



(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 I592234 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 21 日

(21) 申請案號：102126801

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 26 日

(51) Int. Cl. : **B22F9/30 (2006.01)****H01B1/22 (2006.01)****B82Y30/00 (2011.01)**

(30) 優先權：2012/08/07 日本

2012-175473

(71) 申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：岡本和樹 OKAMOTO, KAZUKI (JP)；小妻宏禎 KODUMA, HIROYOSHI (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

(56) 參考文獻：

TW 200812730A

審查人員：林永昌

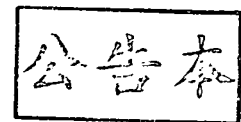
申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 39 頁

(54) 名稱

銀奈米粒子之製造方法及銀奈米粒子以及銀塗料組成物

(57) 摘要

本發明之課題係提供安定性優異、經低溫燒製有表現優異導電性的銀奈米粒子、及其製造方法、及含前述銀奈米粒子的銀塗料組成物。本發明之解決手段係一種銀奈米粒子之製造方法，該方法包含：將至少含有含分枝脂肪族烴基與 1 個胺基而成且該分枝脂肪族烴基之碳數為 4 以上的分枝脂肪族烴一胺(D)的脂肪族胺、及銀化合物加以混合，使含前述銀化合物及前述胺的錯合物生成；將前述錯合物加熱而使其熱分解，而形成銀奈米粒子。



# 發明摘要

※ 申請案號： 102126801

※ 申請日： 102.7.26

※IPC 分類：

B22F 3/00 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

B22F 3/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

銀奈米粒子之製造方法及銀奈米粒子以及銀塗料組成物

### 【中文】

本發明之課題係提供安定性優異、經低溫燒製有表現優異導電性的銀奈米粒子、及其製造方法、及含前述銀奈米粒子的銀塗料組成物。

本發明之解決手段係一種銀奈米粒子之製造方法，該方法包含：將至少含有含分枝脂肪族烴基與1個胺基而成且該分枝脂肪族烴基之碳數為4以上的分枝脂肪族烴一胺(D)的脂肪族胺、及銀化合物加以混合，使含前述銀化合物及前述胺的錯合物生成；將前述錯合物加熱而使其熱分解，而形成銀奈米粒子。

### 【英文】

無。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

銀奈米粒子之製造方法及銀奈米粒子以及銀塗料組成物

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於銀奈米粒子之製造方法及銀奈米粒子。又，本發明係關於含前述銀奈米粒子的銀塗料組成物。再者，本發明亦適用於含銀以外之金屬的金屬奈米粒子之製造方法及該金屬奈米粒子。

## 【先前技術】

【0002】銀奈米粒子即使於低溫亦可使其燒結。利用此性質，於各種電子元件之製造，爲了於基板上形成電極或導電電路圖案，已使用含銀奈米粒子的銀塗料組成物。銀奈米粒子通常被分散於有機溶劑中。銀奈米粒子具有數nm~數十nm左右的平均一次粒子徑，通常，其表面經有機安定劑(保護劑)被覆。於基板爲塑膠薄膜或片的情形，於低於塑膠基板之耐熱溫度的低溫(例如，200℃以下)使銀奈米粒子燒結係有必要的。

【0003】尤其最近，作爲撓性印刷配線基板，不僅是對已知使用的耐熱性之聚醯亞胺，對較聚醯亞胺耐熱性更爲低而加工容易且便宜的PET(聚對苯二甲酸乙二酯)或聚丙烯等之各種塑膠製之基板，亦正嘗試形成微細的金屬配線(例如，銀配線)。於使用耐熱性低的塑膠製之基板的情形，使金屬奈米粒子(例如，銀奈米粒子)於更低溫下燒結係有必要的。

【0004】例如，於日本特開2008-214695號公報已揭示一種銀超微粒子之製造方法，其包含使草酸銀與油胺(oleylamine)反應而生成至少包含銀、油胺及草酸離子的錯合物，使生成的前述錯合物加熱分解而生成銀超微粒子(請求項1)。又揭示，於前述方法，除了前述草酸銀與前述油胺之外，加入總碳數1~18之飽和脂肪族胺進行反應(請求項2、3)，可容易地生成錯合物、可縮短銀超微粒子之製造所需要的時間、而且經此等胺保護的銀超微粒子可以更高產率生成(段落[0011])。

【0005】於日本特開2010-265543號公報已揭示一種經被覆之銀超微粒子之製造方法，其包含將藉由加熱分解而生成金屬銀的銀化合物、與沸點 $100^{\circ}\text{C}$ ~ $250^{\circ}\text{C}$ 之中短鏈烷基胺及沸點 $100^{\circ}\text{C}$ ~ $250^{\circ}\text{C}$ 之中短鏈烷基二胺加以混合，而調製包含銀化合物與前述烷基胺及前述烷基二胺的錯合物的第1步驟；使前述錯合物加熱分解的第2步驟(請求項3、段落[0061]、[0062])。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2008-214695號公報

[專利文獻2]日本特開2010-265543號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】銀奈米粒子係具有數nm~數十nm左右的平均一次粒子徑，與微米( $\mu\text{m}$ )大小的粒子相比，較容易凝集

。因此，為使獲得的銀奈米粒子之表面經有機安定劑(脂肪族胺或脂肪族羧酸等之保護劑)被覆，銀化合物之還原反應(上述專利文獻中的熱分解反應)係於有機安定劑之存在下進行。

【0008】另一方面，銀奈米粒子係作成於有機溶劑中含有該粒子的銀塗料組成物(銀印墨、銀糊(silver paste))。為了表現導電性，於基板上之塗布後之燒製時，被覆銀奈米粒子的有機安定劑係有必要被去除而燒結銀粒子。若燒製溫度低時，有機安定劑變得難以去除。若銀粒子之燒結度不充分，不能獲得低電阻值。即，銀奈米粒子之表面所存在的有機安定劑雖賦與銀奈米粒子之安定化，但另一方面，會妨礙銀奈米粒子之燒結(尤其，以低溫燒製之燒結)。

【0009】作為有機安定劑使用比較長鏈(例如，碳數8以上)之脂肪族胺化合物及/或脂肪族羧酸化合物時，因容易確保各個銀奈米粒子彼此的間隔，銀奈米粒子容易被安定化。另一方面，若燒製之溫度低，則難以去除長鏈之脂肪族胺化合物及/或脂肪族羧酸化合物。

【0010】如此，銀奈米粒子之安定化與低溫燒製之低電阻值的表現係一種取捨(trade-off)的關係。

【0011】於日本特開2008-214695號公報，如上述，已組合使用作為脂肪族胺化合物之碳數18之油胺與碳數1~18之飽和脂肪族胺。然而，使用油胺作為保護劑之主成分時，於低溫燒製之銀奈米粒子之燒結會被妨礙。又，油胺與草酸銀之錯合物形成反應之反應速度並不充足。

【0012】於日本特開2010-265543號公報，如上述，已組合使用作為脂肪族胺化合物之沸點 $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之中短鏈烷基胺(段落[0061])與沸點 $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之中短鏈烷基二胺(段落[0062])。若依據此方法，起因於使用油胺作為保護劑之主成分的問題被改善。然而，進一步冀望銀奈米粒子之製造步驟的改善、製造的銀奈米粒子之性能(於低溫燒製之低電阻值的表現)之提升。

【0013】因此，本發明之目的係提供一種安定性優異、藉由低溫燒製而表現優異的導電性(低電阻值)的銀奈米粒子，尤其，即使例如 $1\mu\text{m}$ 以上膜厚的銀燒製膜於低溫燒製形成的情形，亦表現導電性(低電阻值)的銀奈米粒子、及其製造方法。又，本發明之目的係提供含有前述銀奈米粒子的銀塗料組成物。

[解決課題之手段]

【0014】本發明者們，檢討作為錯合劑(complexing agent)及/或保護劑機能的脂肪族胺化合物，發現可獲得安定性優異、即使藉由於 $200^{\circ}\text{C}$ 以下(例如 $150^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳為 $120^{\circ}\text{C}$ 以下)之低溫且於2小時以下(例如1小時以下，較佳為30分鐘以下)之短時間之燒製，於形成例如 $1\mu\text{m}$ 以上之比較厚的膜的銀被膜的情形，亦表現優異的導電性(低電阻值)的銀奈米粒子的方法。

【0015】本發明包含以下發明。

(1)一種銀奈米粒子之製造方法，其包含：

將至少含有含分枝脂肪族烴基與1個胺基而成且該分枝脂肪族烴基之碳數為4以上的分枝脂肪族烴一胺(D)

的脂肪族胺、及銀化合物加以混合，使生成含有前述銀化合物及前述胺的錯合物；

將前述錯合物加熱而使其熱分解，而形成銀奈米粒子。

【0016】(2)上述(1)記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述銀化合物係草酸銀。

【0017】(3)上述(1)或(2)記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述分枝脂肪族胺(D)中的分枝脂肪族胺基係碳數為4~16。

【0018】(4)上述(1)至(3)中任一項記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述脂肪族胺進一步含有含直鏈脂肪族胺基與1個胺基而成且該脂肪族胺基之碳總數為5以下的直鏈脂肪族胺一胺(B)、及含脂肪族胺基與2個胺基而成且該脂肪族胺基之碳總數為8以下的脂肪族胺二胺(C)中之至少一者。

【0019】(5)上述(4)記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述脂肪族胺一胺(B)係碳數2以上5以下之烷基一胺。

【0020】(6)上述(4)或(5)記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述脂肪族胺一胺(B)係丁基胺。

【0021】(7)上述(1)至(6)中任一項記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述脂肪族胺進一步含有含直鏈脂肪族胺基與1個胺基而成且該脂肪族胺基之碳總數為6以上的直鏈脂肪族胺一胺(A)。

【0022】(8)上述(7)記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述脂肪族胺一胺(A)係碳數6以上12以下之烷基一胺。



【0023】(9)上述(1)至(8)中任一項記載之銀奈米粒子之製造方法，其中前述分枝脂肪族烴胺(D)，以前述脂肪族胺之合計為基準，含有10莫耳%~50莫耳%。

【0024】(10)上述(1)至(9)中任一項記載之銀奈米粒子之製造方法，相對於前述銀化合物之銀原子1莫耳，前述脂肪族胺其合計使用1~50莫耳。

草酸銀分子係含有2個銀原子。上述(1)至(9)中任一項記載之銀奈米粒子之製造方法，前述銀化合物為草酸銀的情形，相對於草酸銀1莫耳，前述脂肪族胺其合計使用2~100莫耳。

【0025】(11)一種藉由上述(1)至(10)中任一項記載之方法所製造的銀奈米粒子。

【0026】·一種經被覆的銀奈米粒子，其係藉由保護劑而表面經被覆的銀奈米粒子，其中前述保護劑係至少含有前述分枝脂肪族烴胺(D)。

【0027】·一種經被覆的銀奈米粒子，其係藉由保護劑而表面經被覆的銀奈米粒子，其中前述保護劑係至少含有前述分枝脂肪族烴胺(D)、與前述碳總數5以下之直鏈脂肪族烴一胺(B)及前述脂肪族烴二胺(C)中之至少一者。

【0028】·一種經被覆的銀奈米粒子，其係藉由保護劑而表面經被覆的銀奈米粒子，其中前述保護劑係含有前述分枝脂肪族烴胺(D)、與前述碳總數5以下之直鏈脂肪族烴一胺(B)及前述脂肪族烴二胺(C)中之至少一者、與前述碳總數6以上之直鏈脂肪族烴一胺(A)。

**【0029】** (12) 一種銀塗料組成物，其係含有藉由上述(1)至(10)中任一項記載之方法所製造的銀奈米粒子、及有機溶劑的銀塗料組成物。該銀塗料組成物並未限制，可採取各式各樣的形態。例如，銀奈米粒子以懸浮狀態分散於有機溶劑中的銀塗料組成物。或者，銀奈米粒子以捏合狀態被分散於有機溶劑中的銀塗料組成物。

**【0030】** (13) 一種銀導電材料，其係含有基板，及銀導電層，該銀導電層係將含有藉由上述(1)至(10)中任一項記載之方法所製造的銀奈米粒子及有機溶劑的銀塗料組成物塗布於前述基板上，經燒製而成的。燒製係於200°C以下，例如150°C以下，較佳為120°C以下之溫度，進行2小時以下，例如1小時以下，較佳為30分鐘以下之時間。

**【0031】** (14) 如上述(13)記載之銀導電材料，其中前述銀導電層係經圖案化。

**【0032】** (15) 一種銀導電材料之製造方法，其係包含於基板上塗布含有藉由上述(1)至(10)中任一項記載之方法所製造的銀奈米粒子及有機溶劑的銀塗料組成物，之後，燒製而形成銀導電層的銀導電材料之製造方法。燒製係於200°C以下，例如150°C以下，較佳為120°C以下之溫度，進行2小時以下，例如1小時以下，較佳為30分鐘以下，更佳為15分鐘以下之時間。更具體而言，於90°C~120°C左右、10分鐘~15分鐘左右之條件，例如，於120°C、15分鐘之條件下進行。

**【0033】** (16) 如上述(15)記載之銀導電材料之製造方

法，其將前述銀塗料組成物加以圖案塗布 (pattern coating)，之後，燒製而形成經圖案化的銀導電層。

【0034】· 一種金屬奈米粒子之製造方法，其係包含

將至少包含含分枝脂肪族烴基與1個胺基而成且該分枝脂肪族烴基之碳數為4以上的分枝脂肪族烴一胺(D)的脂肪族胺，及金屬化合物加以混合，使含前述金屬化合物及前述胺的錯合物生成，將前述錯合物加熱而使其熱分解，而形成金屬奈米粒子。

【0035】· 一種經上述方法製造的金屬奈米粒子。

【0036】· 一種經被覆的金屬奈米粒子，其係藉由保護劑而表面經被覆的金屬奈米粒子，其中前述保護劑至少包含前述分枝脂肪族烴胺(D)。

【0037】· 一種經被覆的金屬奈米粒子，其係藉由保護劑而表面經被覆的金屬奈米粒子，前述保護劑係含有前述分枝脂肪族烴胺(D)；與前述碳總數5以下之直鏈脂肪族烴一胺(B)及前述脂肪族烴二胺(C)中之至少一者。

【0038】· 一種經被覆的金屬奈米粒子，其係藉由保護劑而表面經被覆的金屬奈米粒子，前述保護劑係含有前述分枝脂肪族烴胺(D)；與前述碳總數5以下之直鏈脂肪族烴一胺(B)及前述脂肪族烴二胺(C)中之至少一者；與前述碳總數6以上之直鏈脂肪族烴一胺(A)。

【0039】· 一種金屬塗料組成物，其含有上述經被覆的金屬奈米粒子及有機溶劑。該金屬塗料組成物並未限制，可採取各式各樣的形態。例如，金屬奈米粒子係以

懸浮狀態被分散於有機溶劑中的金屬塗料組成物。或者，金屬奈米粒子係以經捏合狀態分散於有機溶劑中的金屬塗料組成物。

[發明之效果]

【0040】於本發明，使用分枝脂肪族烴胺(D)作為呈錯合劑及/或保護劑之機能的脂肪族胺化合物。使用分枝脂肪族烴胺化合物時，與使用直鏈脂肪族烴胺化合物的情形相比，藉由分枝脂肪族烴基之立體因子而對銀粒子表面上以較少的附著量下可被覆銀粒子表面之更大面積。因此，以較少附著量於銀粒子表面上，可獲得銀奈米粒子之適度安定化。於燒製時應除去之保護劑(有機安定劑)之量少的緣故，於200℃以下之低溫燒製的情形，亦可效率佳地去除有機安定劑，並充分進行銀粒子之燒結。

【0041】如此依據本發明，提供一種銀奈米粒子及其製造方法，該銀奈米粒子係安定性優異，於200℃以下，例如150℃以下，較佳為120℃以下之低溫且2小時以下，例如1小時以下，較佳為30分鐘以下之短時間下之燒製而表現優異的導電性(低電阻值)。又，依據本發明，提供於有機溶劑中安定分散狀態下含有前述銀奈米粒子的銀塗料組成物。再者，依據本發明，亦適用含有銀以外之金屬的金屬奈米粒子之製造方法及該金屬奈米粒子。依據本發明，於PET及聚丙烯等之耐熱性低的各種塑膠基板上亦可形成導電膜、導電配線。本發明於獲得例如1μm以上，較佳為3μm以上，特別是所謂5μm~20μm的比較厚的膜之低電阻值之銀燒製膜的情形為有效的。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】****[實施發明之形態]**

【0042】於本發明，藉由下列方式製造銀奈米粒子：將至少含有含分枝脂肪族烴基與1個胺基而成且該分枝脂肪族烴基之碳數為4以上的分枝脂肪族烴一胺(D)的脂肪族胺、與銀化合物混合，而使含前述銀化合物及前述胺的錯合物生成，

將前述錯合物加熱而使其熱分解，而形成銀奈米粒子。

【0043】於本說明書，「奈米粒子」之用語係意指一次粒子之大小(平均一次粒子徑)係低於1000nm者。又，粒子之大小係意指除去表面存在(被覆)的保護劑(安定劑)的大小(即，銀本身的大小)。於本發明，銀奈米粒子係具有例如0.5nm~100nm，較佳為0.5nm~50nm，更佳為0.5nm~25nm，再更佳為0.5nm~20nm之平均一次粒子徑。

【0044】於本發明，就銀化合物而言，使用經加熱容易分解而生成金屬銀的銀化合物。就此類銀化合物而言，可使用甲酸銀、乙酸銀、草酸銀、丙二酸銀、苯甲酸銀、酞酸銀等之羧酸銀；氟化銀、氯化銀、溴化銀、碘化銀等之鹵化銀；硫酸銀、硝酸銀、碳酸銀等，但由經分解容易生成金屬銀且難以產生銀以外之不純物的觀點，較佳使用草酸銀。草酸銀係銀含有率高且還原劑並非必要而藉由熱分解直接獲得金屬銀，於難以殘留來自還

原劑的不純物的點為有利的。

【0045】製造含銀以外之其他金屬的金屬奈米粒子的情形，使用經加熱容易分解而生成作為目的的金屬的金屬化合物來替代上述之銀化合物。就此類金屬化合物而言，對應上述之銀化合物之類之金屬的鹽，例如，可使用金屬之羧酸鹽；金屬鹵化物；金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬碳酸鹽等之金屬鹽化合物。此等中，由所謂經分解容易生成金屬且難以產生金屬以外之不純物的觀點，較佳使用金屬之草酸鹽。就其他金屬而言，可舉例 Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、及 Ni 等。

【0046】又，為了獲得與銀之複合物，可併用上述之銀化合物與上述之銀以外的其他金屬化合物。就其他金屬而言，可舉例 Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、及 Ni 等。銀複合物係包含銀與 1 或 2 以上之其他金屬者，可例示 Au-Ag、Ag-Cu、Au-Ag-Cu、Au-Ag-Pd 等。將金屬全體作為基準，銀佔至少 20 重量%，通常為 50 重量%，例如 80 重量%。

【0047】於本發明，至少使用前述分枝脂肪族胺一胺 (D) 作為呈錯合劑及 / 或保護劑機能的脂肪族胺化合物。使用分枝脂肪族胺化合物時，與使用相同碳數之直鏈脂肪族胺化合物的情形相比，藉由分枝脂肪族胺基之立體因子而對銀粒子表面上以較少的附著量下可被覆銀粒子表面之更大面積。因此，以較少附著量於銀粒子表面上，可獲得銀奈米粒子之適度安定化。於燒製時應除去的保護劑 (有機安定劑) 之量少的緣故，於 200℃ 以下之

低溫燒製的情形，亦可效率佳地去除有機安定劑，並充分進行銀粒子之燒結。

【0048】前述分枝脂肪族烴一胺(D)中的分枝脂肪族烴基之碳數係4以上，例如4~16。爲了獲得分枝脂肪族烴基之立體因子，碳數4以上係必要的。就分枝脂肪族烴一胺化合物而言，例如，可舉例異丁基胺、sec-丁基胺、tert-丁基胺、異戊基胺、tert-戊基胺、異己基胺、2-乙基己基胺、tert-辛基胺等之碳數4~16之一級胺，較佳爲碳數4~8之一級胺。

【0049】又，可舉例N,N-異丁基胺、N,N-異戊基胺、N,N-異己基胺、N,N-(2-乙基己基)胺等之二級胺。又，可舉例三異丁基胺、三異戊基胺、三異己基胺、三(2-乙基己基)胺等之三級胺。N,N-(2-乙基己基)胺之情形，2-乙基己基之碳數爲8，而前述胺化合物(D)所含的碳之總數成爲16。三(2-乙基己基)胺之情形，前述胺化合物(D)所含的碳之總數成爲24。

【0050】此等之分枝脂肪族烴一胺中，異戊基胺、異己基胺、2-乙基己基胺等之主鏈之碳數4~6之分枝烷基一胺化合物爲較佳。主鏈之碳數爲4~6時，銀奈米粒子之適度安定化容易獲得。又，由分枝脂肪族基之立體因子的觀點，於由N原子側第2個碳原子分枝者爲有效的。就前述分枝脂肪族一胺化合物(D)而言，可僅使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0051】於本發明，除了前述分枝脂肪族烴一胺(D)作爲呈錯合劑及/或保護劑機能的脂肪族烴胺化合物之

外，進一步可個別獨立使用選自下列之脂肪族烴胺化合物：

- 含直鏈脂肪族烴基與1個胺基而成且該脂肪族烴基之碳總數為6以上的脂肪族烴一胺(A)、

- 含直鏈脂肪族烴基與1個胺基而成且該脂肪族烴基之碳總數為5以下的脂肪族烴一胺(B)、及

- 含脂肪族烴基與2個胺基而成且該脂肪族烴基之碳總數為8以下的脂肪族烴二胺(C)。

前述直鏈脂肪族烴一胺(B)、及前述脂肪族烴二胺(C)係於促進錯合物形成上有效果。

【0052】於本說明書，被確立的用語「脂肪族烴一胺」係指含1~3個1價脂肪族烴基與1個胺基而成的化合物。「烴基」係指僅含碳與氫而成的基。惟，前述直鏈脂肪族烴胺(A)、及前述直鏈脂肪族烴胺(B)係於其烴基上視必要可具有含如氧原子或氮原子之雜原子(碳及氫以外之原子)的取代基。

【0053】又，「脂肪族烴二胺」係指含2價之脂肪族烴基(伸烷基)與存在於該脂肪族烴基的2個胺基，與依情形將該胺基之氫原子取代的脂肪族烴基(烷基)而成的化合物。惟，前述脂肪族烴二胺(C)係於其烴基(通常為直鏈烴基)上因應必要可具有含有如氧原子或氮原子的雜原子(碳及氫以外的原子)的取代基。

【0054】由以上之用語之定義，於本發明，前述分枝脂肪族烴一胺(D)、前述直鏈脂肪族烴一胺(A)、前述直鏈脂肪族烴一胺(B)、及前述脂肪族烴二胺(C)係彼此相



異。

【0055】碳總數6以上之直鏈脂肪族烴一胺(A)係藉由其直鏈烴鏈，而具有作為對生成的銀粒子表面之保護劑(安定化劑)的高機能。

【0056】就前述直鏈脂肪族烴一胺(A)而言，包含一級胺、二級胺、及三級胺。就一級胺而言，例如，可舉例n-己基胺、n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、n-癸基胺、n-十一烷基胺、n-十二烷基胺、n-十三烷基胺、n-十四烷基胺、n-十五烷基胺、n-十六烷基胺、n-十七烷基胺、n-十八烷基胺等之飽和直鏈脂肪族烴一胺(即，直鏈烷基一胺)。再者，可舉例油胺等之不飽和直鏈脂肪族烴一胺(即，直鏈烯基一胺)。

【0057】就二級胺而言，可舉例N,N-二(n-丙基)胺、N,N-二(n-丁基)胺、N,N-二(n-戊基)胺、N,N-二(n-己基)胺、N,N-二(n-庚基)胺、N,N-二(n-辛基)胺、N,N-二(n-壬基)胺、N,N-二(n-癸基)胺、N,N-二(n-十一烷基)胺、N,N-二(n-十二烷基)胺、N-甲基-N-(n-丙基)胺、N-乙基-N-(n-丙基)胺、N-(n-丙基)-N-(n-丁基)胺等之二烷基一胺。就三級胺而言，可舉例三(n-丁基)胺、三(n-己基)胺等。

【0058】此等中，碳數6以上之飽和直鏈脂肪族烴一胺為較佳。藉由作成碳數6以上，因胺基吸附於銀粒子表面之際可確保與其他銀粒子之間隔，防止銀粒子彼此凝集的作用會提升。碳數之上限並未特別限定，但考慮取得的容易度、燒製時之去除的容易度等，通常，至碳數18為止的飽和脂肪族一胺為較佳。尤其，使用n-己基胺、

n-庚基胺、n-辛基胺、n-壬基胺、n-癸基胺、n-十一烷基胺、n-十二烷基胺等之碳數6~12之烷基一胺為較佳。前述直鏈脂肪族烴一胺(A)中，可僅使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0059】碳總數5以下之直鏈脂肪族烴一胺(B)與碳總數6以上之直鏈脂肪族一胺(A)相比時，因碳鏈長為短的緣故，其本身作為保護劑(安定化劑)之機能可認為係低的，但與前述脂肪族一胺(A)相比時，極性高且對銀化合物之銀之配位能力高，因此可認為對於錯合物形成促進上有效果。又，因碳鏈長係短的，例如即使於120℃以下、或100℃左右以下之低溫燒製，以30分鐘以下、或20分鐘以下之短時間可由銀粒子表面去除的緣故，於獲得的銀奈米粒子之低溫燒製具有效果。

【0060】就前述直鏈脂肪族烴一胺(B)而言，可舉例乙基胺、n-丙基胺、n-丁基胺、n-戊基胺等之碳數2~5之飽和直鏈脂肪族烴一胺(即，直鏈烷基一胺)。又，可舉例N,N-二甲基胺、N,N-二乙基胺等之二烷基一胺。

【0061】此等中，n-丁基胺、n-戊基胺等為較佳，上述n-丁基胺為特佳。前述脂肪族烴一胺(B)中，可僅使用1種，亦可組合2種以上使用。

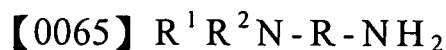
【0062】碳總數8以下之脂肪族烴二胺(C)係對銀化合物之銀的配位能力高，於錯合物形成促進具有效果。脂肪族烴二胺，一般而言，與脂肪族烴一胺相比為高極性，對銀化合物之銀之配位能力變高。又，前述脂肪族烴二胺(C)，於錯合物之熱分解步驟，具有促進更低溫且短

時間下熱分解的效果，可更有效率地進行銀奈米粒子製造。再者，含有前述脂肪族二胺(C)的銀粒子之保護被膜因極性高，於含高極性溶劑的分散媒體中之銀粒子之分散安定性會提升。再者，前述脂肪族二胺(C)因碳鏈長(通常為直鏈烴基)係短的，即使於例如120°C以下、或者100°C左右以下之低溫燒製，以30分鐘以下、或20分鐘以下之短時間，可由銀粒子表面去除的緣故，於獲得的銀奈米粒子之低溫且短時間燒製上具有效果。

【0063】就前述脂肪族烴二胺(C)而言，並未特別限定，但可舉例乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、1,3-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N'-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N'-二乙基-1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,5-二胺基-2-甲基戊烷、1,6-己二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺等。此等係任一者，2個胺基中之至少1個係一級胺基或二級胺基的碳總數8以下之伸烷基二胺(alkylene diamine)，對銀化合物之銀的配位能力高，於錯合物形成促進上具有效果。於本發明，此類直鏈脂肪族烴二胺被例示。

【0064】此等中，N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-

二甲基-1,6-己二胺等之2個胺基中的1者為一級胺基(-NH<sub>2</sub>)，另1者為三級胺基(-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)的碳總數8以下之伸烷基二胺為較佳。較佳伸烷基二胺係以下述構造式表示。



其中，R表示2價之伸烷基，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>係可相同或相異，表示直鏈烷基，惟，R、R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>之碳數之總和為8以下。該伸烷基係通常不含有氧原子或氮原子等之雜原子(碳及氫以外之原子)，但因應必要，可具有含前述雜原子的取代基。又，該烷基通常不含有氧原子或氮原子等之雜原子，但因應必要亦可具有含前述雜原子的取代基。

【0066】2個胺基中之1者為一級胺基時，對銀化合物之銀的配位能力變高，有利於錯合物形成，另1者為三級胺基時，因三級胺基對銀原子之配位能力缺乏，會防止形成的錯合物成為複雜的網絡構造。錯合物成為複雜的網絡構造時，錯合物之熱分解步驟上高溫度成為必要。再者，此等中，即使於低溫燒製，由短時間下可由銀粒子表面去除的觀點，碳總數6以下之二胺為較佳，碳總數5以下之二胺為更佳。前述脂肪族烴二胺(C)中，可僅使用1種，亦可組合2種以上。

【0067】於本發明，以前述脂肪族胺之合計作為基準，前述分枝脂肪族烴一胺(D)係含有例如10莫耳%~50莫耳%為宜。剩餘部分係可由其他胺成分[(A)、(B)、(C)]佔據。前述分枝胺(D)因其立體因子，與其他胺成分[(A)、(B)、(C)]相比，以較少的附著量下可被覆銀粒子表面之更大面積。藉由以上述量使用前述分枝胺(D)，因其立

體因子，以較少的附著量下可被覆銀粒子表面之更大面積，而可獲得銀奈米粒子之適度安定化。而且，因於燒製時應去除的保護劑(有機安定劑)之量為少的緣故，即使於200°C以下之低溫的燒製的情形，亦可有效率地去除有機安定劑，銀粒子之燒結會充分地進行。前述分枝胺(D)之使用量低於10莫耳%時，難以獲得銀粒子表面之被覆效果。於使用量之下限，10莫耳%以上為較佳，15莫耳%以上為更佳。另一方面，於前述分枝胺(D)之使用量之上限，可超過50莫耳%，但使用量超過50莫耳%時，錯合物形成時需要長時間。

【0068】於本發明，就脂肪族胺而言，除了前述分枝脂肪族烴一胺(D)，可各自獨立併用選自前述碳總數6以上(C6+)之直鏈脂肪族烴一胺(A)、前述碳總數5以下(C5-)之直鏈脂肪族烴一胺(B)、及前述碳總數8以下之脂肪族烴二胺(C)的脂肪族胺。前述直鏈脂肪族烴一胺(B)、及前述脂肪族烴二胺(C)因於錯合物形成促進上具有效果的緣故，使用(B)成分及(C)成分之至少一者為較佳。

【0069】即，於本發明，就脂肪族胺而言，可使用下列之胺成分之組合。

(D)+(B)

(D)+(C)

(D)+(B)+(C)

(D)+(B)+(A)

(D)+(C)+(A)

(D)+(B)+(C)+(A)

(D)+(A)

【0070】各胺成分之使用比率係考慮上述各胺成分之作用來適宜決定為宜。例如，除了前述分枝胺(D)，亦使用前述(C5-)直鏈一胺(B)的情形，將前述脂肪族胺之合計[(D)+(B)]作為基準(100%)，例如，作成下列為宜：

前述分枝一胺(D)：10莫耳%~50莫耳%

前述(C5-)直鏈一胺(B)：50莫耳%~90莫耳%。

或者，作成下列為宜：

前述分枝一胺(D)：20莫耳%~50莫耳%

前述(C5-)直鏈一胺(B)：50莫耳%~80莫耳%。

【0071】藉由將前述脂肪族一胺(B)之含量作成50莫耳%~90莫耳%，藉由該(B)成分之形成錯合物的效果係容易獲得，又，(B)成分本身有助於低溫且短時間燒製結。

【0072】例如，除了前述分枝胺(D)之外，亦使用前述脂肪族二胺(C)的情形，將前述脂肪族胺之合計[(D)+(C)]作為基準(100%)，例如，作成下列為宜：

前述分枝一胺(D)：10莫耳%~50莫耳%

前述脂肪族二胺(C)：50莫耳%~90莫耳%。

或者，作成下列為宜：

前述分枝一胺(D)：20莫耳%~50莫耳%

前述脂肪族二胺(C)：50莫耳%~80莫耳%。

【0073】藉由將前述脂肪族二胺(C)之含量作成50莫耳%~90莫耳%，藉由該(C)成分之形成錯合物的效果容易獲得，又，(C)成分本身有助於低溫且短時間燒製。

【0074】例如，除了前述分枝胺(D)，亦使用前述(C6+)

直鏈一胺(A)、及前述(C5-)直鏈一胺(B)的情形，以前述脂肪族胺之合計 $[(D)+(A)+(B)]$ 為基準(100%)，例如，作成下列為宜：

前述分枝一胺(D)：10莫耳%~50莫耳%

前述(C6+)直鏈一胺(A)：5莫耳%~60莫耳%

前述(C5-)直鏈一胺(B)：30莫耳%~85莫耳%。

【0075】藉由將前述脂肪族一胺(A)之含量作成5莫耳%~60莫耳%，藉由該(A)成分之碳鏈，生成的銀粒子表面之保護安定化機能容易獲得。前述(A)成分之含量低於5莫耳%時，有由於(A)成分的保護安定化機能的表現為弱的情形。另一方面，獲得前述分枝胺(D)所致的保護安定化的緣故，前述(A)成分之含量為60莫耳%以下為充分。又，前述(A)成分之含量超過60莫耳%時，藉由低溫燒製難以去除該(A)成分。前述(A)成分之含量作成5莫耳%~50莫耳%為宜。藉由前述脂肪族一胺(B)之含量作成30莫耳%~85莫耳%，藉由該(B)成分的錯合物形成效果容易獲得，又，(B)成分本身可有助於低溫且短時間燒製。

【0076】例如，除前述分枝胺(D)，亦使用前述(C6+)直鏈一胺(A)、及前述脂肪族二胺(C)的情形，以前述脂肪族胺之合計 $[(D)+(A)+(C)]$ 作為基準(100%)，例如，作成下列為宜：

前述分枝一胺(D)：10莫耳%~50莫耳%

前述(C6+)直鏈一胺(A)：5莫耳%~60莫耳%

前述脂肪族二胺(C)：30莫耳%~85莫耳%。

【0077】使用前述(C5-)直鏈一胺(B)與前述脂肪族二

胺(C)兩者的情形，彼等之合計量作為如上述之(B)或(C)之量為宜。

【0078】以上之前述分枝脂肪族一胺(D)、及任意成分之前述脂肪族一胺(A)、前述脂肪族一胺(B)及/或前述脂肪族二胺(C)之使用比率，任一者皆為例示，可有各種變更。

【0079】於本發明，作為前述脂肪族胺成分之合計量[(D)+任意成分(A)+任意成分(B)+任意成分(C)]，並未特別限定，但相對於原料之前述銀化合物之銀原子1莫耳，彼等胺成分之合計作成1~50莫耳左右為宜。前述胺成分之合計量[(D)+任意成分(A)+任意成分(B)+任意成分(C)]，相對於前述銀原子1莫耳，低於1莫耳時，於錯合物之生成步驟，有未變換為錯合物的銀化合物殘存的可能性，於之後之熱分解步驟，有發生粒子的肥大化而有損銀粒子之均一性、未熱分解而銀化合物殘存的可能性。另一方面，前述胺成分之合計量[(D)+任意成分(A)+任意成分(B)+任意成分(C)]，相對於前述銀原子1莫耳，即使超過50莫耳左右，亦認為並無較多優點。為了於實質上無溶劑中製作銀奈米粒子之分散液，前述胺成分之合計量作成例如2莫耳左右以上為宜。經由將前述胺成分之合計之量作成2~50莫耳左右，可良好地進行錯合物之生成步驟及熱分解步驟。於前述胺成分之合計量之下限，相對於前述銀化合物之銀原子1莫耳，係2莫耳以上為較佳，6莫耳以上為更佳。又，草酸銀分子係含2個銀原子。



【0080】於本發明，爲了進一步提升銀奈米粒子對分散媒之分散性，可進一步使用脂肪族羧酸(E)作爲安定劑。前述脂肪族羧酸(E)係可與前述胺共用，可含於前述胺混合液中來使用。藉由使用前述脂肪族羧酸(E)，銀奈米粒子之安定性，尤其分散於有機溶劑中的塗料狀態下之安定性爲提升。

【0081】就前述脂肪族羧酸(E)而言，可使用飽和或不飽和之脂肪族羧酸。例如，丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸、二十酸、二十烯酸等之碳數4以上的飽和脂肪族一羧酸；油酸、反油酸、亞油酸、棕櫚油酸等之碳數8以上之不飽和脂肪族一羧酸。

【0082】此等中，碳數8~18之飽和或不飽和之脂肪族一羧酸爲較佳。藉由作成碳數8以上，因可確保羧酸基吸附於銀粒子表面之際與其他銀粒子之間隔，防止銀粒子彼此凝集的作用會提升。考慮取得之容易度、燒製時之去除的容易度等，通常，至碳數18爲止之飽和或不飽和之脂肪族一羧酸化合物爲較佳。尤其，較佳使用辛酸、油酸等。前述脂肪族羧酸(E)中，可僅使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0083】使用前述脂肪族羧酸(E)的情形，相對於原料之前述銀化合物之銀原子1莫耳，例如使用0.05~10莫耳左右爲宜，較佳爲0.1~5莫耳，更佳爲使用0.5~2莫耳。前述(E)成分之量，相對於前述銀原子1莫耳，較0.05莫耳

少時，前述(E)成分之添加所致的分散狀態下的安定性提升效果為弱。另一方面，前述(E)成分之量達到10莫耳時，分散狀態下之安定性提升效果為飽和，又，於低溫燒製之該(E)成分之去除變困難。惟，亦可不使用脂肪族羧酸(E)。

【0084】本發明之銀奈米粒子之製造方法主要包含：將含有前述分枝脂肪族烴一胺(D)且含有作為任意成分之前述胺成分(A)及/或(B)及/或(C)的脂肪族胺、及銀化合物加以混合，而使含有前述銀化合物及前述胺的錯合物生成的步驟(錯合物之生成步驟)；將前述錯合物加熱而使其熱分解的步驟(錯合物之熱分解步驟)。

【0085】於錯合物之生成步驟，首先，調製前述脂肪族胺成分[(D)+任意成分(A)+任意成分(B)+任意成分(C)]之混合液，其次，於實質上無溶劑下混合銀化合物與前述胺混合液，而可使含有前述銀化合物及前述胺的錯合物生成。胺混合液係將各胺(D)、任意成分之(A)、(B)及/或(C)成分，及於使用的情形之前述羧酸(E)成分，於指定比率下於室溫攪拌而可調製[胺混合液之調製步驟]。各胺成分亦可不作成混合液下逐次與銀化合物混合。

【0086】製造含銀以外之其他金屬的金屬奈米粒子的情形，使用含有作為目的之金屬的金屬化合物替代上述之銀化合物。

【0087】將粉末狀之銀化合物(或者金屬化合物)與指定量之胺混合液混合。此時之混合係一邊於室溫下攪拌一邊進行，或者對銀化合物(或金屬化合物)之胺類之配

位反應因伴隨發熱而適宜冷卻至室溫以下並一邊攪拌一邊進行為宜。胺類之過剩部分執行反應媒體的任務。生成的錯合物一般而言呈現對應其構成成分的顏色的緣故，反應混合物的顏色變化的結束藉由適宜之分光法等的檢測，可測知錯合物之生成反應之終點。又，形成草酸銀的錯合物一般而言為無色(目視下觀察呈白色)，但即使於此類情形，基於反應混合物之黏性之變化等的形態變化，可測知錯合物之生成狀態。如此，可於胺類作為主體的媒體中獲得銀-胺錯合物(或者金屬-胺錯合物)。

【0088】或者，於錯合物之生成步驟，首先，調製前述脂肪族胺成分[(D)+任意成分(A)+任意成分(B)+任意成分(C)]之混合液，其次，將銀化合物與前述胺混合液於反應溶劑存在下加以混合，亦可使含前述銀化合物及前述胺的錯合物生成。就反應溶劑而言，例如，可使用碳數3以上之醇，較佳為使用碳數3以上10以下之醇。就醇而言，較佳可舉例1-丁醇、異丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇、1-戊醇、1-己醇、1-辛醇、2-乙基己醇、2-辛醇等。藉由使用反應溶劑，粉末狀之銀化合物與前述胺之混合攪拌變容易，又，發熱反應可溫和且安全地遂行。各胺成分亦可不作成混合液而逐次地與銀化合物混合。

【0089】或者，於錯合物之生成步驟，首先，混合銀化合物與醇溶劑，獲得銀化合物-醇漿液，其次，於獲得的銀化合物-醇漿液中，添加前述脂肪族胺成分[(D)+任意成分(A)+任意成分(B)+任意成分(C)]之混合液，亦可使含前述銀化合物及前述胺的錯合物生成。就醇溶劑而言

，可使用上述者。藉由從粉末狀之銀化合物獲得銀化合物-醇漿液，銀化合物的處理性提升的同時，銀化合物-醇漿液與前述胺之混合攪拌變容易，又，發熱反應可溫和且安全地遂行。各胺成分亦可未作成混合液下逐次地與銀化合物混合。

【0090】其次，將獲得的錯合物加熱而使其熱分解，形成銀奈米粒子[錯合物之熱分解步驟]。使用含銀以外之其他金屬的金屬化合物的情形，會形成作為目的的金屬奈米粒子。未使用還原劑下，銀奈米粒子(金屬奈米粒子)會形成。惟，因應必要，可於未阻礙本發明之效果的範圍內使用適宜之還原劑。

【0091】於此類金屬胺錯合物分解法，一般而言，胺類係執行控制經由金屬化合物之分解產生原子狀之金屬會凝集而形成微粒子之際之樣式的同時，於形成的金屬微粒子之表面上形成被膜，藉此防止微粒子相互間之再凝集的任務。即，可認為藉由加熱金屬化合物與胺之錯合物，維持胺對金屬原子之配位鍵結下，金屬化合物會熱分解而生成原子狀之金屬，其次，胺配位的金屬原子會凝集而形成以胺保護膜被覆的金屬奈米粒子。

【0092】此時之熱分解係將錯合物於以胺類作為主體的反應媒體、或於上述之醇反應媒體中，一邊攪拌一邊進行為較佳。熱分解係於經被覆之銀奈米粒子(或者經被覆之金屬奈米粒子)生成的溫度範圍內進行為宜，但由防止銀粒子表面(或者金屬粒子表面)之胺之脫離的觀點，儘可能於前述溫度範圍內的低溫下進行為較佳。草酸銀

之錯合物的情形，例如可於 80°C ~120°C 左右，較佳為 95°C ~115°C 左右，更具體而言為 100°C ~110°C 左右。草酸銀之錯合物的情形，經由大約 100°C 左右的加熱而產生分解的同時，銀離子被還原，可獲得經被覆之銀奈米粒子。又，一般而言，相對於草酸銀本身之熱分解於 200°C 左右發生，形成草酸銀-胺錯合物下之熱分解溫度降低 100°C 左右的理由並不清楚，但被推測係因生成草酸銀與胺之錯合物之際，純粹的草酸銀形成的配位高分子構造被切斷。

【0093】又，錯合物之熱分解係於氫氣等惰性氣體環境內進行為較佳，但於大氣中亦可進行熱分解。

【0094】藉由錯合物之熱分解，成為呈藍色光澤的懸浮液。由此懸浮液，藉由過剩胺等之去除操作，例如，進行銀奈米粒子(或者金屬奈米粒子)之沉降、藉由適切的溶劑(水、或有機溶劑)的傾析、洗淨操作，可獲得作為目的的安定經被覆之銀奈米粒子(或者經被覆之金屬奈米粒子)。洗淨操作之後，乾燥，即可獲得作為目的之安定經被覆之銀奈米粒子(或者經被覆之金屬奈米粒子)之粉體。

【0095】於傾析、洗淨操作上使用水或有機溶劑。就有機溶劑而言，例如，可使用戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷等之脂肪族烴溶劑；環己烷、甲基環己烷等之脂環式烴溶劑；甲苯、二甲苯、三甲苯(mesitylene)等之類的芳香族烴溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之類的醇溶劑；乙腈

；及彼等之混合溶劑。

【0096】於本發明之方法，可不使用還原劑的緣故，無來自還原劑的副生成物，由反應系統分離經被覆之銀奈米粒子亦為簡單，可獲得高純度之經被覆之銀奈米粒子，但因應必要，於不阻礙本發明效果的範圍內，亦可使用適宜之還原劑。

【0097】使用獲得的銀奈米粒子可製作銀塗料組成物。該銀塗料組成物並未限制，可採取各種形態。例如，藉由使銀奈米粒子於適切有機溶劑(分散媒體)中以懸浮狀態分散，可製作稱為所謂銀印墨的銀塗料組成物。或者，藉由以銀奈米粒子於有機溶劑中以被捏合的狀態分散，可製作稱為所謂銀糊的銀塗料組成物。就用以獲得銀塗料組成物的有機溶劑而言，可舉例戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷等之脂肪族烴溶劑；環己烷、甲基環己烷等之脂環式烴溶劑；甲苯、二甲苯、三甲苯等之類的芳香族烴溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、n-丁醇、n-戊醇、n-己醇、n-庚醇、n-辛醇、n-壬醇、n-癸醇等之類的醇溶劑等。又，就用以獲得銀塗料組成物之有機溶劑而言，為了獲得銀糊，可舉例松脂醇(terpineol)、二氫松脂醇之類的萜(terpene)系溶劑等。因應所欲之銀塗料組成物(銀印墨、銀糊)之濃度或黏性，適宜決定有機溶劑之種類或量即可。金屬奈米粒子亦相同。

【0098】由本發明所獲得的銀奈米粒子之粉體、及銀塗料組成物係安定性優異。例如，銀奈米粒子之粉體於1

個月以上期間，於室溫保管下為安定的。銀塗料組成物，例如，於50wt%之銀濃度，1個月以上之期間，於室溫下，不會發生凝集·融合而為安定的。

【0099】依據本發明，可獲得藉由保護劑而表面被被覆的銀奈米粒子(或者金屬奈米粒子)。前述保護劑可含有前述分枝脂肪族烴一胺(D)，進一步含有作為任意成分之碳總數6以上之直鏈脂肪族烴一胺(A)、碳總數5以下之直鏈脂肪族烴一胺(B)、及/或碳總數8以下之脂肪族烴二胺(C)、及/或脂肪族羧酸(E)。

【0100】將調製的銀塗料組成物塗布於基板上，之後，加以燒製。

【0101】塗布可藉由旋轉塗布、噴墨印刷、網版印刷、分散器印刷(dispenser printing)、凸版印刷(柔版印刷(flexo printing))、昇華型印刷(sublimation type printing)、平版印刷(offset printing)、雷射印刷(laser printer)(碳粉印刷(toner printing))、凹版印刷(照相凹版印刷(photogravure))、接觸印刷(contact printing)、微接觸印刷等之周知方法來進行。使用印刷技術時，可獲得圖案化的銀塗料組成物層，藉由燒製，可獲得圖案化的銀導電層。

【0102】燒製係可於200°C以下進行，例如室溫(25°C)以上150°C以下，較佳為室溫(25°C)以上120°C以下之溫度。然而，藉由短時間的燒製，為了使銀之燒結完成，於60°C以上200°C以下，例如80°C以上150°C以下，較佳為90°C以上120°C以下之溫度進行為宜。燒製時間係考量

銀印墨的塗布量、燒製溫度等而適宜決定為宜，例如數小時(例如3小時，或者2小時)以內，較佳為1小時以內，更佳為30分鐘以內，再更佳為10分鐘~20分鐘，更具體而言，作成10分鐘~15分鐘為宜。

【0103】銀奈米粒子因如上述構成的緣故，即使於此類低溫短時間之燒製步驟，銀粒子之燒結亦充分進行。此結果，表現優異的導電性(低電阻值)。具有低電阻值(例如 $15\mu\Omega\text{cm}$ 以下，範圍為 $7\sim 15\mu\Omega\text{cm}$ )的銀導電層會形成。銀團之電阻值為 $1.6\mu\Omega\text{cm}$ 。

【0104】於低溫的燒製為可能的緣故，作為基板，除了玻璃製基板、聚醯亞胺系薄膜之類的耐熱性塑膠基板之外，亦可較佳使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)薄膜等之聚酯系薄膜；聚丙烯等之聚烯烴系薄膜等耐熱性低的泛用塑膠基板。又，於短時間之燒製，減輕對此等耐熱性低的泛用塑膠基板的負荷，而使生產效率提升。

【0105】本發明之銀導電材料可使用於電磁波控制材、電路基板、天線、散熱板、液晶顯示器、有機EL顯示器、場發射顯示器(field emission display)(FED)、IC卡、IC標籤、太陽能電池、LED元件、有機電晶體、電容器(capacitor)、電子紙、可撓式電池、可撓性感測器、薄膜開關(membrane switches)、觸控面板、EMI遮蔽等。

【0106】銀導電層之厚度係因應為目的之用途而適宜決定為宜，尤其使用本發明之銀奈米粒子下即使形成比較厚的膜厚的銀導電層的情形，亦可顯示高導電性。銀



導電層之厚度，例如由5nm~30 $\mu$ m，較佳為100nm~25 $\mu$ m，更佳為500nm~20 $\mu$ m之範圍來選擇為宜。

【0107】以上，主要以銀奈米粒子作為中心來說明，但依據本發明，亦可適用於含銀以外之金屬的金屬奈米粒子之製造方法及該金屬奈米粒子。

[實施例]

【0108】以下，列舉實施例以進一步具體說明本發明，但本發明並未受此等實施例的限定。

【0109】[銀燒製膜之比電阻值]

於獲得的銀燒製膜，使用4端子法(four terminal method)(Loresta GP MCP-T610)來測定。此裝置之測定範圍極限係 $10^7\Omega\text{cm}$ 。

【0110】於各實施例及比較例中使用以下之試藥。

2-乙基己基胺(MW: 129.25): 和光純藥公司製試藥

n-丁基胺(MW: 73.14): 東京化成公司製試藥

n-己基胺(MW: 101.19): 東京化成公司製試藥

n-辛基胺(MW: 129.25): 東京化成公司製試藥

甲醇: 和光純藥公司製試藥特級

1-丁醇: 和光純藥公司製試藥特級

二氫松脂醇: 日本Terpene股份有限公司製

草酸銀(MW: 303.78): 由硝酸銀(和光純藥公司製)與草酸二水合物(和光純藥公司製)合成者

【0111】[實施例1]

(銀奈米粒子之調製)

於100mL燒瓶中裝入草酸銀3.0g(9.9mmol)，之後，

添加1-丁醇4.5g，藉由於室溫攪拌，調製草酸銀之1-丁醇漿液。

【0112】於草酸銀之1-丁醇漿液中，於30℃，滴加n-丁基胺8.67g(118.5mmol)、2-乙基己基胺3.83g(29.6mmol)、及n-辛基胺1.28g(9.90mmol)之胺混合液。滴加後，於30℃攪拌1小時，使草酸銀與胺之錯合物形成反應進行，形成白色物質(草酸銀-胺錯合物)。

【0113】於草酸銀-胺錯合物之形成後，將反應物於100℃加熱攪拌，使草酸銀-胺錯合物熱分解，獲得深藍色之銀奈米粒子懸浮於胺混合液中的懸浮液。

【0114】其次，將獲得的懸浮液冷卻，於其中添加甲醇9g並攪拌，之後，經離心分離而使銀奈米粒子沉降，去除上清液。對銀奈米粒子，再次添加1-丁醇9g而攪拌，之後，藉由離心分離而使銀奈米粒子沉降，去除上清液。藉此，獲得濕潤狀態之銀奈米粒子。

【0115】(銀奈米塗料之調製及燒製)

其次，於濕潤銀奈米粒子中，添加二氫松脂醇使銀成為濃度70wt%而捏合，調製銀奈米粒子糊。

【0116】將獲得的銀奈米粒子糊藉由塗布器塗布於無鹼玻璃板上使燒製後之膜厚成為10 $\mu$ m左右，形成塗膜。塗膜形成後，快速地於120℃，以15分鐘之條件，於送風乾燥爐中燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值藉由4端子法來測定的結果，為7.0 $\mu\Omega$ cm。

【0117】(於草酸銀-胺錯合物)

於上述銀奈米粒子之調製中獲得的白色物質，進行

DSC(示差掃描熱量計)測定的結果，由熱分解之發熱開始平均溫度值為 $102.5^{\circ}\text{C}$ 。另一方面，於原料之草酸銀，同樣地，進行DSC測定的結果，由熱分解之發熱開始平均溫度值為 $218^{\circ}\text{C}$ 。如此，於上述銀奈米粒子之調製中獲得的白色物質與原料之草酸銀相比，熱分解溫度降低。據此，於上述銀奈米粒子之調製中獲得的白色物質，顯示為草酸銀與烷基胺結合而成者，推測係烷基胺之胺基對草酸銀之銀原子為配位鍵結的草酸銀-胺錯合物。

【0118】DSC測定條件係如下。

裝置：DSC 6220-ASD2(SII NanoTechnology Inc.公司製)

試料容器：15 $\mu\text{L}$  鍍金密封室(SII NanoTechnology Inc.公司製)

升溫速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ (室溫 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ )

環境氣體：室內 大氣壓 封入空氣

室外 氮氣流(50mL/分鐘)

【0119】又，於上述銀奈米粒子之調製中獲得的白色物質，進行IR光譜的結果，觀察到來自烷基胺之烷基的吸收( $2900\text{cm}^{-1}$ 附近， $1000\text{cm}^{-1}$ 附近)。由此亦推測，上述銀奈米粒子之調製中獲得的具黏性的白色物質顯示為草酸銀與烷基胺結合而成者，胺基對草酸銀之銀原子為配位鍵結的草酸銀-胺錯合物。

【0120】[實施例2]

使用於實施例1調製的銀奈米粒子糊，於網版印刷裝置實施印刷試驗。對版設計 $100\mu\text{m}$ ，描繪線寬平均 $99.9\mu\text{m}$ 之描繪為可能。

**【0121】[實施例3]**

於銀奈米粒子之調製，除了將胺混合液之組成變更爲 n-丁基胺 10.84g(148.1mmol)、2-乙基己基胺 3.83g(29.6mmol)、及 n-辛基胺 1.28g(9.90mmol)以外，與實施例1同樣地，調製銀奈米粒子糊，藉由塗布器於無鹼玻璃板上進行塗膜之形成、燒製。

塗膜形成後，快速地於 120℃ 之 15分鐘之條件下，於送風乾燥爐中燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值經由4端子法測定的結果，爲 7.2 $\mu\Omega\text{cm}$ 。

**【0122】[實施例4]**

於銀奈米粒子之調製，除將胺混合液之組成變更爲 n-丁基胺 10.84g(148.1mmol)、n-己基胺 3.00g(29.6mmol)、及 2-乙基己基胺 3.83g(29.6mmol)以外，與實施例1同樣地，調製銀奈米粒子糊，藉由塗布器於無鹼玻璃板上進行塗膜之形成、燒製。

[1]塗膜形成後，快速地於 120℃ 於 15分鐘之條件下，於送風乾燥爐中燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值藉由4端子法測定的結果，爲 8.3 $\mu\Omega\text{cm}$ 。

[2]又，另外的方式，於塗膜形成後，快速於 220℃ 於 5分鐘之條件下，於送風乾燥爐燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值藉由4端子法測定的結果，爲 3.0 $\mu\Omega\text{cm}$ 。

**【0123】[比較例1]**

於銀奈米粒子之調製，除將胺混合液之組成變更爲 n-丁基胺 10.84g(148.1mmol)、n-己基胺 3.00g(29.6mmol)

、及 n-辛基胺 1.28g(9.90mmol)以外，與實施例 1 同樣地，調製銀奈米粒子糊，藉由塗布器於無鹼玻璃板上進行塗膜之形成、燒製。

塗膜形成後，快速地於 120°C 於 15 分鐘之條件下，於送風乾燥爐中燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值藉由 4 端子法測定的結果，為 14.2  $\mu\Omega\text{cm}$ 。

#### 【0124】[比較例 2]

於銀奈米粒子之調製，除將胺混合液之組成變更為 n-丁基胺 10.84g(148.1mmol)、n-己基胺 3.00g(29.6mmol)、及 n-辛基胺 3.83g(29.6mmol)以外，與實施例 1 同樣地，調製銀奈米粒子糊，藉由塗布器於無鹼玻璃板上進行塗膜之形成、燒製。

[1]塗膜形成後，快速地於 120°C 於 15 分鐘之條件下，於送風乾燥爐中燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值藉由 4 端子法測定的結果，未獲得導電性。

[2]又，另外的方式，於塗膜形成後，快速於 220°C 於 5 分鐘之條件下，於送風乾燥爐燒製，形成銀燒製膜。獲得的銀燒製膜之比電阻值藉由 4 端子法測定的結果，為 32.0  $\mu\Omega\text{cm}$ 。

【0125】依據各實施例，使用作為胺成分之分枝構造的 2-乙基己基胺的緣故，即使將所謂 10  $\mu\text{m}$  的厚膜之銀燒製膜於低溫下燒製而形成之情形，於銀燒製膜亦可賦與良好的導電性。

相對於此，比較例 2 使用與實施例 4 者同量(重量、莫耳)之相同分子量之 n-辛基胺替代 2-乙基己基胺，但與實

施例 4 相比，導電性大幅變差。

又，比較例 1 中使用較其更小分子量之 n-己基胺與實施例 1 中者同莫耳量(即，更小重量)來替代實施例 1 之 2-乙基己基胺，與實施例 1 相比，導電性為差的。

**【符號說明】**

無。

## 申請專利範圍

1. 一種銀奈米粒子之製造方法，其包含：  
混合至少含有含分枝脂肪族烴基與1個胺基而成且該分枝脂肪族烴基之碳數為4以上的分枝脂肪族烴一胺(D)的脂肪族胺、及銀化合物，使生成含前述銀化合物及前述胺的錯合物，  
加熱前述錯合物而使其熱分解，形成銀奈米粒子。
2. 如申請專利範圍第1項之銀奈米粒子之製造方法，其中該銀化合物為草酸銀。
3. 如申請專利範圍第1項之銀奈米粒子之製造方法，其中該分枝脂肪族烴一胺(D)中的分枝脂肪族烴基係碳數為4~16。
4. 如申請專利範圍第1項之銀奈米粒子之製造方法，其中該脂肪族胺係進一步含有含直鏈脂肪族烴基與1個胺基而成且該脂肪族烴基之碳總數為5以下的直鏈脂肪族烴一胺(B)、及含脂肪族烴基與2個胺基而成且該脂肪族烴基之碳總數為8以下的脂肪族烴二胺(C)中之至少一者。
5. 如申請專利範圍第4項之銀奈米粒子之製造方法，其中該脂肪族烴一胺(B)係碳數2以上5以下之烷基一胺。
6. 如申請專利範圍第4項之銀奈米粒子之製造方法，其中該脂肪族烴一胺(B)係丁基胺。
7. 如申請專利範圍第1項之銀奈米粒子之製造方法，其中該脂肪族胺進一步含有含直鏈脂肪族烴基與1個胺基

而成且該脂肪族烴基之碳總數為6以上的直鏈脂肪族烴一胺(A)。

- 8.如申請專利範圍第7項之銀奈米粒子之製造方法，其中該脂肪族烴一胺(A)係碳數6以上12以下之烷基一胺。
- 9.如申請專利範圍第1項之銀奈米粒子之製造方法，其中該分枝脂肪族烴胺(D)係以該脂肪族胺之合計作為基準，含有10莫耳%~50莫耳%。
- 10.如申請專利範圍第1項之銀奈米粒子之製造方法，其中相對於1莫耳該銀化合物之銀原子，使用合計1~50莫耳之該脂肪族胺。
- 11.一種銀奈米粒子，其係藉由如申請專利範圍第1項之方法而被製造。
- 12.一種銀塗料組成物，其含有藉由如申請專利範圍第1項之方法而被製造的銀奈米粒子與有機溶劑。
- 13.一種銀導電材料，其含有：  
基板、及  
銀導電層，其係於前述基板上，塗布一種銀塗料組成物並經燒製而成的銀導電層，該組成物含有藉由如申請專利範圍第1項之方法而被製造的銀奈米粒子及有機溶劑。