



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516551 B

(45) 授权公告日 2011.12.14

(21) 申请号 200780035923.9

H01B 1/22(2006.01)

(22) 申请日 2007.09.11

H01B 5/00(2006.01)

(30) 优先权数据

H01B 5/14(2006.01)

261526/2006 2006.09.26 JP

H01B 13/00(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009.03.26

CN 1476021 A, 2004.02.18, 说明书第 22 页第 15 行 - 第 23 页第 21 行.

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2006-241494 A, 2006.09.14, 全文.

PCT/JP2007/068026 2007.09.11

JP 特开 2001-214201 A, 2001.08.07, 说明书实施例.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/038534 JA 2008.04.03

W0 2006/082996 A1, 2006.08.10, 权利要求 9、10, 说明书第 5 页第 28 行 - 第 6 页第 1 行、第 6 页第 15-17 行、实施例 1.

(73) 专利权人 同和电子科技有限公司

地址 日本东京

审查员 李清燕

(72) 发明人 尾木孝造 冈野卓

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

B22F 1/02(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

银粒子粉末的分散液及其制造方法和银烧成膜及其制造方法

(57) 摘要

银粒子粉末,是具有有机保护膜的银粒子的粉末,其具有:使用通过TEM(透射型电子显微镜)观察测定的粒径,由下述(1)算出的CV值为40%以上的宽的粒度分布。该有机保护膜,例如由分子量100~1000的脂肪酸(油酸等)和分子量100~1000的胺化合物构成,上述脂肪酸和胺化合物之中的至少一方是在一分子中具有一个以上不饱和键的物质。CV值=100×[粒径的标准偏差 σ_D]/[平均粒径 D_{TEM}].……………(1)。

1. 银粒子粉末的分散液,其特征在于,使银粒子粉末分散在沸点为 60 ~ 300℃的非极性或极性小的液状有机介质中而形成,

所述银粒子粉末具有有机保护膜且平均粒径 D_{TEM} 为 50nm 以下,由下述 (1) 式算出的 CV 值为 40% 以上,

$$CV \text{ 值} = 100 \times [\text{粒径的标准偏差 } \sigma_D] / [\text{平均粒径 } D_{TEM}] \dots\dots\dots (1),$$

其中所述有机保护膜由分子量 100 ~ 1000 的脂肪酸和分子量 100 ~ 1000 的胺化合物构成,所述脂肪酸和胺化合物之中的至少一方在一分子中具有一个以上不饱和键。

2. 权利要求 1 的分散液的制造方法,其特征在于,在醇中,以醇作为还原剂,在有机保护剂的存在下,通过将银化合物进行还原处理使银粒子析出的银粒子粉末的制造中,作为所述有机保护剂使用分子量 100 ~ 1000 的脂肪酸和分子量 100 ~ 1000 的胺化合物,并且,该脂肪酸和胺化合物之中的至少一方在一分子中具有一个以上不饱和键,并将在其表面具有有机保护剂的所得到的银粒子分散在沸点为 60 ~ 300℃的非极性或极性小的液状有机介质中。

3. 权利要求 2 所述的分散液的制造方法,其中所述醇为多元醇。

4. 权利要求 2 或 3 所述的分散液的制造方法,其中所述脂肪酸是油酸。

5. 权利要求 2 或 3 所述的分散液的制造方法,其中在使作为还原辅助剂的仲胺和叔胺之中的至少一方共存的状态下进行还原处理。

6. 权利要求 4 所述的分散液的制造方法,其中在使作为还原辅助剂的仲胺和叔胺之中的至少一方共存的状态下进行还原处理。

7. 银烧成膜,其特征在于,通过将权利要求 1 所述的银粒子粉末的分散液涂布在基板上形成涂膜,然后将所述涂膜进行烧成而制得。

8. 银烧成膜的制造方法,其特征在于,将权利要求 1 所述的银粒子粉末的分散液涂布在基板上形成涂膜,然后,在氧化气氛中在 300℃以下对所述涂膜进行烧成。

银粒子粉末的分散液及其制造方法和银烧成膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微细的（尤其是粒径为纳米级的）银粒子粉末，详细地讲，涉及可适用于形成微细的电路图形用的配线形成用材料，例如，采用喷墨法的配线形成用材料或代替采用作为真空成膜工艺的溅射法进行成膜的膜形成用材料和代替采用作为湿式工艺的电镀进行成膜的成膜材料等的银粒子粉末、银粒子粉末分散液和银烧成膜。

背景技术

[0002] 固体物质的大小变成 nm 级（纳米级）时，此表面积变得非常大，因此虽然是固体，其与气体或液体的界面变得极大。所以，其表面的特性在很大程度上控制着固体物质的性质。众知在金属粒子粉末的场合，熔点比块状的场合急剧地降低，因此具有与 μm 级粒子相比能够描绘出微细的配线，而且能够低温烧结等的优点。金属粒子粉末中银粒子粉末具有低电阻且高的耐候性，价格也比其他的贵金属便宜，因此特别期待着作为具有微细的配线宽度的新一代的配线材料。

[0003] 作为用于形成电子元件等的电极或电路的方法在广泛采用厚膜糊法。厚膜糊是除了金属粉末外还使玻璃料、无机氧化物等分散在有机媒介物中的糊，通过印刷或浸渍将该糊形成设定的图形后，在 500°C 以上的温度下加热烧掉有机成分使粒子相互烧结成导体。利用厚膜糊法形成的配线与基板的粘附是在烧成工序中通过软化、流动的玻璃料将基板润湿，并且，通过软化、流动的玻璃料浸透到形成配线的金属的烧结膜中（玻璃粘结），再在氧化铝基板上通过氧化铜或氧化镉等的无机氧化物与基板形成反应性氧化物（化学粘结）确保粘附。

[0004] 与以往的厚膜糊中使用的微米尺寸的粒子相比，纳米尺寸的粒子能够在低温下烧结，例如，若是银纳米粒子则可在 300°C 以下烧结。如果只针对纳米粒子的烧结考虑，则也能够比 300°C 高的温度下进行烧成，但高温下的烧成受作为电极或电路形成对象的基板的耐热性的制约，除了能够使用的基板种类受到限制外，在不能有效利用低温烧结性这种纳米粒子特征的方面是不利的。为了增加作为对象的基板种类，烧成温度为 300°C 以下、优选 250°C 以下、更优选 200°C 以下，再优选为 100°C 以下，越是低温则变得越有利。

[0005] 烧成温度为 300°C 以下这种低温的场合，即使按照以往的厚膜糊法的方法添加玻璃料，由于玻璃料不软化、流动，因此不润湿基板，其结果产生与基板的粘附性差的问题。尤其是与玻璃基板或聚酰亚胺薄膜基板为首的各种基板的粘附性差，因此期望改善与玻璃基板或聚酰亚胺薄膜基板等的粘附性。

[0006] 有关对基板的粘附提出了以下的方案：使用包含粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的金粒子与软化点 450°C 以下的玻璃料和有机媒介物的低温烧成型金糊的方法（专利文献 1），使用包含平均粒径 $0.01\text{--}0.1\mu\text{m}$ 的贵金属粒子与树脂组合物和有机溶剂或金属皂溶液的贵金属糊的方法（专利文献 2），将含有金属微粒分散在有机溶剂中的金属微粒分散液和硅烷偶联剂的糊涂布在玻璃基板上，在 250°C 以上 300°C 以下的温度下进行烧成的方法（专利文献 3）、

将平均粒径 0.5–20 μm 与平均粒径 1–100nm 的粒子并用,使它们分散在热固性树脂中,利用热固性树脂获得粘附的方法(专利文献 4)等。

[0007] 专利文献 1:特开平 10-340619 号公报

[0008] 专利文献 2:特开平 11-66957 号公报

[0009] 专利文献 3:特开 2004-179125 号公报

[0010] 专利文献 4:国际公开 02/035554 号小册子

[0011] 发明内容

[0012] 专利文献 1 中使金粒子的粒径为过去常用的粒径的约 1/2 以下(1.0 μm 以下),使玻璃料的软化点为 450℃ 以下时,在 500–600℃ 的烧成温度下玻璃料良好地固定在玻璃基板与金膜之间后粘附强度提高。该粘附是所谓的玻璃粘结的结果,由于以玻璃料的软化、流动为前提,因此没有考虑在玻璃料软化点以下的温度下的烧成。另外,由于添加了溶解有高分子量的乙基纤维素的有机媒介物,因此有有机物残留,难以得到高的粘附性和低的电阻值以及平滑的烧结膜表面。有机物残留时,在形成的配线上形成介电体层的场合、或配线置于真空气氛中的场合,担心有机成分脱离导致的介电体层起泡或真空气氛的环境污染等造成的电路的可靠性降低。

[0013] 专利文献 2 中,通过使用包含平均粒径 0.01–0.1 μm 的贵金属粒子与树脂组合物和有机溶剂或金属皂溶液的贵金属糊,在 500–1000℃ 下烧成,能够得到烧成膜厚为 1.5–3.0 μm 、平滑且致密的贵金属膜。粘附没有使用玻璃料。并且,不管是否添加金属皂溶液都具有粘附性。然而,由于与专利文献 1 同样地添加溶解有高分子量的乙基纤维素的有机媒介物,因此烧成时需要 500℃ 以上的温度,存在与专利文献 1 的场合同样的问题。

[0014] 专利文献 3 中,通过将含有金属微粒分散在有机溶剂中的金属微粒分散液和硅烷偶联剂的糊涂布在玻璃基板上,在 250℃ 以上 300℃ 以下的温度下进行烧成,显示出对玻璃基板的优异的粘附性,并且得到高密度且低电阻的金属薄膜。该方法没有将溶解有高分子量的乙基纤维素等的有机媒介物添加到油墨中。因此,在烧成时不特别需要 500℃ 以上的温度,也能够 300℃ 以下烧成。然而,由于将硅烷偶联剂添加到油墨中,因此在油墨粘度的随时间变化方面存在问题。

[0015] 专利文献 4 中,将平均粒径 0.5–20 μm 与平均粒径 1–100nm 的粒子并用,使它们分散在热固性树脂中,能够利用热固性树脂得到粘附。由于利用热固性树脂确保粘附性,可在 300℃ 以下进行烧成,但有机物残留时,在已形成的配线上形成介电体层的场合或配线置于真空气氛中的场合,担心有机成分脱离导致的介电体层起泡或真空气氛的环境污染等造成的电路的可靠性降低。另外,由于含有树脂,因此存在糊难以低粘度化的问题。

[0016] 本发明以解决这样的问题作为课题,其目的在于使用银粒子粉末分散液形成电极或电路时,不添加硅烷偶联剂这样的添加剂或热固性树脂这样的有机树脂成分,通过 300℃ 以下的低温烧成显著地改善与玻璃基板或聚酰亚胺薄膜基板等的粘附性。再者,在此所说的银粒子粉末分散液包括所谓称作糊的高粘度的银粒子粉末分散液。

[0017] 为了达到上述目的,本发明提供一种银粒子粉末,其是具有有机保护膜的银粒子的粉末,其特征在于,具有:使用通过 TEM(透射型电子显微镜)观察测定的粒径,由下述(1)式算出的 CV 值为 40% 以上的宽的粒度分布。平均粒径 D_{TEM} 例如为 200nm 以下。该有机保护膜,例如由分子量 100–1000 的脂肪酸(油酸等)和分子量 100–1000 的胺化合物构成,

上述脂肪酸和胺化合物之中的至少一方是在一个分子中具有一个以上不饱和键的物质。

[0018] $CV \text{ 值} = 100 \times [\text{粒径的标准偏差 } \sigma_D] / [\text{平均粒径 } D_{TEM}] \dots\dots\dots (1)$

[0019] 在此,由 TEM 观察的平均粒径 D_{TEM} ,通过由利用 TEM 所观察的放大至 60 万倍的图像测定 300 个不重叠的独立的粒子的粒径算出其平均值求得。各个粒子的粒径采用在图像上测定的最大的径(长径)。

[0020] 另外,本发明提供使上述的银粒子粉末分散在沸点为 60-300℃的非极性或极性小的液状有机介质中形成的银粒子粉末的分散液。通过将该分散液涂布在基板上形成涂膜,然后对上述涂膜进行烧成实现与基板的粘附性良好的银烧成膜。此时的烧成可在氧化气氛中,300℃以下且产生银烧结的温度范围中实施。

[0021] 作为这样的银粒子粉末的制造法,提供在醇中或多元醇中,以醇或多元醇为还原剂,在有机保护剂的存在下将银化合物进行还原处理使银粒子析出的银粒子粉末的制造中,作为上述有机保护剂使用分子量 100-1000 的脂肪酸和分子量 100-1000 的胺化合物,并且,该脂肪酸和胺化合物之中的至少一方使用在一个分子中具有一个以上不饱和键的物质为特征的制造法。作为上述脂肪酸,例如可以优选使用油酸。并且,优选在使作为还原辅助剂的仲胺或叔胺之中至少一方共存的状态下进行还原处理。

[0022] 本发明的银粒子粉末具有宽的粒度分布,因此将其分散液涂布在基板上时,估计更微小的粒子聚集在与基板的界面附近,界面上的粒子密度提高,结果即使通过 300℃以下的低温烧成也能够确保与玻璃基板或聚酰亚胺薄膜基板等的良好的粘附性。另外,由于不含有硅烷偶联剂,因此能够提供随时间变化问题少的油墨,由于不含有热固性树脂,因此能够提供粘度低的油墨。

具体实施方式

[0023] 迄今,本发明人采用液相法重复制造银粒子粉末的试验,开发了在沸点 85-150℃的醇中,在 85-150℃的温度下例如在包含分子量 100-400 的胺化合物的有机保护剂的共存下对硝酸银进行还原处理的银粒子粉末的制造法。并且,开发了在 85℃以上的醇或多元醇中,在 85℃以上的温度下例如在包含分子量 100-400 的脂肪酸的有机保护剂的共存下对银化合物(代表性是碳酸银或氧化银)进行还原处理的银粒子粉末的制造法。根据这些方法制得了分散性非常好的银纳米粒子的粉末。

[0024] 然而,已知通过将采用这些方法得到的银粒子粉末的分散液涂布在基板上形成涂膜,然后通过对上述涂膜进行烧成得到银烧成膜的场合,与基板的粘附性不一定充分。详细调查的结果,作为其主要原因认为是银粒子粉末的粒度分布过于窄地集中。

[0025] 因此,进一步反复研究的结果,通过如上述的还原处理合成银粒子时,作为有机保护剂复合添加“脂肪酸”和“胺化合物”时,能够使合成的银粒子的粒度分布变成宽的粒度分布,填料使用了这样的银粒子粉末的银烧成膜,与基板的粘附性显著地得到改善。但是,上述脂肪酸和胺化合物之中至少一方由具有一个以上不饱和键的物质构成。

[0026] 以下,对用于特定本发明的事项进行说明。

[0027] [平均粒径 D_{TEM}]

[0028] 本发明的银粒子粉末通过 TEM 观察所测定的平均粒径 D_{TEM} 为 200nm 以下、优选 100nm 以下,再优选 50nm 以下,更优选 30nm 以下。另外,用于喷墨用的场合优选为 20nm 以

下。对平均粒径 D_{TEM} 的下限没有特殊规定,例如可以采用 3nm 以上的粒径。平均粒径 D_{TEM} ,可利用本发明的银粒子粉末制造时的醇或多元醇 /Ag 的摩尔比,有机保护剂 /Ag 的摩尔比,还原辅助剂 /Ag 的摩尔比,还原反应时的升温速度、搅拌力、银化合物的种类、醇或多元醇的种类、还原辅助剂的种类、有机保护剂的种类等进行控制。

[0029] [CV 值]

[0030] 本发明的银粒子粉末,其特征在于具有宽的粒度分布。具体地具有由下述 (1) 式算出的 CV 值为 40% 以上的粒度分布。

[0031]
$$\text{CV 值} = 100 \times [\text{粒径的标准偏差 } \sigma_D] / [\text{平均粒径 } D_{\text{TEM}}] \dots\dots\dots (1)$$

[0032] 用于算出标准偏差 σ_D 的各个的粒子的粒径,采用求平均粒径 D_{TEM} 时所测定的粒子的粒径。CV 值可利用有机保护剂 /Ag 的摩尔比、有机保护剂种类等进行控制。

[0033] 使用使这样宽的粒度分布的银粒子粉末分散在液状有机介质中的分散液时,并不并用硅烷偶联剂或热固性树脂等的粘附性改善手段,在 300℃ 以下的低温下烧成的银烧成膜与基板的粘附性显著地得到改善。虽然目前对其机理尚不清楚,但估计是通过各种粒径的粒子混合在一起,由于沉降到基板界面的微细粒子填埋了大的粒子的空隙,界面附近粒子的填充密度高,而银烧成膜与基板的接触面积增大。CV 值必需为 40% 以上,但更优选为 45% 以上,再优选 50% 以上。

[0034] [醇或多元醇]

[0035] 本发明在醇或多元醇的 1 种或 2 种以上的液体中将银化合物进行还原。醇或多元醇作为介质和还原剂发挥作用。作为这样的醇,可以使用丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、己醇、庚醇、辛醇、烯丙醇、丁烯醇、环戊醇等。另外作为多元醇,可以使用二甘醇、三甘醇、四甘醇等。其中,优选异丁醇、正丁醇。

[0036] [有机保护膜和有机保护剂]

[0037] 构成本发明的银粒子粉末的银粒子是表面由有机保护膜包覆的银粒子。其保护膜通过在醇或多元醇中的还原反应时使有机保护剂共存而形成。本发明中作为有机保护剂使用“脂肪酸”和“胺化合物”。它们之中至少一方由具有一个以上不饱和键的物质构成。通过不饱和键的存在能够制得低温烧结性优异的银纳米粒子粉末。

[0038] 另外,脂肪酸、胺化合物均分别采用分子量为 100-1000 的物质。分子量不足 100 的物质不能充分地得到粒子的凝聚抑制效果。另一方面,分子量过于大时即使凝聚抑制力高但涂布银粒子粉末的分散液进行烧成时阻碍粒子间的烧结使配线的电阻增高,根据情况也有时没有导电性。为此,脂肪酸、胺化合物均需要使用分子量 1000 以下的物质。这些更优选使用分子量 100-400 的物质。

[0039] 作为本发明中能够使用的代表性的脂肪酸,例如可举出油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈烯酸、肉豆蔻烯酸。这些可以单独使用,也可以复合使用。另外,作为胺化合物优选使用伯胺。作为本发明中能够使用的代表性的胺化合物,例如可举出己醇胺、己胺、2-乙基己胺、十二烷胺、辛胺、月桂基胺、十四烷胺、十六烷胺、油胺、十八烷胺。这些可以单独使用,也可以复合使用。

[0040] [银化合物]

[0041] 作为银的原料可以使用各种银盐或银氧化物等的银化合物。例如可举出氯化银、硝酸银、氧化银、碳酸银等,但工业上优选使用硝酸银。

[0042] [还原辅助剂]

[0043] 使还原反应进行时优选使用还原辅助剂。作为还原辅助剂可以使用分子量 100-1000 的胺化合物。胺化合物之中优选使用还原力强的仲胺化合物或叔胺化合物。有关还原辅助剂也与有机保护剂同样,在分子量不足 100 时粒子的凝聚抑制效果低,另外,分子量超过 1000 时即使凝聚抑制力高但在涂布银粒子粉末的分散液进行烧成时阻碍粒子间的烧结,配线的电阻变高,根据情况,也有时没有导电性,因此这些不适用。作为本发明中能够使用的代表性的胺化合物,可举出二异丙胺、二乙醇胺、二苯胺、二辛胺、三乙胺、三乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺。特优选二乙醇胺、三乙醇胺。

[0044] [液状有机介质]

[0045] 为了制造使通过还原合成的银粒子粉末分散的分散液,本发明中 使用沸点 60-300℃的非极性 or 极性小的液状有机介质。在此,称作“非极性 or 极性小的”是指 25℃下的相对介电常数为 15 以下,更优选为 5 以下。相对介电常数超过 15 的场合,有时银粒子的分散性恶化发生沉降而不优选。根据分散液的用途可以使用各种液状有机介质,但可以优选使用烃,尤其是可以使用异辛烷、正癸烷、异十二烷、异己烷、正十一烷、正十四烷、正十二烷、十三烷、己烷、庚烷等的脂肪族烃,苯、甲苯、二甲苯、乙苯、十氢化萘、四氢化萘等的芳香族烃等。这些的液状有机介质可以使用 1 种或 2 种以上,也可以是煤油之类的混合物。此外,为了调整极性,也可以在混合后的液状有机介质 25℃下的相对介电常数为 15 以下的范围内添加醇系、酮系、醚系、酯系等的极性有机介质。

[0046] [银粒子粉末的合成]

[0047] 接着,对本发明的银粒子粉末的制造法进行说明。

[0048] 本发明的银粒子粉末,通过在醇或多元醇中,在有机保护剂的共存下将银化合物进行还原处理而合成。如前述有机保护剂使用“脂肪酸”和“胺化合物”,其配合比例,例如摩尔比可以为“脂肪酸”：“胺化合物”= 0.001 : 1-0.01 : 1 的范围,更优选 0.005 : 1-0.01 : 1 的范围。液体中的 Ag 离子浓度可以为 50mmol/L 以上,例如可以为 50-500mmol/L 左右。

[0049] 还原反应在 80-200℃、优选在 85-150℃的加热下进行。可以在重复作为介质兼还原剂的醇或多元醇的蒸发和冷凝的还原条件下实施。为了高效率地进行还原优选使用上述的还原辅助剂。种种的研究结果,还原辅助剂可以在还原反应接近完成时添加,还原辅助剂的添加量以相对于 Ag 的摩尔比计为 0.1-20 的范围即可。

[0050] 反应后的银纳米粒子的悬浮液(刚反应后的浆液),例如可以按后述实施例中示出的顺序经洗涤、分散、分级等的工序,成为根据本发明的银粒子粉末的分散液。

[0051] [本发明的银粒子粉末的用途]

[0052] 本发明的银粒子粉末优选作为用于形成微细的电路图形的配线形成材料,例如作为采用喷墨法的配线形成材料,或代替采用作为真空成膜工艺的溅射法进行成膜的膜形成材料和代替采用作为湿式工艺的镀敷进行成膜的成膜材料等。另外,本发明的银粒子粉末适用于 LSI 基板的配线或 FPD(平板显示器)的电极、配线用途、还作为微细的沟槽、通孔、接触孔的埋入等的配线形成材料。由于能够低温烧成,因此可适合作为在挠性薄膜上的电极形成材料使用,也可在电子封装中作为粘合材料使用。作为导电性被膜也能够适用于电磁波屏蔽膜、或利用透明导电膜等领域中的光学特性的红外线反射屏蔽等。利用

低温烧结性和导电性,向玻璃基板上印刷、烧成,也适用于汽车窗户防雾用热线等。另一方面,作为分散液,不限于于喷墨法,也可适用于旋涂、浸渍、刮涂等各种涂布方法,也可适用于网版印刷等。

[0053] [烧成]

[0054] 通过将分散有本发明的银粒子粉末的分散液涂布在基板上,然后进行烧成可制得银烧成膜。烧成在氧化气氛中进行。在此所说的氧化气氛是非还原性的气氛,也包括常压的所谓大气气氛、或减压气氛、或者在惰性气体中导入微量氧的气氛。烧成温度可以为 100-300℃ 的低温。但根据平均粒径 D_{TEM} 或涂膜的状态,引起银烧结的下限温度多少发生变动。在 100℃ 不发生烧结的涂膜的场合,在发生烧结的下限温度 ~ 300℃ 的范围进行烧成。

[0055] 烧成装置只要是能够实现上述气氛和温度则没有特殊限定。例如可举出热风循环式干燥器、带式烧成炉、IR 烧成炉等。在薄膜基板(例如聚酰亚胺薄膜基板)上形成配线或电极的场合,若考虑生产效率,不采用间歇式,而优选使用与用于大批量生产的辊-辊方式相对应的能够连续烧成的装置。烧成时间,优选在上述温度范围内将形成了涂膜的基板保持 10 分钟以上,更优选保持 60 分钟以上。

[0056] 实施例

[0057] 实施例 1

[0058] 在作为介质兼还原剂的异丁醇 64g 中,添加作为脂肪酸的油酸 0.6g 和作为伯胺化合物的油胺 110g 作为有机保护剂、硝酸银结晶 14g 作为银化合物,使用磁搅拌机进行搅拌使硝酸银溶解。将该液体移到带有回流器的容器中载置于油浴中,一边按 400mL/ 分的流量吹入作为惰性气体的氮气,一边使用磁搅拌机以 100rpm 的旋转速度对该液进行搅拌同时进行加热,在 108℃ 的温度进行 6 小时回流。在到达 108℃ 5 小时后添加 26g 作为还原辅助剂的二乙醇胺。这时,到达 108℃ 的升温速度为 2℃ / 分。

[0059] 对反应结束后的浆液按以下的顺序实施洗涤、分散和分级的工序。

[0060] [洗涤工序]

[0061] 使用离心分离器(日立工业株式会社制的 CF7D2)以 3000rpm 将反应后的浆液 40ml 进行 30 分钟固液分离,将上层澄清液废弃。

[0062] 向沉淀物中加入极性大的甲醇 40ml,使用超声波分散机使之分散。

[0063] 将上述的 [1] → [2] 重复 3 次。

[0064] 实施上述的 [1] 后将上层澄清液废弃,得到沉淀物。

[0065] [分散工序]

[0066] 向经过了上述的洗涤工序的沉淀物中添加极性小的十四烷 40ml。

[0067] 接着用超声波分散机处理。

[0068] [分级工序]

[0069] 使用与上述同样的离心分离器以 3000rpm 将经过了分散工序的银粒子与十四烷 40ml 的混合物进行 30 分钟固液分离。

[0070] 回收上层澄清液,该上层澄清液作为银粒子粉末分散液。

[0071] 对该分散液中的银粒子进行 TEM 观察,如前述由 60 万倍的图像测定 300 个的粒子的粒径。其结果,平均粒径 $D_{TEM} = 5.2\text{nm}$ 、CV 值 = 55.4%。

[0072] 接着,通过采用旋涂法将按上述的顺序得到的银粒子分散液涂布在玻璃基板上形

成涂膜,在室温下放置 5 分钟后,将具有该涂膜的玻璃基板置于调节到 200℃的热板的上面,通过原样不动地保持 60 分钟进行烧成,制得银烧成膜。

[0073] 对得到的银烧成膜采用以下的方法测定与基板的粘附性和体积电阻。

[0074] [粘附性试验]

[0075] 在银烧成膜上使用刀具划出 100 个 1mm 正方形的方格,在其上面压贴每 25mm 宽粘着力约 8N 的玻璃纸胶粘带 (JIS Z1522) 后将其剥离,统计残留的方格数。在将 100 个方格全部残留的场合作为粘附性最好,表示为 100/100,将 100 个方格全部剥离的场合作为粘附性最差,表示为 0/100 的粘附性评价法中,本例的银烧成膜的粘附性为 100/100,为良好。

[0076] [体积电阻值]

[0077] 由采用表面电阻测定装置 (三菱化学制 Loresta HP) 测定的表面电阻和采用荧光 X 射线膜厚测定器 (SII 社制 SFT 9200) 测得的膜厚,通过计算求出体积电阻值。其结果,求得本例的银烧成膜的膜厚为 0.51 μm ,体积电阻值为 17.5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0078] 实施例 2

[0079] 将实施例 1 的油酸的添加量由 0.6g 增到 1.2g,其他的条件与实施例 1 相同进行实验。

[0080] 其结果,在该例中合成的银粒子粉末平均粒径 $D_{\text{TEM}} = 5.2\text{nm}$, CV 值 = 50.6%。

[0081] 对制得的银烧成膜进行上述的粘附性试验的结果,本例得到的银烧成膜对玻璃基板的粘附性,在上述的粘附性评价法中为 100/100,与实施例 1 同样为良好。

[0082] 另外,本例的银烧成膜的膜厚为 0.54 μm ,体积电阻值为 18.0 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$,体积电阻值也与实施例 1 同样为良好。

[0083] 比较例 1

[0084] 在实施例 1 中不添加油酸,有机保护剂只使用油胺 110g。其他的条件与实施例 1 相同进行实验。

[0085] 其结果,该例中合成的银粒子粉末平均粒径 $D_{\text{TEM}} = 8.2\text{nm}$, CV 值 = 12.5%,不能够如上述实施例 1、2 那样地实现宽的粒度分布。

[0086] 本例中得到的银烧成膜,膜厚为 0.53 μm ,体积电阻值为 2.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$,体积电阻值良好。然而,进行上述的粘附性试验的结果,本例得到的银烧成膜对玻璃基板的粘附性,在上述的粘附性评价法中为 0/100,是粘附性不好的银烧成膜。