



(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 I794371 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：107145321

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : C22C5/06 (2006.01)

B22F9/24 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/15 日本

2017-240248

2018/12/12 日本

2018-232210

(71)申請人：日商同和電子科技有限公司(日本) DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：大迫將也 OSAKO, MASAYA (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

JP 2011-21252A

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：13 共 54 頁

(54)名稱

球狀銀粉及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種球狀銀粉及其製造方法，該球狀銀粉具有與以往的濕式還原法製出之球狀銀粉程度相同之粒徑，且在使用於燒成型導電性糊料時，能在較低溫度下使銀粒子彼此充分燒結，而可形成體積電阻率低之導電膜。並且，本發明係於含有銀離子之水性反應系統中，添加(脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸及組胺酸等)碳數為 5 以上且係中性或鹼性之胺基酸後，混合還原劑，使銀粒子還原析出，藉此製造一種球狀銀粉，其於粒子內部含有碳數為 5 以上且係中性或鹼性之胺基酸，並且利用雷射繞射法測得之平均粒徑  $D_{50}$  為 0.2~5 $\mu\text{m}$ 。

There are provided a spherical silver powder which has a particle diameter being comparative with that of a spherical silver powder produced by a conventional wet reducing method and which is capable of forming an electrically conductive film having a low volume resistivity by sufficiently sintering silver particles with each other at a relatively low temperature when it is used for a baked type conductive paste, and a method for producing the same. A spherical silver powder, which contains a neutral or basic amino acid having a carbon number of 5 or more in each of particles thereof and which has an average particle diameter  $D_{50}$  of 0.2 to 5  $\mu\text{m}$  based on the laser diffraction method, is produced by adding the neutral or basic amino acid having the carbon number of 5 or more (such as proline, tyrosine, tryptophan, phenylalanine, arginine or histidine) to mix a reducing agent therewith to deposit silver particles by reduction.



## 公告本

I794371

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

球狀銀粉及其製造方法

## 【英文發明名稱】

SPHERICAL SILVER POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

## 【中文】

本發明提供一種球狀銀粉及其製造方法，該球狀銀粉具有與以以往的濕式還原法製出之球狀銀粉程度相同之粒徑，且在使用於燒成型導電性糊料時，能在較低溫度下使銀粒子彼此充分燒結，而可形成體積電阻率低之導電膜。並且，本發明係於含有銀離子之水性反應系統中，添加(脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸及組胺酸等)碳數為 5 以上且係中性或鹼性之胺基酸後，混合還原劑，使銀粒子還原析出，藉此製造一種球狀銀粉，其於粒子內部含有碳數為 5 以上且係中性或鹼性之胺基酸，並且利用雷射繞射法測得之平均粒徑  $D_{50}$  為  $0.2\sim 5\mu m$ 。

## 【英文】

There are provided a spherical silver powder which has a particle diameter being comparative with that of a spherical silver powder produced by a conventional wet reducing method and which is capable of forming an electrically conductive film having a low volume resistivity by sufficiently sintering silver particles with each other at a relatively low temperature when it is used for a baked type conductive paste, and a method for producing the same. A spherical silver powder, which contains a neutral or basic amino acid having a carbon number of 5 or more in each of particles thereof and which has an average particle diameter  $D_{50}$  of 0.2 to 5  $\mu m$  based on the laser diffraction method, is produced by adding the neutral or basic amino acid having the carbon number of 5 or more (such as proline, tyrosine, tryptophan, phenylalanine, arginine or histidine) to mix a reducing agent therewith to deposit silver particles by reduction.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

球狀銀粉及其製造方法

### 【英文發明名稱】

SPHERICAL SILVER POWDER AND METHOD  
FOR PRODUCING SAME

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種球狀銀粉及其製造方法，尤其關於一種適合用於導電性糊料之(導電性糊料用)球狀銀粉及其製造方法，且該導電性糊料可形成太陽能電池或觸控面板之基板等的電子零件之電極或電路等。

### 【先前技術】

#### 【0002】背景技術

以往，作為形成電子零件之電極或電路等之方法，廣泛採用以下方法：將銀粉與玻璃料(Glass frit)一同加入有機媒液中捏合，藉此製成燒成(firing)型導電性糊料，將該燒成型導電性糊料在基板上形成預定圖案後，透過在500℃以上的溫度下進行加熱，以除去有機成分，使銀粒子彼此燒結而形成導電膜。

【0003】對於上述方法所使用的導電性糊料用銀粉，要求其粒徑適度縮小且粒度一致，以因應電子零件之小型化所致之導體圖案高密度化及細線化，或者因應指狀電極的細線化以增加太陽能電池的聚光面積而提升發電效率。並且，期望一種適合用於以下導電性糊料之銀粉：可

形成即使因細線化造成導電圖案或電極的截面積減少，仍能有效率地導電之導電圖案或電極等之導電性糊料，因此，期望一種可在較低溫度下加熱以使銀粒子彼此燒結之銀粉。

【0004】作為製造如上述之導電性糊料用銀粉的方法，已知一種濕式還原法，其係藉由在含有銀離子之水性反應系統中加入還原劑，使球狀銀粉還原析出(參考例如專利文獻1)。

【0005】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開平8-176620號公報(段落編號0008-0013)

【發明內容】

【0006】 發明概要

發明欲解決之課題

然而，將粒徑與以以往的濕式還原法製出之球狀銀粉程度相同之球狀銀粉使用於燒成型導電性糊料時，無法以較低的溫度使銀粒子彼此充分燒結，有時會無法形成體積電阻率低的導電膜。

【0007】因此，有鑑於上述之以往問題點，本發明之目的在於提供一種球狀銀粉及其製造方法，該球狀銀粉具有與以以往的濕式還原法製出之球狀銀粉程度相同之粒徑，且在使用於燒成型導電性糊料時能在較低溫度下使銀粒子彼此充分燒結，而可形成體積電阻率低之導電膜。

**【0008】** 用以解決課題之手段

本發明人等為了解決上述課題而潛心研究後，結果發現以下所述，進而完成了本發明：於含有銀離子之水性反應系統中，添加碳數為5以上且係中性或鹼性之胺基酸後混合還原劑，使銀粒子還原析出，藉此可製造出一種球狀銀粉，其具有與以以往的濕式還原法製出之球狀銀粉程度相同之粒徑，且在使用於燒成型導電性糊料時，能在較低溫度下使銀粒子彼此充分燒結，而可形成體積電阻率低之導電膜。

**【0009】** 亦即，本發明之球狀銀粉之製造方法，其特徵在於：於含有銀離子之水性反應系統中，添加碳數為5以上且係中性或鹼性之胺基酸後混合還原劑，使銀粒子還原析出。

**【0010】** 該球狀銀粉之製造方法中，胺基酸宜為 $\alpha$ -胺基酸，且宜為選自於由脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸、組胺酸及鄰胺苯甲酸所構成群組中之1種以上。並且，在使銀粒子還原析出後，宜添加表面處理劑。並且，相對於水性反應系統中之銀，胺基酸的添加量宜為0.05~6質量%。

**【0011】** 另外，本發明之球狀銀粉，其特徵在於：於粒子內部含有碳數為5以上且係中性或鹼性之胺基酸，並且利用雷射繞射法測得之平均粒徑 $D_{50}$ 為0.2~5 $\mu$  m。

**【0012】** 該球狀銀粉中，胺基酸宜為 $\alpha$ -胺基酸，且宜為選自於由脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸、

組胺酸及鄰胺苯甲酸所構成群組中之1種以上。並且，粒子內部所含胺基酸的量宜為0.00001~1質量%。並且，球狀銀粉的BET比表面積宜為0.1~3m<sup>2</sup>/g。

【0013】又，於本說明書中，所謂「利用雷射繞射法測得之平均粒徑D<sub>50</sub>」，意指藉由雷射繞射式粒度分布測定裝置測得之體積基準的累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)。

#### 【0014】發明效果

根據本發明，可製造一種球狀銀粉，其具有與以以往的濕式還原法製出之球狀銀粉程度相同之粒徑，且在使用於燒成型導電性糊料時，能在較低溫度下使銀粒子彼此充分燒結，而可形成體積電阻率低之導電膜。

#### 【圖式簡單說明】

【0015】圖1係顯示實施例2中所獲得之球狀銀粉的掃描式電子顯微鏡 (SEM)照片的圖。

圖2係顯示實施例4中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖3係顯示實施例6中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖4係顯示實施例8中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖5係顯示實施例10中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖6係顯示實施例12中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖7係顯示比較例2中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖8係顯示比較例4中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖9係顯示比較例5中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖10係顯示實施例13中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖11係顯示實施例14中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖12係顯示實施例15中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

圖13係顯示實施例16中所獲得之球狀銀粉的SEM照片的圖。

### 【實施方式】

#### 【0016】用以實施發明之形態

本發明之球狀銀粉之製造方法的實施形態中，係於含有銀離子之水性反應系統中，添加碳數為5以上(6以上較佳)且係中性或鹼性之胺基酸後混合還原劑，使銀粒子還原析出。

【0017】作為含有銀離子之水性反應系統，可使用含有硝酸銀、銀錯合物或銀中間體之水溶液或漿料。含有銀錯合物之水溶液，可藉由於硝酸銀水溶液或氧化銀懸浮液中添加氨水或銨鹽來生成。於該等中，為了使銀粉具有適

當粒徑與球狀之形狀，宜使用於硝酸銀水溶液中添加氨水而獲得之銀氨錯合物水溶液。銀氨錯合物中氨之配位數為2，故每1莫耳之銀係添加2莫耳以上之氨。另外，氨的添加量若過多，錯合物便會過於穩定化，使得還原難以進行，故氨的添加量宜為每1莫耳之銀添加8莫耳以下之氨。又，若進行增加還原劑之添加量等之調整，即使氨的添加量超過8莫耳，依然可獲得適當粒徑之銀粉。又，含有銀離子之水性反應系統宜為鹼性，而宜添加氫氧化鈉等鹼作為pH調整劑來調整為鹼性。

【0018】於胺基酸中，有(顯示酸性)之)羧基數量較(顯示鹼性)之)胺基數量多之酸性胺基酸、胺基數量較羧基數量多之鹼性胺基酸及其他的中性胺基酸，然而，添加之胺基酸係碳數為5以上(6以上較佳)且係中性或鹼性之胺基酸(宜為 $\alpha$ -胺基酸)，並且係在混合還原劑之前添加該胺基酸。即便添加了如碳數為3之丙胺酸這類的碳數在4以下之胺基酸、或者添加了如天冬胺酸或麩胺酸這類的酸性胺基酸，在使用於燒成型導電性糊料時，仍然無法製造出能在較低溫度下使銀粒子彼此充分燒結而可形成體積電阻率低之導電膜之球狀銀粉。所添加之胺基酸，宜為選自於由脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸、組胺酸及鄰胺苯甲酸所構成群組中之1種以上。並且，相對於水性反應系統中之銀，胺基酸的添加量宜為0.05~6質量%，更宜為0.1~5質量%，又更宜為0.2~4質量%，最宜為0.2~2質量%。又，若胺基酸之添加量在2質量%以下，在將球狀銀粉

使用於燒成型導電性糊料時，可用於防止導電性糊料黏度變高以使導電膜容易形成之有機媒液種類則變多。

【0019】作為還原劑，只要是能使銀粒子還原析出之還原劑即可，可使用例如：抗壞血酸、過氧化氫水、甲酸、酒石酸、對苯二酚、五倍子酚、葡萄糖、沒食子酸、福馬林、胼、胼化合物及烷醇胺等之1種以上，且以使用福馬林、胼或胼化合物為宜。透過使用此類還原劑，可獲得如上述之粒徑之球狀銀粉。為了提高銀的產率，還原劑的添加量相對於銀宜為1當量以上，而使用還原力弱之還原劑時，相對於銀亦可為2當量以上，例如可為10~20當量。

【0020】關於還原劑之添加方法，為了防止球狀銀粉之凝聚，宜以1當量/分鐘以上之速度來添加。其理由雖不明確，然吾人認為係因在短時間內投入還原劑，而一舉發生了銀粒子的還原析出，還原反應在短時間內便結束，所產生之核彼此難以發生凝聚，故可提高分散性。因此，還原劑的添加時間愈短愈好，並且於還原時宜攪拌反應液，使反應可在更短的時間內結束。此外，還原反應時的溫度宜為5~80℃，更宜為5~40℃。另，在利用還原劑使銀粒子還原析出後，宜添加表面處理劑，使表面處理劑附著於銀粒子表面。作為該表面處理劑，可使用脂肪酸、脂肪酸鹽、界面活性劑、有機金屬化合物、螯合劑及高分子分散劑等。作為脂肪酸及脂肪酸鹽，可使用丙酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、軟脂酸、硬脂酸、二十二酸、丙烯酸、油酸、亞麻油酸、花生油酸、蓖麻油酸、及該等之鹽或乳液。另，

作為螯合劑，可使用苯并三唑等之唑類或其之鹽、或琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸等。

【0021】較理想的係將藉由使銀粒子還原析出而獲得之含銀漿料進行固液分離後，以純水清洗所獲得之固體物，除去固體物中之不純物。該清洗之結束點，可利用清洗後的水的導電度來判斷，且以清洗至該導電度成為0.5mS/m以下為宜。

【0022】該清洗後所得塊狀的餅塊含有大量水分，故宜利用真空乾燥機等乾燥機來製得經乾燥後之球狀銀粉。為了防止球狀銀粉於乾燥之時間點彼此燒結，該乾燥的溫度宜在100℃以下。

【0023】另外，對於所獲得之球狀銀粉，亦可實施乾式碎解處理或分級處理。亦可實施表面平滑化處理來取代該碎解，該表面平滑化處理係將球狀銀粉投入可以機械方式使粒子流動化之裝置中，以機械方式使球狀銀粉之粒子彼此衝撞，藉此使球狀銀粉之粒子表面的凹凸或稜角部分得以變得平滑。並且，亦可於碎解或平滑化處理後實施分級處理。又，亦可使用可乾燥、粉碎及分級之一體型裝置來進行乾燥、粉碎及分級。

【0024】藉由上述之球狀銀粉之製造方法，可製造出本發明之球狀銀粉的實施形態。本發明之球狀銀粉的實施形態，係於粒子內部含有碳數為5以上且係中性或鹼性之胺基酸，並且利用雷射繞射法測得之平均粒徑 $D_{50}$ 為0.2~5  $\mu\text{m}$ 。

【0025】該球狀銀粉具有大致球狀(長徑/短徑(長寬比)在1.5以下較佳)之外形，且其利用雷射繞射法測得之平均粒徑 $D_{50}$ 為 $0.2\sim 5\mu\text{ m}$ 、且宜為 $0.5\sim 4\mu\text{ m}$ 、更宜為 $1.1\sim 3.5\mu\text{ m}$ 。利用雷射繞射法測得之平均粒徑 $D_{50}$ 若過大，當使用於導電性糊料且使用於描繪線路等時，會變得難以描繪微細線路，另一方面，若該平均粒徑 $D_{50}$ 過小，則變得難以提高導電性糊料中的銀濃度，導致線路等有時會斷線。另外，係以於球狀銀粉之體積基準之粒徑分布中，波峰之寬度窄、粒度偏差小且粒徑一致之球狀銀粉為佳。

【0026】球狀銀粉之粒子內部所含胺基酸，宜為選自於由脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸、組胺酸及鄰胺苯甲酸所構成群組中之1種以上。並且，球狀銀粉之粒子內部所含胺基酸的量宜為(可檢測到之) $0.00001$ 質量%以上且1質量%以下，存在於球狀銀粉之粒子表面之胺基酸的量宜為 $0.0001$ 質量%以上且1質量%以下，而存在於球狀銀粉之粒子內部及表面之胺基酸的合計量宜為 $0.001$ 質量%以上且2質量%以下。

【0027】球狀銀粉的BET比表面積宜為 $0.1\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ ，更宜為 $0.2\sim 2\text{ m}^2/\text{g}$ 。BET比表面積若小於 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ，則球狀銀粉粒子會變大，若將此種大的球狀銀粉使用於導電性糊料且使用於描繪線路等，便會變得難以描繪微細線路，另一方面，若該BET比表面積大於 $3\text{ m}^2/\text{g}$ ，則導電性糊料的黏度會變得過高，而需要將導電性糊料稀釋使用，致使導電性糊料的銀濃度變低，配線等有時會斷線。

【0028】另，加熱球狀銀粉時，球狀銀粉之收縮率達50%之溫度宜為460°C以下，更宜在458°C以下。此外，於本說明書中，所謂「加熱球狀銀粉時之球狀銀粉收縮率」係指：對球狀銀粉施加50kgf之荷重1分鐘，製出(直徑5mm之)大致圓柱形之丸粒，將該丸粒以10°C/分鐘之昇溫速度從常溫昇溫至900°C時之丸粒收縮率(丸粒長度之減少量相對於常溫時的丸粒長度與最為收縮時的丸粒長度之差的比率)。

【0029】另，球狀銀粉之微晶徑(Dx)宜為500埃(angstrom)以下，且更宜為300埃以下。又，若使球狀銀粉之微晶徑變小成上述程度，則可使加熱球狀銀粉時球狀銀粉之收縮率達50%之溫度變低，當使用於燒成型導電性糊料時，能夠形成體積電阻率低之導電膜。

[實施例]

【0030】以下，詳細說明本發明之球狀銀粉及其製造方法的實施例。

【0031】[實施例1]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液5.5g來調整pH後，添加2.4質量%的L-苯丙胺酸水溶液13.99g(相對於銀，為0.68質量%之L-苯丙胺酸)，並將液溫維持於20°C，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充

分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-苯丙胺酸水溶液係於純水中溶解L-苯丙胺酸(和光純藥工業股份有限公司製之特級、分子量165.19、中性、碳數9)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，然後進行水洗直到導電度成為0.5mS/m以下，並且在使其乾燥後進行碎解，而製得銀粉。

【0032】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。

【0033】另外，使用BET比表面積測定器(Mountech股份有限公司製之Macrosorb HM-model 1210)，於測定器內在60℃下使Ne-N<sub>2</sub>混合氣體(氮30%)流動10分鐘以進行脫氣之後，利用BET單點法測定所得之球狀銀粉的BET比表面積，結果BET比表面積為0.55m<sup>2</sup>/g。

【0034】另，利用雷射繞射式粒度分布裝置(MicrotracBEL股份有限公司製之Microtrac粒度分布測定裝置MT-3300EXII)來測定所獲得之球狀銀粉的粒度分布，並求算體積基準之累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)，結果分別為1.2μ m、2.1μ m及3.9μ m。

【0035】另，於所得之球狀銀粉5g中，加入以1:1之體積比混合鹽酸(關東化學股份有限公司製之精密分析用(濃度35~37質量%))與純水而成之鹽酸水溶液30mL，在150℃下加熱15分鐘並放置冷卻後，進行過濾而得濾液，

將該濾液以與上述相同之鹽酸水溶液定容為50mL後，進一步以超純水稀釋成5萬倍，再利用液相層析質譜儀(LC/MS)(Agilent Technologies 股份有限公司製之Agilent6470三段四極桿LC/MS)進行分析，結果，每1g之銀可檢測出2.2mg之L-苯丙胺酸，因為銀不會溶解於鹽酸，故可確認到於球狀銀粉表面存在有0.22質量%的L-苯丙胺酸。

【0036】另外，於所得之球狀銀粉5g中加入鹽酸(關東化學股份有限公司製之精密分析用(濃度35~37質量%))30mL，照射超音波10分鐘後，在150℃下加熱15分鐘並放置冷卻後，進行過濾而得銀粉，再以純水清洗該銀粉，去除球狀銀粉表面的L-苯丙胺酸，並利用真空乾燥機在73℃下加熱1小時使其乾燥後，於該經乾燥後之球狀銀粉1.0g中，加入以1:1之體積比混合硝酸(關東化學股份有限公司製之精密分析用(濃度60~61質量%))與純水而成之硝酸水溶液4mL，並利用超音波來溶解後，於所得溶液中加入純水6mL混合成為10mL，從該溶液分取出5mL後，於該分取出之溶液中加入純水稀釋成50mL，再分取出該經稀釋後之溶液100μ L，加入乙腈(關東化學股份有限公司製之LC/MS用)800μ L、與含有0.1質量%之乙酸(關東化學股份有限公司製之高效液相層析用)及10mM之乙酸銨(關東化學股份有限公司製之特級)之水溶液100μ L，定容為1.0mL後，利用上述液相層析質譜儀(LC/MS)進行分析，結果確認到球狀銀粉之粒子內部含有0.0008質量%之

L-苯丙胺酸。

【0037】另，於所得之球狀銀粉1.0g中加入以1:1之體積比混合硝酸(關東化學股份有限公司製之精密分析用(60~61%))與純水而成之硝酸水溶液10mL，並利用超音波使其全溶解後，以超純水將所得溶液稀釋成1萬倍，再利用上述液相層析質譜儀(LC/MS)進行分析，結果從粒子整體檢測出0.19質量%之L-苯丙胺酸。

【0038】另，以丸粒成形機對所得球狀銀粉施加50kgf之荷重1分鐘，製出(直徑5mm之)大致圓柱形之丸粒後，將該丸粒安裝於熱機械分析(TMA)裝置(Rigaku股份有限公司製之TMA8311)，在大氣環境中以10°C/分鐘之昇溫速度，從常溫昇溫至900°C，測量丸粒之收縮率(丸粒長度減少量c相對於常溫時之丸粒長度a與最為收縮時的丸粒長度b之差(a-b)的比率)( $=c \times 100 / (a - b)$ )，結果收縮率達50%之溫度為439°C。

【0039】另，將所得之球狀銀粉3g秤量(w1)並放入磁性坩堝，利用電爐(Advantec公司製之KM-1302)在800°C下灼燒30分鐘後，進行冷卻，然後再次秤量(w2)，藉此根據灼燒減量值( $\%$ )= $(w1 - w2) \times 100 / w1$ 來求算灼燒減量值(Ig-loss)，而結果為1.18%。

【0040】另，對於所得之球狀銀粉，利用X射線繞射裝置(Rigaku股份有限公司製之Smart Lab)以CuK $\alpha$ 射線源(45kV/200mA)測定30~50°/2 $\theta$ 之範圍，進行X射線繞射(XRD)之評估，利用從該X射線繞射圖案得出之球狀銀

粉之(111)面之半值寬 $\beta$ ，從Scherrer公式 $D=(K \cdot \lambda)/(\beta \cdot \cos\theta)$ 計算微晶徑( $D_x$ )，結果微晶徑( $D_x$ )為225埃。又，於Scherrer公式中， $D$ 表示微晶徑(埃)， $\lambda$ 表示測定X射線之波長(埃)， $\beta$ 表示微晶造成之繞射寬度的輻散， $\theta$ 表示繞射角之布拉格角， $K$ 表示Scherrer常數，並且令該式中之測定X射線波長 $\lambda$ 為1.54埃，令Scherrer常數 $K$ 為0.94。

#### 【0041】[實施例2]

於藉由與實施例1同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入15.5重量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0042】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑( $D_x$ )。其結果，BET比表面積為 $0.72\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑( $D_{10}$ )、累積50%粒徑( $D_{50}$ )及累積90%粒徑( $D_{90}$ )分別為 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 及 $2.1\mu\text{m}$ ，每1g的銀可檢測出2.3mg的L-苯丙胺酸，且可確認到於表面存在0.23質量%的L-苯丙胺酸、粒子內部含有0.0018質量%的L-苯丙胺酸，並且從粒子整體檢測出L-苯丙胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為 $402^\circ\text{C}$ ，灼

燒減量值(Ig-loss)為1.14%且微晶徑(Dx)為270埃。

【0043】另，將所得之球狀銀粉18.0g、與作為有機媒液(以重量比92：8混合乙基纖維素與2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯而成之)溶液2.0g，利用自轉公轉式真空攪拌脫泡裝置(THINKY股份有限公司製之脫泡練太郎)混合(預捏合)後，藉由3根輥之研磨機(EXAKT公司製之M-80S)進行捏合，藉此製得導電性糊料，將所得導電性糊料利用網版印刷機(Micro-tec股份有限公司製之MT-320T)於矽基板表面印刷成寬 $250\mu\text{ m}$ ×長55mm之線狀，然後利用熱風式乾燥機在 $200^{\circ}\text{C}$ 下加熱10分鐘進行預燒成後，利用高速燒成IR爐(日本碍子股份有限公司製之高速燒成試驗4室爐)設為in-out22.9秒鐘在峰值溫度 $770^{\circ}\text{C}$ 下進行燒成。對於以上述方式製得之導電膜，利用表面粗度及輪廓形狀測定機(東京精密股份有限公司製之Surfcom 480B-12)來測定平均厚度，結果平均厚度為 $15.4\mu\text{ m}$ ，並且利用數位萬用電表(Advantest股份有限公司製之R6551)測定電阻值，結果電阻值為 $0.288\Omega$ 。並且，(由該電阻值與從膜厚、線寬及長度求得之體積)算出導電膜的體積電阻率，結果為 $2.01\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

【0044】另，除了將燒成時之峰值溫度設為 $720^{\circ}\text{C}$ 以外，依照與上述同樣的方法製得導電膜，對於該導電膜，藉由與上述同樣的方法測定其平均厚度及電阻值，算出體積電阻率，結果平均厚度為 $15.5\mu\text{ m}$ ，電阻值為 $0.301\Omega$ ，體積電阻率為 $2.12\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

**【0045】[實施例3]**

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液4.9g來調整pH後，添加10質量%的L-色胺酸水溶液4.17g(相對於銀，為0.84質量%之L-色胺酸)，並將液溫維持於20°C，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-色胺酸水溶液係於濃度3.0質量%之氫氧化鈉水溶液3.757g中溶解L-色胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量204.23、中性、碳數11)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0046】**利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為1.22m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為0.7μ m、1.4μ m及2.5μ m，並且確認到於表面存在0.003質量%之L-色胺酸，且於粒子內部含有0.54質量%之(因硝酸而硝化之)L-色胺

酸，並且從粒子整體檢測出(因硝酸而硝化之)L-色胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為380℃，灼燒減量值(Ig-loss)為1.46%且微晶徑(Dx)為175埃。

**【0047】 [實施例4]**

於藉由與實施例3同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入15.5重量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0048】** 利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.70\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑( $D_{10}$ )、累積50%粒徑( $D_{50}$ )及累積90%粒徑( $D_{90}$ )分別為 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.7\mu\text{m}$ 及 $2.7\mu\text{m}$ ，並且確認到於表面存在0.0098質量%之L-色胺酸，且於粒子內部含有0.12質量%之L-色胺酸與0.012質量%之(因硝酸而硝化之)L-色胺酸，並且從粒子整體檢測出(因硝酸而硝化之)L-色胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為388℃，灼燒減量值(Ig-loss)為1.53%且微晶徑(Dx)為190埃。

**【0049】** 另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2

同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770°C時之導電膜平均厚度為15.2 $\mu$  m、電阻值為0.306 $\Omega$ 且體積電阻率為2.11 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，將燒成時的峰值溫度設為720°C時之導電膜平均厚度為14.7 $\mu$  m、電阻值為0.304 $\Omega$ 且體積電阻率為2.03 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

**【0050】[實施例5]**

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.2L中加入濃度28質量%之工業用氨水1.55g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液5.5g來調整pH後，添加0.12質量%的L-酪胺酸水溶液300g(相對於銀，為0.75質量%之L-酪胺酸)，並將液溫維持於20°C，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液210g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-酪胺酸水溶液係於純水中溶解L-酪胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量181.19、中性、碳數9)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0051】**利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼

燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.99m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為0.8μ m、1.6μ m及2.9μ m，並且確認到於表面存在0.098質量%之L-酪胺酸，且於粒子內部含有0.0008質量%之L-酪胺酸與0.0012質量%之(因硝酸而硝化之)L-酪胺酸，並且從粒子整體檢測出(因硝酸而硝化之)L-酪胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為417℃，灼燒減量值(Ig-loss)為1.35%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為190埃。

**【0052】 [實施例6]**

於藉由與實施例5同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入15.5重量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0053】** 利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.60m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.0μ m、1.7μ m及2.8μ m，並且確認到於表面存在L-酪胺酸，且於粒子內部含

有0.0002質量%之(因硝酸而硝化之)L-酪胺酸，並且從粒子整體檢測出(因硝酸而硝化之)L-酪胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為381℃，灼燒減量值(Ig-loss)為1.29%且微晶徑(Dx)為210埃。

【0054】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為15.6μm、電阻值為0.306Ω且體積電阻率為2.17μΩ·cm，將燒成時之峰值溫度設為720℃時之導電膜平均厚度為15.8μm、電阻值為0.319Ω且體積電阻率為2.29μΩ·cm。

【0055】[實施例7]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液5.5g來調整pH後，添加10質量%之L-脯胺酸水溶液2.35g(相對於銀，為0.47質量%之L-脯胺酸)，並將液溫維持於20℃，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-脯胺酸水溶液係於純水中溶解L-脯胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量115.13、中性、碳數5)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0056】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.81\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1.7\mu\text{m}$ 及 $3.0\mu\text{m}$ ，並且確認到於表面存在0.013質量%之L-脯胺酸，且於粒子內部含有0.00003質量%之L-脯胺酸，並且從粒子整體檢測出L-脯胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為 $457^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為0.85%且微晶徑(Dx)為250埃。

【0057】[實施例8]

於藉由與實施例7同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入15.5重量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0058】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼

燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.53m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.0μ m、1.6μ m及2.5μ m，並且確認到於表面存在L-脯胺酸，且於粒子內部含有0.0009質量%之L-脯胺酸，並且從粒子整體檢測出L-脯胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為446℃，灼燒減量值(Ig-loss)為0.88%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為270埃。

【0059】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為14.9μ m、電阻值為0.320Ω且體積電阻率為2.17μ Ω·cm，將燒成時之峰值溫度設為720℃時之導電膜平均厚度為15.1μ m、電阻值為0.329Ω且體積電阻率為2.26μ Ω·cm。

【0060】[實施例9]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液0.16g來調整pH後，添加5.0質量%的L-精胺酸水溶液7.16g(相對於銀，為0.72質量%之L-精胺酸)，並將液溫維持於20℃，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-精胺酸水溶液係於1.1質量%之氫氧化鈉水溶液6.7988g中溶解L-精胺酸(和光純藥工

業股份有限公司製、分子量174.20、鹼性、碳數6)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0061】** 利用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 以倍率 10,000 倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例 1 同樣的方法，測定 BET 比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析 (TMA) 之收縮率，計算灼燒減量值 (Ig-loss)，並求算微晶徑 (D<sub>x</sub>)。其結果，BET 比表面積為 1.05 m<sup>2</sup>/g，累積 10% 粒徑 (D<sub>10</sub>)、累積 50% 粒徑 (D<sub>50</sub>) 及累積 90% 粒徑 (D<sub>90</sub>) 分別為 0.8 μ m、1.6 μ m 及 2.8 μ m，並且確認到於表面存在 0.42 質量% 之 L-精胺酸，且於粒子內部含有 0.00004 質量% 之 L-精胺酸，並且從粒子整體檢測出 L-精胺酸。並且，TMA 之收縮率達 50% 之溫度為 436 °C，灼燒減量值 (Ig-loss) 為 1.20% 且微晶徑 (D<sub>x</sub>) 為 220 埃。

**【0062】 [實施例 10]**

於藉由與實施例 9 同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入 15.5 重量% 之硬脂酸溶液 0.635 g 作為表面處理劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0063】** 利用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 以倍率 10,000 倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之

形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.62\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑( $D_{10}$ )、累積50%粒徑( $D_{50}$ )及累積90%粒徑( $D_{90}$ )分別為 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.7\mu\text{m}$ 及 $2.7\mu\text{m}$ ，並且確認到於表面存在0.26質量%之L-精胺酸，且於粒子內部含有0.0001質量%之L-精胺酸，並且從粒子整體檢測出L-精胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為 $415^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為1.63%且微晶徑(Dx)為220埃。

【0064】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為 $770^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $13.9\mu\text{m}$ 、電阻值為 $0.331\Omega$ 且體積電阻率為 $2.09\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，將燒成時之峰值溫度設為 $720^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $14.1\mu\text{m}$ 、電阻值為 $0.327\Omega$ 且體積電阻率為 $2.09\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

【0065】[實施例11]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液0.16g來調整pH後，添加5.0質量%的L-組胺酸水溶液6.36g(相對於銀，為0.64質量%之L-組胺酸)，並將

液溫維持於20℃，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-組胺酸水溶液係於濃度5.56質量%之氫氧化鈉水溶液6.04g中溶解L-組胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量155.16、鹼性、碳數6)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0066】** 利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為1.47m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為0.8μ m、1.5μ m及2.6μ m，並且確認到於表面存在0.22質量%之L-組胺酸，且於粒子內部含有0.00035質量%之L-組胺酸，並且從粒子整體檢測出L-組胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為420℃，灼燒減量值(Ig-loss)為1.12%且微晶徑(Dx)為195埃。

**【0067】 [實施例12]**

於藉由與實施例11同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入15.5重量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理

劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0068】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為1.55m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為0.9μ m、1.7μ m及2.7μ m，並且確認到於表面存在0.31質量%之L-組胺酸，且於粒子內部含有0.00023質量%之L-組胺酸，並且從粒子整體檢測出L-組胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為390℃，灼燒減量值(Ig-loss)為1.25%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為205埃。

【0069】另外，使用所得之球狀銀粉，除了於預捏合時，更混合經以1：1之重量比混合了2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯與乙酸2-(2-丁氧乙氧)乙酯而成之溶液0.6g以外，係藉由與實施例2同樣之方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為13.7μ m、電阻值為0.350Ω且體積電阻率為2.17μ Ω·cm，將燒成時之峰值溫度設為720℃時之導電膜平

均厚度為 $14.2\mu\text{ m}$ 、電阻值為 $0.360\Omega$ 且體積電阻率為 $2.32\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

**【0070】** [比較例1]

作為銀離子，係於 $0.12$ 莫耳/L之硝酸銀水溶液 $3.5\text{L}$ 中加入濃度 $28$ 質量%之工業用氨水 $155\text{g}$ ，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度 $20$ 質量%之氫氧化鈉水溶液 $5.5\text{g}$ 來調整pH後，將液溫維持於 $20^\circ\text{C}$ ，添加以純水 $144\text{g}$ 稀釋 $37$ 質量%的福馬林水溶液 $240\text{g}$ 而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0071】** 利用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 以倍率 $10,000$ 倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.77\text{m}^2/\text{g}$ ，累積 $10\%$ 粒徑( $D_{10}$ )、累積 $50\%$ 粒徑( $D_{50}$ )及累積 $90\%$ 粒徑( $D_{90}$ )分別為 $0.8\mu\text{ m}$ 、 $1.5\mu\text{ m}$ 及 $2.3\mu\text{ m}$ 。並且，TMA之收縮率達 $50\%$ 之溫度為 $462^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為 $0.65\%$ 且微晶徑(Dx)為 $305$ 埃。

**【0072】** [比較例2]

於藉由與比較例1同樣的方法製得之含銀粒子之漿料中，加入 $15.5$ 重量%之硬脂酸溶液 $0.635\text{g}$ 作為表面處理

劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0073】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.55m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為0.9μ m、1.4μ m及2.1μ m。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為461℃，灼燒減量值(Ig-loss)為0.88%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為290埃。

【0074】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為15.5μ m、電阻值為0.362Ω且體積電阻率為2.55μ Ω·cm，將燒成時之峰值溫度設為720℃時之導電膜平均厚度為15.2μ m、電阻值為0.383Ω且體積電阻率為2.65μ Ω·cm。

【0075】[比較例3]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧

化鈉水溶液5.5g來調整pH後，添加5.0質量%的L-丙胺酸水溶液3.65g(相對於銀，為0.37質量%之L-丙胺酸)，並將液溫維持於20℃，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-丙胺酸水溶液係於5.56質量%之氫氧化鈉水溶液3.47g中溶解L-丙胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量89.09、中性、碳數3)而成。其後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0076】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.66\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.1μ m、2.0μ m及3.7μ m，並且確認到於表面存在0.017質量%之L-丙胺酸，且於粒子內部含有0.00002質量%之L-丙胺酸，並且從粒子整體檢測出L-丙胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為477℃，灼燒減量值(Ig-loss)為0.78%且微晶徑(Dx)為265埃。

【0077】[比較例4]

於藉由與比較例3同樣的方法製得之含銀粒子之漿料

中，加入15.5重量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理劑，經充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0078】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.60m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為0.9μ m、1.5μ m及2.3μ m。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為441℃，灼燒減量值(Ig-loss)為0.95%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為255埃。

【0079】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為15.2μ m、電阻值為0.358Ω 且體積電阻率為2.47μ Ω · cm，將燒成時的峰值溫度設為720℃時之導電膜平均厚度為15.6μ m、電阻值為0.370Ω 且體積電阻率為2.62μ Ω · cm。

【0080】[比較例5]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.5L中加入濃度28質量%之工業用氨水155g，而獲得銀氨錯合物

溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液5.5g來調整pH後，將液溫維持於20℃，添加以純水144g稀釋37質量%的福馬林水溶液240g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料。於該漿料中，添加2.4質量%的L-苯丙胺酸水溶液13.99g(相對於銀，為0.68質量%之L-苯丙胺酸)後，加入15.5質量%之硬脂酸溶液0.635g作為表面處理劑，並充分攪拌，之後停止攪拌，使銀粒子沉降，並過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉，其中前述L-苯丙胺酸水溶液係於純水中溶解L--苯丙胺酸(和光純藥工業股份有限公司製之特級、分子量165.19、中性、碳數9)而成。

【0081】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，進行表面及內部之分析，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.55\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.0μ m、1.4μ m及2.1μ m，並且確認到於表面存在0.005質量%之L-苯丙胺酸，但並未確認到於粒子內部含有L-苯丙胺酸。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為461℃，灼燒減量值(Ig-loss)為0.87%且微晶徑(Dx)為285埃。

【0082】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為14.5 $\mu$  m、電阻值為0.356 $\Omega$ 且體積電阻率為2.35 $\mu$   $\Omega$  · cm，將燒成時之峰值溫度設為720℃時之導電膜平均厚度為14.2 $\mu$  m、電阻值為0.373 $\Omega$ 且體積電阻率為2.41 $\mu$   $\Omega$  · cm。

【0083】[實施例13]

作為銀離子，係於0.13莫耳/L之硝酸銀水溶液3.3L中加入濃度28質量%之工業用氨水162g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液5.86g來調整pH後，添加7質量%的L-色胺酸水溶液6.54g(相對於銀，為0.84質量%之L-色胺酸)，並將液溫維持於28℃，添加以純水125g稀釋37質量%的福馬林水溶液250g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-色胺酸水溶液係於濃度2.0質量%之氫氧化鈉水溶液3.76g中溶解L-色胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量204.23、中性、碳數11)而成。於該漿料中，加入15.5質量%之硬脂酸水溶液0.614g作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0084】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之

形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.62\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.9\mu\text{m}$ 及 $3.1\mu\text{m}$ 。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為 $401^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為1.51%且微晶徑(Dx)為190埃。

【0085】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為 $770^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $13.7\mu\text{m}$ 、電阻值為 $0.330\Omega$ 且體積電阻率為 $2.05\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，將燒成時之峰值溫度設為 $720^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $14.0\mu\text{m}$ 、電阻值為 $0.337\Omega$ 且體積電阻率為 $2.14\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

【0086】[實施例14]

作為銀離子，係於0.13莫耳/L之硝酸銀水溶液3.3L中加入濃度28質量%之工業用氨水162g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液6.79g來調整pH後，添加7質量%的L-色胺酸水溶液2.18g(相對於銀，為0.28質量%之L-色胺酸)，並將液溫維持於 $28^\circ\text{C}$ ，添加以純水125g稀釋37質量%的福馬林水溶液250g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-色胺酸水溶液係於濃度2.0

質量%之氫氧化鈉水溶液2.03g中溶解L-色胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量204.23、中性、碳數11)而成。於該漿料中，加入15.5質量%之硬脂酸水溶液0.614g作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0087】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.58m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.0μ m、1.7μ m及2.6μ m。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為425°C，灼燒減量值(Ig-loss)為1.21%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為235埃。

【0088】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770°C時之導電膜平均厚度為13.6μ m、電阻值為0.329Ω且體積電阻率為2.03μ Ω·cm，將燒成時之峰值溫度設為720°C時之導電膜平均厚度為14.1μ m、電阻值為0.330Ω且體積電阻率為2.12μ Ω·cm。

【0089】[比較例6]

作為銀離子，係於0.13莫耳/L之硝酸銀水溶液3.3L中加入濃度28質量%之工業用氨水162g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液7.5g來調整pH後，將液溫維持於28℃，添加以純水125g稀釋37質量%的福馬林水溶液250g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料。於該漿料中，加入15.5質量%之硬脂酸水溶液0.614g作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0090】** 利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.51m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.1μ m、1.7μ m及2.6μ m。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為463℃，灼燒減量值(Ig-loss)為0.73%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為305埃。

**【0091】** 另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770℃時之導電膜平均厚度為13.6μ m、電阻值為

0.352 $\Omega$  且體積電阻率為2.18 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，將燒成時的峰值溫度設為720 $^{\circ}\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為14.0 $\mu\text{m}$ 、電阻值為0.367 $\Omega$  且體積電阻率為2.33 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

**【0092】 [實施例15]**

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.3L中加入濃度28質量%之工業用氨水172g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液5.3g來調整pH後，添加7質量%的L-色胺酸水溶液5.98g(相對於銀，為0.84質量%之L-色胺酸)，並將液溫維持於40 $^{\circ}\text{C}$ ，添加以純水193g稀釋37質量%的福馬林水溶液241g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料，其中該L-色胺酸水溶液係於濃度2.0質量%之氫氧化鈉水溶液5.56g中溶解L-色胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量204.23、中性、碳數11)而成。於該漿料中，加入13.1質量%之油酸水溶液0.785g作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0093】** 利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為0.51 $\text{m}^2/\text{g}$ ，累積

10%粒徑( $D_{10}$ )、累積50%粒徑( $D_{50}$ )及累積90%粒徑( $D_{90}$ )分別為 $1.3\mu\text{ m}$ 、 $2.4\mu\text{ m}$ 及 $3.8\mu\text{ m}$ 。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為 $421^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為1.57%且微晶徑( $D_x$ )為205埃。

【0094】另，使用所得之球狀銀粉，除了將高速燒成IR爐之in-out時間設為35秒之外，藉由與實施例2同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為 $770^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $13.3\mu\text{ m}$ 、電阻值為 $0.329\Omega$ 且體積電阻率為 $1.99\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，將燒成時的峰值溫度設為 $720^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $14.4\mu\text{ m}$ 、電阻值為 $0.338\Omega$ 且體積電阻率為 $2.22\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

【0095】[比較例7]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.3L中加入濃度28質量%之工業用氨水172g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液6.8g來調整pH後，將液溫維持於 $40^\circ\text{C}$ ，添加以純水193g稀釋37質量%的福馬林水溶液241g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料。於該漿料中，加入13.1質量%之油酸水溶液0.785g作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0096】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率

10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(D<sub>x</sub>)。其結果，BET比表面積為0.39m<sup>2</sup>/g，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為1.5μ m、2.4μ m及4.0μ m。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為476°C，灼燒減量值(Ig-loss)為0.53%且微晶徑(D<sub>x</sub>)為335埃。

【0097】另，使用所得之球狀銀粉，藉由與實施例15同樣的方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770°C時之導電膜平均厚度為13.2μ m、電阻值為0.370Ω 且體積電阻率為2.22μ Ω · cm，將燒成時的峰值溫度設為720°C時之導電膜平均厚度為14.4μ m、電阻值為0.375Ω 且體積電阻率為2.46μ Ω · cm。

【0098】[實施例16]

作為銀離子，係於0.12莫耳/L之硝酸銀水溶液3.3L中加入濃度28質量%之工業用氨水150g，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度20質量%之氫氧化鈉水溶液6.2g來調整pH後，添加7質量%的L-色胺酸水溶液5.98g(相對於銀，為0.84質量%之L-色胺酸)，並將液溫維持於20°C，添加以純水207g稀釋37質量%的福馬林水溶液230g而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製

得含銀粒子之漿料，其中該L-色胺酸水溶液係於濃度2.0質量%之氫氧化鈉水溶液5.56g中溶解L-色胺酸(和光純藥工業股份有限公司製、分子量204.23、中性、碳數11)而成。於該漿料中，加入2.0質量%之苯并三唑水溶液0.396g作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

【0099】利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以倍率10,000倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $1.05\text{m}^2/\text{g}$ ，累積10%粒徑(D<sub>10</sub>)、累積50%粒徑(D<sub>50</sub>)及累積90%粒徑(D<sub>90</sub>)分別為 $0.6\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 及 $2.0\mu\text{m}$ 。並且，TMA之收縮率達50%之溫度為 $396^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為1.67%且微晶徑(Dx)為170埃。

【0100】另外，使用所得之球狀銀粉，除了於預捏合時，更混合2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯0.39g以外，藉由與實施例15同樣之方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為 $770^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度為 $11.1\mu\text{m}$ 、電阻值為 $0.391\Omega$ 且體積電阻率為 $1.98\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，將燒成時之峰值溫度設為 $720^\circ\text{C}$ 時之導電膜平均厚度

為 $11.4\mu\text{ m}$ 、電阻值為 $0.405\Omega$ 且體積電阻率為 $2.11\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

**【0101】** [比較例8]

作為銀離子，係於 $0.12$ 莫耳/L之硝酸銀水溶液 $3.3\text{L}$ 中加入濃度 $28$ 質量%之工業用氨水 $150\text{g}$ ，而獲得銀氨錯合物溶液。於該銀氨錯合物溶液中，加入濃度 $20$ 質量%之氫氧化鈉水溶液 $6.8\text{g}$ 來調整pH後，將液溫維持於 $20^\circ\text{C}$ ，添加以純水 $207\text{g}$ 稀釋 $37$ 質量%的福馬林水溶液 $230\text{g}$ 而得之水溶液作為還原劑，並且充分攪拌後，製得含銀粒子之漿料。於該漿料中，加入 $2.0$ 質量%之苯并三唑水溶液 $0.396\text{g}$ 作為表面處理劑，並充分攪拌後，停止攪拌，使銀粒子沉降後，過濾該銀粒子沉澱後之液體，且經水洗、乾燥後，進行碎解，而製得銀粉。

**【0102】** 利用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 以倍率 $10,000$ 倍觀察以上述方式製得之銀粉，結果確認到銀粉之形狀為球狀。並且，對於所得之球狀銀粉，藉由與實施例1同樣的方法，測定BET比表面積及粒度分布，測定熱機械分析(TMA)之收縮率，計算灼燒減量值(Ig-loss)，並求算微晶徑(Dx)。其結果，BET比表面積為 $0.84\text{m}^2/\text{g}$ ，累積 $10\%$ 粒徑( $D_{10}$ )、累積 $50\%$ 粒徑( $D_{50}$ )及累積 $90\%$ 粒徑( $D_{90}$ )分別為 $0.8\mu\text{ m}$ 、 $1.3\mu\text{ m}$ 及 $2.0\mu\text{ m}$ 。並且，TMA之收縮率達 $50\%$ 之溫度為 $453^\circ\text{C}$ ，灼燒減量值(Ig-loss)為 $0.83\%$ 且微晶徑(Dx)為 $260$ 埃。

**【0103】** 另外，使用所得之球狀銀粉，除了於預捏合

時，更混合2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯0.39g以外，藉由與實施例15同樣之方法來製作導電性糊料及導電膜後，測定其平均厚度與電阻值，並計算體積電阻率，結果將燒成時的峰值溫度設為770°C時之導電膜平均厚度為11.1 $\mu$  m、電阻值為0.400 $\Omega$  且體積電阻率為2.02 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，將燒成時之峰值溫度設為720°C時之導電膜平均厚度為11.5 $\mu$  m、電阻值為0.419 $\Omega$  且體積電阻率為2.19 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0104】於表1~表3中示出於該等實施例及比較例中獲得之球狀銀粉的特性。並且，於圖1~圖9中分別示出以下照片：利用掃描型電子顯微鏡(SEM)(日本電子股份有限公司製之JSM-IT300LV)以1萬倍觀察實施例2、4、6、8、10、12及比較例2、4、5中獲得之球狀銀粉而得之SEM照片；於圖10~圖13中則分別示出以下照片：利用掃描型電子顯微鏡(SEM)以1萬倍觀察實施例13~16中獲得之球狀銀粉而得之SEM照片。

【0105】[表1]

	胺基酸			表面處理劑
	種類	碳數	添加量 (質量%)	
實施例1	L-苯丙胺酸(中性)	9	0.68	—
實施例2	L-苯丙胺酸(中性)	9	0.68	硬脂酸
實施例3	L-色胺酸(中性)	11	0.84	—
實施例4	L-色胺酸(中性)	11	0.84	硬脂酸
實施例5	L-酪胺酸(中性)	9	0.75	—
實施例6	L-酪胺酸(中性)	9	0.75	硬脂酸
實施例7	L-脯胺酸(中性)	5	0.47	—
實施例8	L-脯胺酸(中性)	5	0.47	硬脂酸
實施例9	L-精胺酸(鹼性)	6	0.72	—
實施例10	L-精胺酸(鹼性)	6	0.72	硬脂酸
實施例11	L-組胺酸(鹼性)	6	0.64	—
實施例12	L-組胺酸(鹼性)	6	0.64	硬脂酸
實施例13	L-色胺酸(中性)	11	0.84	硬脂酸
實施例14	L-色胺酸(中性)	11	0.28	硬脂酸
實施例15	L-色胺酸(中性)	11	0.84	油酸
實施例16	L-色胺酸(中性)	11	0.84	苯并三唑
比較例1	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	硬脂酸
比較例3	L-丙胺酸(中性)	3	0.37	—
比較例4	L-丙胺酸(中性)	3	0.37	硬脂酸
比較例5	後添加 L-苯丙胺酸(中性)	9	0.68	硬脂酸
比較例6	—	—	—	硬脂酸
比較例7	—	—	—	油酸
比較例8	—	—	—	苯并三唑

【0106】[表2]

	BET (m <sup>2</sup> /g)	粒度分布(μm)			粒子內部之 胺基酸 (質量%)	TMA (°C)	Ig-loss (%)	Dx (Å)
		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>				
實施例1	0.55	1.2	2.1	3.9	0.0008	439	1.18	225
實施例2	0.72	0.9	1.4	2.1	0.0018	402	1.14	270
實施例3	1.22	0.7	1.4	2.5	0.54	380	1.46	175
實施例4	0.70	1.0	1.7	2.7	0.132	388	1.53	190
實施例5	0.99	0.8	1.6	2.9	0.0020	417	1.35	190
實施例6	0.60	1.0	1.7	2.8	0.0002	381	1.29	210
實施例7	0.81	0.8	1.7	3.0	0.00003	457	0.85	250
實施例8	0.53	1.0	1.6	2.5	0.0009	446	0.88	270
實施例9	1.05	0.8	1.6	2.8	0.00004	436	1.20	220
實施例10	0.62	0.9	1.7	2.7	0.0001	415	1.63	220
實施例11	1.47	0.8	1.5	2.6	0.00035	420	1.12	195
實施例12	1.55	0.9	1.7	2.7	0.00023	390	1.25	205
實施例13	0.62	1.1	1.9	3.1	—	401	1.51	190
實施例14	0.58	1.0	1.7	2.6	—	425	1.21	235
實施例15	0.51	1.3	2.4	3.8	—	421	1.57	205
實施例16	1.05	0.6	1.3	2.0	—	396	1.67	170
比較例1	0.77	0.8	1.5	2.3	—	462	0.65	305
比較例2	0.55	0.9	1.4	2.1	—	461	0.88	290
比較例3	0.66	1.1	2.0	3.7	0.00002	477	0.78	265
比較例4	0.60	0.9	1.5	2.3	—	441	0.95	255
比較例5	0.55	1.0	1.4	2.1	0	461	0.87	285
比較例6	0.51	1.1	1.7	2.6	—	463	0.73	305
比較例7	0.39	1.5	2.4	4.0	—	476	0.53	335
比較例8	0.84	0.8	1.3	2.0	—	453	0.83	260

【0107】[表3]

	峰值溫度770°C		峰值溫度720°C	
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	體積電阻率 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	體積電阻率 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
實施例2	15.4	2.01	15.5	2.12
實施例4	15.2	2.11	14.7	2.03
實施例6	15.6	2.17	15.8	2.29
實施例8	14.9	2.17	15.1	2.26
實施例10	13.9	2.09	14.1	2.09
實施例12	13.7	2.17	14.2	2.32
實施例13	13.7	2.05	14.0	2.14
實施例14	13.6	2.03	14.1	2.12
實施例15	13.3	1.99	14.4	2.22
實施例16	11.1	1.98	11.4	2.11
比較例2	15.5	2.55	15.2	2.65
比較例4	15.2	2.47	15.6	2.62
比較例5	14.5	2.35	14.2	2.41
比較例6	13.6	2.18	14.0	2.33
比較例7	13.2	2.22	14.4	2.46
比較例8	11.7	2.02	11.5	2.19

## 【0108】產業上之可利用性

本發明之球狀銀粉，作為可在較低溫度下燒成之球狀銀粉，其可應用於導電性糊料的製作，並且藉由網版印刷等將含有該球狀銀粉之導電性糊料印刷於基板上，除可用於太陽能電池、晶片零件、觸控面板等的電子零件之電極或電路之外，也可使用於電磁波屏蔽材料等。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種球狀銀粉之製造方法，其特徵在於：於含有銀離子之水性反應系統中，添加選自於由脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸、組胺酸及鄰胺苯甲酸所構成群組中之1種以上之胺基酸後混合還原劑，使銀粒子還原析出；並且

相對於前述水性反應系統中之銀，前述胺基酸的添加量為0.05~6質量%。

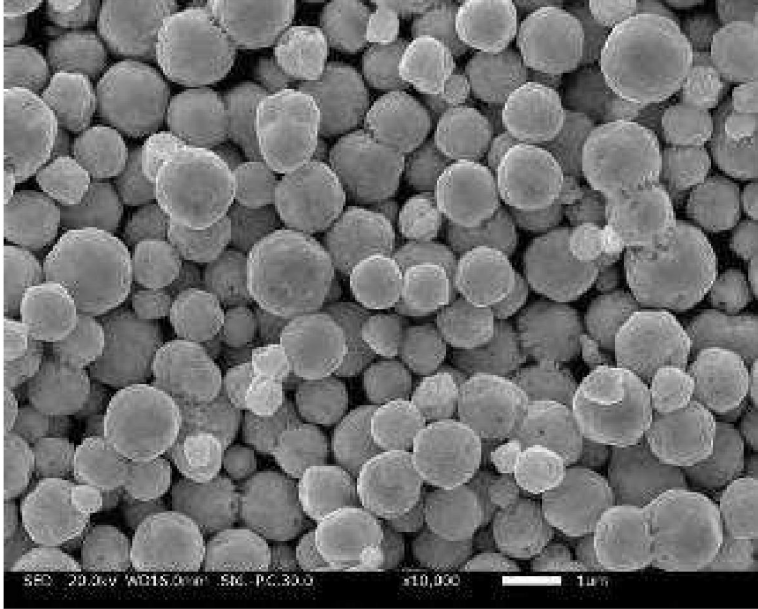
【第2項】 如請求項1之球狀銀粉之製造方法，其在使前述銀粒子還原析出後，添加表面處理劑。

【第3項】 一種球狀銀粉，其特徵在於：於粒子內部含有選自於由脯胺酸、酪胺酸、色胺酸、苯丙胺酸、精胺酸、組胺酸及鄰胺苯甲酸所構成群組中之1種以上之胺基酸，

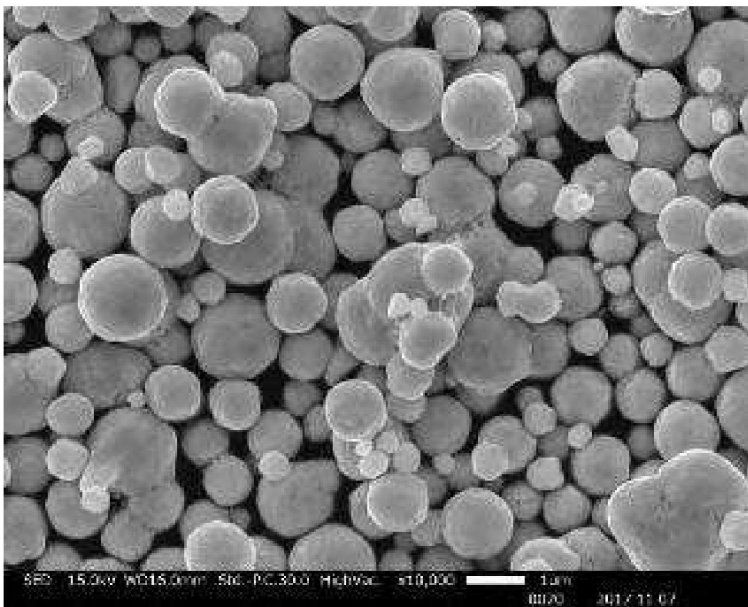
該球狀銀粉利用雷射繞射法測得之平均粒徑 $D_{50}$ 為 $0.2\sim 5\ \mu\text{m}$ ，且BET比表面積為 $0.1\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ ，並且粒子內部所含胺基酸的量為 $0.00001\sim 1$ 質量%。

【第4項】 一種導電性糊料，其特徵在於：含有如請求項3之球狀銀粉與有機媒液。

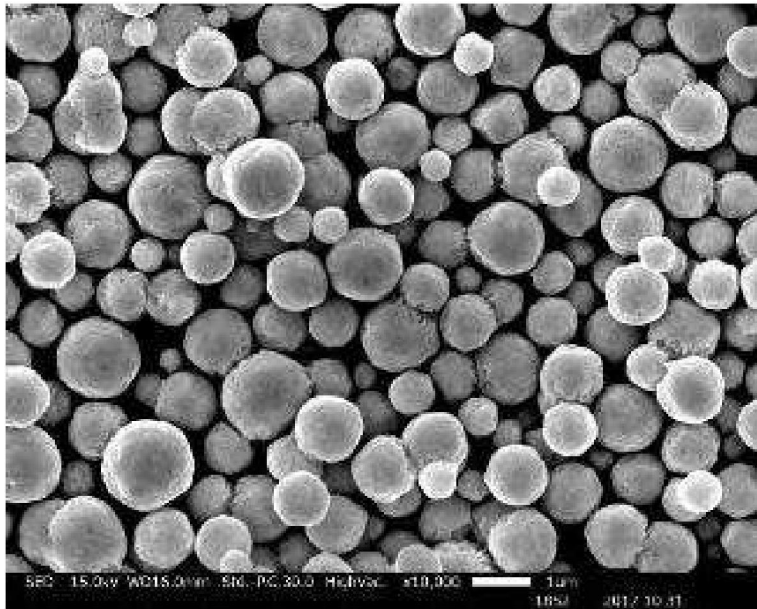
【發明圖式】



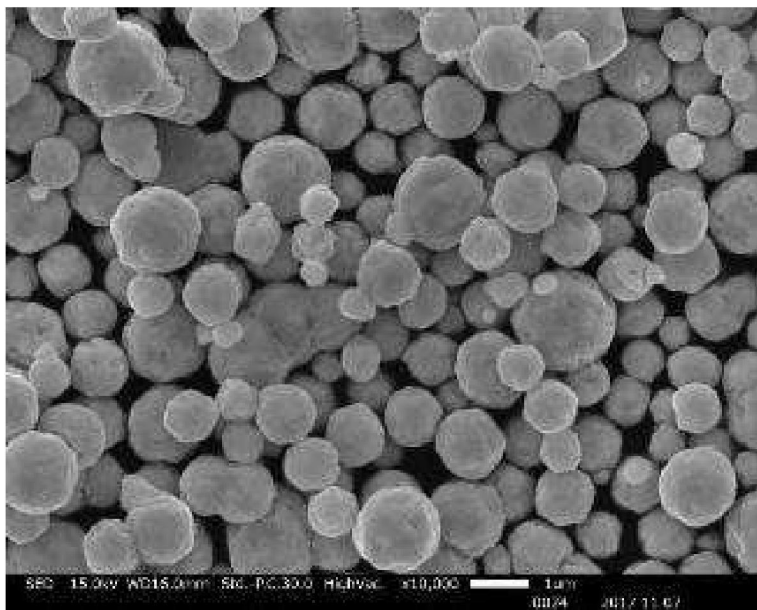
【圖1】



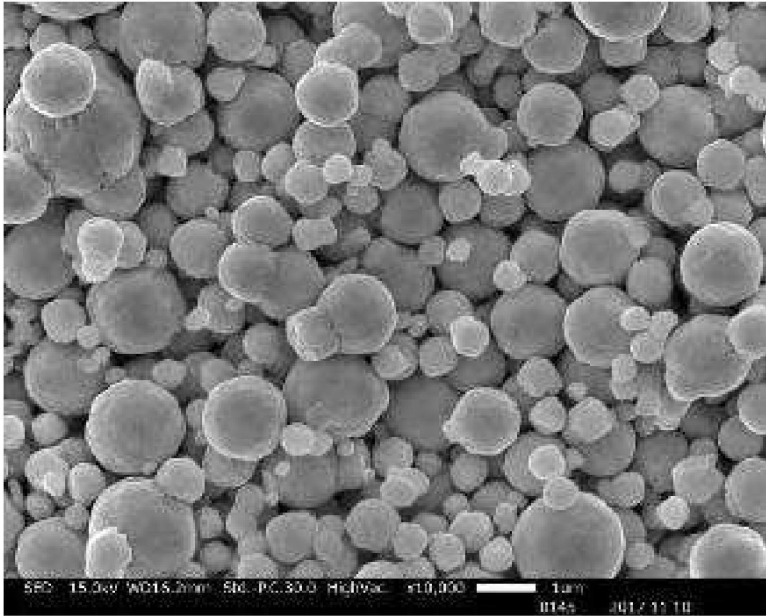
【圖2】



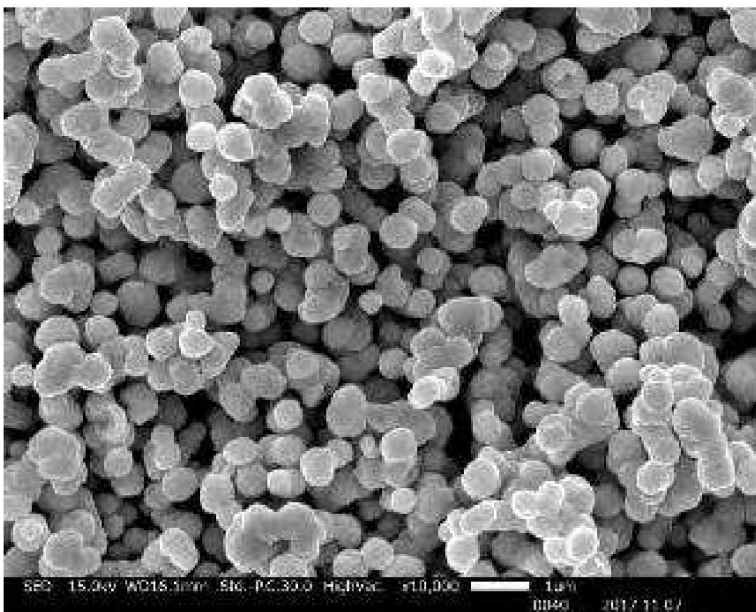
【圖3】



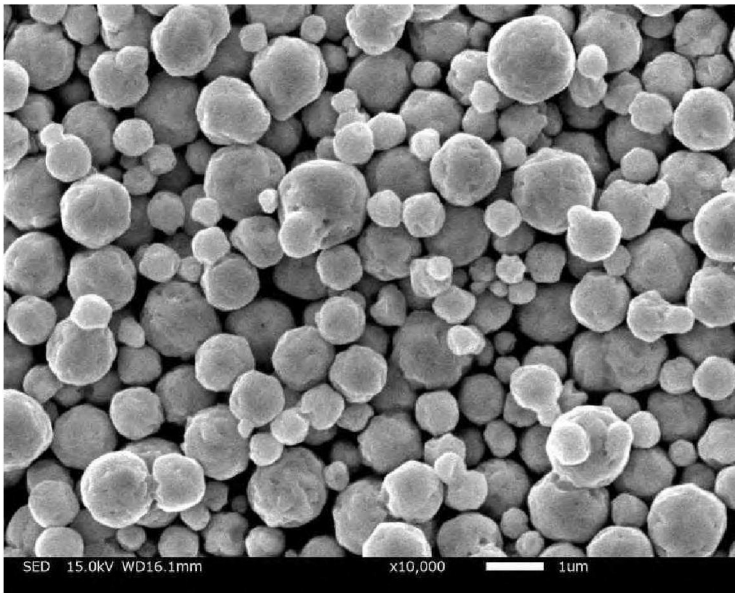
【圖4】



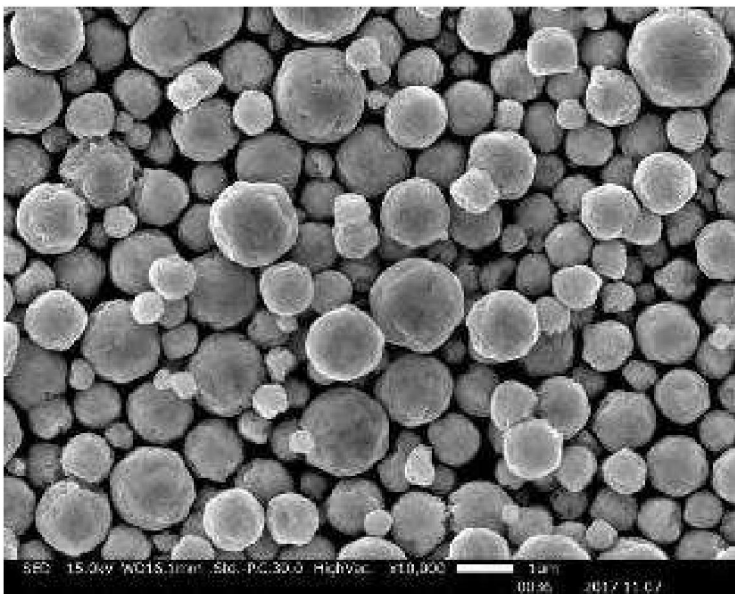
【圖5】



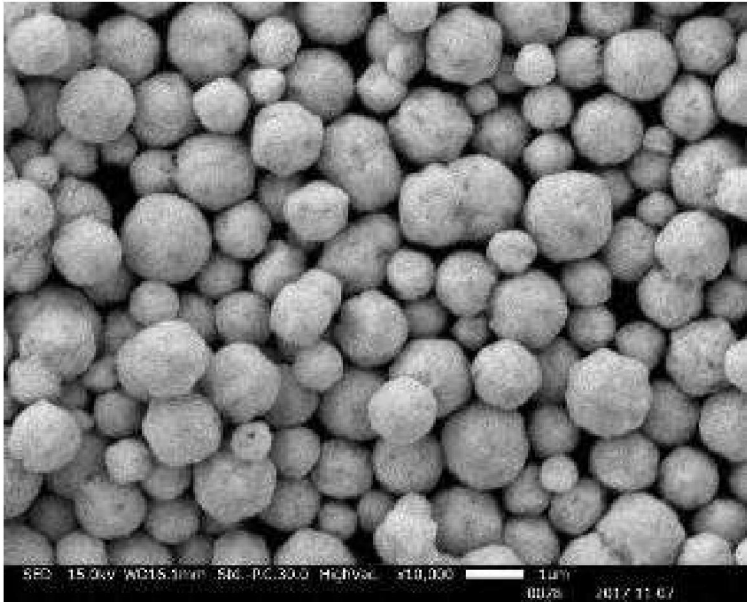
【圖6】



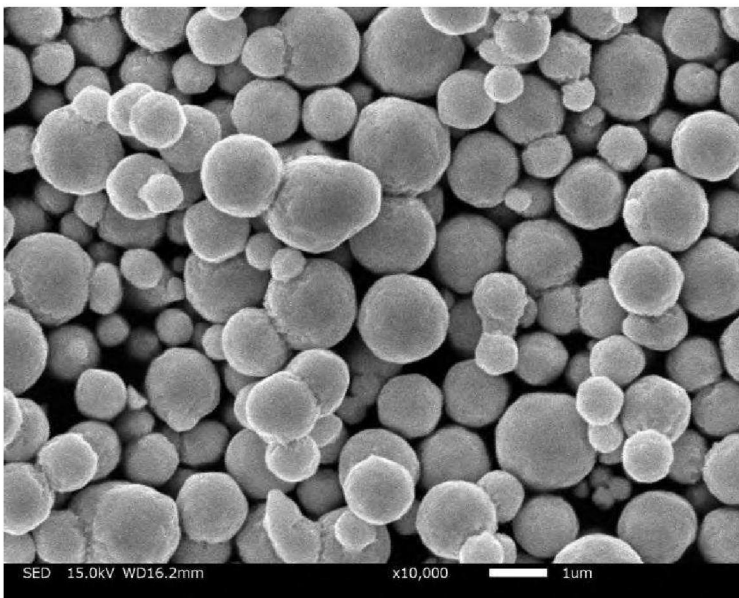
【圖7】



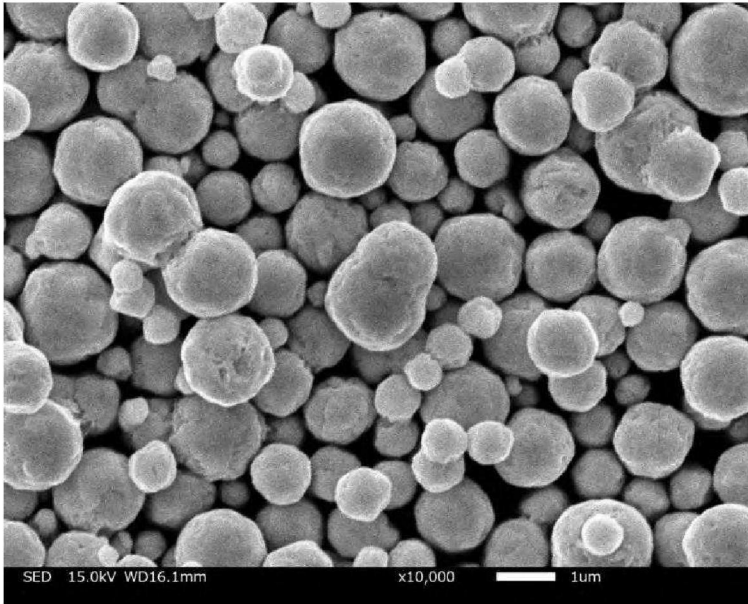
【圖8】



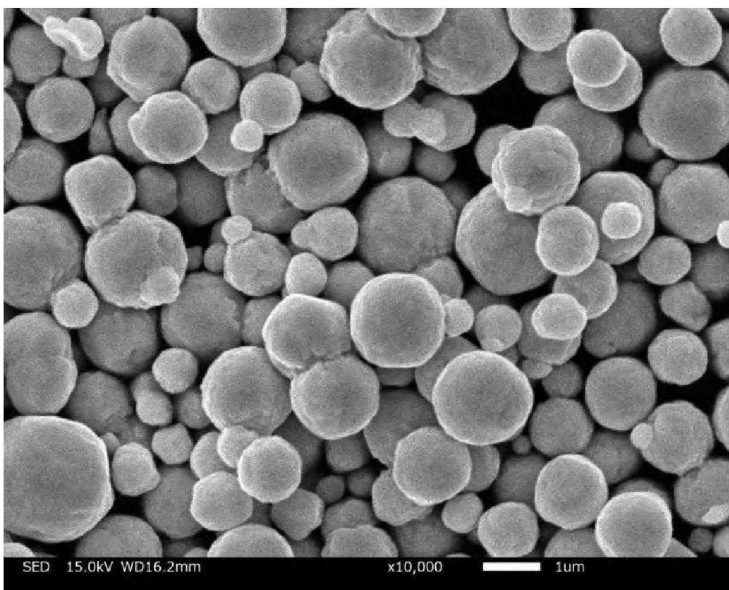
【圖9】



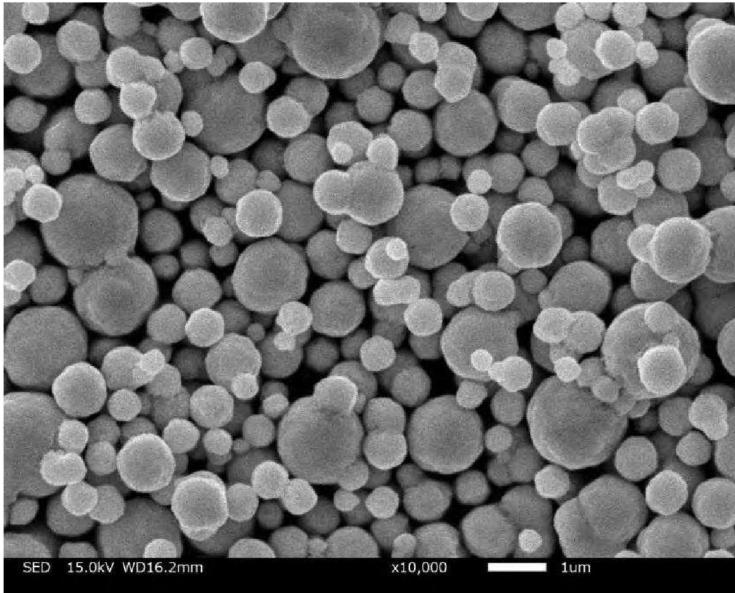
【圖10】



【圖11】



【圖12】



【圖13】