(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：200909100
(43)公開日：中華民國98(2009)年3月1日

(21)申請案號：097119630　(22)申請日：中華民國97(2008)年5月28日
(51)Int. Cl.：B22F1/02 (2006.01)　B22F9/24 (2006.01)
(30)優先權主張：2007/05/30　日本　2007-143134

(71)申請人：同和電子科技有限公司 DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.
日本
國立大學法人東北大學 NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOHOKU UNIVERSITY
日本
(72)發明人：佐藤王高 SATO, KIMITAKA；田路和幸 TOHJI, KAZUYUKI；賈亞德王　芭拉香德蘭 JEYADEVAN, BALACHANDRAN
(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有　申請專利範圍項數：6 項　圖式數：7　共 35 頁

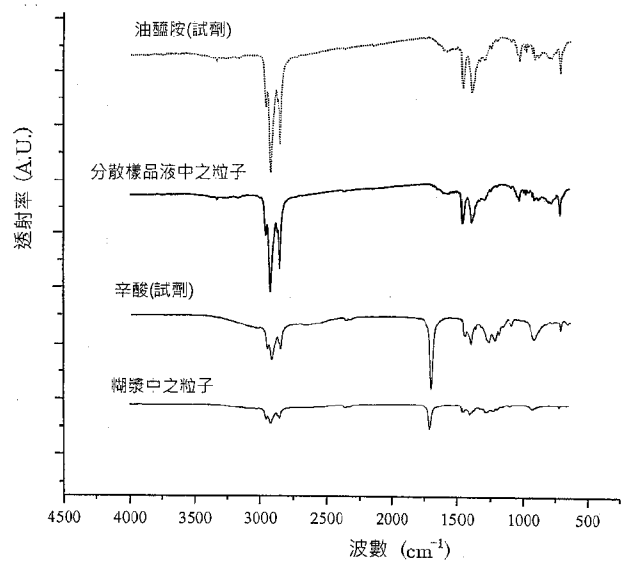
(54)名稱

以有機物質被覆之銀微粉的製法及銀微粉

METHOD OF MANUFACTURING SILVER POWDER COATED WITH ORGANIC MATERIAL AND SILVER POWDER

(57)摘要

本發明之課題係藉由適於工業上大量生產之手法，提供以可較以往大幅降低燒結溫度之低分子量之保護材被覆之銀微粉。本發明之解決手段係，具有：混合（i）由具有不飽和鍵之分子量150至1000之有機化合物構成之保護材X_1所被覆之銀粒子分散於液狀有機介質A中而成之溶液、（ii）由碳骨架之碳較構成保護材X_1之有機化合物少之有機化合物所構成之保護材X_2、及（iii）保護材X_1之溶解性較液狀有機介質A高之液狀有機介質B，藉此進行使保護材X_1溶解於液狀有機介質B中、與使保護材X_2附著於銀粒子表面之步驟之以有機物質被覆之銀微粉之製法。



(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：200909100
(43)公開日：中華民國98(2009)年3月1日

(21)申請案號：097119630　(22)申請日：中華民國97(2008)年5月28日
(51)Int. Cl.：B22F1/02 (2006.01)　B22F9/24 (2006.01)
(30)優先權主張：2007/05/30　日本　2007-143134

(71)申請人：同和電子科技有限公司 DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.
日本
國立大學法人東北大學 NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOHOKU UNIVERSITY
日本
(72)發明人：佐藤王高 SATO, KIMITAKA；田路和幸 TOHJI, KAZUYUKI；賈亞德王　芭拉香德蘭 JEYADEVAN, BALACHANDRAN
(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有　申請專利範圍項數：6 項　圖式數：7　共 35 頁

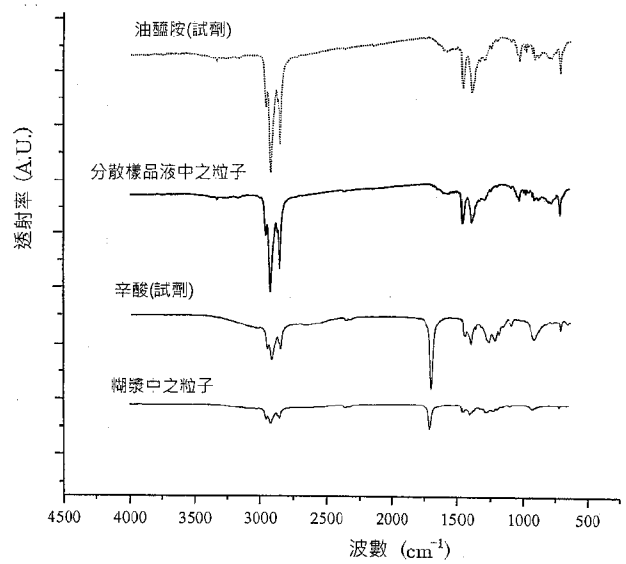
(54)名稱

以有機物質被覆之銀微粉的製法及銀微粉

METHOD OF MANUFACTURING SILVER POWDER COATED WITH ORGANIC MATERIAL AND SILVER POWDER

(57)摘要

本發明之課題係藉由適於工業上大量生產之手法，提供以可較以往大幅降低燒結溫度之低分子量之保護材被覆之銀微粉。本發明之解決手段係，具有：混合（i）由具有不飽和鍵之分子量150至1000之有機化合物構成之保護材X_1所被覆之銀粒子分散於液狀有機介質A中而成之溶液、（ii）由碳骨架之碳較構成保護材X_1之有機化合物少之有機化合物所構成之保護材X_2、及（iii）保護材X_1之溶解性較液狀有機介質A高之液狀有機介質B，藉此進行使保護材X_1溶解於液狀有機介質B中、與使保護材X_2附著於銀粒子表面之步驟之以有機物質被覆之銀微粉之製法。



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組成之銀微粉，且有關適於用於構築微細配線基板之印墨和糊漿且燒結性良好之銀微粉及其製法。在本說明書中所謂「微粉」，只要未特別說明即意指構成金屬粒子之平均粒徑在20nm以下者。

【先前技術】

由於金屬微粉之活性高，且即使在低溫也可進行燒結，故久已著眼於做為對於耐熱性低之材料之圖案化材料。特別是近年來因奈米技術之進步，而單一奈米級粒子的製造也逐漸變得可較簡易地實施。

在專利文獻1中揭示，以氧化銀做為起始材料，使用胺化合物大量合成銀奈米粒子之方法。此外，在專利文獻2中揭示，經由將胺與銀化合物原料混合並使其熔融，而合成銀奈米粒子之方法。在非專利文獻1中記載，使用銀奈米粒子製作糊漿。另一方面，在專利文獻3中揭示，在存在有經以有機保護材A保護之金屬奈米粒子之非極性溶劑中，加入溶有具有與金屬粒子之親和性良好之巯基等官能基之有機保護材B之極性溶劑並予以攪拌混合，藉此將金屬奈米粒子之保護材從A交換成B之手法。

〔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號小冊

〔專利文獻3〕日本特開2006－89786號公報

〔非專利文獻 1〕中許昌美等，「銀奈米粒子對導電糊漿之應用」，化學工業，化學工業公司，2005 年 10 月號，p.749－754

【發明內容】

（發明欲解決的課題）

金屬微粉之表面一般而言通常經有機保護材被覆。此保護材具有在銀粒子合成反應時將粒子互相隔離之作用。因此，選擇分子量大至一定程度者為有利。若分子量小，則粒子間距離會變窄，而在濕式之合成反應中有時會有在反應中進行燒結的情形。若如此，則粒子會粗大化，而製造微粉會變困難。

另一方面，在使用經有機保護材保護之金屬微粉在基板上形成微細配線時，在描繪配線後，需要使金屬微粒子互相燒結。在燒結時，必須藉由揮發等去除存在於粒子間之有機保護材。雖有時也容許些許碳成分殘存於燒結體（配線）中，但由於會導致電阻上升，故以完全去除為佳。

然而，由於分子量大之有機保護材一般而言即使加熱也難以揮發去除，故例如銀微粉之情形，若不暴露於 250℃以上之高溫中，則難以構築導電性高之燒結體（配線）。因此，可應用之基板種類僅限於例如聚醯亞胺、玻璃、聚芳醯胺（aramid）等耐熱溫度高之部分材料。最近正開發即使在 180℃左右也可燒結之銀微粉，但即使如此對於基板之限制依然很大。

若可在工業上生產燒結溫度低至 100 至 180℃（較佳

係 100 至 150℃）左右之金屬微粉，則其用途必定能顯著擴大。例如：若將具有透明性之聚碳酸酯使用於基板，即可在 CD、DVD 等媒體、或透鏡之表面直接描繪微細配線，而可賦予各種機能。因此應可實現在 PET（聚對酞酸乙二酯）基板上描繪有微細配線之低價之天線、或以紙當做材料之 IC 標籤等。並且，應也可對導電性高分子直接描繪金屬配線，而期待各種電極材等用途擴展。若使用銀做為金屬微粉，則也能活化其抗菌作用。其它還有為數不限之用途。

在專利文獻 3 中揭示，將被覆金屬粒子表面之保護材交換成其它保護材之技術。然而，此技術係採用在合成金屬奈米粒子之階段，之後在溶有金屬供給物質與保護材之溶劑中滴入還原劑，藉此得到被保護材被覆之金屬粒子之手段者。當此方式之在溶劑中滴入還原劑之反應時，由於還原劑本身會被溶劑稀釋，故必須使用具有強還原性之還原劑，且即使攪拌溶液也不容易以完全均勻之還原力使金屬奈米粒子析出。此外，還原劑之成分易混入粒子中。因此，控制使粒徑分布均勻化、或減少金屬粒子中之不純物之品質管理面很困難。此外，在專利文獻 3 之發明中揭示，使用環烷酸（naphthenic acid）或辛胺等分子量小至 100 左右之有機化合物做為在粒子合成階段形成之保護材之例，而未揭示合成經分子量更大之有機化合物保護之金屬奈米粒子之具體手法。保護材之分子量小如上述之金屬奈米粒子，在液狀介質中易凝集而沈降。實際上在專利文獻

3 之發明中，在合成階段使金屬奈米粒子集合體沈降後回收之步驟是必要的。如此之易凝集、沈降之粒子在液狀介質中難以維持分散狀態，而在包含洗淨之中間步驟中處理很費事，此外在交換保護材之步驟中為了維持均勻之品質而必須強力攪拌混合。如此，專利文獻 3 之技術在控制均勻之還原反應為困難之點、粒子易凝集、沈降（分散性不甚良好）之點等，為了適用於工業上大量生產而期望更進一步改善。

本發明係欲藉由適於工業上大量生產之手法，提供以可較以往大幅降低燒結溫度之低分子量之保護材被覆之銀微粉者。

（解決課題的手段）

為了達成上述目的，本發明係提供，具有：混合（i）由具有不飽和鍵之分子量 150 至 1000 之有機化合物所構成之保護材 X_1 所被覆之銀粒子（較佳係相對於銀粒子與保護材 X_1 之合計，保護材 X_1 之存在比例為 0.05 至 25 質量%之銀粒子）分散於液狀有機介質 A 中而成之溶液、（ii）由碳骨架之碳較構成保護材 X_1 之有機化合物少之有機化合物所構成之保護材 X_2（較佳係與銀粒子表面之親和性較構成保護材 X_1 之有機化合物大之有機化合物所構成之保護材 X_2）、及（iii）保護材 X_1 之溶解性較液狀有機介質 A 高之液狀有機介質 B，藉此進行使保護材 X_1 溶解於液狀有機介質 B 中、與使保護材 X_2 附著於銀粒子表面之步驟之以有機物質被覆之銀微粉之製法。

在上述中，合成經保護材 X_1 被覆之銀粒子之手段可採用在醇中或多元醇中，以醇或多元醇做為還原劑，在具有不飽和鍵之分子量 150 至 1000 之有機化合物存在下，還原處理銀化合物而析出銀粒子，藉此合成經前述有機化合物構成之保護材 X_1 所被覆之銀粒子組成之銀微粉之步驟，之後，可採用製作使該銀微粉分散於液狀有機介質 A 中而成之溶液之步驟。

保護材 X_1 可舉例如：由油醯胺（oleylamine）及油醯胺衍生物之 1 種以上所構成者做為適合之對象。

保護材 X_2 可舉例如：由從有機羧酸及有機羧酸衍生物之中選出之 1 種以上所構成者。

（發明的效果）

根據本發明，提供可安定地製造經較低分子量之有機保護材保護之銀微粉之技術。當應用本發明申請人在日本特願 2005－222855 號中揭示之銀粒子之合成法（即以醇或多元醇做為溶劑及還原劑使銀鹽還原，並同時以分子量較大之有機保護材保護粒子之合成法）時，本發明之手法特別有效果，且適於工業上大量生產燒結溫度較以往更為降低之銀微粉。

【實施方式】

〔銀粒子之合成〕

在本發明中使用之銀微粉原料，重要的是粒度分布等粒子性狀安定，且具有在液狀介質中不易凝集、沈降之性質。如此之銀微粉可依例如日本特願 2005－222855 號中所

揭示之合成法得到。換言之，此合成法係在醇中或多元醇中，以醇或多元醇做為還原劑，還原處理銀化合物，藉此析出銀粒子者。此時，醇或多元醇同時做為溶劑及還原劑。還原反應可經由使溶劑液升溫（較佳係令其在回流狀態）而進行。經由採取如此之手法，能防止不純物混入，而在例如做為配線材料使用時可使電阻值變小。

惟，在進行該還原反應時，重要的是使作為保護材之機能之有機化合物共存於溶劑中。此有機化合物稍後會構成銀微粒子之保護材 X_1。有機化合物可舉例如：胺類或脂肪酸等日本特願 2005－222855 號中所例示之物，但特別是以胺類（尤其是具有不飽和鍵者）較適合。根據本發明人等之研究，在如此還原步驟之從溶解有銀化合物之均勻性高之溶劑直接析出銀之手法中，當使用不具有不飽和鍵之有機化合物時，現今仍無法合成銀微粉。相對於此，已知若使用具有不飽和鍵之有機化合物，則會合成表面經該有機化合物保護之銀微粉。關於其理由仍有許多不明之點，但現今因有機化合物具有之不飽和鍵之影響，因此該有機化合物之分子會包住所析出之銀之表面，而使該有機化合物發揮使銀之還原為一定程度以上不進行之阻障之機能，結果，推測銀之粒子成長受抑制，而可形成粒徑較一致之銀奈米粒子。

在本發明人等之見解中，此時之不飽和鍵數只要在有機化合物之 1 分子中有至少 1 個即足夠。此外，也可使用 2 種以上之有機化合物。由於可依不飽和鍵數之增加而調

整存在於銀粒子表面之保護材 X_1 中之碳數，故只要依需要添加不飽和鍵數不同之有機化合物即可。

惟在本發明中，構成保護材 X_1 之有機化合物必須使用溶解於在之後的步驟中混合之液狀有機介質 B 者。此外，以使用分子量為 150 至 1000 者為佳、以 200 至 400 者較佳。若為分子量小者，則在液狀溶劑中容易發生凝集、沈降，而有時對均勻的還原反應造成妨礙。若如此，則控制使粒徑分布均勻化等品質管理面變困難。並且，在之後的步驟中為了使粒子分散於介質中，也會需要強力攪拌等，而不利於工業規模之量產。相反地若使用分子量過大之有機化合物，則抑制凝集之效果會提高，但相反地在之後的步驟中在從粒子表面去除由該有機化合物所構成之保護材 X_1 時，需要大量之液狀有機介質 B，而不經濟。並且，對液狀有機介質 B 之溶解性也容易降低。

並且，期望構成保護材 X_1 之有機化合物與銀粒子表面之附著力不會高過所需之程度。換言之，在本發明中，採用於後步驟中能較易從銀粒子脫離之性質之保護材 X_1 之技術係極為有效。

如上述，構成保護材 X_1 之有機化合物以採用具備下述 3 個特性者極為有效：〔1〕分子量在 150 以上，且使合成時之還原溫度在 100 至 150℃左右時，不發生銀粒子的燒結者；〔2〕對後述之液狀有機介質 B 具有溶解性；〔3〕與銀粒子表面之附著力不高過所需之程度。並且，〔4〕當假定以工業規模實施時，採用取得容易之物質，此點也很

重要。根據本發明人等之詳細研究，構成保護材 X_1 之有機化合物宜使用例如：油酸、油酸衍生物、油醯胺及油醯胺衍生物之 1 種以上，特別是油醯胺係平衡良好地兼具上述〔1〕至〔4〕之要件者。

相對於銀，在還原反應時共存於溶劑中之有機化合物（使保護材 X_1 構成者）之量可令其為 0.1 至 20 當量，且以 1.0 至 15 當量較佳、以 2.0 至 10 當量更佳。若有機化合物之使用量過少，則銀粒子表面之保護材 X_1 之量會不足，而變得無法充分確保在液中之分散性。若過多，則在之後的步驟中變得難以使保護材 X_1 從銀粒子表面充分脫離，並且由於有機化合物之成本增加，故從工業上之觀點來看不佳。

還原劑係使用做為溶劑之醇或多元醇。藉此能得到不純物之混入少之銀奈米粒子。在進行反應時以進行回流操作較有效率。因此，醇或多元醇之沸點以較低者為佳，具體而言宜在 80℃以上 300℃以下，且以在 80℃以上 200℃以下為佳、以在 80℃以上 150℃以下較佳。此外，從還原性之觀點來看，醇以盡可能為碳鏈長者為佳。

醇可使用如：丙醇、正丁醇、異丁醇、二級丁醇、己醇、庚醇、辛醇、烯丙醇、巴豆醇（crotyl alcohol）、環戊醇等。此外，多元醇可使用如：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等。其中尤其宜為異丁醇、正丁醇。

為了促進還原反應，也可添加還原助劑。還原助劑之具體例只要從日本特願 2005－222855 號中所揭示者中選

擇1種以上即可，此等之中以使用二乙醇胺、三乙醇胺特佳。

做為銀之供給源之銀化合物只要為可溶於上述溶劑中者即可應用各種化合物，可舉例如：氯化銀、硝酸銀、氧化銀、碳酸銀等，但從工業上之觀點來看以硝酸銀為佳。在本發明法中在反應時液中之 Ag 離子濃度可令其在50mmol／L 以上，較佳係 0.05 至 5.0mol／L。關於有機化合物／Ag 之莫耳比可令其在 0.05 至 5.0 之範圍。關於還原助劑／Ag 之莫耳比可令其在 0.1 至 20 之範圍。

關於被保護材 X_1 被覆之銀粒子（上述經還原而合成者），保護材 X_1 之相對於銀粒子與保護材 X_1 之合計的存在比例（以下，簡稱為「保護材 X_1 比例」）係以調整為 0.05 至 25 質量% 為佳。若保護材 X_1 比例過低，則易發生粒子的凝集。相反地若保護材 X_1 比例過高，則在之後的步驟中容易變得難以使保護材 X_1 從銀粒子表面充分脫離。此外，若保護材 X_1 比例過高，則因無法製作銀濃度高之印墨所以也會成為問題。當將含銀微粉之印墨塗布於基板上並乾燥及煅燒而得到導電膜時，已知印墨之銀濃度越高，則收縮越少而可得到高品質者。保護材 X_1 比例主要可經由調整在還原反應時存在於溶液中之有機化合物（前述）之量而進行控制。

還原反應之溫度以令其在 50 至 200℃之範圍內為佳。若反應溫度過低，則不易發揮醇類的還原作用，而有反應不易進行，並同時會出現還原不良之虞。若反應溫度

過高，則易發生還原過度進行或在液中進行燒結，而有粒子之粗大化和粒徑之變異增加之虞。在做為印墨和糊漿使其形成微細配線之用途中，以得到平均粒徑 D_{TEM}（後述）在 20nm 以下之銀微粒子為佳。以令反應溫度為 50 至 150℃較佳、以在 60 至 140℃之範圍更佳。具體而言可經由例如控制在 80 至 130℃之範圍而得到良好之結果。

此外，也可依實際情形將還原分成多段實施。換言之，若還原急遽進行，則有時粒子之成長會變得過於顯著。為了有效果地進行粒徑之控制，先在低溫進行還原，之後將溫度轉換成高溫、或者一面緩緩升溫一面進行還原即可。此時，由於若溫度差大，則有粒度分布會產生顯著變化之虞，故以令最低溫度與最高溫度之差在 20℃以內為佳。以在 15℃以內、或者進一步嚴密控制在 10℃以內更佳。

〔銀粒子分散液之製作〕

被保護材 X_1 被覆之銀微粉係在例如在如上述之濕式步驟之還原反應中合成後，供給至固液分離及洗淨。之後，將所得之「銀粒子／保護材 X_1 複合物」與液狀有機介質 A 混合而製作分散液。液狀有機介質 A 以由不易溶解保護材 X_1 之有機物質構成為佳。若易溶解，則在此刻會產生保護材 X_1 從銀粒子表面脫離之現象，而在運送時或處理分散液時有時銀粒子間會不小心發生燒結、或發生凝集、沈降。

液狀有機介質 A，以被保護材 X_1 被覆之銀微粉為良好地分散之物質為佳，可適當使用例如烴系。特別是可使用如：異辛烷、正癸烷、異十二烷、異己烷、正十一烷、

正十四烷、正十二烷、十三烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、十氫萘、四氫萘等芳香族烴等。可使用此等物質1種以上做為液狀有機介質A。

〔保護材X_2之被覆〕

為了以目標之保護材X_2被覆銀粒子表面，在本發明中係將「銀粒子／保護材X_1複合物」之分散液（上述）、與構成保護材X_1之有機化合物易溶解之液狀有機介質B混合，而使保護材X_1從銀粒子表面脫離。此時，重要的是在有構成保護材X_2之有機化合物存在之狀態下進行脫離。若在銀粒子附近有構成保護材X_2之有機化合物存在，即可在保護材X_1脫離後之銀粒子間發生凝集或燒結前，迅速地以保護材X_2被覆銀粒子表面。在此意義上，期望構成保護材X_2之有機化合物與銀粒子表面之親和性良好。

液狀有機介質B係使用構成保護材X_1之有機化合物之溶解性較液狀有機介質A高者。使用醇類做為如此之物質為簡便且經濟。以油醯胺為首之多種胺化合物一般不易溶於在上述例示之液狀有機介質A中，但醇類則顯示較良好之溶解性。如此之醇類可使用如：易以較低價取得之甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇等。也可以2種以上之物質構成液狀有機介質B。

保護材X_2係從分子量在例如150以下之較小者之中選出，而將有使用銀微粉之印墨或糊漿之燒結溫度降低至100至180℃（較佳係100至150℃）。此外，期望為具有與銀粒子表面之親和性高之基者。惟，若考慮經由燒結而

形成銀之配線或電極之用途，則從得到高導電性之觀點來看，以在將保護材 X_2 揮發、去除時，盡可能不存在如固溶於銀燒結體之中、或存在成為微細之內含物之不純物元素者為佳。特別是由於硫係用於製作具有絕緣性之金屬化合物，故在電子零件關係之用途中，以不使用具有含硫之官能基之有機化合物為佳。

構成保護材 X_2 之有機化合物以可迅速地附著於保護材 X_1 脫離後之銀粒子表面者(即與銀粒子表面之親和性較構成保護材 X_1 之有機化合物大之有機化合物）為佳，但由於如上述，因含硫等之官能基而確保與銀粒子之親和性之界面活性劑（偶合劑）等有阻礙燒結體之導電性之虞，故盡可能避免使用。根據本發明人等之詳細研究發現，當使用例如油醯胺（$C_9H_{18}=C_9H_{17}-NH_2$）等分子量在 150 以上（較佳係在 200 以上）之胺化合物（特別是碳骨架為直鏈狀之聚合物)做為保護材 X_1 時，易從銀粒子表面脫離(可能未強力吸附)。在使用有如此之保護材 X_1 時，即便不使用具有特別提高與金屬表面之親和性（吸附性）的官能基之化合物做為構成保護材 X_2 之有機化合物，也可以保護材 X_2 被覆銀粒子表面。例如：即使僅使用有機羧酸做為構成保護材 X_2 之有機化合物，也可充分被覆銀粒子表面。

因此，無需選擇藉由含硫等之特殊官能基提高對銀粒子表面之吸附性之物質做為構成保護材 X_2 之有機化合物。此點係在確保銀燒結體之導電性上為有利者。在本發明中，可藉由從有機羧酸及有機羧酸衍生物之中選出之 1

種以上之有機化合物構成保護材 X_2。可舉例如：從碳骨架之碳為4至14個之有機羧酸及有機羧酸衍生物之中選出之1種以上之有機化合物。依用途，只要選擇與各介質之分散性良好之有機化合物即可。從使印墨或糊漿之燒結溫度降低之意義來看，在被覆有該保護材 X_2 之銀微粉中，較宜選擇下述之有機化合物：可構築銀濃度在60質量%以上之銀分散液，且在將依旋轉塗布法等將該銀分散液塗布於玻璃基板上而成之膜厚在1000nm以下之塗膜在大氣中予以煅燒時在100至150℃之間發生銀離子燒結。燒結是否發生，可藉由測定煅燒體之電阻判斷。換言之，發生燒結之煅燒體與未發生燒結之煅燒體相比，電阻顯著地降低。再者，僅部分發生燒結而電阻未大幅降低之狀態，在此不視為「發生燒結」。

為了得到以如此之保護材 X_2 被覆之銀微粉，而將下述（i）至（iii）者混合。

（i）「銀粒子／保護材 X_1 複合物」分散於液狀有機介質A中而成之分散液

（ii）用於被覆銀粒子做為保護材 X_2 之有機化合物

（iii）保護材 X_1 之溶解性較液狀有機介質A高之液狀有機介質B

此時，重要的是在（ii）之有機化合物存在下將（i）與（iii）之溶液混合。換言之，在將（i）與（iii）之溶液混合而從銀粒子使保護材 X_1 脫離後，即使添加（ii）之有機化合物，亦難以藉由保護材 X_2 被覆各銀粒子。即，重要

的是在保護材 X_1 從銀粒子發生脫離時，在該粒子附近有用於使保護材 X_2 構成之有機化合物存在。

將上述（i）至（iii）混合之方法可採用例如下述之混合方法 1 至 3

〔混合方法 1〕

在（i）之分散液中，同時添加（ii）之有機化合物與（iii）之液狀有機介質 B 之方法。

〔混合方法 2〕

預先將（i）之分散液與（ii）之有機化合物混合，再將該混合液與（iii）之液狀有機介質 B 混合之方法。

〔混合方法 3〕

預先將（iii）之液狀有機介質 B 與（ii）之有機化合物混合，再將該混合液與（i）之溶液混合之方法。

任何混合方法皆可在常溫實施。溶液之攪拌無須特別進行強力攪拌。液狀有機介質 B 之使用量以達足以使「銀粒子／保護材 X_1 複合物」之保護材 X_1 之全量溶解之量為佳。此外，確保構成保護材 X_2 之有機化合物之使用量為可完全被覆銀粒子之量（即在混合時銀粒子之金屬表面間在常溫不會燒結之量）。

若將上述（i）至（iii）混合，則會生成經保護材 X_2 被覆之銀微粉，此銀微粉通常會沈降於溶液中。將此溶液經由固液分離萃取以保護材 X_2 被覆之銀微粉，之後保存在存放、運送用之液狀介質中、或者使其分散於使用於印墨或糊漿之液狀介質中等而可提供使用。

（實施例）

〔銀粒子之合成〕

準備做為反應介質兼還原劑之異丁醇（和光純藥股份有限公司製之特級）200mL、做為有機化合物（構成保護材 X_1 之化合物）之油醯胺（和光純藥股份有限公司製，分子量＝267）27mL、做為銀化合物之硝酸銀結晶（關東化學股份有限公司製）13.7g，並將此等混合並以磁攪拌器攪拌，使硝酸銀溶解。將此溶液移至裝有回流器之容器中後放入油浴中，一面在容器內以 400mL／min 之流量注入做為惰性氣體之氮氣，一面將該溶液藉由磁攪拌器以 100rpm 之轉速攪拌同時加熱。以 2℃／min 之升溫速度升溫至 100℃。在 100℃之溫度進行回流 3 小時後，添加做為還原助劑之 2 級胺之二乙醇胺（和光純藥股份有限公司製，分子量＝106）8.5g 使相對於 Ag 之莫耳比成為 1.0。之後，維持 1 小時後，結束反應。將反應結束後之糊漿以離心機進行固液分離後，將分離出之溶液丟棄並回收固體成分。之後，進行「將固體成分與甲醇混合後以離心機進行固液分離後，將分離出之溶液丟棄並回收固體成分」之洗淨操作 2 次。

〔銀粒子分散液之合成〕

準備做為液狀有機介質 A 之十四烷。在其中將前述洗淨後之固形成分混合、分散，並藉由離心機進行固液分離 30 分後，回收分離出之溶液。在此溶液中分散有被保護材 X_1 被覆之銀粒子。

藉由穿透型電子顯微鏡（TEM）觀察此銀粒子分散液，並求出平均粒徑 D_{TEM}。換言之，測量在藉由 TEM（日本電子股份有限公司製 JEM－2010）以倍率 60 萬倍觀察之粒子中、未重疊之獨立之 300 個銀粒子之粒徑，並算出平均粒徑。結果，D_{TEM} 係約 9.2nm。

藉由旋轉式黏度計（東機產業製 RE550L）測定此溶液之黏度。結果，此銀粒子分散液係具有以下特性者。

- 銀濃度：60.5 質量%
- 黏度：5.7mPa·s

使用 TG－DTA 裝置，求出相對於銀粒子與保護材 X_1 之合計之保護材 X_1 的存在比例（保護材 X_1 比例）。在計算保護材 X_1 比例時係採用第 7 圖所示之熱圖形。具體而言，首先，將溫度以 10℃／分鐘之比例從室溫升溫至 200℃（階段Ⅰ），並在 200℃維持 60 分鐘（階段Ⅱ），而使分散液中所含之有機介質（在此為十四烷）揮發。接著，以 10℃／分鐘之比例從 200℃升溫至 700℃（階段Ⅲ），並在 700℃再次維持 60 分鐘（階段Ⅳ）。在階段Ⅰ至Ⅱ中有機介質全部揮發並且殘留保護材 X_1，在階段Ⅲ至Ⅳ中保護材 X_1 可視為全部揮發。監控以第 7 圖之熱圖形藉由 TG－DTA 裝置測定之重量變化，由於直到階段Ⅱ結束時重量變化幾乎成為 0，故以直到此刻前減少之重量分 W_1 做為有機介質（分散媒）之重量。然後，在階段Ⅲ開始後，再次發生重量減少，由於直到階段Ⅳ結束時重量變化幾乎成為 0，故以在階段Ⅲ至Ⅳ之間新減少之重量分 W_2 做為保護材 X_1 之

重量。以剩餘之重量 W_3 做為銀之淨重重量。保護材 X_1 比例（%）係藉由 $W_2/(W_2+W_3)\times100$ 算出。結果，存在於此分散液中之「銀粒子／保護材 X_1 複合物」之保護材 X_1 比例係 6.7 質量%。

（實施例 1）

相對於上述之銀粒子分散液 100μL，添加己烷 50mL，而得到經稀釋之分散液。此溶液相當於上述（i）之「銀粒子／保護材 X_1 複合物」分散於液狀有機介質 A 中而成之分散液，以下將此稱為「銀分散樣品液」。在此銀分散樣品液中，構成保護材 X_1 之有機化合物係油醯胺，液狀有機介質 A 係己烷。

準備做為構成保護材 X_2 之有機化合物之辛酸、做為液狀有機介質 B 之甲醇。將上述銀分散樣品液分離取出 5mL，並在常溫大氣中，在該溶液中添加辛酸（$CH_3(CH_2)_6COOH$）0.5mL、甲醇 10mL 後，進行超音波分散 30 分鐘，之後進行離心 30 分鐘後，回收固形份（沈降物）。在此固形份中添加與上述同量之辛酸及甲醇後，進行超音波分散 30 分鐘，之後進行離心 30 分鐘後，回收固形份。將所回收之固形份以甲醇洗淨，而得到以辛酸（保護材 X_2）被覆之銀微粉。在其中加入少量己烷後，放入混練消泡器中，而得到糊漿。

使用 FT－IR（傅立葉（Fourier）轉換紅外光分光光度計），對於試劑之油醯胺、上述銀分散樣品液中之粒子、試劑之辛酸、及上述糊漿中之粒子，測定有機化合物之光

譜。結果如第 1 圖所示。如第 1 圖所示，得知上述銀分散液中之銀粒子被油醯胺被覆。然後，得知所得之糊漿中之銀粒子係，油醯胺（保護材 X1）脫離後取代地附著有辛酸（保護材 X_2）者。此外，若仔細觀察試劑之辛酸與糊漿中之粒子之波峰位置，則觀測到後者之峰位置較前者稍微移位。由此，推測辛酸之分子呈現與銀粒子之最表面任一處化學鍵結。另一方面，由在試劑之油醯胺與銀分散樣品液中之粒子之峰位置幾乎觀察不到變化，推測主要原因為油醯胺與銀粒子之表面之化學鍵結性小，而油醯胺易從銀粒子表面脫離。

在第 4 圖中例示所得之糊漿之 TEM 照片。雖銀粒子間燒結在一起，但此點被認為是由於構成保護材 X_2 之辛酸分子量小且易揮發，故在 TEM 觀察時在高真空下辛酸受到電子束照射而飛散，發生燒結。

（實施例 2）

除了將做為用於構成保護材 X_2 之有機化合物之辛酸（$CH_3(CH_2)_6COOH$）換成癸酸（$CH_3(CH_2)_8COOH$）以外，其它以與實施例 1 同樣之條件進行操作。對於試劑之油醯胺、上述銀分散樣品液中之粒子、試劑之癸酸、及上述糊漿中之粒子測得之 FT－IR 光譜如第 2 圖所示。由第 2 圖得知，所得之糊漿中之銀粒子係，油醯胺（保護材 X1）脫離後取代地附著有癸酸（保護材 X_2）者。

在第 5 圖中例示所得之糊漿之 TEM 照片。TEM 觀察條件與實施例 1（第 4 圖）之情形相同，但在第 5 圖之照

片中銀粒子間之燒結程度減輕。此點被認為是因構成保護材 X_2 之癸酸之分子量較實施例 1 之辛酸大，而在 TEM 觀察時之揮發少之故。

（實施例 3）

除了將做為用於構成保護材 X_2 之有機化合物之辛酸（$CH_3(CH_2)_6COOH$）換成月桂酸（$CH_3(CH_2)_{10}COOH$）以外，其它以與實施例 1 同樣之條件進行操作。對於試劑之油醯胺、上述銀分散樣品液中之粒子、試劑之月桂酸、及上述糊漿中之粒子測得之 FT－IR 光譜如第 3 圖所示。由第 3 圖得知，所得之糊漿中之銀粒子係，油醯胺（保護材 X1）脫離後取代地附著有月桂酸（保護材 X_2）者。

在第 6 圖中例示所得之糊漿之 TEM 照片。TEM 觀察條件與實施例 1（第 4 圖）、實施例 2（第 5 圖）之情形相同，但在第 5 圖之照片中銀粒子間之燒結程度更為減輕。此點被認為是因構成保護材 X_2 之月桂酸之分子量較實施例 2 之癸酸大，而在 TEM 觀察時之揮發更少之故。如此，由在同樣條件下進行之 TEM 觀察，推測因使用分子量小之有機化合物做為保護材 X_2 被覆銀粒子，而可使印墨和糊漿之燒結溫度降低。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係例示實施例 1 中之 FT－IR 光譜之圖。

第 2 圖係例示實施例 2 中之 FT－IR 光譜之圖。

第 3 圖係例示實施例 3 中之 FT－IR 光譜之圖。

第 4 圖係觀察在實施例 1 中所得之糊漿之銀粒子之

TEM 照片。

第 5 圖係觀察在實施例 2 中所得之糊漿之銀粒子之 TEM 照片。

第 6 圖係觀察在實施例 3 中所得之糊漿之銀粒子之 TEM 照片。

第 7 圖係表示藉由為了測定保護材 X_1 比例而採用之 TG－DTA 裝置所得之熱圖形之示意圖。

【主要元件符號說明】

無。

200909100

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：97119630

※申請日：97.5.28 ※IPC分類：B22F 1/02 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

以有機物質被覆之銀微粉的製法及銀微粉

METHOD OF MANUFACTURING SILVER POWDER COATED WITH ORGANIC MATERIAL AND SILVER POWDER

二、中文發明摘要：

本發明之課題係藉由適於工業上大量生產之手法，提供以可較以往大幅降低燒結溫度之低分子量之保護材被覆之銀微粉。

本發明之解決手段係，具有：混合（i）由具有不飽和鍵之分子量150至1000之有機化合物構成之保護材X_1所被覆之銀粒子分散於液狀有機介質A中而成之溶液、（ii）由碳骨架之碳較構成保護材X_1之有機化合物少之有機化合物所構成之保護材X_2、及（iii）保護材X_1之溶解性較液狀有機介質A高之液狀有機介質B，藉此進行使保護材X_1溶解於液狀有機介質B中、與使保護材X_2附著於銀粒子表面之步驟之以有機物質被覆之銀微粉之製法。

三、英文發明摘要：

Provided is a silver powder coated with low-molecular-weight protective material allowing a greatly reduced sintering temperature comparing to conventional technique, according to processes appropriate for industrial mass production.

A method of manufacturing silver powder coated with organic material according to the present invention includes a step of, by mixing (i) a liquid obtained by dispersing silver powders coated with a protective material X_1 consisted of an organic compound having an unsaturated bond(s) and a molecular weight of 150~1000 in a liquid organic media A, (ii) a protective material X_2 consisted of an organic compound in which the number of carbons in carbon bone thereof is less than that of the organic compound consisting the protective material X_1, and (iii) a liquid organic media B having a solubility with respect to the protective material X_1 higher than that of the liquid organic media A, dissolving the protective material X_1 in the liquid organic media B and adhering the protective material X_2 to surfaces of the silver powders.

七、申請專利範圍：

1. 一種銀微粉的製法，該銀微粉係經有機物質被覆者，該製法係具有：混合經具有不飽和鍵之分子量 150 至 1000 之有機化合物構成之保護材 X_1 所被覆之銀粒子分散於液狀有機介質 A 中而成之溶液、由碳骨架之碳較構成保護材 X_1 之有機化合物少之有機化合物所構成之保護材 X_2、及保護材 X_1 之溶解性較液狀有機介質 A 高之液狀有機介質 B，藉此進行使保護材 X_1 溶解於液狀有機介質 B 中、與使保護材 X_2 附著於銀粒子表面之步驟。

2. 一種銀微粉的製法，該銀微粉係經有機物質被覆者，該製法係具有：在醇中或多元醇中，以醇或多元醇做為還原劑，在具有不飽和鍵之分子量 150 至 1000 之有機化合物存在下，還原處理銀化合物而使銀粒子析出，藉此合成經前述有機化合物構成之保護材 X_1 所被覆之銀粒子所組成之銀微粉之步驟；製作使該銀微粉分散於液狀有機介質 A 中而成之分散液之步驟；以及混合該分散液、由碳骨架之碳較構成保護材 X_1 之有機化合物少之有機化合物所構成之保護材 X_2、及保護材 X_1 之溶解性較液狀有機介質 A 高之液狀有機介質 B，藉此進行使保護材 X_1 溶解於液狀有機介質 B 中、與使保護材 X_2 附著於銀粒子表面之步驟。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之銀微粉的製法，其中，在經保護材 X_1 被覆之銀粒子中，相對於銀粒子與

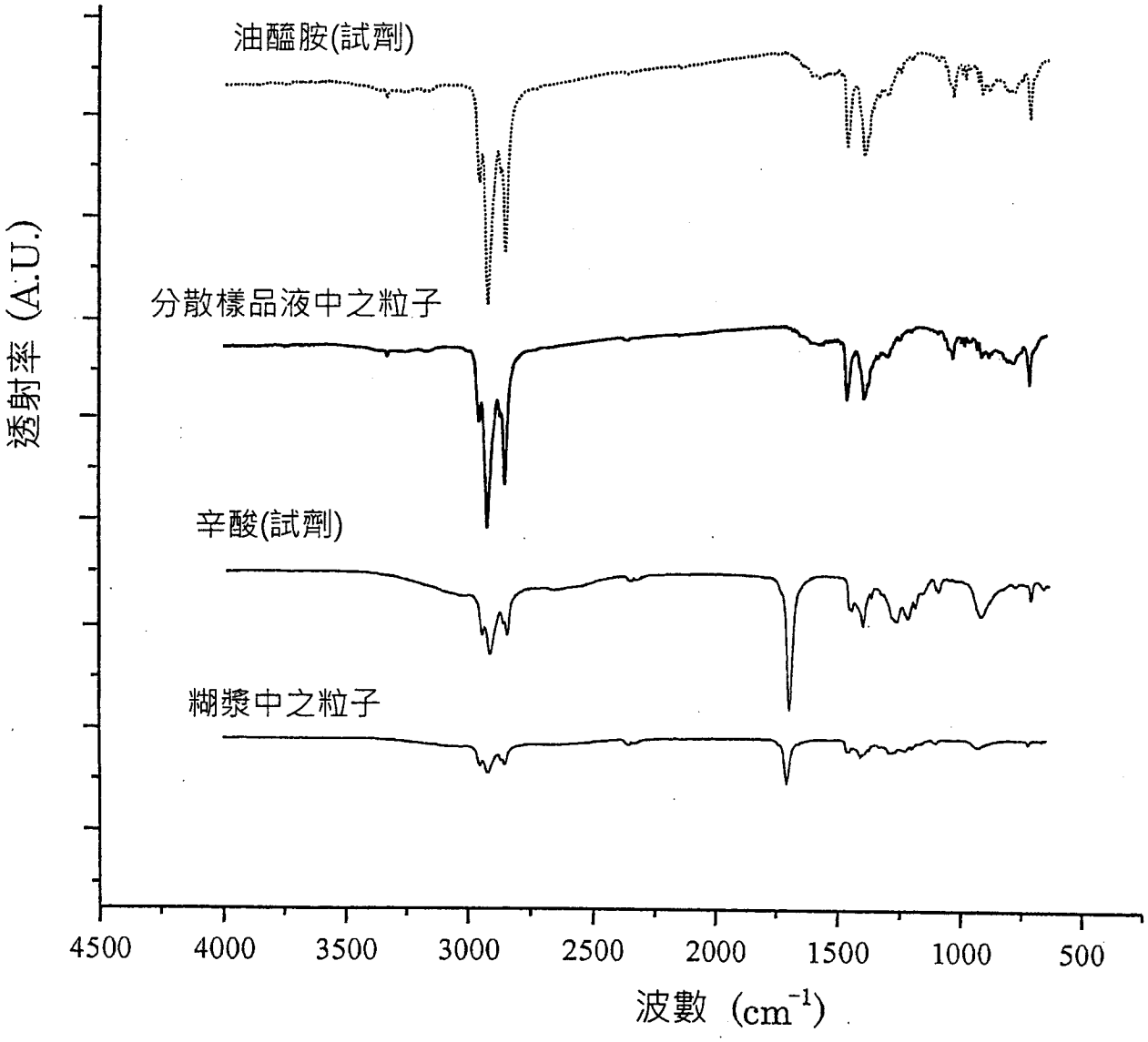
保護材 X_1 之合計，保護材 X_1 之存在比例為 0.05 至 25 質量% 。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之銀微粉的製法，其中，保護材 X_1 係由油醯胺及油醯胺衍生物之 1 種以上所構成者。

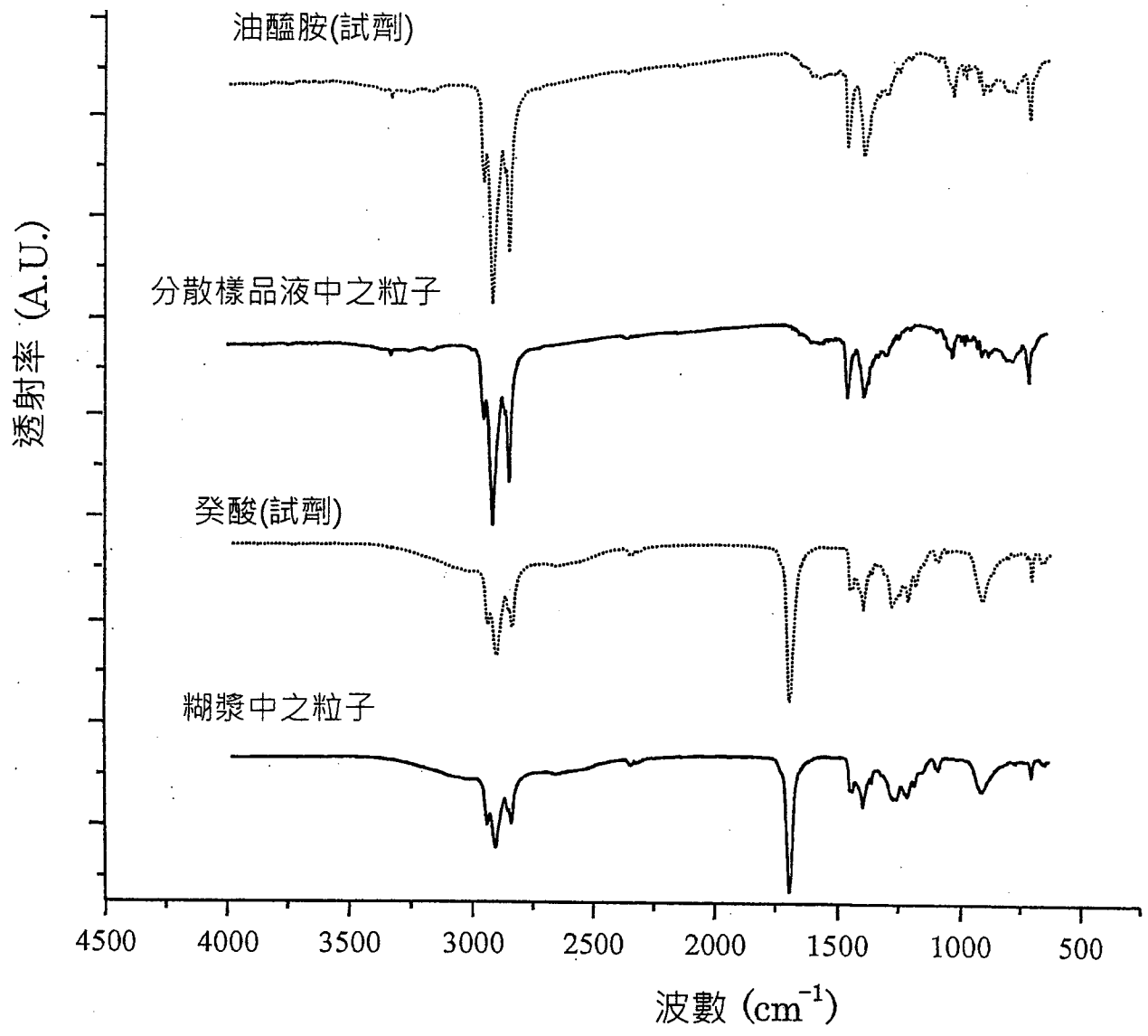
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之銀微粉的製法，其中，保護材 X_2 係由與銀粒子表面之親和性較構成保護材 X_1 之物質大之物質所構成者。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之銀微粉的製法，其中，保護材 X_2 係由有機羧酸及有機羧酸衍生物之中選出之 1 種以上所構成者。

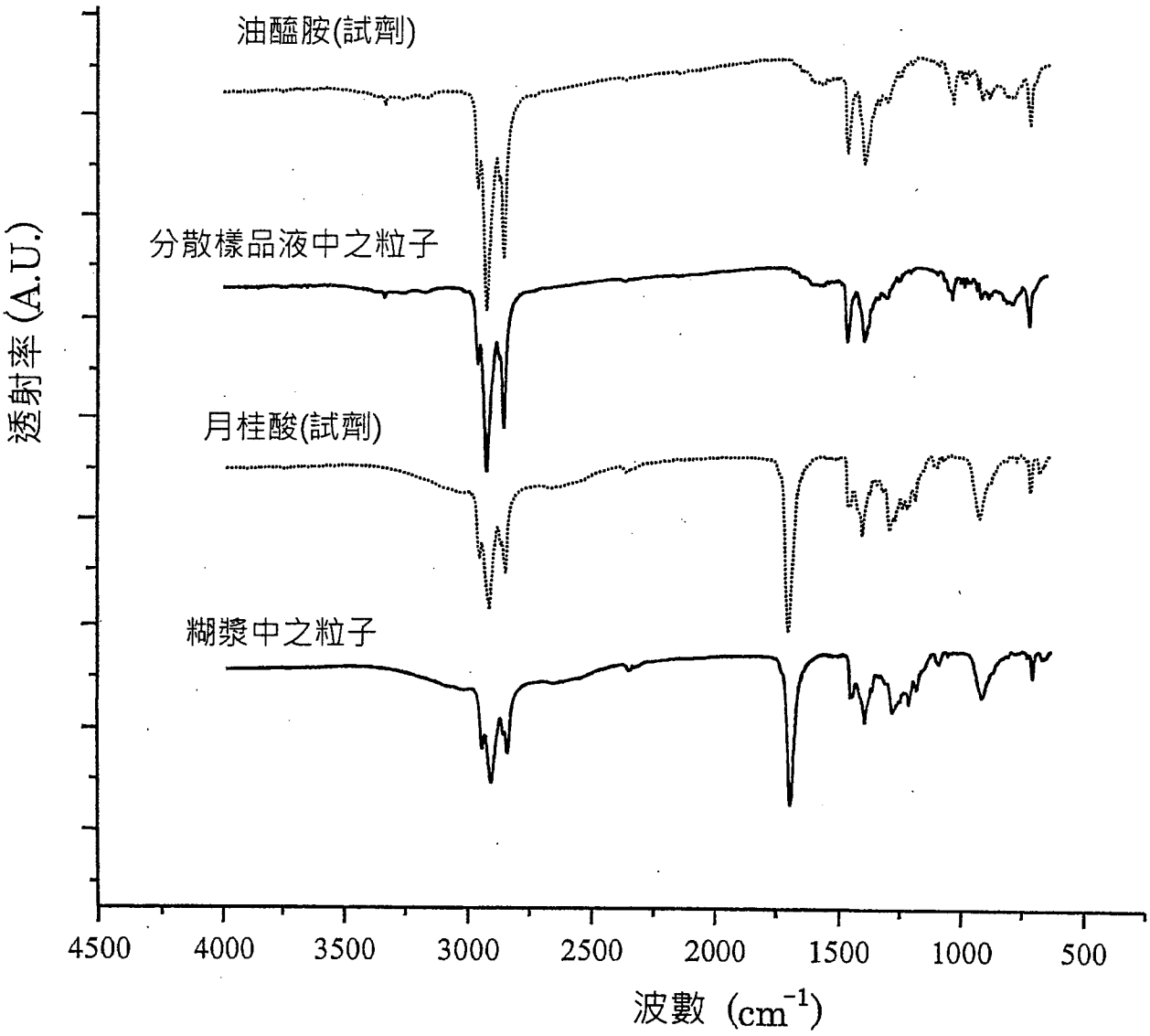
八、 圖式:


油醯胺(試劑)
分散樣品液中之粒子
辛酸(試劑)
糊漿中之粒子
透射率 (A.U.)
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波數 (cm-1)

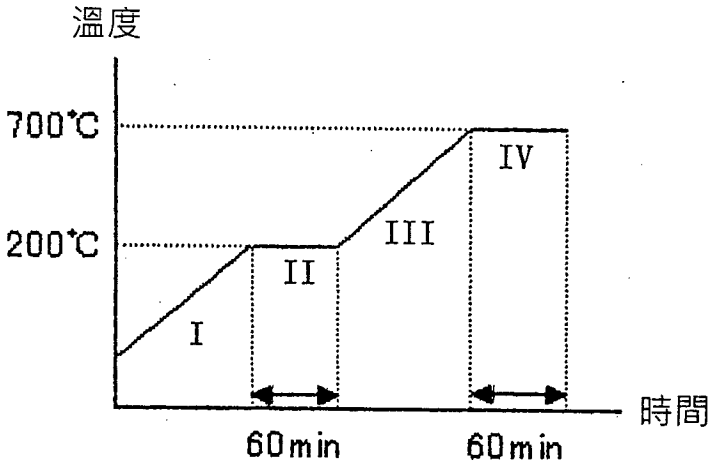
第 1 圖


油醯胺(試劑)
分散樣品液中之粒子
癸酸(試劑)
糊漿中之粒子
透射率 (A.U.)
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波數 (cm^{-1})

第 2 圖


油醯胺(試劑)
分散樣品液中之粒子
月桂酸(試劑)
糊漿中之粒子
透射率 (A.U.)
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波數 (cm-1)

第 3 圖



第 7 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）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。