

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7235453号
(P7235453)

(45)発行日 令和5年3月8日(2023.3.8)

(24)登録日 令和5年2月28日(2023.2.28)

(51)国際特許分類

C 0 9 D	11/38 (2014.01)	C 0 9 D	11/38	
C 0 9 D	11/03 (2014.01)	C 0 9 D	11/03	
C 0 9 D	11/52 (2014.01)	C 0 9 D	11/52	
B 4 1 M	5/00 (2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0
H 0 1 B	1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/22	A

請求項の数 6 (全19頁)

(21)出願番号 特願2018-145730(P2018-145730)
 (22)出願日 平成30年8月2日(2018.8.2)
 (65)公開番号 特開2019-44156(P2019-44156A)
 (43)公開日 平成31年3月22日(2019.3.22)
 審査請求日 令和3年7月30日(2021.7.30)
 (31)優先権主張番号 15/692,201
 (32)優先日 平成29年8月31日(2017.8.31)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 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 068
 51-1056 ノーウォーク メリット
 7201
 (74)代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74)代理人 100109070
 弁理士 須田 洋之
 (74)代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74)代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜
 (74)代理人 100109335

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性銀印刷のための分子有機反応性インク

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

銀塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、
 安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、
 任意の溶媒と、を含み、
 前記安定フリーラジカルが、ニトロキシド、トリチルラジカル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記ニトロキシドが、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル)オキシル、(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル)オキシル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

金属ナノワイヤを含まない、インク組成物。

【請求項2】

前記金属塩アミン錯体が、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、及びこれらの組み合わせからなる群のメンバーを含むアミンを使用して形成される、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

前記溶媒が、水、有機溶媒、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記金属塩アミン錯体の前記アミンが、前記金属塩と前記金属塩アミン錯体を形成することに加えて、前記溶媒としてさらに機能する、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】

銀塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体を形成するステップと、
安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物を前記金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、を含み、

前記安定フリーラジカルが、ニトロキシド—トリチルラジカル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記ニトロキシドが、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル)オキシル、(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル)オキシル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記インクが金属ナノワイヤを含まない、プロセス。

【請求項6】

銀塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物を提供するステップと、

前記インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、

前記基板上の前記堆積特徴部を処理して、前記基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含み、

前記安定フリーラジカルが、ニトロキシド—トリチルラジカル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記ニトロキシドが、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル)オキシル、(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル)オキシル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記インク組成物が、金属ナノワイヤを含まない、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本明細書には、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物を開示する。また、金属塩アミン錯体を形成するステップと、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物を金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、を含むプロセスを開示する。また、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物を提供するステップと、インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、基板上の堆積特徴部を処理して基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含むプロセスを開示する。

【0002】

導電性インクは、電子デバイス用途のための導電パターンを製造するために望ましい。

【0003】

現在、導電パターンを印刷するための3つの幅広い方法がある。1つの方法は、金属フレークを印刷することである。第2の方法は、金属の安定化されたナノ粒子を調製し、続けてそれらを印刷し、その後焼結することである。この方法は、バルク金属が必要とするよりもはるかに低い温度で焼結することができる。第3の方法は、金属錯体を印刷し、その後それらを化学的手段によって画像基板または物体上で金属に変換する方法である。

【0004】

印刷可能な電子インクは、典型的には、これらの方法、例えば、銀フレークの印刷、銀

10

20

30

40

50

ナノ粒子の印刷、または印刷前の導電性素子、もしくは導電性前駆体としての銀錯体の使用のうちの1つを用いる。これらのインクカテゴリの各々について、インクの安定性、調製の容易さ、及び印刷後の要件において欠点があり得る。金属フレークは、インクジェット印刷によって印刷することが困難な場合がある。ナノ粒子インクは、調製すること、及び安定性を維持することが難しい場合がある。ナノ粒子のサイズのわずかな増加、例えば平均粒径が5ナノメートルから10ナノメートルに増加した場合であっても、結果として焼結温度が30変化する可能性がある。金属錯体前駆体は、印刷ラチチュードの点で柔軟性を提供するが、調製及び取り扱いが困難であり得、コストが高くなる可能性がある。

【0005】

銀ナノ粒子インクを含む溶液処理可能な導電性材料は、電子デバイスの統合において重要な役割を果たす。好適な溶媒中に容易に分散され得、スピンドルコーティング、ディップコーティング、エアロゾル印刷、及びインクジェット印刷技術を含む低成本の溶液堆積及びパターニング技術によって、電極及び電気インターフェースなどの電子デバイスに様々な導電性特徴部を製造するために使用され得る導電性インクが特に望ましい。

10

【0006】

Xerox(登録商標)Corporationは、有機アミンによって安定化されるナノ銀粒子を発明した。参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許第8,765,025号は、有機安定化金属ナノ粒子及び溶媒を含む金属ナノ粒子組成物について記載しており、選択された溶媒は、以下のハンセン溶解度パラメータを有する：分散パラメータ約16 MPa^{0.5}以上、極性パラメータと水素結合パラメータとの和が約8.0 MPa^{0.5}以下。参考によってその全体が本明細書に援用される米国特許第7,270,694号は、安定化銀ナノ粒子を調製するためのプロセスについて記載しており、このプロセスは、銀化合物を、還元剤、有機アミンを含む安定剤、及び溶媒を含む第1の混合物に漸進的に添加することによって、銀化合物を、ヒドラジン化合物を含む還元剤と反応させるステップを含む。

20

【0007】

参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許出願第13/866,704号は、銀化合物を、還元剤、有機アミンを含む安定剤、及び溶媒を含む第1の混合物に漸進的に添加することによって、銀化合物を、ヒドラジン化合物を含む還元剤と反応させるステップを含む第1の方法によって調製された安定化された金属含有ナノ粒子について記載している。参考によってその全体が本明細書に援用される米国特許出願第14/188,284号は、グラビア印刷及びフレキソ印刷のための高銀含有量を有する導電性インク及びこのような導電性インクを製造するための方法について記載している。

30

【0008】

参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許出願第15/061,618号は、その要約に、金属ナノ粒子と、金属ナノ粒子と相溶性である少なくとも1種の芳香族炭化水素溶媒と、金属ナノ粒子と相溶性である少なくとも1種の脂肪族炭化水素溶媒と、を含むインク組成物であって、インク組成物の総重量に基づいて、約45重量%を超える金属含有量を有し、かつ約20～約30の温度で約5～約30センチポアズの粘度を有する、インク組成物について記載している。インク組成物を調製するためのプロセス。空気圧エアロゾル印刷を含むインク組成物を印刷するためのプロセス。

40

【0009】

参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許出願第14/630,899号は、その要約に、印刷システムを選択するステップと、印刷システムに合致するインク特性を有するインク組成物を選択するステップと、インク組成物を基板上に堆積させて画像を形成するか、堆積特徴部を形成するか、またはこれらの組み合わせを行うステップと、任意により、堆積特徴部を加熱して、基板上に導電性特徴部を形成するステップと、インク組成物を堆積後にポストプリンティング処理を行うステップと、を含む、プロセスについて記載している。

【0010】

50

参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許出願第 14 / 594,746 号は、その要約に銀ナノ粒子、ポリスチレン、及びインクビヒクルを含むナノ銀インク組成物について記載している。銀ナノ粒子、ポリスチレン及びインクビヒクルを組み合わせるステップを含むナノ銀インク組成物を調製するためのプロセス。フレキソ印刷及びグラビア印刷プロセスを用いて基板上に導電性特徴部を形成するプロセスであって、このプロセスは、銀ナノ粒子、ポリスチレン及びインクビヒクルを含むナノ銀インク組成物を提供するステップと、基板上にナノ銀インク組成物を堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、基板上で堆積特徴部を加熱して、基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含む。

【0011】

10

参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許出願第 15 / 339,399 号は、その要約において、金属ナノ粒子と、インク組成物に所望の粘度を付与し、金属ナノ粒子の焼結温度で蒸発する粘性熱分解性液体と、任意の溶媒と、を含み、インク組成物の総重量に基づいて、約 25 重量 % 未満の金属含有量を有し、かつ約 20 ~ 約 30 の温度で約 50 ~ 約 200 センチポアズの粘度を有する、インク組成物について記載している。インク組成物を調製するためのプロセス及びインク組成物を印刷するためのプロセス。インク組成物を含むフレキソ印刷プロセスまたはグラビア印刷プロセス。

【0012】

20

現在入手可能な導電性インクは、それらの意図された目的に適しているが、導電性インク用途に好適な改良インクが必要とされている。さらに、低成本で、調製が容易で、印刷後の複雑さが低いインクを調製するための代替手段が必要とされている。さらに、二次元印刷及び三次元印刷の両方の用途のための導電性インクとして好適であるその改良インクが必要とされている。

【0013】

前述の米国特許及び特許公報の各々の適切な構成要素及びプロセスの態様は、その実施形態において本開示のために選択されてもよい。さらに、本出願を通して、様々な刊行物、特許、及び公開された特許出願は、特定の引用によって参照される。本願に関連する刊行物、特許及び公開された特許出願の開示は、本発明が関係する当該技術の現状をより完全に説明するために、本開示に参照によって援用される。

【発明の概要】

30

【0014】

金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物が開示される。

【0015】

金属塩アミン錯体を形成するステップと、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物を金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、を含むプロセスもまた記載される。

【0016】

40

また、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物を提供するステップと、インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、基板上の堆積特徴部を処理して基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含むプロセスについて記載される。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本明細書の分子有機反応性インク組成物は、室温で安定している棚用インクを含む。分子有機反応性インクは、堆積させ（印刷させるなど）、蒸発させて導電性特徴部を生成することができる。インク組成物は、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカルと、任意の溶媒と、を含む。

50

【 0 0 1 8 】

ある実施形態では、本明細書のインク組成物は、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含む。

【 0 0 1 9 】

ある実施形態では、金属塩前駆体をアミンと組み合わせて最初にアミン金属錯体を形成する。アミン金属錯体は、安定フリーラジカルと混合される。安定フリーラジカルの存在下では、アミン金属錯体は、室温で安定している。得られたインクは、任意の好適なまたは所望の印刷プロセスを使用して印刷することができる。次いで、ある実施形態では、印刷されたインクは、室温から導電性金属通路をもたらすのに適した高温に加熱される。ある実施形態では、アミン金属錯体はアミン銀錯体である。

10

【 0 0 2 0 】

ある実施形態では、金属塩前駆体をアミンと組み合わせて最初にアミン金属錯体を形成する。次いで、アミン金属錯体を光酸発生剤材料と混合し、ある実施形態では、室温で単純に混ぜ合わせて混合する。得られたインクは、任意の好適なプロセスまたは所望のプロセスを用いて印刷することができる。ある実施形態では、印刷されたインクは、次いで、任意の好適なまたは所望の温度、ある実施形態では、室温から用途に応じて選択された高温で、照射、ある実施形態では紫外線（UV）照射、に曝露され、金属錯体を還元し、導電性金属通路となる酸を生成する。ある実施形態では、アミン金属錯体はアミン銀錯体である。

20

【 0 0 2 1 】**金属塩**

本明細書の実施形態のために選択される金属塩は、任意の好適なまたは所望の金属を含むことができる。ある実施形態では、金属塩は、銀、コバルト、銅、ニッケル、金、パラジウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される金属を含む。

【 0 0 2 2 】

ある実施形態では、銀は、元素の銀、銀合金、またはこれらの組み合わせであってもよい。ある実施形態では、銀は、純粋な銀、銀合金、または銀化合物でコーティングまたはめっきされた基材であってもよい。例えば、基材は、銀メッキを施した銅フレークであってもよい。銀合金は、これらに限定されるものではないが、Au、Cu、Ni、Co、Pd、Pt、Ti、V、Mn、Fe、Cr、Zr、Nb、Mo、W、Ru、Cd、Ta、Re、Os、Ir、Al、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Pb、Bi、Si、As、Hg、Sm、Eu、Th、Mg、Ca、Sr及びBaから選択される少なくとも1種の金属から形成され得る。

30

【 0 0 2 3 】

ある実施形態では、銀化合物は、(i) 1種以上の他の金属及び(ii) 1種以上の非金属のいずれかまたは両方を含み得る。好適な他の金属としては、例えば、Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、及びNi、ならびに特にAu、Pt、Pd、Cu、Cr、Ni、及びこれらの混合物の遷移金属が挙げられる。例示的な金属複合体は、Au-Ag、Ag-Cu、Au-Ag-Cu及びAu-Ag-Pdである。金属複合体中の好適な非金属は、例えば、Si、C及びGeが挙げられる。特定の実施形態では、銀は元素銀からなる。

40

【 0 0 2 4 】

ある実施形態では、金属は元素の銀のみを含んでいてもよく、または他の金属との複合体を含む銀複合体であってもよい。このような銀化合物は、(i) 1種以上の他の金属及び(ii) 1種以上の非金属のいずれかまたは両方を含み得る。好適な他の金属としては、例えば、Au、Pt、Pd、Cu、Cr、Ni、及びこれらの混合物の遷移金属などのAl、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、及びNiが挙げられる。例示的な金属複合体は、Au-Ag、Ag-Cu、Au-Ag-Cu、及びAu-Ag-Pdである。銀複合体中の好適な非金属は、例えば、Si、C、及びGeが挙げられる。銀複合体の

50

種々の非銀成分は、例えば、約 0 . 0 1 重量% ~ 約 9 9 . 9 重量%、約 1 0 重量% ~ 約 9 0 重量% の範囲の量で存在し得る。ある実施形態では、銀複合体は、銀と 1 種、2 種、またはそれ以上の他の金属とからなる金属合金であり、銀は、例えば、少なくとも約 2 0 重量% の複合体、または約 5 0 重量% 越の複合体を含む。特に明記しない限り、銀含有複合体の成分について本明細書に記載した重量パーセントは安定剤を含まない。

【 0 0 2 5 】

銀複合体からなる銀は、例えば、(i) 銀化合物（または、銀 (I) イオン含有化合物などの化合物）と、(ii) 還元ステップ中の別の金属塩（もしくは塩）または別の非金属（複数可）との混合物を用いることによって作られてもよい。

【 0 0 2 6 】

金属塩は、金属塩アミン錯体中に、任意の好適な量または所望の量で存在し得る。ある実施形態では、金属塩は、金属塩アミン錯体中に、約 1 5 ~ 約 5 0 モル%、または約 2 5 ~ 約 4 0 モル%、または約 3 3 ~ 約 3 5 モル% の量で存在する。

【 0 0 2 7 】

ある実施形態では、金属塩アミン錯体は、銀塩アミン錯体または銀塩アンモニア錯体を含む。

【 0 0 2 8 】

本明細書のインク組成物において、アミンの存在下での金属塩は、金属塩アミン錯体を形成する。ある実施形態では、安定な遊離ニトロキシドの存在下では、インク組成物は室温で安定している。室温は、例えば、約 2 0 ~ 約 2 5 であり得る。

【 0 0 2 9 】

任意の好適なまたは所望の金属塩を選択することができる。本明細書の上記の金属を含む金属塩については、任意の好適な金属または所望の金属を使用することができる。ある実施形態では、金属塩は、コバルト、銀、銅、ニッケル、金、パラジウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される金属を含む。ある実施形態では、金属塩は、金属安息香酸塩、金属ハロゲン化物、金属炭酸塩、金属クエン酸塩、金属ヨウ素酸塩、金属ヨウ化物、金属亜硝酸塩、金属硝酸塩、金属酢酸塩、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硫化物、金属トリフル酢酸塩、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【 0 0 3 0 】

特定の実施形態では、金属塩は、硝酸銀、酢酸銀、フッ化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるメンバーを含む。

【 0 0 3 1 】

アミン

金属塩アミン錯体については、任意の好適なアミンまたは所望のアミンを選択することができる。ある実施形態では、金属塩アミン錯体は、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、及び異性体、これらの組み合わせ、エチレンジアミンなどのジアミン、トリアミン、ポリアミン、及びこれらの組み合わせからなる群のメンバーを含むアミンを用いて形成される。

【 0 0 3 2 】

アミンは、金属塩アミン錯体中に、任意の好適な量または所望量で存在し得る。ある実施形態では、アミンは、金属塩アミン錯体中に、約 5 0 ~ 約 5 0 0 モル%、または約 2 0 0 ~ 約 4 0 0 モル%、または約 2 0 0 ~ 約 3 0 0 モル% の量で存在する。

【 0 0 3 3 】

金属塩アミン錯体は、任意の好適な量または所望の量でインク組成物中に存在し得る。ある実施形態では、金属塩アミン錯体は、インク組成物の総重量に基づいて、インク組成物中に、約 5 ~ 約 8 0 重量%、または約 1 0 ~ 約 5 0 重量%、または約 1 5 ~ 約 3 5 重量% の量で存在する。

【 0 0 3 4 】

安定フリーラジカル

インク組成物は、一旦銀イオンが脱保護されると、銀イオンを銀金属に還元することが

10

20

30

40

50

できる化合物を含む。

【0035】

ある実施形態では、インク組成物は、安定フリーラジカルを含む。本明細書で使用される安定フリーラジカルは、固体または溶液のいずれかとして安定している不対電子を有する分子を意味する。

【0036】

任意の好適または所望の安定フリーラジカルを選択することができる。ある実施形態では、安定フリーラジカルは、アミノキシリ基（ニトロキシドとしても公知である）、ヒドラジル基及びトリチル基、ならびにこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物である。

10

【0037】

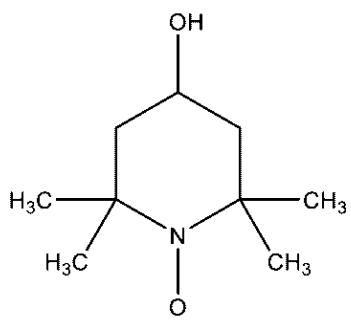
特定の実施形態では、安定フリーラジカルは、ヒドロキシテンポ、テンポ、オキソテンポ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるニトロキシドである。

【0038】

ある実施形態では、4 - ヒドロキシ - TEMPO または TEMPO-L とも呼ばれるヒドロキシテンポ（正式には 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシリ）は、次式の化合物である。

【0039】

【化1】



20

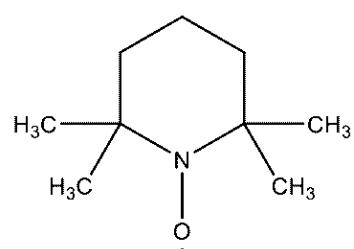
【0040】

30

ある実施形態では、(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジン - 1 - イル) オキシリとも呼ばれるテンポは、次式の化合物である。

【0041】

【化2】



40

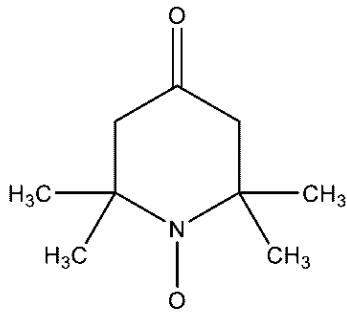
【0042】

ある実施形態では、4 - オキソ - テンポとも呼ばれるオキソテンポは、次式の化合物である。

【0043】

50

【化3】



10

【0044】

安定フリーラジカルは、インク組成物中に任意の好適な量または所望の量で存在することができる。ある実施形態では、安定フリーラジカルは、銀塩濃度の約10～約200モル%、または約30～約150モル%、または約50～約100モル%の量でインク組成物中に存在する。

【0045】

特定の実施形態では、銀塩前駆体とアミンとを組み合わせてアミン銀錯体を形成する。その後、アミン銀錯体は、安定フリーラジカル、ある実施形態では安定な遊離ニトロキシドと室温で単純な混ぜ合わせにより混合して、インク組成物を形成する。次いで、インク組成物は、任意の好適なまたは所望の印刷プロセスを使用して、ある実施形態では、二次元印刷プロセス、三次元印刷プロセス、またはこれらの組み合わせを使用して印刷し、次いで、室温から、アミンを除去するのに十分な好適な温度まで加熱し、導電性銀画像を形成することができる。いくつかの実施形態では、アミンを室温で蒸発させることができる。導電性銀画像は、任意の好適なまたは所望の用途のために、ある実施形態では、回路または三次元物体のための導電性銀通路をもたらすために、使用され得る。

20

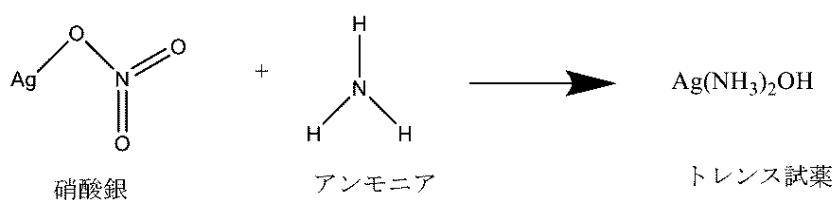
【0046】

銀を調製するための洗練された方法は、以下の反応スキームに従って硝酸銀をアンモニアと混合して銀アンモニア錯体を調製するトレンス試薬の使用を介する方法である。

【0047】

30

【化4】



【0048】

次いで、銀アンモニア錯体（トレンス試薬）を異なる手段で還元して純粋な銀を得ることができる。

40

【0049】

銀は純粋な金属に還元するために電子を必要とする。任意の好適なまたは所望の方法を用いて、電子を提供することができる。ある実施形態では、安定フリーラジカルを選択することができる。特定の実施形態では、電子源は、安定フリーラジカル電子源としてニトロキシドを用いることによって提供され得る。

【0050】

安定フリーラジカルを金属塩溶液と混合すると、結果的に瞬間的に純金属が形成される。したがって、安定フリーラジカルを硝酸銀溶液と混合すると、結果的に瞬間的に純銀が形成される。

50

【 0 0 5 1 】

ある実施形態では、本明細書の方法は、錯体を不安定化させ、アミンが蒸発し、金属硝酸塩が安定フリーラジカルによって還元されるまで、安定インク組成物を提供するために、トレンス試薬を安定フリーラジカル、ある実施形態ではニトロキシド、と混合することを含む。

【 0 0 5 2 】

アミンの蒸発は、任意の好適なまたは所望の方法によって達成することができる。ある実施形態では、蒸発は室温または高温のいずれかで行うことができる。ある実施形態では、高温は、約40～約150、または約50～約130、または約60～約120であり得る。

10

【 0 0 5 3 】**光酸発生剤**

ある実施形態では、光発生酸を用いて、導電性金属を印刷するための分子有機反応性インクが提供される。

【 0 0 5 4 】

ある実施形態では、本明細書の方法は、インク組成物が照射されて酸を生成し錯体が金属に還元されるまで、トレンス試薬と光酸発生剤材料とを混合して安定しているインク組成物を提供することを含む。

【 0 0 5 5 】

ある実施形態では、金属塩前駆体をアミンと組み合わせて最初にアミン金属錯体を形成する。次いで、アミン金属錯体を光酸発生剤材料と混合する。

20

【 0 0 5 6 】

したがって、金属が還元され得るように処理されるまで安定している、安定フリーラジカルを含む本明細書に記載の実施形態と同様に、酸はこの還元を達成することができる。この概念は、塩基との即時の反応を引き起こさずにトレンス試薬と容易に混合することができ、かつUV光を照射すると、in-situで酸を生成し、これにより錯体を金属銀に還元する光発生酸を使用することである。アミンの蒸発を増加させるための熱の使用も同時にを行うことができる。

【 0 0 5 7 】

任意の好適なまたは記載された光酸発生剤を、本明細書の実施形態のために選択することができる。光酸発生剤は、フォトレジスト分野において周知であり、その業界で一般的に使用されている。従って、一般的な光酸発生剤は、BASFによって販売されているようなものであり、イオン系（水性用）及び非イオン系の両方として入手可能である。例としては、Irgacure（登録商標）250、CGI 725、Irgacure（登録商標）PAG 103などが挙げられる。他の好適な光酸発生剤としては、硝酸塩及びトリフラートなどの容易に入手可能なジフェニルヨードニウム塩が挙げられる。

30

【 0 0 5 8 】

インクの硬化性成分の硬化を開始させるための放射線、例えばUV光線を吸収する光開始剤を光酸発生剤として使用することができる。フリーラジカル重合によって硬化されるインク、例えばアクリレート基を含むインクまたはポリアミドからなるインクのための光開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、-ヒドロキシアルキルフェノン、-アミノアルキルフェノン及びアシルホスフィンなどの、IRGACURE及びDAROCURの商品名でCibaから販売されている光開始剤に言及され得る。具体例としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（BASF LUCIRIN TPOとして入手可能）、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド（BASF LUCIRIN TPO-Lとして入手可能）、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニル-ホスフィンオキシド（Ciba IRGACURE 819として入手可能）及び他のアシルホスフィン、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル-2-(4-モルホリニル)-1-プロパン（Ciba IRGACURE 907として入手可能）及び1-(4-(2-ヒド

40

50

ロキシエトキシ)フェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン (Ciba IRGACURE 2959として入手可能)、2 - ベンジル 2 - ジメチルアミノ 1 - (4 - モルホリノフェニル)ブタノン - 1 (Ciba IRGACURE 369として入手可能)、2 - ヒドロキシ - 1 - (4 - (4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオニル) - ベンジル) - フェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン (Ciba IRGACURE 127として入手可能)、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルホリン - 4 - イルフェニル) - ブタノン (Ciba IRGACURE 379として入手可能)、チタノセン、イソプロピルチオキサントン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシリルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、ジフェニル - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、オリゴ(2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - (1 - メチルビニル)フェニル)プロパノン)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン、ベンジル - ジメチルケタール、及びこれらの混合物が挙げられる。アミン相乗剤、すなわち光開始剤に水素原子を供与し、それによって重合を開始させるラジカル種を形成する共開始剤も挙げられる(アミン相乗剤は、インク内に溶解された酸素も消費することができる。酸素がフリーラジカル重合を阻害すると、その消費が重合速度を増加させる)(例えばエチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート及び2 - エチルヘキシリ - 4 - ジメチルアミノベンゾエートなど)。この列挙は包括的なものではなく、UV光などの所望の波長の放射線に曝露されたときにフリーラジカル反応を開始する任意の公知の光開始剤を制限なしに使用することができる。

【0059】

本明細書で使用する放射線は、光及び熱源など、開始剤の存在下または不存在下での放射線源への曝露時の硬化のすべての形態を包含することを意図する。例示的な放射線硬化経路としては、これらに限定するものではないが、例えば200 ~ 400 nmの波長を有する紫外線(UV)光またはそれ以上の可視光を好ましくは光開始剤及び/または増感剤の存在下で用いて硬化させること、好ましくは光開始剤の非存在下で、電子線照射を用いて硬化させること、高温熱開始剤(好ましくは噴射温度ではほとんど不活性である)及びそれらの適切な組み合わせの存在下または非存在下で、熱硬化を用いて硬化させること、が挙げられる。実施形態では、照射は紫外線照射を含む。

【0060】

照射は、任意の好適な時間または所望の時間で行うことができる。ある実施形態では、印刷されたインクは、約0.1秒~約10分、または約5秒~約1分、または約10秒~約30秒の期間照射され得る。

【0061】

特定の実施形態では、印刷されたインクは、約0.1秒~約10分、または約5秒~約1分、または約10秒~約30秒の期間にわたってUV照射され得る。

【0062】

金属塩アミン錯体は、上記のように、任意の好適な量または所望の量でインク組成物中に存在し得る。

【0063】

光酸発生剤は、任意の好適なまたは所望の量でインク組成物中に存在することができる。ある実施形態では、光酸発生剤は、金属塩濃度、ある実施形態では銀塩濃度、の約10 ~ 約200モル%、または約30 ~ 約150モル%、または約50 ~ 約100モル%の量でインク組成物中に存在する。

【0064】

熱酸発生剤

ある実施形態では、熱発生剤酸を用いて、導電性金属を印刷するための分子有機反応性インクが提供される。

【0065】

10

20

30

40

50

ある実施形態では、本明細書に記載のアミン金属錯体は、室温で単純に混ぜ合わせることで熱酸発生剤材料と混合される。次いで、得られたインクを適切なプロセスを用いて2Dまたは3D印刷し、次いで室温から約130℃以下などの高温（用途に応じて）まで加熱して、金属錯体を還元する酸を生成し、回路または3D物体用の導電性金属通路をもたらす。

【0066】

ある実施形態では、本明細書の方法は、インク組成物が加熱されて酸を生成し錯体が金属に還元されるまで、トレンス試薬を熱酸発生剤材料と混合して安定なインク組成物を提供するステップを含む。

【0067】

ある実施形態では、金属塩前駆体をアミンと組み合わせて最初にアミン金属錯体を形成する。次いで、アミン金属錯体を熱酸発生剤材料と混合する。

【0068】

ある実施形態では、酸は還元を達成することができる。この概念は、塩基との即時の反応を引き起こすことなくトレンス試薬と容易に混合することができ、加熱時にin-situで酸を生成し、錯体を金属銀に還元するブロック酸を使用することである。熱の使用はまた、塩基の蒸発を容易にし、銀金属の形成を助ける。これにより、錯化アミン及びブロック酸の賢明な選択により、熱により発生した酸は銀塩を100℃以下で金属銀に還元する。

【0069】

任意の好適なまたは所望の熱酸発生剤を、本明細書の実施形態のために選択することができる。市販のブロック酸は、アミンブロックされているかまたは共有結合的にブロックされているかのいずれかとして入手可能である。市販の材料は、例えばKing Industriesから得ることができる。異なる温度の酸発生剤については、表1を参照されたい。

【0070】

【表1】

表1

ブロック酸触媒	分硬度 (°C)
NACURE 8924	25
NACURE 2500	80
NACURE 2501	80
NACURE 2530	80
NACURE X49-110	90
NACURE 2107	90
NACURE 2547	90
NACURE 2558	90
NACURE 3327	107

10

20

30

40

【0071】

加熱は、任意の好適なまたは所望の温度まで加熱することを含み得る。ある実施形態では、印刷されたインクは、約40～約150℃、または約60～約120℃、または約80～約100℃の温度まで加熱することができる。

【0072】

加熱は、任意の好適な時間または所望の時間で行うことができる。ある実施形態では、印刷されたインクは、約1～約180分、または約20～約120分、または約30～約60分の期間加熱することができる。

【0073】

50

金属塩アミン錯体は、上記のように、任意の好適な量または所望の量でインク組成物中に存在し得る。

【0074】

熱酸発生剤は、任意の好適な量または所望の量でインク組成物中に存在することができる。ある実施形態では、熱酸発生剤は、金属塩濃度、ある実施形態では銀塩濃度、約10～約200モル%、または約30～約150モル%、または約50～約100モル%の量でインク組成物中に存在する。

【0075】

溶媒

インク組成物は溶媒を含み得る。任意の好適な量または所望の溶媒を選択することができる。ある実施形態では、選択された溶媒は、銀アミン錯体／ニトロキシド系と混和性である。アミンが水溶性である場合、水または水と追加の溶媒との組み合わせを選択することができる。追加の溶媒は、水と混和性である溶媒など、任意の好適な量または所望の溶媒であり得る。水を含むことが望ましくない場合、選択されたアミンが有機溶媒に可溶であるならば、溶媒は有機溶媒であり得る。

10

【0076】

ある実施形態では、溶媒は、水、有機溶媒、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。特定の実施形態では、溶媒は、水、アルコール、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0077】

好適な水混和性溶媒は、これらに限定するものではないが、ブタノール、アセトアルデヒド、アセトン、アセトニトリル、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブトキシエタノール、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、エタノール、エチルアミン、エチレングリコール、ギ酸、フルフリルアルコール、グリセロール、メタノール、メチルジエタノールアミン、1-プロパノール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-プロパノール、プロピレングリコール、ピリジン、テトラヒドロフラン、トリエチレングリコール、テトラヒドロフラン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0078】

溶媒は、インク組成物中に任意の好適な量または所望の量で存在させることができる。ある実施形態では、溶媒は、インク組成物の総重量に基づいて、インク組成物錯体中に、約5～約95重量%、または約10～約70重量%、または約15～約50重量%の量で存在する。

30

【0079】

ある実施形態では、金属アミン錯体のアミンは、金属塩と金属アミン錯体を形成することに加えて、溶媒としてさらに機能する。この場合、インク組成物は任意により水または他の溶媒を含むことができるか、または唯一の溶媒として金属アミン錯体のアミンを含むことができる。このような場合、アミンは重量の大部分を占める。ある実施形態では、アミンは、インク組成物の総重量に基づいて、インク組成物中に、約5～約95重量%、または約10～約70重量%、または約15～約50重量%の量で存在する。

40

【0080】

インク組成物は、成分の単純な混ぜ合わせなどの任意の好適なプロセスによって調製することができる。1つのプロセスは、すべてのインク成分を一緒に混合し、混合物を濾過してインクを得ることを必要とする。インクは、成分を混合し、所望であれば加熱し、濾過した後、所望の追加の添加剤を混合物に添加し、均質な混合物が得られるまで、室温で適度に振盪しながら、ある実施形態では、約5分から約10分、最大約24時間、混合することにより調製することができる。あるいは、すべての成分を混合し、所望であれば加熱し、かつ濾過するなど、任意の所望の手順に従って行われるインク調製プロセス中に、任意のインク添加剤を他のインク成分と混合することができる。

50

【 0 0 8 1 】

ある実施形態では、本明細書のプロセスは、金属塩アミン錯体を形成するステップと、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物を金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、を含む。

【 0 0 8 2 】

ある実施形態では、インク組成物は、金属塩アミン錯体を形成するステップと、安定フリーラジカルを金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、を含むプロセスによって調製され得る。

【 0 0 8 3 】

ある実施形態では、インク組成物は、金属塩アミン錯体を形成するステップと、安定フリーラジカルを金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、によって調製され得、金属塩アミン錯体を形成するステップは、金属塩と水とを混合するステップと、アミンを添加して金属塩アミン錯体を形成するステップと、を含む。

10

【 0 0 8 4 】

ある実施形態では、インク組成物は、金属塩アミン錯体を形成するステップと、安定フリーラジカルを金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、によって調製され得、金属塩アミン錯体を形成するステップは、金属塩を提供するステップと、アミンを添加して金属塩アミン錯体を形成するステップとを含み、アミンは、金属塩と金属アミン錯体を形成するステップに加えて、インク溶媒として機能する。

【 0 0 8 5 】

インク組成物は、任意の好適なまたは所望の印刷ステップで使用することができる。分子有機反応性インク組成物は、任意の好適な方法または所望の方法によって堆積させることができる。ある実施形態では、分子有機反応性インク組成物は、分子有機反応性インク組成物を基板、ある実施形態ではポリエチレンテレフタレート(P E T)フィルム上にコーティングし、アミンを蒸発させ、任意により結果として得られる層の抵抗性を測定することを含む方法によって堆積させることができる。

20

【 0 0 8 6 】

ある実施形態では、本明細書の基板上に導電性特徴部を形成するためのプロセスは、本発明のインク組成物を提供するステップと、インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、基板上の堆積特徴部を加熱して、基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含む。ある実施形態では、基板上に導電性特徴部を形成するためのプロセスは、インクジェット印刷プロセス、二次元印刷プロセス、三次元印刷プロセス、フレキソ印刷プロセス、グラビア印刷プロセス、またはこれらの組み合わせを含む。

30

【 0 0 8 7 】

ある実施形態では、本明細書のプロセスは、本発明のインク組成物を提供するステップと、基板上にインク組成物を堆積させて、堆積特徴部、インク画像、またはこれらの組み合わせを形成するステップを含む。ある実施形態では、このプロセスは、基板上の導電性特徴部を形成するために、基板上の堆積特徴部を加熱または別の方法で処理することをさらに含む。

【 0 0 8 8 】

ある実施形態では、本明細書のプロセスは、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物を提供するステップと、インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、基板上の堆積特徴部を処理して基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含む。

40

【 0 0 8 9 】

また、ある実施形態では、本明細書のプロセスは、金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリーラジカルと、任意の溶媒と、を含むインク組成物を提供するステップと、インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、基板上の堆積特徴部を処理して基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含むプロセ

50

スについて記載される。

【 0 0 9 0 】

堆積特徴部を処理することは、任意の好適な方法または所望の方法、ある実施形態では、結果として印刷された画像から導電性特徴部を形成する方法、を含むことができる。ある実施形態では、堆積特徴部を処理することは、金属塩アミン錯体の金属塩を基板上で還元して導電性特徴部を形成させ得るアミンを蒸発させるか、または蒸発させ得るステップを含む。

【 0 0 9 1 】

処理することは、任意の好適なまたは所望の温度または他の条件で、任意の好適な方法または所望の方法によって行うことができる。ある実施形態では、堆積特徴部を処理することは、アミンを蒸発させることを含む。ある実施形態では、堆積特徴部を処理することは、室温でアミンを蒸発させて、金属塩アミン錯体の金属塩を基板上で還元して、導電性特徴部を形成させ得ることを含む。

10

【 0 0 9 2 】

ある実施形態では、堆積特徴部を処理するステップは、約 30 ~ 約 140 、または約 45 ~ 約 125 、または約 60 ~ 約 90 の高温でアミンを蒸発させるステップを含む。

【 0 0 9 3 】

したがって、コーティングされた基板は、任意の好適なまたは所望の温度で乾燥させることができる。ある実施形態では、コーティングされた基板は、約 25 ~ 約 150 、または約 40 ~ 約 120 、または約 60 ~ 約 90 の温度で乾燥される。特定の実施形態では、P E T フィルムなどのコーティングされたフィルムは、室温、 50 及び 130 で乾燥される。フィルムの重量は乾燥するまで測定することができ、最終的な抵抗性はその時点で測定することができる。

20

【 0 0 9 4 】

インク組成物からの導電性素子などの導体要素の製造は、特に、基板上の他の任意の層（複数可）の形成前または形成後の任意の好適な時間に、二次元印刷法、三次元印刷法、フレキソ印刷法及びグラビア印刷法などの任意の好適な堆積技術を用いて、基板上に組成物を堆積させることによって行うことができる。したがって、基板上のインク組成物の堆積は、基板上または層状材料を既に含む基板上、例えば半導体層及び / または絶縁層のいずれかで生じ得る。

30

【 0 0 9 5 】

上部に金属特徴部を堆積させる基板は、シリコン、ガラスプレート、プラスチックフィルム、シート、布、または紙などの任意の好適な基板であってもよい。構造的に可撓性のデバイスには、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドシートなどのプラスチック基板を使用し得る。印刷寸法は、任意の好適な印刷寸法または所望の印刷寸法であってもよい。基板の厚さは、任意の好適なまたは所望の厚さであってもよい。ある実施形態では、基板の厚さは、特に可撓性プラスチック基板の場合、例えば、約 10 マイクロメートル ~ 10 ミリメートル以上、または約 50 マイクロメートル ~ 約 2 ミリメートル、ガラスまたはシリコンなどの剛性基板の場合は、約 0.4 ~ 約 10 ミリメートルであってもよい。

40

【 0 0 9 6 】

堆積させたインク組成物を加熱することは、約 30 ~ 約 200 などの任意の好適な温度、もしくは所望の温度、またはアミンの蒸発を引き起こし、金属塩を還元でき、それ故に電子デバイスにおいて導電性素子としての使用に好適な導電性層を形成するのに十分な任意の温度まであり得る。加熱温度は、先に堆積された層または基板の特性に不利な変化を引き起こすことのない温度である。ある実施形態では、低い加熱温度を使用することで、 200 未満のアニーリング温度を有する低コストのプラスチック基板の使用が可能になる。本明細書に記載のとおり、加熱温度は、粘性熱分解液体が分解または蒸発する温度でもある。

【 0 0 9 7 】

加熱は、約 0.01 秒 ~ 約 10 時間などの任意の好適な時間または所望の時間であり得

50

る。加熱は、空気中、不活性雰囲気下、例えば窒素またはアルゴン下、または還元性雰囲気下、例えば約1～約20体積%の水素を含有する窒素下で行うことができる。加熱は、通常の大気圧下で、または例えば約1000 mbar～約0.01 mbarの減圧下で行うこともできる。

【0098】

加熱することは、(1)アミンの蒸発、及び/または(2)任意の安定剤の除去、及び/または(3)金属のアニールのために、加熱された材料または基板に十分なエネルギーを与えることができる任意の技術を包含する。加熱技術の例としては、熱的加熱(例えば、ホットプレート、オーブン、及びバーナー)、赤外線(「IR」)放射、レーザービーム、フラッシュ光、マイクロ波放射、または紫外線(「UV」)放射、またはこれらの組み合わせが挙げられる。10

【0099】

ある実施形態では、加熱後、得られる導電性ラインは、約0.025～約10マイクロメートル、または約0.03～約5マイクロメートルの範囲の厚さを有する。特定の実施形態では、加熱後、得られる導電性ラインは、約0.04～約2.5マイクロメートルの厚さを有する。ある実施形態では、インク組成物は、約0.05～約1マイクロメートルの印刷画像ラインの厚さで約75,000～約250,000 S/cmの加熱後にバルク伝導率を有する印刷画像を提供する。

【0100】

ある実施形態では、本明細書のインク組成物は、約50,000 S/cmを超えるバルク伝導率を有する。堆積させたナノ銀インク組成物を加熱することによって生成される、得られた金属元素の導電率は、例えば、約100シーメンス/センチメートル(S/cm)超、約1,000 S/cm超、約2,000(S/cm)超、約5,000 S/cm超、約10,000 S/cm超、または約50,000 S/cm超である。20

【0101】

得られる素子は、薄膜トランジスタ、有機発光ダイオード、RFIDタグ、光電池、ディスプレイ、プリントアンテナ、及び導電性素子または構成要素を必要とする他の電子装置などの電子デバイスにおいて、電極、導電性パッド、相互接続、導電性ライン、導電性トラックなど、任意の好適なまたは所望の用途のために使用され得る。

【実施例】

【0102】

以下の実施例は、本開示の様々な種をさらに定義するために提示されている。これらの実施例は、例示に過ぎず、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。また、部及びパーセンテージは、他に指示がない限り重量基準である。30

【0103】

実施例1

対照。バイアルに、硝酸銀(1.69グラム、0.01モル)、次いでメチルアミン溶液(3グラム、0.04モル)を添加し、完全に溶解するまで(発熱)約5分間攪拌した。少量のアリコートを秤量し、次いで3枚のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にコーティングした。各コーティングフィルムをオーブン中で130℃まで加熱した。場合によっては、フィルムを取り出し、2点プローブを用いて抵抗率と共に重量損失を測定した。結果を表2に示す。40

【0104】

【表2】

表2

時間 (分)	抵抗性 (ohm) (130°C)	重量 (グラム) (130°C)
0		0.251
5	30,000	0.103
20	30,000	0.098
60	30,000	0.089

10

【0105】

実施例2

メチルアミンベースの硝酸銀・硝酸銀(1.69グラム、0.01モル)の入ったバイアルに、メチルアミン溶液(水と共に40重量%、3.1グラム、0.04モル)を添加した。これを完全に溶解するまで約5分間攪拌した後、次にヒドロキシテンポ(0.86グラム、0.005モル)を添加した。これを5分間攪拌し、オレンジ色のインクを得た。

【0106】

次いで、少量のアリコートを3枚のPETフィルム上に塗布し、次いで、それぞれを試験し、室温、50及び130でオープン中で別々に加熱した。場合によっては、フィルムを取り出し、2点プローブを用いて抵抗率と共に重量損失を測定した。設定時間後、室温及び50の温度で、フィルムを130まで加熱した。結果は表3を参照されたい。表2の下線の時間は、フィルムが130に上昇した時間数を示した。フィルムは通常一定の重量損失とした。

20

【0107】

【表3】

表3

				重量 (グラム)		
	抵抗性 (ohm)		時間	室温	50°C	130°C
時間 (分)	室温	50°C	130°C	0	0.178	0.145
8	100	2.2	1		0.132	0.095
20	50	3	0.6		0.113	0.076
<u>12</u>	0.7	2	0.6		0.083	0.062
<u>40</u>	0.5	0.5	0.6	測定せず	0.053	測定せず
<u>1,080</u>	0.6	0.6	0.6	0.049	0.042	0.047

30

40

【0108】

実施例2のインクを用いてPETフィルム上に画像を形成した。実施例2のインクを室温、60及び130で印刷した。3つの温度すべてで固体銀が形成された。温度が高いほど、印刷されたインクの銀への変換が速くなる。

【0109】

実施例3

メチルアミン、ヒドロキシテンポ、及びエタノールを含む酢酸銀・酢酸銀(1.66グラム、0.01モル)の入ったバイアルに、メチルアミン溶液(水と共に40重量%、3グラム、0.04モル)及びエタノール(1グラム)を添加した。これを完全に溶解する

50

まで攪拌し、次いでヒドロキシテンポ（0.86 g、0.005 モル）を添加した。これを5分間攪拌し、オレンジ色のインクを得た。

【0110】

次いで、少量のアリコートの1モルの酢酸銀、4モルのメチルアミン、0.5モルのヒドロキシルテンポ、1グラムのエタノール）を3枚のPETフィルム上にコーティングし、次いで、各コーティングされたフィルムを試験し、室温、50及び130でオープン中で別々に加熱した。場合によっては、フィルムを取り出し、2点プローブを用いて抵抗率と共に重量損失を測定した。設定時間後、室温及び50の温度で、フィルムを130まで加熱した。結果は表4を参照されたい。表3の下線の時間は、フィルムが130に上昇した時間数を示した。フィルムは通常一定の重量損失とした。

10

【0111】

【表4】

表4

				重量 (グラム)			
	抵抗性 (ohm)			時間	室温	50°C	130°C
時間 (分)	室温	50°C	130°C	0	0.115	0.109	0.063
5	液体	液体	20,000,000		0.115	0.069	0.014
35	液体	25	50		測定せず	0.055	0.008
60	10,000	測定せず	2		0.072	測定せず	0.008
1	測定せず	5	測定せず		測定せず	0.027	測定せず
30	測定せず	0.5	測定せず		測定せず	0.017	測定せず
60	0.5	0.3	2		0.02	0.017	0.008

【0112】

酢酸銀は水への溶解性が非常に低いので、アルコールにより、加熱中に酢酸銀のいくつかの溶解性が可能になる（アミンが蒸発すると形成されるため）。アルコールがない場合、及び急速加熱では、ニトロキシドによる還元が生じ、その結果非導電層が生じる得る前に、酢酸銀が溶液から沈殿する可能性があることに留意されたい。

20

【0113】

実施例3のインクを用いてPETフィルム上に画像を形成した。実施例3のインクを室温、60及び130で印刷した。3つの温度すべてで固体銀が形成された。温度が高いほど、印刷されたインクの銀への変換が速くなる。

30

【0114】

このように、銀構造体は、銀構造体を得るために短いインク形成ステップにおける材料の単純な混ぜ合わせと、異なる温度での単純な加熱とによって、分子有機反応性インク、ある実施形態では銀前駆体インクから形成され得る。

40

【0115】

実施例4

予測的実施例4バイアルに、硝酸銀（1.69グラム、0.01モル）、次いでブチルアミン（2.8グラム、0.04モル）を添加し、完全に溶解するまで攪拌する（発熱反応は約5分かかる）。この溶液にIrgacure（登録商標）250（4.9グラム）を添加する。次いで、このインクは、インクジェット、エアロゾル噴射、またはグラビアまたはフレキソ印刷インキのいずれかとして適用することができ、次に紫外線に曝して銀金属を得ることができる。

【0116】

50

実施例 5

予測的実施例 5 バイアルに、硝酸銀（1.69 グラム、0.01 モル）、次いでブチルアミン（2.8 グラム、0.04 モル）を添加し、完全に溶解するまで（発熱及び約 5 分間）攪拌する。これに N A C U R E X 49-110（5 グラム）を添加してもよい。次いで、このインクは、インクジェット、エアロゾル噴射、またはグラビアまたはフレキソ印刷インキのいずれかとして適用することができ、次に 100 まで加熱して金属銀を得ることができる。

【0117】

したがって、ある実施形態では金属構造体、ある実施形態では銀構造体は、金属構造体を得るために、短いインク形成ステップにおける市販の材料の単純な混ぜ合わせ、及び室温または高温での紫外線照射への単純な露光によって、または加熱して、金属前駆体インクから形成することができる。

【0118】

上記に開示された及び他の特徴部及び機能の様々なもの、またはそれらの代替物は、多くの他の異なるシステムまたは用途に望ましく組み合わせ得ることが理解されよう。また、当業者は、以下の請求の範囲に包含されることが意図されている、現在、その中で予見されず、または予期されていない種々の代替、改変、変形、または改良を引き続いて行うことができる。特許請求の範囲に具体的に列挙されていない限り、請求項のステップまたは要素は、あらゆる特定の順序、数、位置、大きさ、形状、角度、色、または材料に関して、明細書または任意の他の請求項から含意または挿入されるべきではない。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔1〕金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、

安定フリー・ラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含む、インク組成物。

〔2〕前記金属塩アミン錯体が、銀、コバルト、銅、ニッケル、金、パラジウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される金属を含む、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔3〕前記金属塩アミン錯体が、銀塩アミン錯体または銀塩アンモニア錯体を含む、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔4〕前記金属塩アミン錯体が、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、及びこれらの組み合わせからなる群のメンバーを含むアミンを使用して形成される、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔5〕前記安定フリー・ラジカルが、ニトロキシド、ヒドラジル、トリチルラジカル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔6〕前記安定フリー・ラジカルが、ヒドロキシテンポ、オキソテンポ、テンポ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるニトロキシドである、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔7〕前記溶媒が、水、有機溶媒、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔8〕前記金属アミン錯体の前記アミンが、前記金属塩と前記金属アミン錯体を形成することに加えて、前記溶媒としてさらに機能する、前記〔1〕に記載のインク組成物。

〔9〕金属塩アミン錯体を形成するステップと、

安定フリー・ラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物を前記金属塩アミン錯体に添加してインクを形成するステップと、を含む、プロセス。

〔10〕金属塩及びアミンから形成される金属塩アミン錯体と、安定フリー・ラジカル、光酸発生剤、及び熱酸発生剤からなる群から選択される化合物と、任意の溶媒と、を含むインク組成物を提供するステップと、

前記インク組成物を基板上に堆積させて堆積特徴部を形成するステップと、

前記基板上の前記堆積特徴部を処理して、前記基板上に導電性特徴部を形成するステップと、を含む、プロセス。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

弁理士 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(74)代理人 100139712
弁理士 那須 威夫
(72)発明者 バーケフ・コシュケリアン
カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセント 40
(72)発明者 マイケル・エヌ・クレティアン
カナダ国 オンタリオ州 エル5エヌ 3ヴィ8 ミシサガ コーチフォード・ウェイ 6430
(72)発明者 アデラ・ゴレデマ
カナダ国 オンタリオ州 エル9ジー 0イー1 アンカスター ジョン・フレデリック・ドライブ
335
(72)発明者 チャド・スミスソン
カナダ国 オンタリオ州 エム6エイチ 3ダブリュ3 トロント セント・クラーレンズ・アベニ
ュー 334
(72)発明者 サラ・ジェイ・ヴェラ
カナダ国 オンタリオ州 エル9ティー 8イー1 ミルトン リゴ・クロッシング 921
審査官 仁科 努
(56)参考文献 特開2010-043355 (JP, A)
国際公開第2013/094477 (WO, A1)
特表2008-531810 (JP, A)
特開2014-139291 (JP, A)
特開2014-080579 (JP, A)
特開2011-054382 (JP, A)
特開2005-105386 (JP, A)
特開2015-191180 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0291230 (US, A1)
中国特許出願公開第104263082 (CN, A)
中国特許出願公開第109401440 (CN, A)
米国特許出願公開第2018/0032171 (US, A1)
米国特許出願公開第2004/0007441 (US, A1)
特表2014-529674 (JP, A)
米国特許出願公開第2014/0174801 (US, A1)
特表2008-523987 (JP, A)
米国特許第08414982 (US, B1)
米国特許出願公開第2018/0312710 (US, A1)
米国特許第07699918 (US, B1)
特開2004-062192 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D 11/38
B41M 5/00
C09D 11/03
C09D 11/52
H01B 1/22