路的導電性糊膏、及使用其所製作的導電膜、及導電膜之形成方法。

【先前技術】

由金屬粒子、樹脂及溶劑構成的導電性糊膏，係利用於電子機器、尤其是金屬的細微佈線。目前就電子機器的小型化趨於明顯，而需要更細微的佈線。

不僅是習知所使用的陶瓷基板，由高分子構成的基板的使用亦受到檢討中。但是，此種高分子材料一般係耐熱性較弱。若欲利用習知形式的糊膏形成佈線，則在為了確保導電性而必要的熱處理(例如大氣中 250°C 1 小時的燒成等)中，有出現變形的情形。此處，為能亦可利用於此種基板，便要求即便低溫燒成仍可形成導電膜的導電性糊膏。

作為即便低溫下的燒成仍可形成導電膜的導電性糊膏，特別係近年已針對使用了具有與微米等級粒子不同物性的奈米等級金屬粒子(平均一次粒徑 200nm 以下：以下稱為「金屬奈米粒子」)之糊膏進行檢討。藉由採用金屬奈米粒子，可提供特別適用於細微佈線的糊膏。

但是，因為金屬奈米粒子的活性極高而容易凝聚。所以，幾乎均採取在粒子表面上利用有機物形成保護層，以擔保粒

子的獨立性。但是，此種保護層雖在粒子的保存時具有有效益，但在使金屬性質表現時卻成為抑制要因。具體而言，即便可形成佈線，但電阻較大而有無法供於實用的情形。

專利文獻 1 所記載的技術，係關於使用奈米等級銀粒子的導電性糊膏，若添加具有離子交換能力的物質，便可使銀粒子表面的有機保護膜剝離。而且，記載有即便依 150°C 施行 10 分鐘左右的熱處理，仍可獲得 4~10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 之體積電阻率的佈線。但是，該揭示的技術必需採取諸如乾對濕或濕對濕之類的特殊塗佈方法，並不適用於形成複雜細微佈線。

專利文獻 2 揭示有：在導電性糊膏中，含有具由烷基構成之側鏈之二元酸、及具脂環結構之二元酸中任一者，由環氧樹脂與酚樹脂構成的導電性糊膏。其記載有該導電性糊膏係上述二元酸具有將銀粒子表面的氧化膜予以除去之作用，可獲得依 180°C 10 分鐘的熱處理而顯示 17~25 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 之體積電阻率的佈線。但是，專利文獻 2 所記載的技術中，在較 150°C 更低溫度下的熱處理時，仍無法顯現出充分的導電性。

專利文獻 3 係揭示有關能使用被羧酸、胺類等被覆的奈米粒子與氧化銀進行接合之方法。專利文獻 4、5 揭示有使用被羧酸被覆的奈米等級銀粒子的導電性糊膏之製作方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特開 2010-132736 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2009-298963 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2008-166086 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2010-132736 號公報

專利文獻 5：日本專利特開 2010-153184 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

特別若欲利用耐熱性較低的基板時，則期待能進行在不致發生變形等的 120°C 附近的熱處理。亦即，利用 120°C 左右的加熱溫度，使導電性粒子間發生接觸・燒結而顯現出導電性的導電性糊膏，係利用價值極高，可應用於各種用途。但是，藉由上述先前技術，迄今尚未能提出在此種低溫處理下可形成實用上電阻充分低之導電膜的導電性糊膏。

再者，若能提供不論導電性糊膏所使用之樹脂種類而均可達到低電阻化的糊膏，便可配合其目的設計糊膏，且亦能期待擴大適用領域。

本發明係有鑒於此種需求而完成。即，本說明書所揭示的內容在於提案一種導電膜，其可利用 120°C 左右的較低溫度熱處理形成，顯示低體積電阻率。更具體而言，係即便構成導電性糊膏之構成成分的樹脂為熱硬化性樹脂、或熱可塑性樹脂，均可在不需考慮該等的差異之下，在低溫的處理條件下，可形成顯示低電阻之導電膜的導電性糊膏。

(解決問題之手段)

本發明所謂「能形成導電膜的導電性糊膏」，具體係指含有：被碳數 2~6 之有機物所被覆的銀粒子、分散媒、樹脂、及碳數 2~8 之二羧酸的導電性糊膏。

上述構成中，碳數 2~6 之有機物較佳係源自羧酸的物質。此處所謂「源自羧酸的物質」係指由羧酸或其衍生物所構成的有機物。又，所謂「衍生物」係其主要結構具有碳數 2~6 的羧酸構造，其分子內之一部分被取代為其他官能基。

上述構成的導電性糊膏中所添加之二羧酸，較佳係相對於導電性糊膏總質量為 0.01~2.0 質量%之範圍。

上述構成的導電性糊膏若更進一步含有分散劑則更佳。

上述構成的導電性糊膏中所使用樹脂，可使用熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂之一者、或熱硬化性樹脂與熱可塑性樹脂之混合物的任一者。

對上述構成的導電性糊膏施行熱處理而形成的佈線，係具有藉由銀粒子彼此間接觸或燒結而表現導電性的構造。

而且，將上述構成的導電性糊膏依 120°C 60 分鐘大氣中施行燒成而獲得的導電膜，係成為依 L*a*b*表色系表示時 a* 值為 2.0 以下之導電膜。

再者，本發明導電性佈線之形成方法係包括有：將上述導電性糊膏塗佈於基板上的步驟；以及在大氣中或惰性環境中依 100~200°C 條件施行熱處理而對所塗佈之上述導電性糊膏施行金屬膜化的步驟。

(發明效果)

藉由上述導電性糊膏的構成、特別是在該構成中添加二羧酸，即便依較習知導電性糊膏更低溫施行熱處理，仍可形成具有充分實用之導電性的佈線。又，導電性糊膏中所使用的樹脂可為熱硬化性、亦可為熱可塑性、或該等的混合物。亦即，由於確認了不需要選擇所使用樹脂的種類，因而可柔性對應至欲使用導電性糊膏的用途，可大幅擴展利用領域。

【實施方式】

作為導電性金屬粒子，可使用金、銀、銅、鎳、鋁等，從價格、可靠度的觀點而言，最多係使用銀。所以，本說明書中，係針對使用銀粒子作為導電性粒子的例子進行具體說明，但除了銀以外的物質亦可適用本發明。

<銀奈米粒子>

本發明中使用奈米等級銀粒子時，係使用從穿透式電子顯微鏡(TEM)照片所計算出的平均一次粒徑為 200nm 以下、較佳為 1~150nm、更佳為 10~100nm 者。具有此種粒徑的銀粒子稱為「銀奈米粒子」。藉由使用銀奈米粒子，即便是使用了樹脂的導電性糊膏，且依 120°C 左右的低溫施行熱處理，仍可形成具有高導電性的導電膜。

利用穿透式電子顯微鏡進行的平均一次粒徑評價係如下述實施。首先，將洗淨後的銀奈米粒子 2 質量份添加於環己烷 96 質量份與油酸 2 質量份的混合溶液中，並利用超音波

使其分散。將分散溶液滴下於具支撐膜之 Cu 微電網上，予以乾燥而作成 TEM 試料。針對所製作的 TEM 試料微電網，使用穿透式電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製 JEM-100CXMark-II 型)，利用 100kV 加速電壓依明視野觀察粒子。又，使用藉由放大該影像而使照片倍率達 30 萬倍者。

在從所得照片計算粒徑時，可直接利用游標卡尺等測定粒子，但亦可利用影像解析軟體計算粒徑。此時的平均一次粒徑係使用針對 TEM 照片中的個別獨立粒子測定了至少 200 個的結果，並依其數量平均值計算出。

被有機被覆物所被覆的銀奈米粒子中之銀含有量，係藉由在灰分測定用灰皿中秤量試料(被有機被覆物所被覆的銀奈米粒子)0.5g 以上，並在蒙焯爐(YAMATO 科學股份有限公司製 FO310)中依約 10°C/分的速度升溫至 700°C，將銀奈米粒子表面所存在的有機被覆物予以除去後，利用自然放冷而在爐內溫度下降至 500°C 以下的階段時取出灰皿，並在乾燥器內冷卻至常溫，藉由比較經冷卻後的試料重量、與加熱處理前的重量而計算出。另外，被覆表面的有機物係使用例如 TG-MS、GC-MS 等加熱分析裝置，在惰性環境下利用所檢測到的氣體成分便可獲知。

本發明所使用的銀奈米粒子係具有上述平均一次粒徑，且表面被有機物所被覆。具體而言，此種有機物較佳可使用由碳數 2~6 的羧酸或其衍生物所構成的有機物。具體而言並不

侷限於下述物質，但可舉例如屬於飽和脂肪酸的己酸 (caproic acid)、戊酸(纈草酸)、丁酸(酪酸)、丙酸(propionic acid)等。又，不飽和脂肪酸可舉例如山梨酸、順丁烯二酸等。

上述之中，特別係若藉己酸、己二酸、山梨酸被覆銀奈米粒子表面，便可輕易製造且可依粉末形態獲得表面被有機物所被覆的銀奈米粒子。依粉末形態提供時，係在如本發明般於形成導電性糊膏時較容易施行調配，故較佳。又，此種被有機物被覆表面的粒子係可在保持一次粒子形態之下進行凝聚，而可輕易地過濾回收。此時的凝聚塊係至少能依 JISP-3801 的 5 種 C 回收的大小，可謂達 $2.5\mu\text{m}$ 以上。

另外，因為若進行過濾回收便可獲得澄清的濾液，上述 $2.5\mu\text{m}$ 的凝聚(二次)粒徑可認為係與所謂銀奈米粒子的平均二次粒徑(D_{50})不同。其理由在於，若上述粒徑成為 D_{50} 值，則不被濾紙所過濾而通過的凝聚塊亦會存在多數。所以，上述凝聚(二次)粒徑亦可解釋為並非平均值，而是成為具有至少 $2.5\mu\text{m}$ 左右大小的凝聚塊。又，若追加低溫(未滿 100°C)的乾燥操作，亦可依乾燥粉末之形式回收。

再者，導電性糊膏係使用由複數有機物所被覆的銀奈米粒子，或亦可併用具有不同平均一次粒徑的銀奈米粒子。

<銀微米粒子>

發明者等人獲知，即便為某程度粒徑的較大銀粒子，藉由使其表面被有機物所被覆，則可獲得與銀奈米粒子同樣的效

果。相對於銀奈米粒子，將平均粒徑(D_{50})為 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 的該等粒子稱為「銀微米粒子」。作為具體態樣，被覆時所使用的有機物係使用由碳數 2~6 的羧酸或其衍生物所構成的有機物，並被覆粒子表面。被覆時所使用的有機物並不侷限於下述物質，但可舉例如屬於飽和脂肪酸的己酸(caproic acid)、戊酸(纈草酸)、丁酸(酪酸)、丙酸(propionic acid)等。又，不飽和脂肪酸係可舉例如山梨酸、順丁烯二酸等。

本發明所使用的銀微米粒子可從製造階段起便製作成由有機物被覆。又，亦可對市售的銀微米粒子，利用取代法等使上述有機物被覆而製作。

<分散媒>

本發明的導電性糊膏係使銀粒子(銀奈米粒子、或銀微米粒子)分散於分散媒中。此時所使用的分散媒較佳係極性溶劑。

尤其若使用與各種樹脂具相溶性質者則無妨，較佳係使用水、酯系、醚系、酮系、醚酯系、醇系、煙系、胺系等有機溶劑。

作為具體例可舉例如：辛二醇等二醇類；醇、多元醇、乙二醇醚、1-甲基吡咯啉酮、吡啉、松油醇、丁基卡必醇、丁基卡必醇醋酸酯、醇酯-12(Texanol)、苯氧基丙醇、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚醋酸酯、 γ -丁內酯、乙二醇單甲醚醋酸酯、乙二醇單乙醚醋酸酯、醋酸甲氧基丁酯、醋酸甲

氧基丙酯、二乙二醇單乙醚醋酸酯、乳酸乙酯、1-辛醇等。

尤其因為導電性糊膏一般係為用於藉由印刷形成電路，故較佳係使用在印刷時揮發性較低的高沸點溶劑，更佳係使用松油醇、丁基卡必醇醋酸酯、辛二醇。又，亦可組合使用複數種類的溶劑。該溶劑的量係相對於樹脂與金屬成分的總量，較佳在 60 質量%以下、更佳在 50 質量%以下。

<分散劑成分>

本發明的糊膏中亦可添加分散劑。依此藉由使用分散劑，在導電性糊膏中可確保粒子的獨立性。該性質若為與粒子表面具有親和性，且對分散媒亦具有親和性者便可，亦可為市售通用物。又，可為單一種類，亦可併用複數種類。分散劑的添加量係相對於包括銀奈米粒子與銀微米粒子的總銀質量，設為 3.0 質量%以下、較佳係 1.0 質量%以下、更佳係 0.5 質量%以下。

可較佳利用的分散劑，代表者可舉例如：脂肪酸鹽(皂)、 α -磺基脂肪酸酯鹽(MES)、烷基苯磺酸鹽(ABS)、直鏈烷基苯磺酸鹽(LAS)、烷基硫酸鹽(AS)、烷基醚硫酸酯鹽(AES)、烷基硫酸三乙醇等之低分子陰離子性(陰離子性)化合物；脂肪酸乙醇醯胺、聚氧化伸乙基烷基醚(AE)、聚氧化伸乙基烷基苯基醚(APE)、山梨糖醇、山梨糖醇酐等之低分子非離子系化合物；烷基三甲基銨鹽、二烷基二甲基氯化銨、烷基氯化吡啶鎘等之低分子陽離子性(陽離子性)化合物；烷基羧基

甜菜鹼、磺甜菜鹼、卵磷脂等之低分子兩性系化合物；萘磺酸鹽的甲醛縮合物、聚苯乙烯磺酸鹽、聚丙烯酸鹽、乙烯化合物與羧酸系單體的共聚物鹽、羧甲基纖維素、聚乙烯醇等所代表的高分子水系分散劑；聚丙烯酸部分烷基酯、聚伸烷多元胺等之類的高分子非水系分散劑；聚伸乙亞胺、甲基丙烯酸胺基烷基酯共聚物等之類的高分子陽離子系分散劑，若為適合使用於本發明粒子之前提下，並不排除具有此處所例示形態物以外的結構。

作為分散劑，列舉具體名稱已知有如下述物，但在具有上述性質的情況下，並不排除本節所記載以外之物的使用。例如：三洋化成股份有限公司製的 BEAULIGHT® LCA-H、LCA-25H 等；共榮公司化學股份有限公司製的 FLOUREN DOPA-15B 等；日本 Lubrizol 股份有限公司製的 SOLPLUS® AX5、SOLSPERSE 9000、SOLTHIX® 250 等；EFKA Additives 公司製的 EFKA 4008 等；Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製的 AJISPER PA111 等；Cognis Japan 股份有限公司製的 TEXAPHOR-UV21 等；BYK-Chemie · Japan 股份有限公司製的 DisperBYK2020、BYK220S 等；楠本化成股份有限公司製的 DISPARON 1751N、HIPLAAD ED-152 等；Neos 股份有限公司製的 FTX-207S、FTERGENT® 212P 等；東亞合成股份有限公司製的 AS-1100 等；花王股份有限公司製的 KAOCER® 2000、KDH-154、MX-2045L、HOMOGENOL

L-18、RHEODOL SP-010V 等；第一工業製藥股份有限公司製的 EPAN U103、SEANOL DC902B、NOIGEN EA-167、PLYSURF A219B 等；DIC 股份有限公司製的 MEGAFAC® F-477 等；日信化學工業股份有限公司製的 SEALFAITH SAG503A、DYNOL 604 等；SANNOPCO 股份有限公司製的 SN Spurs 2180、SN Leveller-S-906 等；AGC SEIMI CHEMICAL 公司製的 S-386 等。

再者，除分散劑之外，亦可添加用於改善糊膏的安定性與印刷性用之各種添加劑。例如：均塗劑、黏度調整劑、流變控制劑、消泡劑、防垂滴劑(preventing agent)等。

< 樹脂 >

本發明導電性糊膏中應添加的樹脂，可採用廣為周知的熱硬化性或熱可塑性的任一者、或二者的樹脂。樹脂的添加量係相對於包括銀奈米粒子與銀微米粒子的總銀質量與樹脂之合計質量，設為 2~20 質量%、較佳係 2~15 質量%的添加量。若添加的樹脂量過多，在燒成後將在佈線中殘留所需以上的樹脂，導致導電性降低，故不佳。反之，若樹脂的添加量減少，便無法確保佈線與基板間之密接性，因而必需添加至少 2 質量%左右。

(熱可塑性樹脂)

本發明中，可使用周知的熱可塑性樹脂之任一者，其中較佳係添加丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂。一般

周知物已知有如下述。但在具有上述性質的情況下，並不排除本節所記載以外之物的使用。

聚胺基甲酸酯樹脂若屬於通常市售的熱可塑性胺基甲酸乙酯樹脂，便無特別的限制。可舉例如以多元醇成分與有機聚異氰酸酯作為必要成分，且使用作為任意成分的鏈伸長劑、終止劑等進行聚合而獲得的熱可塑性胺基甲酸乙酯樹脂等。

- 此處，上述所使用的聚異氰酸酯可舉例如：己二異氰酸酯(HDI)、離胺酸異氰酸酯(LDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、伸苯二甲基異氰酸酯(XDI)、氫化 XDI(H₆-XDI)、氫化 MDI(H₁₂-MDI)、反式環己烷-1,4-二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯(TMxDI)、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-己三異氰酸酯、雙環庚烷三異氰酸酯、三甲基己二異氰酸酯(TMDI)等、或該等的衍生物，其中從變黃性較少等觀點而言，更佳係 HDI、IPDI、H₆-XDI、H₁₂-MDI。

再者，作為與上述聚異氰酸酯一起使用的多元醇，認為較佳係多元醇的結晶性較低者。具體可例示：聚己二酸乙二酯(PEA)、聚己二酸二丁酯(PBA)、聚碳酸酯(PCD)、聚伸丁二醇(PTMG)、聚己內酯聚酯(PCL)、聚丙二醇(PPG)等。

丙烯酸樹脂係指具有(甲基)丙烯酸酯單元及/或(甲基)丙烯酸單元為作構成單元的樹脂。亦可具有源自(甲基)丙烯酸

酯或(甲基)丙烯酸之衍生物的構成單元。

此處，作為(甲基)丙烯酸酯單元，係指源自例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸二環戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸氯甲酯、(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2,3,4,5,6-五羥基己酯、(甲基)丙烯酸 2,3,4,5-四羥基戊酯、2-(羥基甲基)丙烯酸甲酯、2-(羥基甲基)丙烯酸乙酯、2-(羥基乙基)丙烯酸甲酯等單體的構成單元。

另一方面，作為(甲基)丙烯酸單元，係指源自例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-(羥基甲基)丙烯酸、2-(羥基乙基)丙烯酸等單體的構成單元。

作為聚酯樹脂可使用通常周知樹脂之任一者。若例示其製造方法，可舉例如藉由使低分子二醇、與多元羧酸或其酯形成性衍生物[酸酐、低級烷基(碳數 1~4)酯、酸鹵等]的縮合聚合而形成者，或者以低分子二醇作為起始劑並使內酯單體進行開環聚合者等。又，亦可使用該等 2 種以上的混合物。
(熱硬化性樹脂)

本發明係可使用周知熱硬化性樹脂之任一者。作為具體例，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、尿素樹脂、聚矽氧樹脂等選出作為熱硬化性樹脂。在此，針對環氧樹脂與酚樹脂進行說明。

本發明的環氧樹脂係使用具有塗膜耐候性改善效果者。具體而言，作為環氧樹脂，可使用單環氧化合物、多元環氧化合物之任一者、或該等的混合物。此處作為單環氧化合物，可舉例如：丁基環氧丙基醚、己基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚、對第三丁基苯基環氧丙基醚、環氧乙烷、環氧丙烷、對二甲苯基環氧丙基醚、醋酸環氧丙基酯、丁酸環氧丙基酯、己酸環氧丙基酯、苯甲酸環氧丙基酯等。

作為多元環氧化合物，可舉例如：將雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S、四甲基雙酚 A、四甲基雙酚 F、四甲基雙酚 AD、四甲基雙酚 S、四溴雙酚 A、四氯雙酚 A、四氟雙酚 A 等雙酚類，施行環氧丙基化的雙酚型環氧樹脂；將雙酚、二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)蒽等其他的 2 元酚類，施行環氧丙基化的環氧樹脂；將 1,1,1-參(4-羥基苯基)甲烷、4,4-(1-(4-(1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基)苯基)亞乙基)雙酚等參酚類，施行環氧丙基化的環氧樹脂；將 1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷等肆酚類，施行環氧丙基化的環氧樹脂；將苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、溴化酚酚醛清漆、溴化雙酚 A 酚醛清漆等酚醛清漆類，施行環氧丙基化的酚醛清漆型環氧樹脂等；將多元酚類施行環氧丙基化

的環氧樹脂；將甘油、聚乙二醇等多元醇施行環氧丙基化的脂肪族醚型環氧樹脂；將對氧基苯甲酸、 β -氧基萘甲酸等羧基羧酸，施行環氧丙基化的醚酯型環氧樹脂；將酞酸、對苯二甲酸般之多元羧酸，施行環氧丙基化的酯型環氧樹脂；或4,4-二胺基二苯基甲烷、間胺基酚等胺化合物的環氧丙基化物，或三環氧丙基異三聚氰酸酯等胺型環氧樹脂等之環氧丙基型環氧樹脂；或3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯等脂環族環氧化物等等。

上述環氧樹脂之中，從提高儲存安定性的觀點而言，較佳係多元環氧化合物。多元環氧化合物之中，從生產性特高的觀點而言，較佳係環氧丙基型環氧樹脂。又，從硬化時的接著性與耐熱性優異之觀點而言，更佳係將多元酚類施行環氧丙基化的環氧樹脂。特佳係雙酚型環氧樹脂，尤其最佳係將雙酚 A 進行環氧丙基化的環氧樹脂，與將雙酚 F 進行環氧丙基化的環氧樹脂。

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，則形成佈線時的電阻值提高，且組成物成為固態，造成使用時的處理不便，因而最好避免。

作為熱硬化性酚樹脂可舉例如：液苯酚醛清漆型酚樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、二環戊二烯系酚樹脂、萘烯系酚樹脂、三酚甲烷系樹脂、酚芳烷基樹脂等。

<燒結促進成分>

本發明的導電性糊膏中除上述成分之外，最大特徵在於添加有機物作為燒結促進成分。具體而言，可選擇至少具有 2 個羧基的二羧酸。藉由選擇添加此種構成的物質，由被有機物被覆的銀奈米粒子或銀微米粒子所構成之導電性糊膏，即便是低溫下的熱處理，仍可產生銀奈米粒子或銀微米粒子間的燒結，成為能表現出高導電性的導電膜。

上述燒結促進成分可例示碳數 2~8 之具有二羧酸構造之草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸等。若構造中的合計碳數過多，則活性降低。如此的話，含有銀奈米粒子或銀微米粒子的導電性糊膏在低溫下的熱處理，將無法製成表現高導電性的導電膜。其理由在於，低溫下的熱處理時，銀奈米粒子或銀微米粒子間不易產生燒結所致。又，若使用過高碳數物，則因所添加物質本身抑制燒結、或殘留於膜內，而不易表現高導電性，因而最好避免。

更具體而言，作為二羧酸係構造中的合計碳數越少越佳，較佳係碳數 2~8、更佳係 2~7、特佳係 2~5 範圍的二羧酸。又，此種成分係相對於導電性糊膏總重量，較佳為 0.01~2.0 質量%、更佳為 0.1~1.5 質量%範圍。尤其確認了若添加丙二酸或戊二酸，則產生燒結促進作用。

導電性糊膏中所含的二羧酸量，可例如使用高速液相色層分析儀(HPLC)、高分子系逆相色層分析儀予以確認。

< 導電性糊膏之製造 >

依照本發明的導電性糊膏，係如上述般使用銀奈米粒子或銀微米粒子的表面被碳數 2~8 之有機物所被覆者而製造。此種構成的銀奈米粒子或銀微米粒子之製造方法並無任何限制，可例示如將公知銀奈米粒子或銀微米粒子的表面，利用上述範圍碳數的有機物進行取代等。

然後，將被有機物所被覆的銀奈米粒子或銀微米粒子與具有上述性質的燒結促進成分，與依情況而混合入之分散劑、樹脂、及上述極性溶劑混合。然後，導入至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以形成導電性糊膏。

上述機械性分散處理時，在不致伴隨銀粒子之明顯改質的條件下，可採用公知之任何方法。具體可例示如：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，該等可單獨使用、或連續使用複數種。

< 導電膜之評價 >

(印刷方法)

使用網版印刷機或金屬遮罩，將所製作之導電性糊膏施行印刷，經燒成後，實施導電膜的評價。黏度的調整係使用流變儀(HAAKE 製的 RheoStress 600)、以及 $\phi 35\text{mm}$ 、角度 2° 的圓錐實施黏度調節。依測定時的間隙為 0.105mm 、溫度為 25°C 之條件，一邊使剪切速度變化為 1.57、3.13、6.27、

15.67、31.34、62.70、156.7[1/s]，一邊測定各剪切速度下 20 秒後之黏度值。其中，將剪切速度 15.67[1/s]時的數值視為「黏度」。另外，實施例、比較例中所使用的導電性糊膏，係為了不致引發飛白等印刷不良情況，而製作成黏度為 30Pa·s，其調配量係如表 1~表 3 所記載。

(網版印刷)

使用膜厚 34 μ m 的網版(screen plate)，將導電性糊膏依線寬 300 μ m 的圖案印刷於聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(TORAY 製 LUMIRROR® 75S10)上。將所獲得之印刷基板利用燒成爐(YAMATO 科學股份有限公司製 DKM400)，在大氣中依 120°C 60 分鐘施行熱處理，並對其施行體積電阻率的測定。

(金屬遮罩印刷)

使用膜厚 30 μ m 的金屬遮罩，將導電性糊膏依 10mm \square 的圖案在氧化鋁上施行整面印刷。將所獲得之印刷基板利用燒成爐(YAMATO 科學股份有限公司製 DKM400)，在大氣中依 120°C 60 分鐘施行熱處理，並對其施行體積電阻率的測定。

<體積電阻率之測定>

(佈線)

利用網版印刷在基板上所形成佈線的線電阻，係使用二端子型電阻率計(日置電機股份有限公司製 3540 微電阻計)進行測定，而導電膜的厚度係使用表面粗糙度計(東京精密股

份有限公司製的 Surfcom 1500D 型)進行測定。最終的佈線之體積電阻率係依下式(1)求取。

$$\text{體積電阻率}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \text{實測電阻}(\Omega) \times \text{膜厚}(\mu\text{m}) \times \text{線寬}(\mu\text{m}) \div \text{線長}(\mu\text{m}) \times 10^2 \dots (1)$$

(基礎固體薄膜)

利用金屬遮罩在基板上印刷導電性糊膏，所形成 10mm□ 圖案的導電膜之表面電阻，係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)進行測定，導電膜的厚度係使用表面粗糙度計(東京精密股份有限公司製的 Surfcom 1500D 型)進行測定。最終的 10mm□ 圖案之基礎固體薄膜係依式(2)求取體積電阻率。

$$\text{體積電阻率}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \text{表面電阻}(\Omega/\square) \times \text{膜厚}(\mu\text{m}) \times 100 \dots (2)$$

< 色差 >

將導電性糊膏在玻璃基板(EAGLE XG)上依縱 2.0~2.5cm、橫 1.5~2.0cm 施行整面印刷，再將其於大氣中施行 120°C 60 分鐘燒成而形成膜，並針對該膜測定色度。另外，色差測定係使用色差測定裝置(日本電色工業股份有限公司製 SQ-2000)實施。測定結果係依 L*a*b*表色系標記。尤其在本發明的導電性糊膏依 L*a*b*表色系表示時，a*值具有特徵，在未添加由二羧酸構成的添加物時，該值高於 2.0，在經添加時則顯示 2.0 以下的值。

即，當 a*值高於 2.0 時，導電膜的電阻顯示極端高的值，

在低於此數值的情況，導電膜的電阻較低。即，本發明在所完成之導電膜中含有二羧酸、成為導電性優異的導電膜時，可依導電膜的色澤進行判斷。

(利用燒成進行的結晶成長性評價)

在銅赫爾電池板 (Hull cell plate) 上印刷導電性糊膏的 10mm□ 圖案，將其在大氣中施行 120°C 60 分鐘燒成而形成膜，再針對其利用 X 射線繞射法測定晶粒徑，而確認結晶的成長程度。另外，此時係使用 X 射線繞射裝置 (Rigaku 股份有限公司製 RINT-2100) 實施。管球係使用鈷管球，依管電壓 40kV、管電流 30mA 進行測定。晶粒的成長程度計算係比較晶粒徑的大小。特別係因為依 Ag(111) 繞射面實施，所以依 $2\theta=40\sim 50^\circ$ 範圍 (掃描速度：0.167°/分) 測定。另外，晶粒徑係依照 Scherrer 法計算。

(導電性糊膏等之利用 TG 施行之評價)

TG 測定係使用 TG/DTA 裝置 (Seiko Instruments 公司製、TG/DTA6300 型)，將粉體或導電性糊膏 20mg 在大氣中，依升溫速度 10°C/min 從常溫升溫至 700°C。

<實施例>

首先，針對使用表 1 所記載之銀奈米粒子的例子進行說明。

<實施例 1>

(銀奈米粒子之合成例)

作為實施例所示粒子的製作例，係製造山梨酸被覆的銀奈米粒子之例。在 500mL 燒杯中，使硝酸銀(東洋化學股份有限公司製)13.4g 溶解於純水 72.1g，製作銀溶液。

接著，在 5L 燒杯中裝填入 1.34L 純水，一邊藉由使氮通氣 30 分鐘而去除溶存氧，一邊升溫至 60°C。添加山梨酸(和光純藥工業股份有限公司製)17.9g。此時為調整 pH 而添加 28% 氨水(和光純藥工業股份有限公司製)2.82g。利用該氨水的添加使反應開始。在對其攪拌之下，於反應開始經 5 分鐘後添加含水聯氨(純度 80%/大塚化學股份有限公司製)5.96g。

反應開始經 9 分鐘後，添加所製作的銀溶液並進行反應。然後施行 30 分鐘熟成，製得被山梨酸被覆的銀奈米粒子。然後，利用 No5C 濾紙進行過濾，並利用純水洗淨，獲得銀奈米粒子凝聚體。依此所獲得的銀奈米粒子凝聚體可適當地使用例如經取代粒子表面之有機物者、或直接採用與上述同樣手法實施而獲得者。將該銀奈米粒子凝聚體利用真空乾燥機，在大氣中依 80°C 12 小時的條件施行乾燥，獲得銀奈米粒子的凝聚體乾燥粉。

(導電性糊膏之製作)

在所獲得之山梨酸被覆銀奈米粒子凝聚體乾燥粉(平均一次粒徑：100nm)70g 中，分別添加：丁基卡必醇醋酸酯(和光純藥股份有限公司製)1.3g、熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂

UREARNO® 8001(荒川化學工業股份有限公司製)22.3g、高分子系顏料分散劑 AJISPER PA-111(Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製)0.35g、以及丙二酸(和光純藥股份有限公司製)0.14g，並進行混合。

將所獲得混合物利用三輓(EXAKT Apparatebaus 公司製 M-80S 型)施行 5 次軋道而製得導電性糊膏。對所製得導電性糊膏一邊確認黏度，一邊添加分散媒，以調整於適合印刷之黏度的 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。黏度調整的結果，最終所添加的丁基卡必醇醋酸酯係合計 8.9g。將所獲得之導電性糊膏印刷於基板上，依 120°C 、60 分鐘的條件(以下稱「 120°C 60 分鐘」)施行加熱處理而形成導電膜。所獲得導電膜的體積電阻率在經 120°C 60 分鐘的處理後成為 $24\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

上述利用 X 射線繞射所測得之晶粒徑係 37.65nm。又，所獲得之燒成膜係呈略黃色，經利用色差計求取膜的色差，結果 L^* 為 60.89、 a^* 為 1.04、 b^* 為 9.31。又，經利用 SEM 施行燒成膜的形態觀察，結果讀取到原本呈粒子狀的凝塊依每 2 至 3 個熔接成為 1 個的點。藉此可確認即便 120°C 的低溫，仍不維持一次粒子的形態，而發生晶粒成長。

再者，原始粉末(被山梨酸被覆的銀奈米粒子)、與在原始粉末中添加了添加劑(燒結促進劑：丙二酸)的 TG 圖比較，係如圖 1 所示。添加劑係相對於原始粉末混合入 0.2 質量%，並取出原始粉末與添加劑的混合物 28mg 實施評價。縱

軸係損失重量(%), 橫軸係溫度。藉此得知, 原始粉末的 TG 圖(標記「僅銀奈米粒子」)、與經添加添加劑的 TG 圖(標記「燒結促進劑+銀奈米粒子」)出現頗大差異, 重量減少的收束溫度出現在 50°C 以上的較低溫處。

< 比較例 1 >

在實施例 1 中, 除了未添加屬於添加劑的丙二酸之外, 其餘均重複實施例 1。將所獲得之燒成膜的物性合併標示於表 1。

利用 X 射線測得的晶粒徑係 29.90nm。又, 所獲得之燒成膜呈略偏紅色, 經利用色差計求取膜的色差, 結果 L^* 為 63.54、 a^* 為 4.04、 b^* 為 4.05。又, 經利用 SEM 施行燒成膜的形態觀察, 結果可確認到細微粒子維持著原狀形成的點。藉此得知, 因為 120°C 的低溫, 而細微粒子保持原本形態, 並未進一步進行晶粒成長。

< 實施例 2~5 >

使添加劑的丙二酸添加量依表 1 所示改變調配量, 並重複實施例 1。將所獲得之燒成膜的物性合併示於表 1。

將實施例 1~5, 添加劑添加量與被覆於奈米銀粒子的被覆劑存在量之比、及體積電阻率間之關係, 示於圖 3。圖 3 中, 縱軸係體積電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$), 橫軸係添加劑量/銀粒子被覆劑量(質量比)。該值亦標示於表 1 中。由圖 3 中得知, 若添加劑量對銀粒子被覆劑量的比例達 0.25(比率 25%)以上, 體

積電阻率成為極低值($36\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下)且呈安定。

另外，圖 3 所示添加劑添加量、與被覆於奈米銀粒子上的被覆劑量之比，可依添加劑添加量(g)/(銀奈米粒子添加量(g) \times 銀粒子的被覆劑比例)表示。所謂「銀奈米粒子的被覆劑比例」係指依照上述灰分測定所計算的有機物比例，依被覆劑比例=1-(灰分處理後的殘存重量(g)/經灰分處理的試料重量(g)) \times 100 表示。具體的數值係實施例 1 所使用的山梨酸 60nm 之被覆劑比例為 0.8 質量%。

○ <實施例 6~8>

除在實施例 1 中，使構成導電性糊膏的銀奈米粒子種類依表 1 所示分別改變之外，其餘均重複實施例 1 的手法。又，山梨酸 60nm、己酸 20nm、丁酸 100nm 的被覆劑比例，分別為 1.22 質量%、2.86 質量%、0.8 質量%。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 1。

○ <實施例 9~10>

除在實施例 1 中，使銀奈米粒子與丙二酸的調配量依表 1 所示改變之外，其餘均重複實施例 1 的手法。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 1。

<實施例 11~12、比較例 2~3>

除在實施例 1 中，分別改變所添加的添加劑種類之外，其餘均重複實施例 1。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 1。

[表 1]

調配成分	實施例1		實施例2		實施例3		實施例4		實施例5		比較例1		實施例6		實施例7		實施例8		實施例9		實施例10		實施例11		實施例12		比較例2		比較例3		
	山梨酸	100nm 球狀	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
銀粒子量 (g)	己酸	20nm 球狀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
添加劑量 (g)	丁酸	100nm 球狀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	丙二酸		0.14	1.40	0.07	0.56	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	0.18	0.42	0.14	0.13	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	戊二酸		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	壬二酸		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加劑量	銀粒子被覆劑量		0.25	2.50	0.13	1.00	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	0.21	0.21	0.21	0.21	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
	樹脂量 (g)	UREARNO® 8001 (聚胺基甲酸酯樹脂)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	
溶劑量 (g)	BCA (丁基卡必醇醋酸酯)	8.9	7.7	8.3	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	7.3	18.1	18.7	7.2	7.9	6.7	8.3	8.8	8.6	7.7											
分散劑量 (g)	AJISPER PA111	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	
膜厚	μm	3.1	2.4	2.4	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.1	1.9	2.0	2.9	2.7	3.5	2.1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
體積電阻率	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	24	36	110	28	36	28	36	36	36	OR	27	48	35	48	19	78	177	OR	OR	OR	OR	OR	OR	OR	OR	OR	OR	OR	OR	

※OR 係電阻過高而無法測定

< 實施例 13 >

為了確認添加並不依存於粒徑，亦針對使用於粒徑更大之粒子的情況進行確認。除取代實施例 1 的銀奈米粒子，改為使用山梨酸被覆銀碎片狀粉(平均粒徑：3 μm 被覆劑比例：0.1 質量%)，且設定為表 2 所記載之調配量之外，其餘均重複實施例 1。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 2。另外，銀碎片狀粉係銀微米粒子。

< 實施例 14 >

除在實施例 13 中，使丙二酸添加量減少為表 2 所示量之外，其餘均重複實施例 13。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 2。得知雖電阻略高，但可形成導電膜。

< 比較例 4 >

除在實施例 13 中未添加丙二酸之外，其餘均重複實施例 13。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 2。得知若未添加丙二酸，則完全沒有導電性。

< 比較例 5 >

除在實施例 13 中，將所使用的銀碎片粉取代為被油酸(碳數 18)所被覆者之外，其餘均重複實施例 13。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 2。得知即便添加屬於燒結促進劑的丙二酸，但若使用成為長鏈的油酸，則完全沒有導電性。

< 實施例 15 >

為了確認是否即便是銀奈米粒子與銀微米粒子的混合狀

態仍可獲得同樣的效果，除了將實施例 13 的一半量碎片粉，改為實施例 1 所使用之山梨酸被覆銀奈米粒子之外，其餘均重複實施例 13。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 2。確認到形成較實施例 13($39\mu\Omega \cdot \text{cm}$)更低電阻的導電膜($28\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。

[表 2]

					實施例13	實施例14	比較例4	比較例5	實施例15
調配 成分	銀粒子量 (g)	山梨酸	100nm	球狀	—	—	—	—	35.0
			3 μm	碎片狀	70.0	70.0	70.0	—	35.0
		油酸	3 μm	碎片狀	—	—	—	70.0	—
	添加劑量 (g)	丙二酸			0.14	0.02	—	0.14	0.14
	添加劑量/銀粒子被覆劑量				2.5	0.25	0	2.5	0.44
	樹脂量(g)	UREARNO® 8001 (聚胺基甲酸酯樹脂)			22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
	溶劑量(g)	BCA (丁基卡必醇醋酸酯)			1.3	2.1	1.6	2.6	5.1
	分散劑量(g)	AJISPER PA111			0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
評價	膜厚	μm			3.1	2.8	2.8	2.7	2.8
	體積電阻率	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$			39	204	OR	OR	28

※OR 係電阻過高而無法測定

為了表示本效果並非僅有特定樹脂才表現的性質，而針對使樹脂種類進行各種變化的例子表示。另外，圖 2 表示該等體積電阻值的比較。以下針對該等進行詳細說明。

<實施例 16、比較例 6>

除了使實施例 1 的樹脂(熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001)量(22.3g)，改變為表 3 所示分量(10.6g)之外，其餘均重複實施例 1。又，比較例 6 係在實施例 16

中未添加丙二酸時的結果。如表 3 所記載，得知原本體積電阻率無法測定(比較例 6)者，係藉由丙二酸的添加而降低至 $23\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (實施例 16)，導電性急遽地變好。

<實施例 17、比較例 7>

除了將實施例 1 的樹脂(熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001)，改變為其他樹脂(熱可塑性聚酯樹脂 Vylon 500/東洋紡股份有限公司製、聚酯樹脂固形份 100 質量%)，且亦將份量改變為表 3 所示份量(3.7g)之外，其餘均重複實施例 1。又，比較例 7 係在實施例 17 中未添加丙二酸時的結果。如表 3 所記載，得知原本體積電阻率無法測定(比較例 7)者，係由丙二酸的添加而降低至 $26\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (實施例 17)，導電性急遽地變好。

<實施例 18、比較例 8>

除了將實施例 1 的樹脂(熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001)，改變為其他樹脂(熱可塑性丙烯酸樹脂 BR-102/三菱螺縈股份有限公司製、丙烯酸樹脂固形份 100 質量%)，並將溶劑(丁基卡必醇醋酸酯)改變為其他溶劑(松油醇，和光純藥股份有限公司製)，且將份量亦變更為表 3 所示份量(3.7g)之外，其餘均重複實施例 1。又，比較例 8 係在實施例 18 中未添加丙二酸時的結果。如表 3 所記載，得知原本體積電阻率 $6300\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (比較例 8)者，係藉由丙二酸的添加而降低至 $18\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (實施例 18)，導電性急遽地

變好。

< 實施例 19、比較例 9 >

除了將實施例 1 的樹脂(熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001)變更為其他樹脂(熱硬化性酚樹脂 PL4348)，且亦將份量變更為表 3 所示份量(6.7g)之外，其餘均重複實施例 1。又，比較例 9 係在實施例 19 中未添加丙二酸時的結果。如表 3 所記載，得知原本體積電阻率 $360\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (比較例 9)者，係藉由丙二酸的添加而降低至 $49\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (實施例 19)，導電性急遽地變好。

< 實施例 20、比較例 10 >

除了將實施例 1 的樹脂(熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001)，變更為熱硬化性環氧樹脂(828XA/三菱化學股份有限公司製、環氧樹脂固形份 100 質量%)，並將溶劑(丁基卡必醇醋酸酯)變更為其他溶劑(松油醇)，且亦將份量設為表 3 所示份量(3.7g)之外，其餘均重複實施例 1。又，比較例 10 係在實施例 20 中未添加丙二酸時的結果。如表 3 所記載，得知原本體積電阻率 $484\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (比較例 10)者，係藉由丙二酸的添加而降低至 $23\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (實施例 20)，導電性急遽地變好。

< 實施例 21、比較例 11 >

除了將實施例 1 的樹脂(熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001)22.3g，變更為熱硬化性異氰酸酯樹脂

(Durante® SBN-70D/旭化成化學股份有限公司製)2.8g 與熱可塑性聚胺基甲酸酯樹脂 UREARNO® 8001(16.5g)之外，其餘均重複實施例 1。

又，比較例 11 係在實施例 21 中未添加丙二酸時的結果。如表 3 所記載，得知原本體積電阻率無法測定(比較例 11)者，係藉由丙二酸的添加而降低至 $38\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (實施例 21)，導電性急遽地變好。另外，經利用色差計求取膜的色差，結果實施例 21 係 L^* 為 52.98、 a^* 為 -0.52、 b^* 為 9.37，比較例 11 係 L^* 為 64.96、 a^* 為 3.90、 b^* 為 7.78。

< 實施例 22 >

除了在實施例 1 中，使構成導電性糊膏的銀奈米粒子之種類與添加量、以及溶劑、分散劑、樹脂添加量變更為表 3 所示之外，其餘均重複實施例 1。溶劑係改變為苯基乙二醇(日本乳化劑股份有限公司製)。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 3。

< 實施例 23 >

除了在實施例 21 中，使構成導電性糊膏的銀奈米粒子之種類、以及丙二酸、分散劑的添加量變更為表 3 所示之外，其餘均重複實施例 21。所獲得之燒成膜的物性合併示於表 3。

再者，將實施例 16~21 與比較例 6~11 中所使用樹脂、與體積電阻率間之關係，示於圖 2。橫軸係樹脂種類，縱軸係

體積電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)。黑棒係未添加丙二酸的情況，白棒係添加了丙二酸的情況。另外，橫軸的熱可塑性樹脂與熱硬化性樹脂係選擇代表性物質實施。黑棒表示電阻值過高無法測定者，在表 3 中標記為「OR」，在圖 2 中標示為 $1000\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

由圖 2 得知，在熱可塑性樹脂的情況，若未添加丙二酸，則體積電阻值超過測定極限，但經添加，則降低至數十 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。關於熱硬化性樹脂，亦若未添加丙二酸，則體積電阻率達數百 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，但藉由添加，便可降低至數十 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[表 3]

		實施例 16	比較例 6	實施例 17	比較例 7	實施例 18	比較例 8	實施例 19	比較例 9	實施例 20	比較例 10	實施例 21	比較例 11	實施例 22	實施例 23
銀粒子量(g)	山梨酸	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	—	—
	100nm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加劑量(g)	60nm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56.0	70.0
	丙二酸	0.14	—	0.14	—	0.14	—	0.14	—	0.14	—	0.14	—	0.14	0.21
樹脂量(g)	添加劑量/銀粒子被覆劑量	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0.25
	UREARNO® 8001 (聚胺基甲酸酯樹脂)	10.6	10.6	—	—	—	—	—	—	—	—	16.5	16.5	21.4	16.5
	熱可 塑性	—	—	3.7	3.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Vylon 500 (聚酯樹脂)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BR-102 (丙烯酸樹脂)	—	—	—	—	3.7	3.7	—	—	—	—	—	—	—	—
	PL4348 (酚樹脂)	—	—	—	—	—	—	6.7	6.7	—	—	—	—	—	—
	828XA (環氧樹脂)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SBN-70D (異氰酸酯)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.8	2.8	—
	熱硬 化性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BCA(丁基卡必醇醋酸酯)	10.5	10.5	12.8	12.8	—	—	—	5.7	12.5	—	—	16.7	15.4	—
溶劑量(g)	TPO(松油醇)	—	—	—	—	16.3	18.3	—	—	7.3	7.3	—	—	—	—
	PhG(苯基乙二醇)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	分散劑量(g)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.28	0.70
膜厚	15.2	7.9	16.0	8.3	9.5	7.9	17.1	11.4	11.4	28.0	14.0	12.0	10.1	8.6	11.4
體積電阻率	23	OR	26	OR	18	6300	49	360	360	23	484	38	OR	58	58
評價	μm														
	μΩ · cm														

※OR 係電阻過高而無法測定

調配成分

再者，上述實施例與比較例中，將實施例 1、2、7、18、19、21、及比較例 1、2、8、9、11 的色度測定結果、與體積電阻率間之關係，示於表 4。體積電阻率為數十($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)的實施例，全部均係 a^* 在 2.0 以下，而 a^* 大於 2.0 以上的比較例則體積電阻率非常高。

再者，圖 4 表示 a^* 、與體積電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)間之關係。縱軸係體積電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)，橫軸係 a^* 。得知若 a^* 在 2.0 以下，則體積電阻率降低。另外，圖 4 中亦圖示了包括不同樹脂的實施例，圖 4 表示，若如本發明般含有二羧酸，則不論樹脂的種類，均可降低體積電阻率。

[表 4]

	實施例1	實施例2	實施例7	實施例18	實施例19	實施例21	比較例1	比較例2	比較例8	比較例9	比較例11
L*	60.89	60.05	62.66	66.01	60.15	52.98	63.54	55.39	62.51	60.65	64.96
a*	1.04	-1.45	0.04	-0.46	0.34	-0.52	4.04	2.20	6.91	4.68	3.90
b*	9.31	15.51	15.05	15.50	10.24	9.37	4.05	4.44	6.74	11.82	7.78
體積電阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	24	36	48	18	49	38	OR	OR	6300	360	OR

※OR 係電阻過高而無法測定

(產業上之可利用性)

依照本發明的導電性糊膏，可適合使用於「印刷電子」，亦可使用於目前正在探討之印刷 CPU、印刷照明、標籤印刷、全印刷顯示器、感測器、印刷佈線板、有機太陽電池、電子書、奈米壓印 LED、液晶·PDP 面板、印刷記憶體等。

【圖式簡單說明】

○ 圖 1 係燒結促進成分(燒結促進劑)與銀奈米粒子本身、及該等的混合物之 TG 圖。

圖 2 係表示對各樹脂，添加了屬於燒結促進成分之丙二酸的情況、與未添加之情況的體積電阻率的圖。另外，在使用聚胺基甲酸酯樹脂、與聚酯樹脂及聚胺基甲酸酯樹脂及異氰酸酯樹脂的混合樹脂的情況下，未添加燒結促進成分時均為超範圍，為求方便均標示為「 $1000\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 」。

○ 圖 3 係表示體積電阻率、及添加劑(燒結促進成分)與被覆銀奈米粒子之有機物分量之比的關係的圖。

圖 4 係表示塗佈導電性糊膏，將經大氣中施行 120°C 60 分鐘加熱處理的燒成膜之色差，依 $L^*a^*b^*$ 表色系表示時的 a^* 值、與體積電阻率間之關係的圖。

七、申請專利範圍：

1.一種導電性糊膏，係含有被由碳數 2~6 之羧酸或其衍生物所構成之有機物被覆的銀粒子、分散媒、樹脂及碳數 2~8 的二羧酸。

2.如申請專利範圍第 1 項之導電性糊膏，其中，相對於上述導電性糊膏的總質量，於上述導電性糊膏中所添加的二羧酸係 0.01~2.0 質量%。

3.如申請專利範圍第 1 項之導電性糊膏，其中，上述導電性糊膏進一步含有分散劑。

4.如申請專利範圍第 2 項之導電性糊膏，其中，上述導電性糊膏進一步含有分散劑。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之導電性糊膏，其中，上述導電性糊膏係使用熱硬化性樹脂或熱可塑型樹脂中之任一者、或其二者。

6.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之導電性糊膏，其中，對上述導電性糊膏施行熱處理而形成的佈線，係具有藉由銀粒子彼此接觸或燒結而表現導電性的性質。

7.如申請專利範圍第 5 項之導電性糊膏，其中，對上述導電性糊膏施行熱處理而形成的佈線，係具有藉由銀粒子彼此接觸或燒結而表現導電性的性質。

8.一種導電膜，係由申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之導電性糊膏所獲得者，其 $L^*a^*b^*$ 表色系的 a^* 值為 2.0 以下。

9. 一種導電膜之形成方法，係包括有：將申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之導電性糊膏塗佈於基板上的步驟；以及在大氣中或惰性環境中依 100~200°C 條件施行熱處理的步驟。

八、圖式：

圖 1

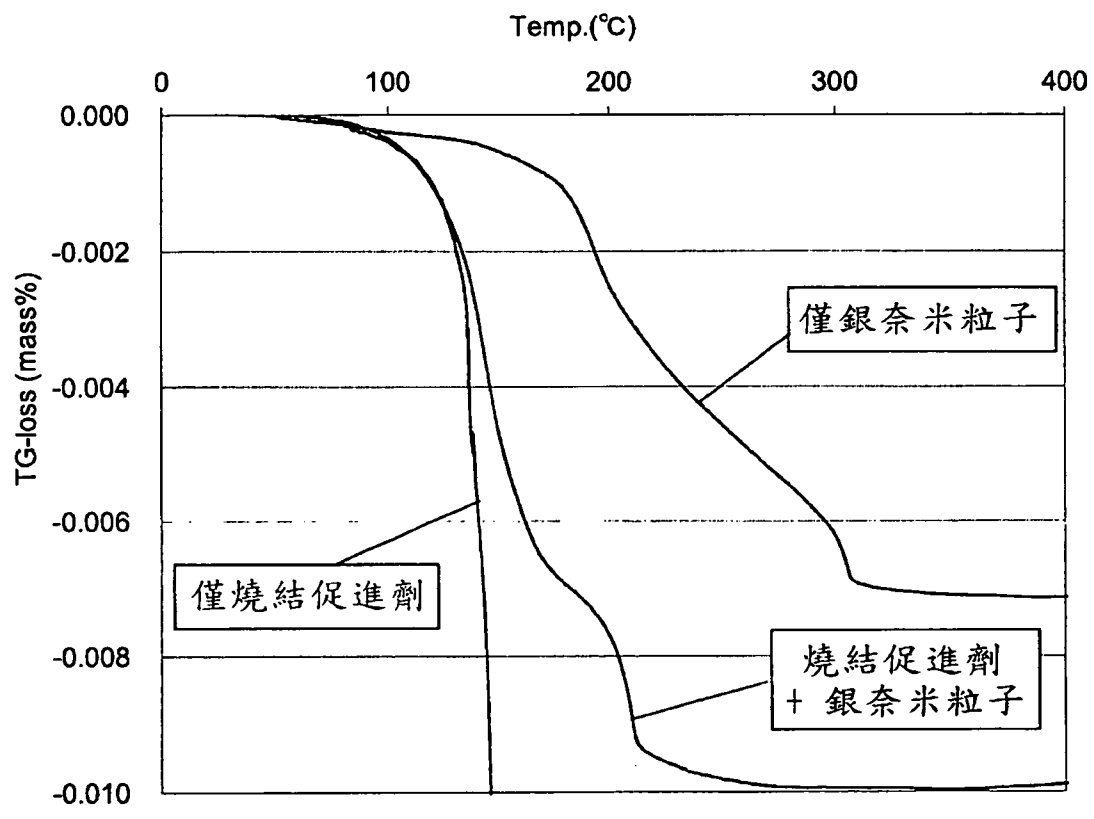


圖2

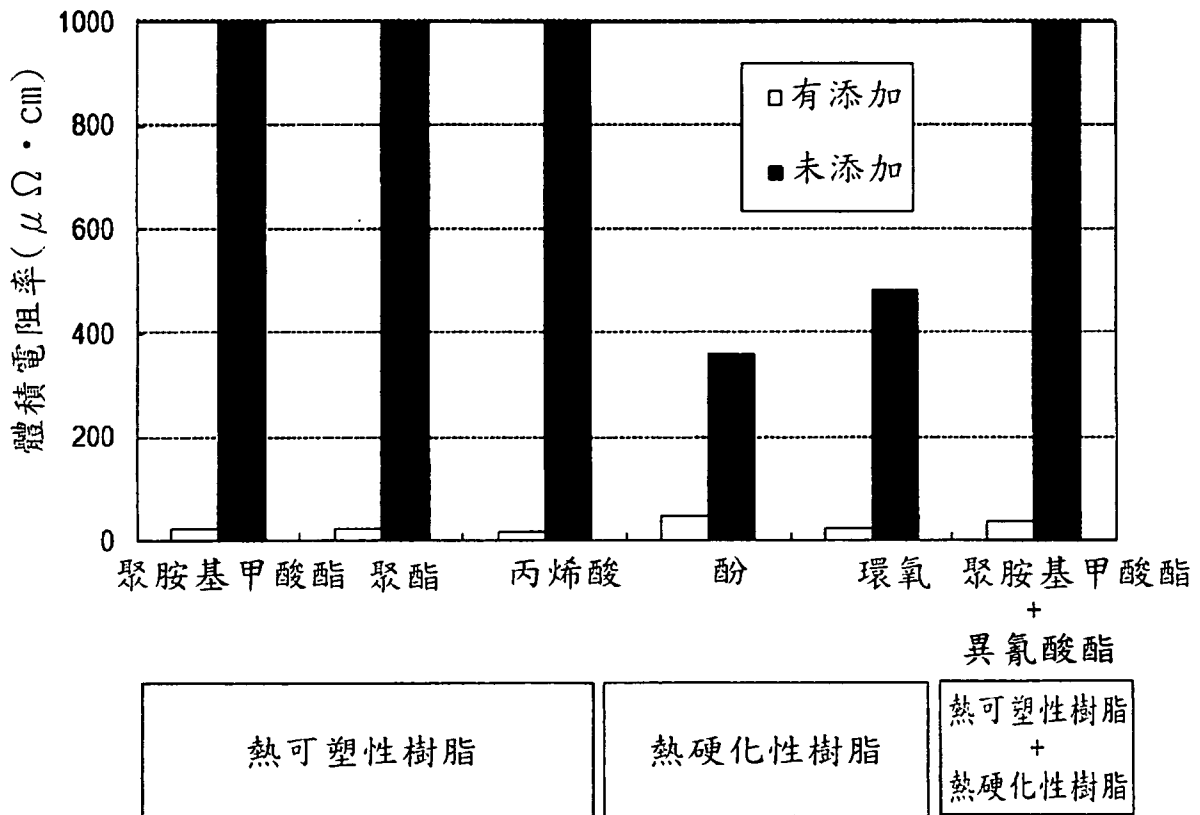


圖3

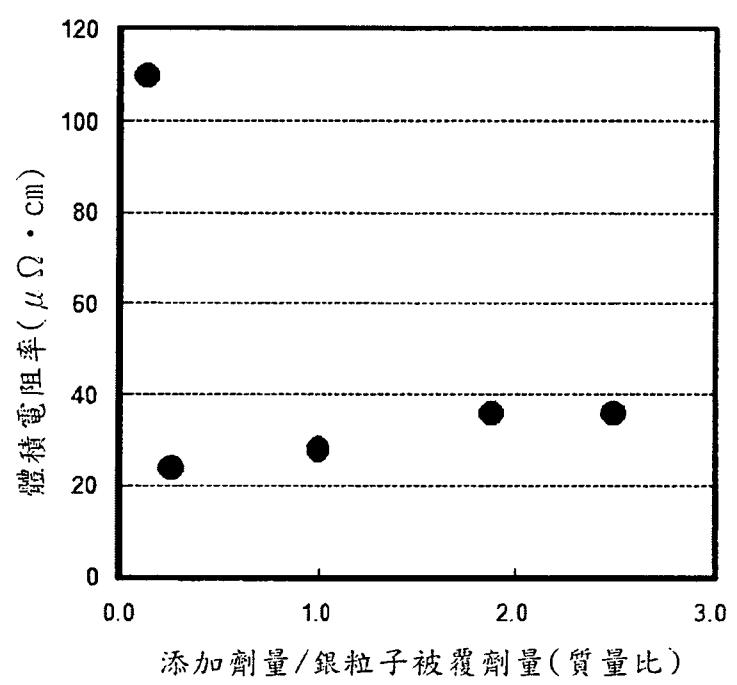


圖4

