



(21) 申請案號：100142163

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 18 日

(51) Int. Cl. : C09J9/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

(71) 申請人：國立中山大學 (中華民國) NATIONAL SUN YAT-SEN UNIVERSITY (TW)

高雄市鼓山區蓮海路 70 號

(72) 發明人：張美瑩 CHANG, MEI YING (TW)；黃文堯 HUANG, WEN YAO (TW)；溫新宜

WEN, HSIN YI (TW)

(74) 代理人：洪澄文；顏錦順

(56) 參考文獻：

TW 200821345A

TW 201011088A

審查人員：張芝敏

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 21 頁

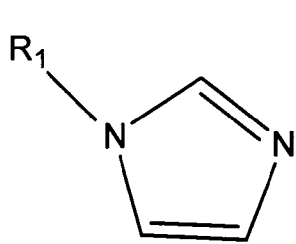
(54) 名稱

導電膠

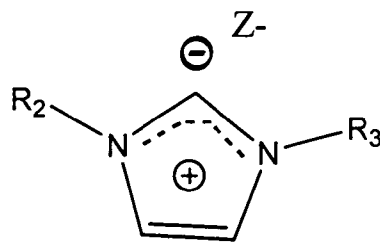
CONDUCTIVE PASTE

(57) 摘要

本發明提供一種導電膠，包括：複數個導電粒子；以及咪唑衍生物，其中咪唑衍生物具有下述化學式(I)或(II)：



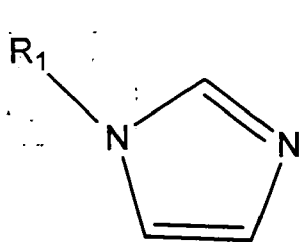
(I) ;



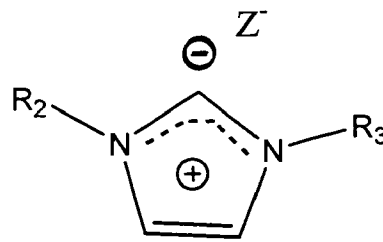
(II) ;

其中 R₁ 包括取代或未取代之 C₁-C₂₀ 烷基；R₂、R₃ 各自獨立包括取代或未取代之 C₁-C₂₀ 烷基；以及 Z⁻ 為一陰離子(anion)。

The invention provides a conductive paste, includes: a plurality of the conductive particles; and an imidazole derivatives, wherein the imidazole derivatives have the formula (I) or (II):

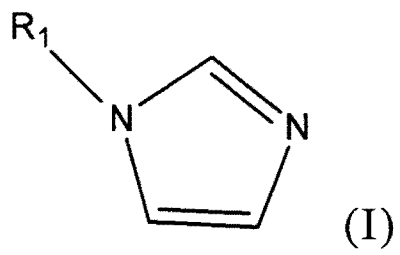


(I) ;



(II) ;

wherein R₁ includes substituted or unsubstituted C₁-C₂₀ alkyl group; R₂ and R₃ independently includes substituted or unsubstituted C₁-C₂₀ alkyl group; and Z⁻ is an anion.



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：100142163

※申請日：100.11.18

※IPC 分類：

C09J 9/02 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

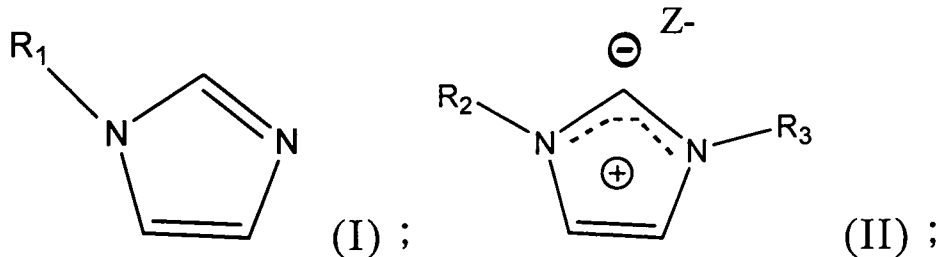
一、發明名稱：(中文/英文)

導電膠

Conductive paste

二、中文發明摘要：

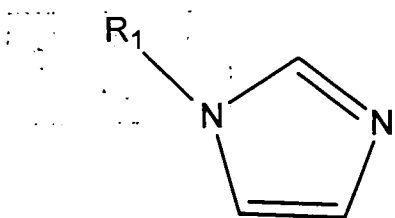
本發明提供一種導電膠，包括：複數個導電粒子；以及咪唑衍生物，其中咪唑衍生物具有下述化學式(I)或(II)：



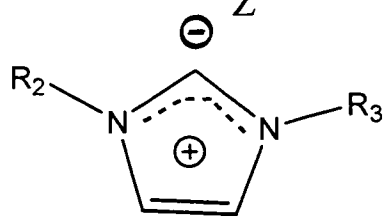
其中 R_1 包括取代或未取代之 C_1 - C_{20} 烷基； R_2 、 R_3 各自獨立包括取代或未取代之 C_1 - C_{20} 烷基；以及 Z^- 為一陰離子 (anion)。

三、英文發明摘要：

The invention provides a conductive paste, includes: a plurality of the conductive particles; and an imidazole derivatives, wherein the imidazole derivatives have the formula (I) or (II):



(I) ;



(II) ;

wherein R₁ includes substituted or unsubstituted C₁-C₂₀ alkyl group; R₂ and R₃ independently includes substituted or unsubstituted C₁-C₂₀ alkyl group; and Z⁻ is an anion.

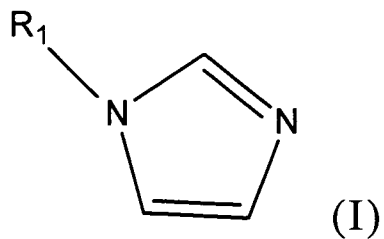
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(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：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種導電膠，且特別是有關於一種包括咪唑衍生物(imidazole derivatives)之導電膠。

【先前技術】

導電膠為一種經過固化或乾燥後可具有導電性的黏著劑，目前已廣泛地應用於許多電子產品上(太陽能電池(solar cell)或發光二極體(LED))，用於幫助電子元件訊號的傳導與接著。

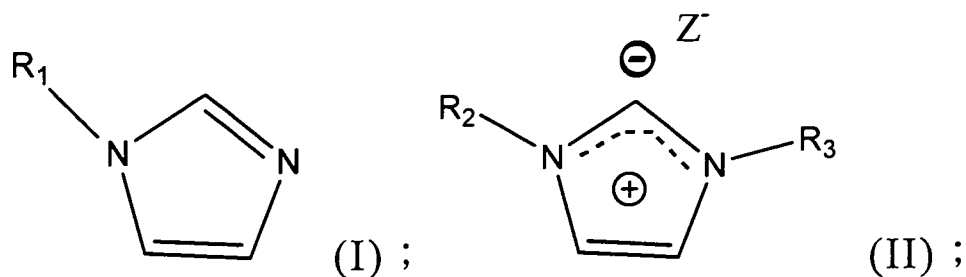
目前關於導電膠中的研究中，有些藉由改變導電粒子的固含量、改變導電粒子的顆粒形狀大小、導電粒子的分散情況等，以增加導電性。

然而，市售的導電膠通常藉由增加導電性金屬的含量，以提高導電性的方式，例如導電銀膠中，需要添加 80-95% 的銀粉，才能達到所需導電性。然而，銀粉的價格居高不下，使得導電膠的成本受到局限。

因此，業界亟需提出一種導電膠，此種導電膠在不添加高含量的導電性粒子條件下，仍可具有高導電性，以降低導電膠之成本。

【發明內容】

本發明提供一種導電膠，包括：複數個導電粒子；以及一咪唑衍生物(imidazole derivative)，其中該咪唑衍生物具有下述化學式(I)或(II)：

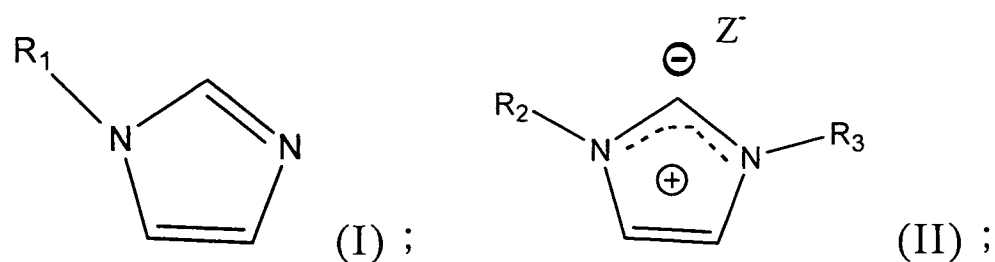


其中 R_1 包括取代(substituted)或未取代(unsubstituted)之 C_1 - C_{20} 烷基(alkyl group)； R_2 、 R_3 各自獨立包括取代(substituted)或未取代之 C_1 - C_{20} 烷基(alkyl group)；以及 Z^- 為一陰離子(anion)。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

本發明提供一種導電膠，包括複數個導電粒子；以及咪唑化合物(imidazole)，其中咪唑化合物具有下述化學式(I)或(II)：



其中 R_1 包括取代(substituted)或未取代(unsubstituted)之 C_1 - C_{20} 烷基(alkyl group)； R_2 、 R_3 各自獨立包括取代或

未取代之 C_1 - C_{20} 烷基；以及 Z^- 為陰離子。

上述之 R_1 包括 C_6 - C_{14} 之烷基(alkyl)，例如 C_6H_{13} 、 $C_{10}H_{21}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、 $C_5H_{10}COOH$ 。

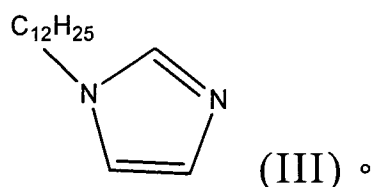
上述之 R_2 或 R_3 各自獨立包括 C_6 - C_{14} 之烷基(alkyl)，例如 C_6H_{13} 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、 $C_5H_{10}COOH$ 、 $C_6H_{12}OH$ 。

需注意的是，上述之 R_1 、 R_2 、 R_3 亦可以是直鏈(straight)或支鏈(branched)之 C_1 - C_{20} 烷基，或者可以是飽和或飽和之 C_1 - C_{20} 烷基。

上述之 Z^- 包括 Br^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 或 NO_3^{2-} 。須注意的是，除上述陰離子之外，其他陰離子可與咪唑五圓環產生離子鍵者亦在本發明之保護範圍內。

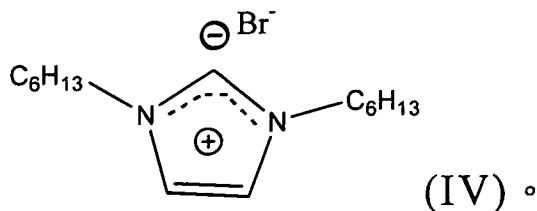
上述之導電粒子包括銀(silver, Ag)、金(gold, Au)、鎳(nickel, Ni)、銅(copper, Cu)、鉑(platinum, Pt)、鈀(palladium, Pd)或上述之合金，而導電粒子之粒徑大小可為微米等級，或混合微米等級與奈米等級，微米等級之粒徑大小為約 0.1 - $10\ \mu m$ ，較佳為 1 - $5\ \mu m$ ，奈米等級粒徑大小為約 10 - $100\ nm$ ，較佳為 20 - $50\ nm$ 。

於一實施例中，將 $2.5\ \mu m$ 的銀粒子與化學式(III)之咪唑衍生物以重量比 6 比 4 混合，其電阻值可達 $10^{-5}\ \Omega \cdot cm$ 。



於另一實施例中，將 $2.5\ \mu m$ 的銀粒子 (添加 0.01 重量% $20\ nm$ 的銀粒子)、與化學式(IV)之咪唑衍生物以重量

比 6 比 4 混合，其電阻值可達 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。



傳統的導電膠中的導電粒子成分必須大於 80 重量%，才能具有所需之導電性，而本發明之咪唑衍生物佔整個導電膠為約 0.1-40 重量%，且導電膠之電阻值(volume resistivity)為約 $10^2-10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。由於咪唑衍生物主要扮演分散劑的角色，其可以讓導電膠中的導電粒子均勻分散，因此本發明之導電膠中，在不須添加太多導電粒子的條件下，仍可達到高導電率(低電阻值)，進而可達到降低導電膠的成本。

習知之導電膠大多採用樹脂摻合硬化劑，以製成低溫型導電膠，使用時，再將其加熱硬化。然而，低溫型導電膠之缺點在於，其須存放於低溫環境(需在 $-20^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$)，且於室溫下的工作操作壽命短。

相較於習知之低溫導電膠，本發明之咪唑衍生物化學式(II)為一種離子液體，離子液體具有高介電常數，能溶解許多無機與有機化合物，且在室溫下不易揮發等優點，因此，本發明中之導電膠可儲存於室溫下(約 $20-30^\circ\text{C}$)。

再者，本發明之導電膠之固化條件為：溫度 $150-180^\circ\text{C}$ 下進行 1-1.5 小時。因此，於室溫條件下，導電膠並不會固化，所以導電膠於室溫下的工作壽命長且穩定性高。

表 1、表 2 顯示本發明之導電膠之具體實施例。

表 1

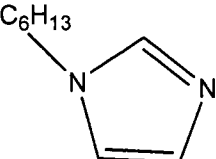
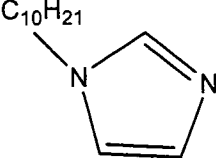
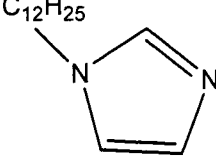
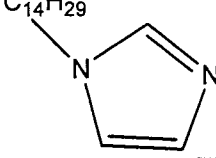
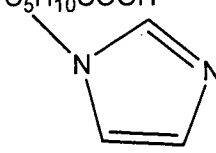
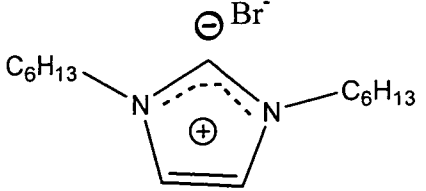
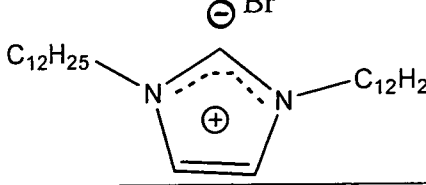
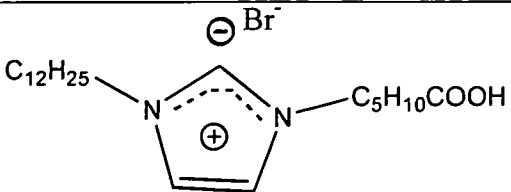
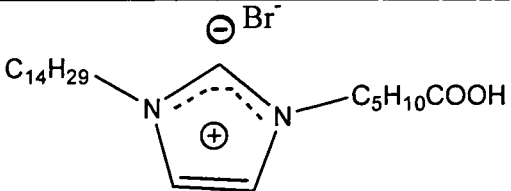
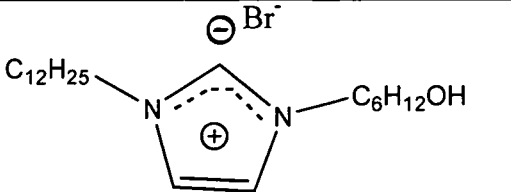
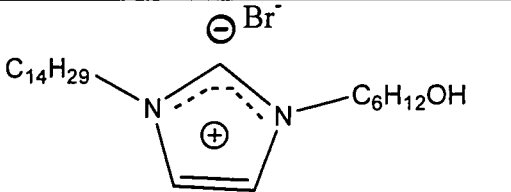
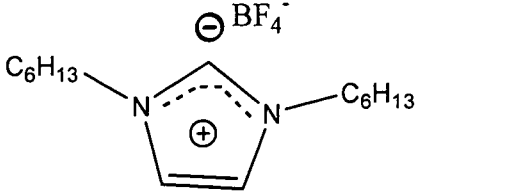
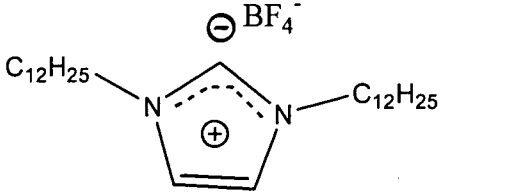
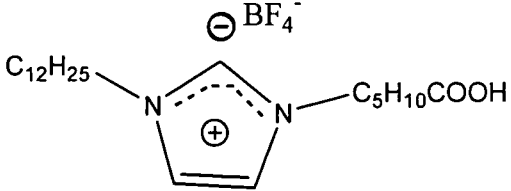
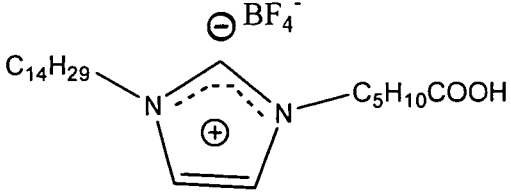
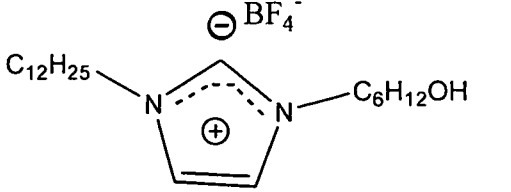
化合物	R ₁	化學式
1	C ₆ H ₁₃	
2	C ₁₀ H ₂₁	
3	C ₁₂ H ₂₅	
4	C ₁₄ H ₂₉	
5	C ₅ H ₁₀ COOH	

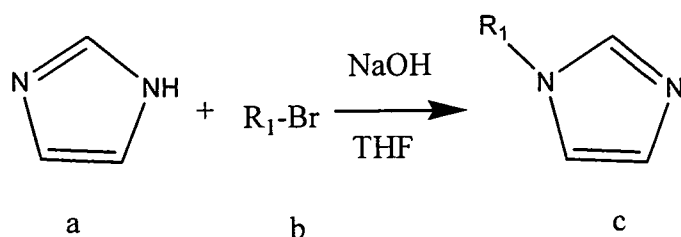
表 2

化合物	R ₂	R ₃	Z ⁻	化學式(II)
6	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	Br ⁻	
7	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	Br ⁻	

8	$C_{12}H_{25}$	$C_5H_{10}COOH$	Br^-	
9	$C_{14}H_{29}$	$C_5H_{10}COOH$	Br^-	
10	$C_{12}H_{25}$	$C_6H_{12}OH$	Br^-	
11	$C_{14}H_{29}$	$C_6H_{12}OH$	Br^-	
12	C_6H_{13}	C_6H_{13}	BF_4^-	
13	$C_{12}H_{25}$	$C_{12}H_{25}$	BF_4^-	
14	$C_{12}H_{25}$	$C_5H_{10}COOH$	BF_4^-	
15	$C_{14}H_{29}$	$C_5H_{10}COOH$	BF_4^-	
16	$C_{12}H_{25}$	$C_6H_{12}OH$	BF_4^-	

17	$C_{14}H_{29}$	$C_6H_{12}OH$	BF_4^-	
18	C_6H_{13}	C_6H_{13}	PF_6^-	
19	$C_{12}H_{25}$	$C_{12}H_{25}$	PF_6^-	
20	$C_{12}H_{25}$	$C_5H_{10}COOH$	PF_6^-	
21	$C_{14}H_{29}$	$C_5H_{10}COOH$	PF_6^-	
22	$C_{12}H_{25}$	$C_6H_{12}OH$	PF_6^-	
23	$C_{14}H_{29}$	$C_6H_{12}OH$	PF_6^-	

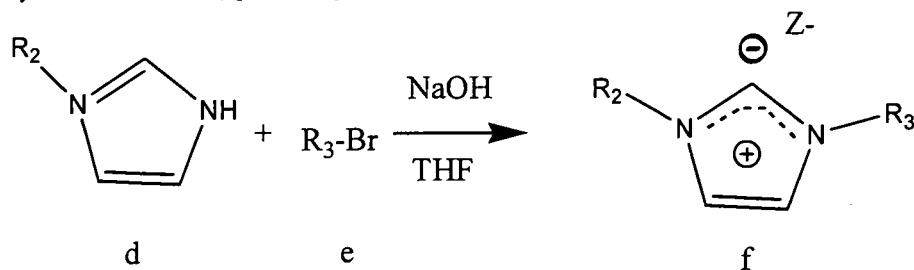
表 1 之合成方式如流程 1 所示。



流程 1

將反應物 a (imidazole) 與氫氧化鈉 (NaOH) 混合，加入四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) 於氮氣下攪拌 12 小時。之後將反應物 b (R-Br) 溶於 THF 中，於氮氣條件下以約每 20 秒一滴的速率，滴入含有反應物 a 的混合溶液中。之後，攪拌 24 小時，以完成反應。之後，去除溶劑、經由萃取、過濾與乾燥，可得產物 c。

表 2 之合成方式如 **流程 2** 所示。



流程 2

合成方法可分成兩種，第一種為溶劑加熱法 (solvent heating)，第二種為熱熔融法 (fusion heating)。

溶劑加熱法如下：將反應物 d 與反應物 e 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH₃CN) 中，於溫度 80°C 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥，可得固體產物 f。

熱融法如下：將反應物 d 與反應物 e 混合置於圓底燒瓶中，直接加熱至 100°C 18 小時，之後經由過濾與乾燥，可得固體產物 f。

此外，可依據實際應用之需求，本發明之導電膠可添加其他添加劑，例如硬化劑 (curing agent)、流平劑 (leveling agent)、抗氧化劑 (oxidation inhibiting agent)、光穩定劑 (light stabilizing agent)、塑化劑 (plasticizer) 或界面活性劑等。

綜上所述，本發明之導電膠具有高導電性、於室溫下

穩定性高且與的工作壽命長之優點，未來極有潛力應用於電子產品，例如太陽能電池(solar cell)或發光二極體(LED))。

【製備例】

製備例 1 合成化合物 1

將 1 當量咪唑(imidazole, 5.00 g, 73.44 mol)與 1.15 當量氫氧化鈉(NaOH, 3.34 g, 83.50 mmol)混合，加入 THF 於氮氣下攪拌 12 小時。

另外，取 0.75 當量之 1-溴-己烷($C_6H_{13}-Br$)溶於 THF 中，於氮氣條件下以約每 20 秒一滴的速率，滴入含有咪唑的混合溶液中。之後，攪拌 24 小時，以完成反應。

最後，先去除溶劑。再加入二氯甲烷，且以甲醇/水(體積比 1:7)萃取數次，收集有機層並用硫酸鎂除水過濾，之後進一步乾燥，可得化合物 1。

製備例 2 合成化合物 2

製備例 2 之合成方法類似於製備例 1，除了反應物改為 0.75 當量之 1-溴-癸烷($C_{10}H_{21}-Br$)溶於 THF 中，其餘反應條件皆相同。

製備例 3 合成化合物 3

製備例 3 之合成方法類似於製備例 1，除了反應物改為 0.75 當量之 1-溴-十二烷 ($C_{12}H_{25}-Br$) 溶於 THF 中，其餘

反應條件皆相同。

製備例 4 合成化合物 4

製備例 4 之合成方法類似於製備例 1，除了反應物改為 0.75 當量之 1-溴-十四烷($C_{14}H_{29}-Br$) 溶於 THF 中，其餘反應條件皆相同。

製備例 5 合成化合物 5

製備例 5 之合成方法類似於製備例 1，除了反應物改為 0.75 當量之 1-溴-己酸 (1-bromo-hexanoic acid, $C_5H_{10}COOH-Br$) 溶於 THF 中，其餘反應條件皆相同。

製備例 6 合成化合物 6

使用熱融法如下：係將 1 當量之 1-己基-咪唑 (1-hexyl-imidazole, 5.00 g, 32.84 mmol) 與 1 當量之 1-溴己烷 (1-bromohexane, $C_6H_{13}Br$, 5.42 g, 32.84 mmol) 混合置於圓底燒瓶中，直接加熱至 $100^{\circ}C$ 18 小時，之後經由過濾與乾燥，可得化合物 6。

製備例 7 合成化合物 7

使用溶劑加熱法如下：係將 1 當量之 1-十二烷基-咪唑 (1-dodecyl-imidazole) 與 1 當量之 1-溴十二烷 (1-bromododecane, $C_{12}H_{25}Br$) 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 $80^{\circ}C$ 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥，可得化合物 7。

製備例 8 合成化合物 8

使用溶劑加熱法如下：係將 1 當量之 1-十二烷基-咪唑 (1-dodecyl-imidazole) 與 1 當量之 1-溴己酸 (1-bromohexanoic acid, $C_5H_{10}COOH-Br$) 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 $80^{\circ}C$ 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥，可得化合物 8。

製備例 9 合成化合物 9

使用溶劑加熱法如下：係將 1 當量之 1-十四烷基-咪唑 (1-tetradecyl-imidazole) 與 1 當量之 1-溴己酸 (1-bromohexanoic acid, $C_5H_{10}COOH-Br$) 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 $80^{\circ}C$ 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥，可得化合物 9。

製備例 10 合成化合物 10

使用溶劑加熱法如下：係將 1 當量之 1-十二烷基-咪唑 (1-dodecyl-imidazole) 與 1 當量之 1-溴己醇 (6-bromohexan-1-ol, $C_6H_{12}OH-Br$) 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 $80^{\circ}C$ 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥，可得化合物 10。

製備例 11 合成化合物 11

使用溶劑加熱法如下：係將 1 當量之 1-十四烷基-咪唑 (1-tetradecyl-imidazole) 與 1 當量之 1-溴己醇

(6-bromohexan-1-ol, $C_6H_{12}OH-Br$) 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 $80^\circ C$ 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥，可得化合物 11。

製備例 12 合成化合物 12

(化合物 13-17，離子為 BF_4^- 之咪唑鹽類系列，製作方法類似化合物 12，只是起始物種類對應於化合物 7-11)

1 當量之 1-己基-咪唑 (1-hexyl-imidazole, 5.00 g, 32.84 mmol) 與 1 當量之 1-溴己烷 (1-bromohexane, $C_6H_{13}Br$, 5.42 g, 32.84 mmol) 溶於無水的乙腈 (acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 $80^\circ C$ 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥後化合物溶於 MeOH (15 mL) 中。同時將 $AgBF_4$ 溶於另一 MeOH (15 mL) 中，逐滴加入前項 imidazole salts 溶液，混合攪拌即形成 $AgBr_{(s)}$ 沉澱物，收集濾液，溶劑以旋轉揮發儀抽乾，加入 10 mL H_2O 重複振洗數次，並過濾及收集白色固體，利用 MeOH / ether 再結晶可得到白色固體產物。產率可達到 80% 以上。

製備例 13 合成化合物 18

(化合物 19-23，離子為 PF_6^- 之咪唑鹽類系列，製作方法類似化合物 18，只是起始物種類對應於化合物 7-11)

1 當量之 1-己基-咪唑 (1-hexyl-imidazole, 5.00 g, 32.84 mmol) 與 1 當量之 1-溴己烷 (1-bromohexane, $C_6H_{13}Br$, 5.42 g,

32.84 mmol) 溶於無水的乙腈(acetonitrile, CH_3CN) 中，於溫度 80°C 下加熱迴流 12 小時，經由過濾與乾燥後化合物溶於 MeOH(15 mL) 中。同時將 AgPF_6 溶於另一 MeOH (15 mL) 中，逐滴加入前項 imidazole salts 溶液，混合攪拌即形成 $\text{AgBr}_{(s)}$ 沉澱物，收集濾液，溶劑以旋轉揮發儀抽乾，加入 10 mL H_2O 重複振洗數次，並過濾及收集白色固體，利用 MeOH / ether 再結晶可得到白色固體產物。產率可達到 80% 以上。

【實施例】

比較例 1

取室售可得之銀膠 FP-5300TC (肥特浦科技股份有限公司)。

實施例 1

將比較例 1 與化合物 3 以重量比 60 : 40 混合，之後塗佈於基板上(素玻璃)，於 150°C 下固化 1-1.5 小時，之後可偵測其電阻值。

實施例 2

將比較例 1 與化合物 6 以重量比 60 : 40 混合，化合物 6 中額外添加約 0.01 重量% 之 20 nm 銀奈米粒子，之後塗佈於一基板上，於 150°C 下固化 1-1.5 小時，之後可偵測其電阻值。

表 3 顯示比較例 1、實施例 1 與實施例 2 之電阻值與粒

徑大小。由表 3 可知，**實施例 1** 與 **實施例 2** 之水含量皆與比較例相同(小於 0.5%)，表示本發明之導電膠未來有潛力應用於電子產品之封裝。

另外，**實施例 1** 與 **實施例 2** 之粒徑大小皆與比較例相近，表示銀粒子並未產生聚集的情況，且三者的阻值皆可達 10^{-5} 等級，顯示本發明添加 40% 之咪唑衍生物，仍可維持高導電率，因此，本發明之導電膠可大幅降低導電粒子的添加量，進而降低導電膠之成本。

表 3

	比較例	實施例 1	實施例 2
水含量	< 0.5 wt %	< 0.5 wt %	< 0.5 wt %
阻值($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.96×10^{-5}	9.09×10^{-5}	3.41×10^{-5}
粒徑大小	2.5 μm	3 μm	2.5 μm

雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

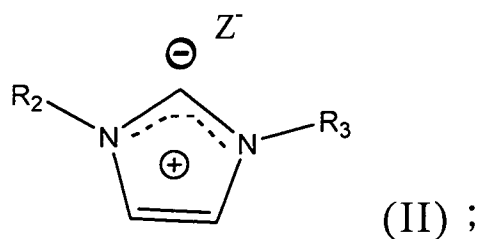
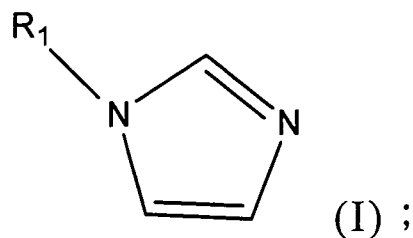
無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種導電膠，包括：
 複數個導電粒子；以及
 一咪唑衍生物(imidazole derivative)，其中該咪唑衍生物具有下述化學式(I)或(II)：



- 其中 R₁ 包括 C₆H₁₃、C₁₀H₂₁、C₁₄H₂₉ 或 C₅H₁₀COOH；
 R₂、R₃ 各自獨立包括取代(substituted)或未取代之
 C₁-C₂₀ 烷基(alkyl group)；以及
 Z⁻ 為一陰離子(anion)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中 R₂ 或 R₃ 各自獨立包括 C₆-C₁₄ 之烷基(alkyl)。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中 R₂ 或 R₃ 各自獨立包括 C₆H₁₃、C₁₂H₂₅、C₁₄H₂₉、C₅H₁₀COOH 或 C₆H₁₂OH。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中 Z⁻ 包括 Br⁻、PF₆⁻、BF₄⁻ 或 NO₃²⁻。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中該咪唑化合物佔整個導電膠為約 0.1-40 重量%。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中該些導電粒子包括銀(silver, Ag)、金(gold, Au)、鎳(nickel, Ni)、銅(copper, Cu)、鉑(platinum, Pt)、鈀(palladium, Pd)或上述之合金。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中該些導電粒子之粒徑大小為約 20 nm-10 μ m。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之導電膠，其中該導電膠之電阻值(volume resistivity)為約 10^2 - 10^{-6} $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

八、圖式：無。