

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5669640号
(P5669640)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 33/14 (2006.01)	C08L 33/14
C08K 3/08 (2006.01)	C08K 3/08
H01B 1/22 (2006.01)	H01B 1/22 A
H01B 13/00 (2006.01)	H01B 13/00 503 D
C09D 5/24 (2006.01)	C09D 5/24

請求項の数 2 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-61020 (P2011-61020)
(22) 出願日	平成23年3月18日(2011.3.18)
(65) 公開番号	特開2011-222495 (P2011-222495A)
(43) 公開日	平成23年11月4日(2011.11.4)
審査請求日	平成26年3月11日(2014.3.11)
(31) 優先権主張番号	12/753,655
(32) 優先日	平成22年4月2日(2010.4.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 06856、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 45
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
(72) 発明者	マルコ・ディー・サバン カナダ国 オンタリオ州 エム9ビー 4エヌ1 トロント チャールストン・ロード 65

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐久金属インク調合用添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ナノ粒子と、ヒドロキシル官能基を有するシリコン変性ポリアクリレート化合物と、安定剤と、溶剤とを含み、

前記金属ナノ粒子及び前記ポリアクリレート化合物は、前記溶剤中に安定的に分散され、前記安定剤は、1-ヘキサデシルアミンであり、前記金属ナノ粒子の表面に物理的あるいは化学的に関連付けられる、組成物。

【請求項 2】

基板上に導電性機能部品を形成する方法であって、

金属ナノ粒子とヒドロキシル官能基を有するシリコン変性ポリアクリレート化合物と安定剤と溶剤とを含み、前記金属ナノ粒子及び前記ポリアクリレート化合物は、前記溶剤中に安定的に分散され、前記安定剤は、1-ヘキサデシルアミンであり、前記金属ナノ粒子の表面に物理的あるいは化学的に関連付けられる液体組成物を用意する工程と、

液体組成物を基板上に析出させ、析出機能部品を形成する工程と、

基板上の析出機能部品を100から200の温度に加熱し、基板上に導電性機能部品を形成する工程とを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

液体析出法 (liquid deposition technique) を用いた電

10

20

子回路の製作は並々ならぬ関心事であり、何故ならこの種の技法が薄膜トランジスタ（TFT）、発光ダイオード（LED）、RFIDタグ、光電装置等の電子応用向けの従来主流のアモルファスシリコン技術に対する潜在的な低成本代替案を提供するからである。しかしながら、実用用途向けの導電率、処理、およびコスト要件を満たす、機能電極やピクセルパッド、ならびに導電性の配線、線、およびトラックの析出および／またはパターン形成は、大きな課題であった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

さらに、現在の金属ナノ粒子組成物は、基板上に析出させた際、しばしば極度に幅広の導電性金属インク線を生じさせ、低導電性を呈するとともに「コーヒーリング効果」を有する。「コーヒーリング効果」とは、本願明細書では表面輪郭計測値に二峰性の線輪郭（2つのピーク）を表わすような析出金属インク線の拡幅を指すものである。コーヒーリング効果および／またはそれ以外の極度の幅広を呈する導電性金属インク線の析出は、幾つかの応用例においてそれらの用途を制限することがある。10

【課題を解決するための手段】

【0003】

「金属ナノ粒子」に用いる用語「ナノ」は、例えば約0.5nmから約1,000nm、例えば約1nmから約500nm、約1nmから約100nm、約1nmから約25nm、あるいは約1から10nm等の、約1,000nm未満の粒子寸法を指す。粒子寸法は、TEM（透過型電子顕微鏡）かあるいは他の適当な方法により特定される金属粒子の平均直径を指す。実施形態では、異なる大きさの銀含有ナノ粒子の存在が受容可能である。20

【0004】

本願明細書の金属ナノ粒子溶液は、溶液中に金属ナノ粒子を含む。実施形態では、金属ナノ粒子は（i）1以上の金属か、（ii）1以上の金属複合材料とで構成される。適した金属には、例えばAl、Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、Ni、特に遷移金属、例えばAg、Au、Pt、Pd、Cu、Cr、Niとそれらの混合物を含めることができる。適した金属として、銀を用いることができる。適した金属複合材料には、Au-Ag、Ag-Cu、Ag-Ni、Au-Cu、Au-Ni、Au-Ag-CuおよびAu-Ag-Pdを含めることができる。金属複合材料には、例えばSi、C、Ge等の非金属を含めることができる。金属複合材料の様々な成分は、例えば約0.01重量%から約99.9重量%、特に約10重量%から約90重量%の範囲の量で存在することができる。さらに、本願明細書に記載する組成物には、いかなる金属酸化物ナノ粒子も含めることができない。30

【0005】

実施形態では、金属複合材料は、銀と1または2以上の他の金属とで構成される金属合金であり、銀は例えば少なくともナノ粒子の約20重量%、特にナノ粒子の約50重量%を上回る。40

【0006】

特に断らない限り、溶液中の金属ナノ粒子の成分について本願明細書に列挙される重量百分率には、安定剤は含まれない。

【0007】

本願明細書に記載する金属ナノ粒子は、1回処理工程（1X）あるいは2回処理工程（2X）により調製することができる。2X工程と対比した1X工程にて調製される金属ナノ粒子粉末との差異の一つは、有機アミン等の有機安定剤の比率が2X工程よりも1X工程の方が大きい点にある。有機安定剤の量の減少は、1X粉末に比べ、高い純度と銀含有量とを有する、より結晶性の高い製品に帰結する。これら工程に関する追加の詳細は、2009年2月12日出願のMahya Mokhtariの米国特許出願第12/369,861号に記載されている。50

【0008】

金属ナノ粒子は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願公開第2009-0274834号と米国特許出願公開第2009-0301344号とに記載されているような2以上の二種金属からなる金属ナノ粒子種の混合物とすることができます。

【0009】

金属ナノ粒子が銀である場合、銀ナノ粒子は、例えば少なくとも約1日、あるいは約3日から約1週間、約5日から約1カ月、約1週間から約6カ月、約1週間から約1年に亘る安定性（すなわち、銀含有ナノ粒子の最小の沈殿あるいは凝集が存在する時間期間）を有する。

【0010】

組成物中の金属ナノ粒子の重量百分率は、例えば約5重量%から約80重量%、約10重量%から約60重量%、あるいは約15重量%から約50重量%とすることができます。

【0011】

本願明細書に記載する組成物には、金属ナノ粒子の表面に結び付けられる有機安定剤を含めることができ、有機安定剤は基板上への金属機能部品の形成期間における金属ナノ粒子の焼鈍まで除去されない。

【0012】

実施形態では、安定剤は金属ナノ粒子の表面に物理的あるいは化学的に関連付けられる。こうして、ナノ粒子は溶液外部でその上に安定剤を有する。すなわち、安定剤をその上有するナノ粒子は、ナノ粒子と安定剤の複合体の形成に使用する反応混合溶液から分離し回収することができる。安定化されたナノ粒子は、かくして続いて印刷可能な溶液用の溶剤中に即かつ均質に分散させることができる。

【0013】

本願明細書で使用する際、金属ナノ粒子と安定剤との間で「物理的あるいは化学的に関連付けられた」なる語句は、化学結合および／または他の物理的付着とすることができます。化学結合は、例えば共有結合、水素結合、配位錯体結合、もしくはイオン結合、または異なる化学結合の混合物の形をとることができる。物理的付着は、例えばファンデルワールス力もしくは双極子間相互作用、または異なる物理的付着物の混合物の形をとることができます。

【0014】

「有機安定剤」中の用語「有機」は、例えば炭素原子の存在を指すが、有機安定剤は窒素、酸素、硫黄、ケイ素、ハロゲン等の1以上の非金属ヘテロ原子を含むこともできる。有機安定剤は、米国特許第7,270,694号に記載されているような有機アミン安定剤とすることができます。有機アミンの例は、例えばブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ヘキサデシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノオクタン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、プロピルブチルアミン、エチルブチルアミン、エチルペンチルアミン、プロピルペンチルアミン、ブチルペンチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン等、あるいはそれらの混合物といったアルキルアミンである。

【0015】

他の有機安定剤の例には、例えばチオールとその誘導体、-O-C(=S)SH（キサンチン酸）、ポリエチレングリコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドンおよび他の有機界面活性剤が含まれる。有機安定剤は、例えばブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、およびドデカンチオール等のチオール；例えば1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオールおよび1,4-ブタンジチオール等のジチオール；あるいはチオールとジチオ-

10

20

30

40

50

ルの混合物からなる群から選択することができる。有機安定剤は、例えばO - メチルキサントゲン酸塩、O - エチルキサントゲン酸塩、O - プロピルキサントゲン酸、O - プチルキサントゲン酸、O - ペンチルキサントゲン酸、O - ヘキシルキサントゲン酸、O - ヘプチルキサントゲン酸、O - オクチルキサントゲン酸、O - ノニルキサントゲン酸、O - デシルキサントゲン酸、O - ウンデシルキサントゲン酸、O - ドデシルキサントゲン酸等のキサントゲン酸からなる群から選択することができる。金属ナノ粒子を安定化させることのできるピリジン誘導体（例えば、ドデシルピリジン）および／または有機ホスフィンを含む有機安定剤もまた、本願明細書では安定剤として使用することができる。

【0016】

有機安定化金属ナノ粒子のさらなる例には、米国特許出願公開第2009-01486
00号に記載されたカルボン酸・有機アミン錯体安定化金属ナノ粒子や、米国特許出願公開第2007/0099357号（A1）に記載されたカルボン酸安定剤金属ナノ粒子や、米国特許出願公開第2009-0181183号に記載された熱的に除去可能な安定剤および紫外線分解可能な安定剤を含めることができる。

10

【0017】

金属ナノ粒子の表面の安定剤の被覆範囲は、金属ナノ粒子を安定化させる安定剤の能力に応じ、例えば一部被覆から全部被覆まで変えることができる。無論、個々の金属ナノ粒子間で安定剤の被覆範囲にもばらつきが存在する。

【0018】

金属ナノ粒子溶液中の随意選択的な安定剤の重量百分率は、例えば約5重量%から約80重量%、約10重量%から約60重量%、あるいは約15重量%から約50重量%とすることができる。

20

【0019】

組成物にはさらに、シリコン変性ポリアクリレート化合物を含めることができる。シリコン変性ポリアクリレート合成物は、少なくとも1つの有機官能基を有するシリコン変性ポリアクリレートとすることができる。シリコン変性ポリアクリレート化合物は、組成物の疎水性および／または疎油性を増やすことができる。シリコン変性ポリアクリレートの内包は、本願明細書において印刷金属線の幅を狭め、金属線の厚みを増すとして定義される「コーヒーリング効果」を効率的に緩和することができる。さらに、シリコン変性ポリアクリレートは、インク形成用の噴霧能と安定性とを両立させながら、基板の保湿、平滑化、表面の滑り、および粘着防止特性を改善することができる。

30

【0020】

実施形態では、シリコン変性ポリアクリレート化合物は、少なくとも1つの有機官能基を有するシリコン変性ポリアクリレートとすることができる。シリコン変性ポリアクリレート化合物の少なくとも1つの有機官能基は、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アセチル基、シアノ基、ハロゲン基、メルカプト基、スルフィド基、ビニル基、アルコキシアルキル基、カルバメート基、カルボキシル基、エステル基、芳香族基、およびアルキル基で構成される群から選択することができる。

【0021】

さらなる実施形態では、シリコン変性ポリアクリレートはヒドロキシル官能基を有するシリコン変性ポリアクリレートとする。ヒドロキシル官能基を有するシリコン変性ポリアクリレートの例は、SILCLEAN 3700 (BYK Altona社が製造) とNLC Additive SS1 (Northants Leather Chemicals社が製造) である。

40

【0022】

シリコン変性ポリアクリレート化合物は、例えばメトキシプロピルアセテートやメトキシプロパノール等のメトキシ基を有する溶剤中に溶解させることができる。シリコン変性ポリアクリレート化合物の溶解に用いる溶剤は、金属ナノ粒子の溶解に用いる溶剤と同一とするか、あるいは異なるものとすることができます。

【0023】

50

シリコン変性ポリアクリレート化合物は、例えばシリコン変性ポリアクリレート化合物 / 溶剤の約 10 重量 % から約 50 重量 %、約 15 重量 % から約 50 重量 %、約 15 重量 % から約 40 重量 %、約 20 重量 % から約 30 重量 %、約 25 重量 % から約 30 重量 % のように、組成物の少なくとも 10 重量 % の量で溶剤中に存在させることができる。

【0024】

シリコン変性ポリアクリレートは、例えば組成物の約 0.1 重量 % から約 10 重量 %、約 0.5 重量 % から約 10 重量 %、約 1 重量 % から約 8 重量 %、約 2 重量 % から約 6 重量 %、約 3 重量 % から約 5 重量 %、約 0.5 重量 % から約 2 重量 % のように、組成物の少なくとも 0.1 重量 % の量で組成物中に存在させることができる。

【0025】

金属ナノ粒子とシリコン変性ポリアクリレート化合物から構成される組成物は、金属ナノ粒子とシリコン変性ポリアクリレート化合物を任意の適当な分散溶剤中に分散させ、この組成物を基板上に析出させ、導電性機能部品を形成することで生成することができる。組成物を用い、基板上に導電性機能部品を印刷し形成することができる。

【0026】

分散溶剤は、不安定化あるいは安定化ナノ粒子や低極性添加剤の分散を促進しなければならない。分散溶剤の例には、例えば約 10 個から約 18 個の炭素原子あるいは約 10 個から約 14 個の炭素原子を有するアルカンあるいはアルコールと、モノテルペンアルコールと、ISOPAR E、ISOPAR G、ISOPAR H、ISOPAR L および ISOPAR M（前述ものは全て Exxon Chemical Company 社が製造）、SHELLSOL（Shell Chemical Company 社が製造）、SOLTROL（Phillips Oil Co., Ltd. 社が製造）、BEGASOL（Mobil Petroleum Co., Inc. 社が製造）、および IP Solvent 2835（出光石油化学株式会社が製造）等の市販のイソパラフィン混合物と、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、シアノベンゼン、アセトニトリル、ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン、およびそれらの混合物とを含めることができる。

【0027】

溶剤は、例えば組成物の約 10 重量 % から約 70 重量 % のように、組成物の少なくとも 10 重量 % の量で組成物内に存在させることができる。

【0028】

金属ナノ粒子分散液からの導電性素子等の導電性機能部品の作製は、基板上の他の随意選択的な 1 つのもしくは複数の層の形成の前あるいはこれに続く任意の適当な時間に、何らかの適当な液体析出法を用いて基板上に組成物を析出させることで行なうことができる。かくして、基板上の組成物の液体析出は、基板上か、あるいは層状化材料、例えば半導体層および／または絶縁層を既に含む基板上のいずれかに対し行なうことができる。

【0029】

語句「液体析出法」は、例えば印刷あるいは液体コーティング等の液体処理を用いた組成物の析出を指し、ここでは液体は金属ナノ粒子とシリコン変性ポリアクリレート化合物の均質または不均質の分散液である。金属ナノ粒子組成物は、基板上に析出させたときにインクと呼ぶことができる。液体コーティング工程の例には、例えばスピンドルコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、ディップコーティング等を含めることができる。印刷技術の例には、例えば平板印刷やオフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、ステンシル印刷、インクジェット印刷、スタンプ印刷（マイクロコンタクト印刷）等を含めることができる。液体析出は、約 5 nm から約 5 mm、好ましくは約 10 nm から約 1000 μm の範囲の厚みを有する組成物の層あるいは線を基板上に析出させる。この段階での析出金属ナノ粒子組成物は、認めうるほどの導電性を呈することも、あるいは呈さないこともある。

【0030】

10

20

30

40

50

金属ナノ粒子は、金属ナノ粒子分散液から、例えば約10秒から約1000秒にわたり、例えば約100回転／分（「r p m」）から約5000 r p mの速度で基板上にスピンドティングすることができる。

【0031】

金属機能部品をその上に析出させる基板は、例えばシリコン、ガラス板、プラスチックフィルム、シート、織物、または紙を含む任意の適当な基板とすることができます。構造的に柔軟な装置では、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドのシート等のプラスチック基板を用いることができる。基板の厚みは、ガラスやシリコン等の硬質基板については量10 μmから10 mm超、および約0.4から約10 mmとすることができる。

【0032】

析出組成物を、例えば約100から約200、約100から約180、約100から約160のように、約200以下の温度で加熱し、金属ナノ粒子を「焼鈍」するよう誘導し、かくして導電層を形成するが、これは電子装置内の導電素子として使用するのに適したものとなる。

【0033】

本願明細書で使用する際、用語「加熱」は、被加熱材料あるいは基板に対し十分なエネルギーを分与し、(1)金属ナノ粒子を焼鈍し、および／または(2)随意選択的な安定剤を、金属ナノ粒子から除去することのできる全ての技法を包含するものである。加熱法の例には、熱的加熱（例えば、ホットプレート、オーブン、バーナ）、赤外（「IR」）放射、レーザ光線、マイクロ波照射もしくは紫外線照射、またはそれらの組み合わせを含めることができる。

【0034】

加熱手順は、幾つかの効果を生み出す。加熱前に、析出金属ナノ粒子の層は電気的に絶縁であるかあるいは極めて低い導電性であってもよいが、加熱によって、焼鈍金属ナノ粒子で構成される導電層が得られ、導電性を増大させる。実施形態では、焼鈍金属ナノ粒子は合体させあるいは一部合体させた金属ナノ粒子とすることができます。実施形態では、焼鈍金属ナノ粒子内では、金属ナノ粒子が十分な粒子どうしの接触を達成し、合体を伴わない導電層を形成することができる。

【0035】

実施形態では、加熱後に、シリコン変性ポリアクリレート化合物を含む生成導電線は、例えば約5 nmから約5 μmの範囲の厚みを有する。さらに、生成導電線を加熱した後、組成物内にシリコン変性ポリアクリレート化合物を内包することによって、例えば約10 μmから約200 μm等の約200 μm未満の幅を有する導電線が得られる。

【0036】

析出金属ナノ粒子組成物の加熱により生成される生成金属素子の導電性は、例えば約100ジーメンス／センチメートル（「S/cm」）超か、約1000 S/cm超か、約2,000 S/cm超か、約5,000 S/cm超か、約10,000 S/cm超である。

【0037】

生成された素子は、薄膜トランジスタ、有機発光ダイオード、RFID（無線周波識別）タグ、光電装置、印刷アンテナ、および導電素子あるいは導電構成要素を必要とする他の電子装置内の電極、導電パッド、薄膜トランジスタ、導電線、導電トラック等として使用することができる。

【0038】

さらに他の実施形態では、薄膜トランジスタが提供され、それは、

- (a) 絶縁層と、
- (b) ゲート電極と、
- (c) 半導体層と、
- (d) ソース電極と、
- (e) ドレイン電極とを備え、

絶縁層とゲート電極と半導体層とソース電極とドレイン電極は、ゲート電極と半導体層と

10

20

30

40

50

が共に絶縁層に接触しかつソース電極とドレイン電極とが共に半導体層に接触している限り、任意の順序であり、

ソース電極とドレイン電極とゲート電極のうちの少なくとも1つを、金属ナノ粒子とシリコン変性ポリアクリレート化合物とを含む溶液を用意する工程と、基板上に溶液を析出させる工程と、基板上の溶液を約100℃から約200℃の温度に加熱し、基板上に導電性機能部品を形成する工程とにより形成する。

【0039】

ゲート電極とソース電極とドレイン電極は、かくして本願明細書の実施形態により作製することができる。ゲート電極層の厚みは、例えば約10nmから約2000nmの範囲にある。ソース電極とドレイン電極の通常の厚みは、例えば約40nmから約1μmであり、より具体的な厚みは約60nmから約400nmである。

【0040】

絶縁層は通常、無機材料フィルムあるいは有機ポリマーフィルムとすることができます。絶縁層に適した無機材料の例には、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムジルコニウム等を含めることができます。絶縁層には、例えば約10⁻¹²S/cm未満の導電率を持たせることができます。

【0041】

例えば絶縁層とソース／ドレイン電極との間にあって接触配置したのが半導体層であり、ここで半導体層の厚みは概ね例えば約10nmから約1μm、あるいは約40から約100nmである。この層を形成するために、任意の半導体層を用いることができる。例示の半導体材料には、米国特許公開第2003/0160230号(A1)や米国特許公開第2003/0160234号(A1)や米国特許公開第2003/0136958号(A1)に開示されたレジオレギュラーポリチオフェン、オリゴチオフェン、ペンタセン、および半導体ポリマーが含まれる。半導体層の形成には、任意の適当な技法を用いることができる。この種の一つの方法は、約10⁻⁵トルから10⁻⁷トルの真空を、基板と、化合物を粉末形態にて保持するソース槽を収容するチャンバに作用させ、化合物が基板上に昇華するまで槽を加熱するものである。

【0042】

絶縁層とゲート電極と半導体層とソース電極とドレイン電極は、任意の順序で作成され、特に実施形態では、ゲート電極と半導体は共に絶縁層に接触し、ソース電極とドレイン電極は共に半導体層に接触する。「任意の順番で」なる語句には、順次形成と同時形成とが含まれる。例えば、ソース電極とドレイン電極は同時形成あるいは順次形成することができます。薄膜トランジスタの組成物、作製法、および動作は、米国特許第6,107,117号に開示されている。

【0043】

実施形態では、薄膜トランジスタ内のゲート電極とソース電極とドレイン電極のうちの少なくとも1つを、基板上に導電性機能部品を形成するための本願明細書に記載した方法を用いて形成し、安定化金属ナノ粒子とシリコン変性ポリアクリレート化合物とを含む溶液を用意し、基板上に溶液を析出させ、ここで、基板への溶液の析出期間中あるいは析出に続き、安定剤を約200℃未満の温度で除去し、基板上に導電性機能部品を形成する。

【発明を実施するための形態】

【0044】

本願明細書の実施形態は、下記の例によりさらに説明する。特段断らない限り、全ての百分率と割合は重量によるものとする。室温は、例えば約20から約25℃の範囲の温度を指す。

【0045】

ヘキサデシルアミンを50～60℃に予熱し、元の瓶内で溶解させた。144.6gの1-ヘキサデシルアミン(600ミリモル、Aldrich社製、90%)と160mlのトルエンを、窒素プランケットの下で1リットルのジャケット付き反応器内で攪拌しつつ、約65℃に加熱した。20gの酢酸銀(120ミリモル、Alfa Aesar社製

10

20

30

40

50

、99%）をそこで、2分にわたり反応器に追加し、酢酸銀を急速に溶解させた。ヘキサデシルアミンの第2の部分（144.6g）を反応器内に注ぎ込み、溶液を45分の期間にわたり55まで冷却した。10mlのトルエンに希釈した7.13gのフェニルヒドラジン（66ミリモル、Aldrich社製、97%）を、10分にわたり反応器に追加した。溶液は黒赤色となり、銀粒子の還元と銀ナノ粒子の形成とを示した。溶液をさらに15分混合し、還元反応の完結を確実なものとした。反応器はそこで50未満に冷却し、反応器への240mlのイソプロパノールの追加と続く560mlのメタノールの追加により生成物を沈殿させた。溶液は、暗紫青色に転じた。溶液は5分にわたり混合し、続いて0.5μmのGORE-TEX膜のはまつた3インチ直径のフィルタを用いる真空濾過装置へ放出移送した。金属青色ケーキを200mlのイソプロパノール内に分散させ、30分にわたり洗浄し、反応器からあらゆる残留アミンと副生成物とを除去した。混合物は、同じフィルタ媒体を用いて濾過した。この後に、3回の50mlメタノールで濯ぎ、粒子の表面からイソプロパノールの除去を促した。次に、粒子を真空オーブン内で30~40にて一晩乾燥させた。製品の最終的な収量は、15.21gであった。

【0046】

ヘキサデシルアミンを50~60に予熱し、元の瓶内で溶解させた。144.6gの1-ヘキサデシルアミン（600ミリモル、Aldrich社製、90%）と160mlのトルエンを、窒素プランケットの下で1リットルのジャケット付き反応器内で攪拌しつつ、約65に加熱した。40gの酢酸銀（240ミリモル、Alfa Aesar社製、99%）を、続いて2分にわたり反応器に追加し、酢酸銀を急速に溶解させた。ヘキサデシルアミンの第2の部分（144.6g）を反応器内に注ぎ込み、溶液を45分の期間にわたり55に冷却した。12mlのトルエン中に希釈した14.3gのフェニルヒドラジン（133ミリモル、Aldrich社製、97%）を、10分にわたり反応器に追加した。溶液は黒赤色となり、銀粒子の還元と銀ナノ粒子の形成とを示した。溶液は15分超混合し、還元反応の完結を確実なものとした。続いて反応器を45未満に冷却し、反応器への780mlのメタノールの追加と続く320mlのイソプロパノールの追加により生成物を沈殿させた。溶液は、暗紫青色に転じた。溶液を5分にわたり混合させ、続いて0.5μmのGORE-TEX膜のはまつた3インチ直径のフィルタを用いる真空濾過装置へ放出移送した。金属青色ケーキをイソプロパノール内に2回分散（2×480ml）させ、30分にわたり洗浄して全ての残留アミンと反応副生成物とを除去した。混合物は、同じフィルタ媒体を用いて濾過した。この後に、3回の50mlのメタノールで濯ぎ、粒子の表面からのイソプロパノールの除去を促した。次に、粒子を一晩30~40で真空オーブン内で乾燥させた。最終的な製品収量は、84%の銀（TGA分析から推定）を含む約30g（理論的には銀の95%）であった。

【0047】

25gの銀ナノ粒子（1X粉末）をISOPAR Gとテルピネオールの25g混合物（ISOPAR G=16.67gとテルピネオール=8.33g）中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度38~40で3時間にわたり混合し、続いて包装前に5μmフィルタを介して濾過した。

【0048】

(実施例1)

25gの銀ナノ粒子（2X粉末）をISOPAR Gとテルピネオールの25g混合物（ISOPAR G=16.67gとテルピネオール=8.33g）中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度38~40で3時間にわたり混合し、続いて包装前に5μmフィルタを介して濾過した。0.02mgのSILCLEAN 3700を2gのインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機（IKA MS2 Minishaker）上に5から10分載置した。

【0049】

インク組成物Aは、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い

10

20

30

40

50

茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で140で10分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profilerを用いて計測される約111nmの厚みと105μmの幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 2.9×10^4 S/cmであった。

【0050】

(実施例2)

1gの銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR Gとテルピネオールの1g混合物(ISOPAR G = 0.67gとテルピネオール = 0.33g)中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度38~40で3時間にわたり混合し、続いて包装前に1μmフィルタを介して濾過した。6.8mgのSILCLEAN 3700を0.54gのインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機(IKA MS2 Minishaker)上に5から10分載置した。

【0051】

インク組成物Bは、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で140で10分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profilerを用いて計測される約90nmの厚みと120μmの幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 4.1×10^4 S/cmであった。

【0052】

(実施例3)

1gの銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR Gとテルピネオールの1g混合物(ISOPAR G = 0.67gとテルピネオール = 0.33g)中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度38~40で3時間にわたり混合し、続いて包装前に1μmフィルタを介して濾過した。8mgのSILCLEAN 3700を0.58gのインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機(IKA MS2 Minishaker)上に5から10分載置した。

【0053】

インク組成物Cは、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で140で10分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profilerを用いて計測される約146nmの厚みと74μmの幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 2.9×10^4 S/cmであった。

【0054】

(実施例4)

1gの銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR Gとテルピネオールの1g混合物(ISOPAR G = 0.67gとテルピネオール = 0.33g)中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度38~40で3時間にわたり混合し、続いて包装前に1μmフィルタを介して濾過した。8mgのSILCLEAN 3700を0.8gのインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機(IKA MS2 Minishaker)上に5から10分載置した。

【0055】

インク組成物Dは、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で140で10分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profiler

10

20

30

40

50

を用いて計測される約 133 nm の厚みと 78 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では $5.9 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。

【0056】

(実施例 5)

12.5 g の銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR G とテルピネオールの12.5 g 混合物 (ISOPAR G = 8.33 g とテルピネオール = 4.17 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 5 μm フィルタを介して濾過した。9.3 mg の SILCLEAN 3700 を 0.93 g のインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機 (IKA MS2 Minishaker) 上に 5 から 10 分載置した。
10

【0057】

インク組成物 E は、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 55 nm の厚みと 173 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では $5.7 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。
20

【0058】

(比較例 1)

0.60 g の銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR G とテルピネオールの0.60 g 混合物 (ISOPAR G = 16.67 g とテルピネオール = 8.33 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 0.22 μm フィルタを介して濾過した。

【0059】

インク組成物 F は、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 94 nm の厚みと 153 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では $1.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。
30

【0060】

(比較例 2)

1 g の銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR G とテルピネオールの1 g 混合物 (ISOPAR G = 0.67 g とテルピネオール = 0.33 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 1 μm フィルタを介して濾過した。

【0061】

インク組成物 G は、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 87 nm の厚みと 188 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では $8.3 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。
40

【0062】

(比較例 3)

1 g の銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR G とテルピネオールの1 g 混合物 (ISOPAR G = 0.67 g とテルピネオール = 0.33 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 1 μm フィルタを介して濾過した。
50

SOPAR G = 0 . 67 g とテルピネオール = 0 . 33 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 1 μm フィルタを介して濾過した。

【0063】

インク組成物 H は、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いる DIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 71 nm の厚みと 162 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200 - SCS 2 点プローブによる計測では $3 . 1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。 10

【0064】

(比較例 4)

1 g の銀ナノ粒子 (2 X 粉末) を ISOPAR G とテルピネオールの 1 g 混合物 (ISOPAR G = 0 . 67 g とテルピネオール = 0 . 33 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 1 μm フィルタを介して濾過した。

【0065】

インク組成物 I は、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いる DIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 107 nm の厚みと 91 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200 - SCS 2 点プローブによる計測では $6 . 7 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。 20

【0066】

(比較例 5)

12 . 5 g の銀ナノ粒子 (2 X 粉末) を ISOPAR G とテルピネオールの 12 . 5 g 混合物 (ISOPAR G = 8 . 33 g とテルピネオール = 4 . 17 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 5 μm フィルタを介して濾過した。 30

【0067】

インク組成物 J は、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いる DIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 54 nm の厚みと 232 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200 - SCS 2 点プローブによる計測では $1 . 4 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。 40

【0068】

実施例 1 ~ 5 におけるインク組成物は、比較例 1 ~ 5 のインク組成物よりも幅狭の印刷線を生じさせた。添加剤 (SILCLEAN) を有する印刷線は、「コーヒーリング効果」を呈さず、添加剤のない印刷線よりも幅狭であり、より厚みがある。かくして、添加剤を有する印刷銀線は添加剤のない印刷線よりも導電性を有する。

【0069】

(実施例 6)

インク組成物 K は、評価 1 のインク組成物 D と全く同一である。前記した如く、銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 133 nm の厚みと 77 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は 50

、 KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 5.9×10^{-4} S / cm であった。

【0070】

(実施例7)

1 g の銀ナノ粒子(2X粉末)を ISOPAR G とテルピネオールの 1 g 混合物 (ISOPAR G = 0.67 g とテルピネオール = 0.33 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 1 μm フィルタを介して濾過した。30 mg の SILCLEAN 3700 を 0.8 g のインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機 (IKA MS2 Minishaker) 上に 5 から 10 分載置した。

10

【0071】

インク組成物 L は、圧電式オンドマンド滴下インクカートリッジを用いる DIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 171 nm の厚みと 85 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 3.3×10^{-4} S / cm であった。

【0072】

(比較例6)

20

インク組成物 M は、評価 1 のインク組成物 I と全く同一である。前記した如く、銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 107 nm の厚みと 91 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 6.7×10^{-4} S / cm であった。

【0073】

評価 2B

【0074】

(実施例8)

30

インク組成物 N は、評価 1 のインク組成物 E と全く同一である。前記した如く、銀ナノ粒子の細線は炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 55 nm の厚みと 173 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では 5.7×10^{-3} S / cm であった。

【0075】

(実施例9)

12.5 g の銀ナノ粒子(2X粉末)を ISOPAR G とテルピネオールの 12.5 g 混合物 (ISOPAR G = 8.33 g とテルピネオール = 4.17 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度 38 ~ 40 で 3 時間にわたり混合し、続いて包装前に 5 μm フィルタを介して濾過した。20 mg の SILCLEAN 3700 を 1 g のインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機 (IKA MS2 Minishaker) 上に 5 から 10 分載置した。

40

【0076】

インク組成物 O は、圧電式オンドマンド滴下インクカートリッジを用いる DIMATIX 2800 マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は、炉内で 140 で 10 分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profiler を用いて計測される約 60 nm の厚みと 140 μm の幅を有する輝く鏡状の細線を形成

50

した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では $7.5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。

【0077】

(実施例10)

12.5 g の銀ナノ粒子(2X粉末)をISOPAR Gとテルピネオールの12.5 g混合物 (ISOPAR G = 8.33 g とテルピネオール = 4.17 g) 中に分散させ、インク組成物を形成した。インク組成物は温度38~40で3時間にわたり混合し、続いて包装前に5 μm フィルタを介して濾過した。34 mg のSILCLEAN 3700を1,1 g のインク組成物に添加し、生成混合物を形成した。生成混合物は、実験室加震機 (IKA MS2 Minishaker) 上に5から10分載置した。

10

【0078】

インク組成物Pは、圧電式オンデマンド滴下インクカートリッジを用いるDIMATIX 2800マテリアル印刷機を用いてガラス製スライド上に印刷し、銀ナノ粒子の細い茶色の線を形成した。銀ナノ粒子の細線は炉内で140で10分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profilerを用いて計測される約90 nmの厚みと98 μmの幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。焼鈍銀線の平均導電率は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブによる計測では $2.7 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。

【0079】

(比較例7)

20

インク組成物Qは、評価1のインク組成物Jと全く同一である。前記した如く、銀ナノ粒子の細線は炉内で140で10分にわたり加熱し、銀ナノ粒子を焼鈍し、Veeco Dektak 6M Surface Profilerを用いて計測される約54 nmの厚みと232 μmの幅を有する輝く鏡状の細線を形成した。平均導電率 $1.4 \times 10^4 \text{ S/cm}$ は、KEITHLEY 4200-SCS 2点プローブにより計測した。

【0080】

実施例6~7と比較例6とに前記した如く、100 μm未満の線幅を有する試料では、シリコン変性ポリアクリレート化合物濃度の増大は、より幅狭の線を生じさせなかった。しかしながら、実施例8~10と比較例6とに前記した如く、200 μmを上回る線幅を有する試料では、シリコン変性ポリアクリレート化合物濃度の増大がまさに、より幅狭の線を生じさせた。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 133/14 (2006.01) C 0 9 D 133/14

(72)発明者 ユーリン・ワン
カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 3シー2 オークヴィル ヘリテージ・ウェイ 1409
(72)発明者 マーヤ・モクタリ
カナダ国 オンタリオ州 エム1ティー 1ゼット1 トロント バーチャード・ストリート 1
0
(72)発明者 ロジャー・イー・ゲイナー
カナダ国 オンタリオ州 エル6エル 5ジー7 オークヴィル ヴァンガード・クレセント 5
14
(72)発明者 ユィリアン・ウー¹
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 0シー6 オークヴィル テーラーウッド・ドライブ
2394

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特表2007-512402 (JP, A)
特開2003-295490 (JP, A)
特開2002-019264 (JP, A)
特開2002-096552 (JP, A)
特表2010-521564 (JP, A)
特開2007-141521 (JP, A)
特表2009-500645 (JP, A)
特開2005-314712 (JP, A)
特表2008-508321 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0