(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2008-524395
(P2008-524395A)
(43)公表日　平成20年7月10日(2008.7.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00		2C056
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	A	2H186
B41J 2/01	(2006.01)	B41M	5/00	E	4J039
		B41J	3/04	101Y	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願2007-546907 (P2007-546907)
(86)(22)出願日　平成17年12月15日 (2005.12.15)
(85)翻訳文提出日　平成19年6月13日 (2007.6.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/045482
(87)国際公開番号　WO2006/066033
(87)国際公開日　平成18年6月22日 (2006.6.22)
(31)優先権主張番号　60/636,610
(32)優先日　平成16年12月16日 (2004.12.16)
(33)優先権主張国　米国 (US)

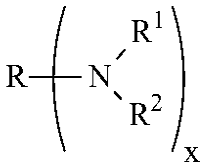
(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銀含有インクジェットインキ

(57)【要約】
本発明は、銀塩を含むインクジェットインキ（銀インキ）、および前記銀インキと前記銀インキの中の銀を還元するための還元剤入りインキとを含むインキセットに関する。本発明は、本発明のインキセットで印刷して金属銀画像（またはパターン）を作るためのインクジェット印刷法に更に関する。印刷された銀パターンを例えばエレクトロニクス用途および装飾用途において用いることが可能である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
銀塩および前記銀塩のためのアミン増感剤を中に溶解させた水性ビヒクルを含むインクジェットインキであって、前記アミン増感剤が、少なくとも１個のアミン基を含む化合物であり、前記インキが、前記インキの全重量を基準にして少なくとも約１重量％の銀イオン（Ag^{1+}）を含むインクジェットインキ。
【請求項２】
前記インキが、前記インキの全重量を基準にして約１０重量％～約４０重量％の銀イオン（Ag^{1+}）を含むことを特徴とする、請求項１に記載のインクジェットインキ。
【請求項３】
前記アミン増感剤が、前記インキの全重量を基準にして少なくとも約１重量％のレベルで存在することを特徴とする、請求項１に記載のインクジェットインキ。
【請求項４】
前記アミン増感剤が、銀モル当たりアミノ基少なくとも約２モルのモル比で存在することを特徴とする、請求項１に記載のインクジェットインキ。
【請求項５】
前記アミン増感剤が、式
【化１】



（式中、Ｒは炭素原子数１～３の有機基であり、R^1はＨまたはメチルであり、R^2はＨまたはメチルであり、ｘは１～３の整数である）
の化合物であることを特徴とする、請求項１に記載のインクジェットインキ。
【請求項６】
前記インキの表面張力が、約２０～約５０ダイン／ｃｍであることを特徴とする、請求項１に記載のインクジェットインキ。
【請求項７】
前記インキが、実質的に無色透明であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか一項に記載のインクジェットインキ。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項に記載のインクジェットインキである第１のインクジェットインキと、銀塩を銀金属に還元できる還元剤を含む第２のインクジェットインキとを含むインクジェットインキセット。
【請求項９】
前記第２のインキ中の還元剤が、ホルムアルデヒド、グリオキサール、ギ酸、グリセルアルデヒド、グリコールアルデヒドダイマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項８に記載のインクジェットインキセット。
【請求項１０】
基材上に銀パターンまたは銀画像をインクジェット印刷する方法であって、
（ａ）ディジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを提供する工程と、
（ｂ）印刷しようとする基材を前記プリンタに装填する工程と、
（ｃ）請求項１～７のいずれか一項に記載のインクジェットインキを前記プリンタに装填する工程と、
（ｄ）ディジタルデータ信号に応答して基材上に前記インクジェットインキを噴出させて、前記基材上に銀塩の画像またはパターンを印刷する工程と、
（ｅ）噴出工程と同時に、または噴出工程の後に、前記基材上の画像またはパターンの中

の銀塩の少なくとも１部の銀金属への還元を引き起こして、銀画像または銀パターンをもたらす工程と、
を含む方法。
【請求項１１】
前記プリンタに請求項８または９に記載のインクジェットインキセットを装填し、前記第２のインクジェットインキの中の還元剤によって少なくとも部分的に還元を引き起こす、請求項１０に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、銀塩を含むインクジェットインキ（銀インキ）、および前記銀インキと前記銀インキの中の銀を還元するための還元剤入りインキとを含むインキセットに関する。本発明は、本発明インキセットで印刷して金属銀画像（またはパターン）を作るためのインクジェット印刷法に更に関する。印刷された銀パターンを例えばエレクトロニクス用途および装飾用途において用いることが可能である。
【背景技術】
【０００２】
インクジェット印刷は、インキの小滴を基材上に沈着させて所望の画像を形成させる非衝撃印刷法である。小滴は、マイクロプロセッサーによって発生したディジタル信号に応答してプリントヘッドから噴出される。ディジタル技術として画像を容易に変えるか、または修正することが可能であるので、インクジェット印刷は独特のプリントまたは小ロットを作成するために特に有利であり得る。
【０００３】
エレクトロニクスの製造において、および特に導電性金属パターンを印刷するために、インクジェット印刷技術を用いることに最近多大な関心が示されてきた。例えば、国際公開第０４／０６８３８９号パンフレットおよび国際公開第０４／１０６５８５号パンフレットには、基材上に導電性金属領域を形成させる方法であって、インクジェット印刷を含む方法が開示されている。
【０００４】
他の技術、すなわち、米国特許第４，２６６，２２９号明細書および米国特許第５，０９１，００３号明細書において、硝酸銀を含むインクジェットインキが開示されている。しかし、銀インキ中の銀含有率は低く、インキは導電性金属パターンを作る方法で用いられない。
【０００５】
更に、米国特許第５，５０１，１５０号明細書には、平版印刷板の製造において銀画像を沈着させるためのインクジェット印刷の使用が開示されている。
【０００６】
上の刊行物のすべては、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に参照により援用する。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
導電性パターンを提供できるインクジェットインキおよびインクジェット印刷法が当該技術分野で必要とされている。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
一態様において、本発明は、銀塩および前記銀塩のためのアミン増感剤を中に溶解させた水性ビヒクルを含むインクジェットインキであって、前記アミン増感剤が、少なくとも１個のアミン基を含む化合物であり、前記インキが、前記インキの全重量を基準にして少なくとも約１重量％の銀イオン（Ag^{1+}）を含むインクジェットインキに関する。

【０００９】
もう１つの態様において、本発明は、上で記載されたインクジェットインキである第１のインクジェットインキと、銀塩を銀金属に還元できる還元剤を含む第２のインクジェットインキとを含むインクジェットインキセットに関する。
【００１０】
本発明の更なる態様において、基材上に銀パターンまたは銀画像をインクジェット印刷する方法であって、
（ａ）ディジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを提供する工程と、
（ｂ）印刷しようとする基材を前記プリンタに装填する工程と、
（ｃ）上で記載され以下で詳しく記載するインクジェットインキを前記プリンタに装填する工程と、
（ｄ）ディジタルデータ信号に応答して基材上に前記インクジェットインキを噴出させて、前記基材上に銀塩の画像またはパターンを印刷する工程と、
（ｅ）噴出工程と同時に、または噴出工程の後に、前記基材上の画像またはパターンの中の銀塩の少なくとも１部の銀金属への還元を引き起こして、銀画像または銀パターンをもたらす工程とを含む方法が提供される。
【００１１】
「銀塩の還元を引き起こす」は、銀イオン（Ag^{1+}）を銀金属（Ag^{0}）に還元することを意味する。
【００１２】
好ましくは、還元は、上で記載され以下で詳しく記載する第２のインクジェットインキおよびインクジェットインキセットの使用を通して引き起こされ、プリンタにはインクジェットインキセットが装填され、還元は第２のインクジェットインキ中の還元剤によって少なくとも部分的に引き起こされる。
【００１３】
更に、銀パターンまたは銀画像の少なくとも一部が導電性であることと、画像またはパターンの中の銀塩の実質的にすべてが銀金属に還元されることとが好ましい。
【００１４】
本発明のなおもう１つの態様において、フラットパネルディスプレイ、自動車のフロントガラス、回路基板、太陽電池；および無線周波数識別（ＲＦＩＤ）タグ、スマートカード、スマートパッケージング、電子ペーパー、ディスポーザブルディスプレイおよびメンブレンキーパッドなどの他の印刷されたエレクトロニクスなどの、本発明のインキ、インキセットおよび方法を用いて製造された物品が提供される。
【００１５】
本発明のこれらおよび他の特徴および利点は、以下の詳細な説明を読むことから当業者によってより容易に理解されるであろう。別個の実施形態の文脈において上および下で分かりやすくするために記載されている本発明の特定の特徴を単一実施形態における組み合わせでも提供してよいことが認められるべきである。逆に、単一実施形態の文脈において簡略のために記載されている本発明の種々の特徴も別個にまたはあらゆる下位組み合わせでも提供してよい。更に、単数で述べたことは、文脈において特に指示がない限り複数も含んでよい（例えば、単数形（「ａ」および「ａｎ」）は１つあるいは１つまたは複数を指しうる）。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１６】
銀インキ
上で示されたように、本発明において用いるために適する銀インキは、銀塩（可溶性銀塩）および銀塩のためのアミン増感剤を中に溶解させた水性ビヒクルを一般に含む。銀塩は溶液の中で解離して銀イオンを形成し、アミン増感剤と錯化する場合がある。換言すると、水性ビヒクル中の溶液中の銀塩とアミン増感剤の錯体、および／またはそれらの個々の形態を取ったこうした成分は、たとえ銀塩およびアミン増感剤を別個の成分として示し

得るとしても本発明の範囲内である。

【００１７】

こうしたインキを銀インキと呼ぶが、これは銀分のゆえにそうするのである。好ましくは、これらのインキは実質的に無色透明である。

【００１８】

可溶性銀塩

銀塩には、硝酸銀、亜硝酸銀、炭酸銀、硫酸銀、リン酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、酸化銀、フッ化銀、塩化銀、ヨウ化銀およびテトラフルオロ硼酸銀；ならびに酢酸銀、トリフルオロ酢酸銀、ペンタフルオロプロピオン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、シュウ酸銀、銀トシレート、メタンスルホン酸銀および銀トリフレートを含む有機酸の銀塩が挙げられるが、それらに限定されない。

【００１９】

好ましい銀塩には、硝酸銀、炭酸銀、硫酸銀、酢酸銀、トリフルオロ酢酸銀、ペンタフルオロプロピオン酸銀、銀トシレートおよびメタンスルホン酸銀が挙げられる。水グラム当たり２．３４グラムのレベルで可溶性である硝酸銀は特に好ましい。

【００２０】

一般に、印刷されたとき、より厚くより導電性の銀膜をより少ないパスで形成できるように、銀インキ中の銀の装填量を最大にすることが有利である。銀インキは、少なくとも約１重量％の銀イオン（Ag^{1+}）、より好ましくは少なくとも約５重量％の銀イオンを含むべきであり、約５０重量％以下の銀イオンを含んでもよい。インキは、インキの全重量を基準にして好ましくは約１０重量％～約４０重量％の銀イオンを含む。一実施形態において、約２５重量％～約３５重量％の銀イオンの銀装填量は、銀インキの印刷適性と印刷されたパターンの導電性との間の良好なバランスを与えることが見出された。

【００２１】

アミン増感剤

アミン感作剤（またはアミン増感剤）と本明細書で呼ばれる特定の化合物は、銀イオンの還元されやすさを増加させる。銀インキの中に存在するとき、こうした化合物の多くは、ビヒクル中の銀塩の溶解度も増加させることが可能である。

【００２２】

アミン増感剤には、第一、第二および第三脂肪族ならびに芳香族アミンなどの有機窒素塩基、ならびにピリジンおよびビピリジンなどの窒素複素環（ｎｉｔｒｏｇｅｎ ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｅｓ）が挙げられる。アミンは、一官能性アミンおよび／またはジアミン、トリアミンおよびテトラアミン等々の多官能性アミンであることが可能である。

【００２３】

特定の銀塩のために好ましいアミン増感剤は、銀塩と組み合わせて実質的に沈殿物のない実質的に無色透明の溶液をもたらすことができる増感剤である。これは、「実施例」節で以後に記載するような検査手順を経由して最少の実験により当業者によって容易に決定することが可能である。

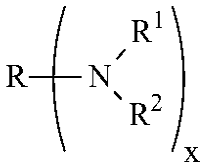
【００２４】

特定の銀塩のために好ましいアミン増感剤は、銀塩と組み合わされ、その後、還元されて基材上に銀を沈着させたときに導電性であるとともに約１０オーム未満の抵抗（好ましくは抵抗が実質的にない）を特に示す銀沈殿物をもたらす増感剤である。これは、再び「実施例」節で以後に記載するような「点試験」を経由して最少の実験により当業者によって容易に決定することが可能である。

【００２５】

アンモニアおよびアンモニウム化合物はアミン増感剤から特に除かれる。アンモニアと銀塩の組み合わせは、Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ，１９６６，第１０巻、頁３３４－３３７においてＪ．Ｋ．Ｌｕｃｈｓによって報告されたようにタッチ感応性分解爆発生成物、窒化銀（Ag_3N）の生成につながる場合があり、避けるべきである。

【００２６】
好ましいアミン増感剤には、下記の式のような１個以上のアミン基を含む有機化合物が挙げられる。
【００２７】
【化１】



【００２８】
式中、ＲはＲに結合されたｘ個のアミノ基を有する第１の有機基であり、R^1はＨまたは第２の有機基であり、R^2はＨまたは第３の有機基であり、ｘは第１の有機基に結合されたアミノ基の数である。Ｒが炭素原子数１～３の有機基であり、R^1がＨまたはメチルであり、R^2がＨまたはメチルであり、ｘが１～３の整数である化合物は、より好ましい。Ｒが炭素原子数１～３のアルキル基またはアルキレン基であり、R^1がＨまたはメチルであり、R^2がＨまたはメチルであり、ｘが１または２である化合物は特に好ましい。メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミンおよびエチレンジアミンは特に好ましく、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミンおよびイソ－プロピルアミンは最も好ましい。
【００２９】
アミン増感剤は、いかなる量でも有用に用いることが可能であるが、インキの全重量を基準にして好ましくは少なくとも約１重量％のレベルで存在する。より好ましくは、アミン増感剤は、銀モル当たりアミノ基約２以上のモル比で存在する。第一脂肪族モノアミンなどのモノアミンの場合、これは、銀モル当たりモノアミン化合物約２以上のモルを意味する。ジアミンの場合、これは、銀モル当たりジアミン化合物約１以上のモルを意味する。
【００３０】
増感された水性銀インキは長い貯蔵で空気酸化されやすい傾向があり、分解を最少にするために密封するべきである。
【００３１】
還元剤および還元性インキ
本明細書において指定された還元剤は、銀イオン（Ag^+）を銀金属（Ag^0）に還元することができる。還元剤には、硼水素化ナトリウム、ジメチルアミノボラン、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、次亜リン酸、一酸化炭素ガス、水素ガス、ヒドロキノン、エチレングリコールなどのポリオール、クエン酸およびその塩、アスコルビン酸およびその塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ギ酸およびグリコール酸、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルコース、グリセルアルデヒド、ならびに少なくとも１個のアルデヒド官能基を含むすべての他の分子、ならびにトリオキサン、グリコールアルデヒドダイマーおよびグリオキサールトリメリット二水和物などの環式アルデヒドオリゴマーが挙げられるが、それらに限定されない。
【００３２】
好ましい実施形態において、還元剤はインクジェットインキに配合され（「還元性インキ」）、銀インキに加えて基材上に噴射される。一般に、還元剤は噴出可能であるようにビヒクルと合わせて配合されるが、場合によって、純還元剤を直接噴出させることが可能である場合がある。還元性インキという用語は、追加の添加剤またはビヒクルと合わせて、または追加の添加剤またはビヒクルなしで、噴出可能な形態を取った還元剤を意味すると理解される。好ましい還元剤には、ホルムアルデヒド、グリオキサール、ギ酸、グリセルアルデヒドおよびグリコールアルデヒドダイマーが挙げられる。これらの還元剤により

形成された還元性インキは貯蔵安定性であり物理的に良好（爆発性でない、腐食性でない、過度に反応性でない）である。これらの低分子量アルデヒドは、有効な還元剤であるばかりでなく、次に低分子量揮発性副生物（CO_2ガスを含む）に酸化され、それは印刷された銀膜から容易に蒸発し、有機汚染物質を殆ど残さない。他の還元剤（例えばグルコース）は銀膜の導電率を減少させると考えられる残留物を残し得る。

【００３３】

水性ビヒクル

「水性ビヒクル」という用語は、水または水と少なくとも１種の水溶性有機溶媒（共溶媒）の混合物を意味する。適する混合物の選択は、所望の表面張力および粘度、インキの乾燥時間ならびにインキが上に印刷される基材のタイプなどの特定の用途の要件に応じて異なる。選択してもよい水溶性有機溶媒の代表的な例は、米国特許第５，０８５，６９８号明細書（この特許の開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に参照により援用する）で開示されている。

【００３４】

銀溶液、特に増感剤入りの銀溶液は、インクジェット配合物中の添加剤および共溶媒として一般に用いられる多くの有機化学種の存在下で不安定であり得る。適する保存寿命を確保するために配合原料の選択に際して注意を払わなければならない。種々の共溶媒および添加剤は、後で本明細書の中の実施例において提供される。

【００３５】

他の原料

銀塩、増感剤、還元剤および上で言及し記載したビヒクルに加えて、性能を最適化するために当業者に周知の他の原料を添加することが可能である。こうした他の原料は、こうした他の原料がインキの安定性および噴出性を妨げない（慣例の実験によって容易に決定し得る）範囲でインクジェットインキに配合してもよい。

【００３６】

インキの特性

滴速度、小滴の分離長さ、滴サイズおよびストリーム安定性はインキの表面張力および粘度によって大幅に影響を受ける。インクジェットインキは、２５℃で典型的には約２０ダイン／ｃｍ～約７０ダイン／ｃｍの範囲内、好ましくは約２０ダイン／ｃｍ～約５０ダイン／ｃｍの範囲内の表面張力を有する。粘度は２５℃で３０ｃｐｓほどに高いことがあり得るが、典型的には多少より低い。

【００３７】

インキの物理的特性は噴出条件およびプリントヘッドデザインに調節される。特定のいかなる粘度範囲またはプリントヘッドにも制限されないけれども、本発明によって考慮された用途は、一般にはより低い粘度のインキを必要とする。従って、インキの（２５℃での）粘度は、約７ｃｐｓ未満、約５ｃｐｓ未満およびさらには約３．５ｃｐｓ未満であることが可能である。

【００３８】

インキは、インクジェット装置の中で著しい程度に目詰まりしないように長い期間にわたって優れた貯蔵安定性を有するべきである。

【００３９】

インキセット

本発明によるインキセットは２種のインキを含み、第１のインキは上述した銀インキであり、第２のインキはこれも上述した還元性インキである。

【００４０】

印刷方法

本発明のインキおよびインキセットは、いずれかのインクジェットプリンタによって印刷することにより用いることが可能である。

【００４１】

銀塩のパターンの中の銀イオンの還元は、例えば、熱の付加；噴霧、浸漬または被覆な

どの非インクジェット手段による還元剤の塗布；還元雰囲気（H_2または他の気体）に印刷済み基材を入れる；および／または基材に還元剤を導入することを含む適するいかなる手段によっても引き起こすことが可能である。

【００４２】

しかし、好ましくは、還元は、上述した第２の（還元性）インキおよびインキセットの使用を通して引き起こされる。銀インキおよび還元性インキの塗布は、いかなる順序でも行うことが可能である。換言すると、銀インキは、還元インキで下塗り印刷および／または上塗り印刷することが可能である。基材に被着される銀インキと還元性インキの相対比は、好ましくは銀インキ中の銀イオンの実質的に完全な還元を引き起こすような比である。

【００４３】

本方法のあらゆる実施形態において、銀インキまたは還元性インキのいずれかのインキの複数の層を被着させることが可能である。１層は基材の所定の領域上での約１００％インキ被覆面積に関連する。従って、２層は約２００％インキ被覆面積であり、３層は約３００％インキ被覆面積等々である。還元性インキの層の数は、銀インキの層の数より少ないか、等しいか、または多くてもよい。

【００４４】

インキの多層を印刷するとき、先行層を放置して乾燥させた後に次層を被着させることが望ましい場合がある。

【００４５】

好ましくは、銀塩のパターンの中の銀イオンの全部または大部分は銀金属に還元されて、銀金属のパターンを形成させる。好ましくは、銀金属のパターンの少なくとも一部は導電性である。

【００４６】

基材および物品

基材は、ガラス；シリコン；セラミックス；普通紙、インクジェットレディ特殊被覆紙（微孔質およびポリマー被覆）、Ｔｅｓｌｉｎ（登録商標）（ＰＰＧ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）などの合成紙、マガジンタイプ光沢紙およびカレンダー紙を含むすべてのタイプの紙；厚紙；トランスペアレンシー；すべてのタイプのプラスチック、壁紙などの建築材料；ならびに布地および織物を含む所望のいかなる基材であることも可能である。

【００４７】

本発明は、例えば、ディジタルでパターン化された印刷された導電性金属物品を製造するために用いてもよい。導電性金属パターンには、例えば、電気接点、インターコネクト、トランジスタ、コンデンサ、インダクタ、レジスタおよびトランスデューサに限定されないが、それらなどのデバイスの中で用いられる電極およびワイヤが挙げられる。本発明は、電子デバイスの試験回路およびプロトタイプの迅速な組み立てのために有用であり得る。

【００４８】

一態様において、基材はガラス基材であることが可能であり、印刷物品は、例えばフラットパネルディスプレイまたは自動車のフロントガラスであることが可能である。

【００４９】

もう１つの態様において、基材はシリコン基材であることが可能であり、印刷物品は、例えば回路基板または太陽電池であることが可能である。

【００５０】

なおもう１つの態様において、基材は、紙、プラスチックまたは厚紙基材であることが可能であり、印刷物品は、例えば、無線周波数識別（ＲＦＩＤ）タグ、スマートカード、スマートパッケージング、電子ペーパー、ディスポーザブルディスプレイ、メンブレンキーパッドまたは類似の印刷エレクトロニックスであることが可能である。

【００５１】

種々の用途には、バッテリー；燃料電池；太陽電池；メンブレンキーパッド；物体が環

境条件に応答することを可能にする、「スマート」パッケージングまたは「スマート」テキスタイルに被着させるセンサーを含む生物、機械および化学センサー；プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、発光性のポリマーまたは小有機分子を含むエレクトロルミネセントディスプレイ、可撓性ポリマー基材上の「電子ペーパー」ディスプレイおよび低コストディスポーザブルディスプレイを含むフラットパネルディスプレイのすべてのタイプが挙げられる。本発明は、従来通り蒸着された導電性金属パターンの欠陥を補修するため、および反射性鏡様銀画像を所望するときに装飾用途のためにも用いてよい。

【００５２】

本発明は、導電性パターンを低温で形成することが可能であり、よって基材の広い選択を可能にする点で有利である。本発明は、重金属粒子の懸濁液を必要としない点でも有利である。

【実施例】

【００５３】

特に指定がない限り、原料の量は重量部である。使用する前に水を脱イオンによって精製した。粘度は、約２５℃でブルックフィールド回転粘度測定法によって測定した。表面張力は、プレート法を用いるＫｒｅｕｓｓ張力計モデルＫ１２によって測定した。銀のモル濃度（Ｍ）は銀イオンのモル／インキのリットルを意味し、重量％（ｗｔ％）銀は、銀イオン（または原子銀）の重量／インキの全重量を意味する。

【００５４】

増感剤の検査

硝酸銀の水溶液との適合性およびホルムアルデヒド（ホルムアルデヒドは増感剤の存在なしで硝酸銀を非常にゆっくり還元する）による硝酸銀の還元を促進する（増感）する能力に関して種々のアミンを検査した。アミンを硝酸銀の水溶液に添加して、アミン３モル当量／銀モルを含むとともに銀１．５～３．５モルの範囲のインキを与えた。溶液の外観（沈殿物の形成、色など）を経時的に観察した。

【００５５】

ホルムアルデヒドによる硝酸銀の銀金属への還元を促進するアミンの能力を評価するために「点試験」を行った。「点試験」手順は、オーバーヘッドトランスペアレンシーシート上で銀－アミン溶液２０マイクロリットル滴の上にホルムアルデヒド還元性インキ２０マイクロリットル滴を置くことを含んでいた。小滴の組み合わせを放置して室温で１４～２０時間にわたり乾燥させた。乾燥させた点を横切る電気抵抗を電気抵抗ミリアンペア計で測定した。より低い抵抗は、より良好な導電性を意味し、従って、銀イオンの銀金属へのより効果的な還元を意味する。適合性および導電性を以下の尺度により評価した。

【００５６】

適合性評点	１＝沈殿物のない無色透明溶液（最善） ２＝銀鏡がバイアル上に生じる。 ３＝銀沈殿物が生じる。 ４＝黒色または白色の沈殿物あるいはゲルが生じる（最悪）
導電性評点	１＝（優れている）０～１０オーム（Ω） ２＝（良好）１０～１０００オーム ３＝（劣っている）１０００～１０００００００オーム ４＝（非導電性）＞１０００００００オーム －－－は、試験を行わなかったことを示している。

【００５７】

名称	適合性評点	導電性評点
メチルアミン，４０重量％水性	1	1
エチルアミン，７０重量％水性	1	1
イソプロピルアミン	1	1
エチレンジアミン（ＥＤＡ）	1	2
ジメチルアミン、 ４０重量％水性	2	1
トリメチルアミン、 ４０重量％水性	2	1
トリエチルアミン	2	2
DMEDA	2	1
TMEDA	3	1
エタノールアミン	3	2
ｔ－ブチルアミン	4	--
シクロヘキシルアミン	4	--
ベンジルアミン	4	--
アニリン	4	3
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン	4	--
ピリジン	4	--
ビピリジン	4	--
１，２－ジアニリノエタン	4	--

【００５８】
アミンの群、すなわち、メチルアミン、エチルアミンおよびイソプロピルアミンは、水性銀インキに適合性であることを示唆する無色透明溶液を与えた。それらは、ホルムアルデヒドによる硝酸銀の還元も促進した。従って、銀インキのために好ましい増感剤である。エチレンジアミンは無色透明溶液を与えたが、この試験では、ホルムアルデヒドによる還元に関する導電性銀点を与えなかった。

【００５９】
アミンの群、すなわち、ｔ－ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ピリジン、２，２’－ジピリジル（ビピリジン）および１，２－ジアニリノエタンは、銀水溶液に添加されたときに黒色または白色の沈殿物生じさせた。ホルムアルデヒドによる硝酸銀の還元を促進するこれらのアミンの能力は、検査配合物との劣った適合性のゆえに試験しなかった。しかし、それらは他の配合物において有用である場合がある。

【００６０】
アミンの群、すなわち、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジメチルエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミンおよびエタノールアミンは水性硝酸銀と反応して、サンプルバイアルの底上に銀沈殿物または銀鏡を生じさせた。これらのアミンは、すべてホルムアルデヒドによる硝酸銀の還元を促進するように思われる。

【００６１】
潜在的な配合原料の検査
潜在的な種々の配合原料を硝酸銀水溶液およびメチルアミン増感剤入り硝酸銀水溶液のための共溶媒／添加剤として検査した。銀水溶液は水中で５モルの硝酸銀であった。増感された銀水溶液は硝酸銀３．４モルであり、メチルアミン（$MeNH_2$）１０．２モルであった。

【００６２】
試験手順は、小さいバイアルの中で試験原料／添加剤を銀溶液と混合することを含んでいた。界面活性剤添加剤を約１重量％で試験した。すべての他の原料を２５重量％で試験した。バイアルにふたを付け、振とうして内容物を混合した。溶液の外観（沈殿物の形成

、色など）を経時的に観察した。配合物を以下の尺度により評価した。

【００６３】

配合物評点	１＝沈殿物が全くないか、非常にわずか（最善） ２＝沈殿物が少量 ３＝沈殿物が中程度の量 ４＝沈殿物が大量（最悪）

【００６４】

評点１または２は良好な適合性を表した。評点３または４は劣った適合性を表した。しかし、この試験で劣った性能の原料は異なる条件下で有用であり得る。

【００６５】

界面活性剤添加剤	$MeNH_2$入りの 水性硝酸銀	水性硝酸銀 （アミンなし）
Aerosol® OT	1	2
Silwet® L77	2	4
Surfynol® 465	2	4
Zonyl® FS-62*	1	3
Byk® 348	3	4

* 溶液が黄橙に変化した

【００６６】

Ｓｕｒｆｙｎｏｌ（登録商標）（エトキシル化アセチレンジオール、Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）、Ａｅｒｏｓｏｌ（登録商標）ＯＴ（ジアルキルスルホスクシネート、Ｃｙｔｅｃ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）、Ｚｏｎｙｌ（登録商標）ＦＳ－６２（フルオロ界面活性剤、Ｅ．Ｉ．ＤｕＰｏｎｔ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）、Ｓｉｌｗｅｔ（登録商標）Ｌ７７（シリコーン、Ｗｉｔｃｏ Ｃｈｅｍｉｃａｌ）およびＢｙｋ（登録商標）３４８（シリコーン、Ｂｙｋ Ｃｈｅｍｉｅ）は界面活性剤である。

【００６７】

原料	$MeNH_2$入りの水性銀	水性銀（アミンなし）
エチレングリコール	4	1
１，２－ヘキサンジオール	4	1
グリセロール	4	1
イソプロパノール	3	1
ジエチレングリコール	3	1
ジプロピレングリコール	3	1
エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル	3	1
ジエチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル	3	1
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	3	1
１－メチル－２－ピロリドン	3	1
スルホラン	3	1
グリセロールエトキシレート、MW=1000	3	4
ジプロピレングリコールジメチルエーテル	2	1
テトラ（エチレングリコール）ジメチルエーテル	2	1
メタノール	1	1
２－ピロリドン	1	1
トリメチロールプロパン*	1	2
ウレア	1	4
*２－エチル－２－（ヒドロキシメチル）－１，３－プロパンジオール		

【００６８】
還元剤の検査
還元性インキのための潜在的な還元剤を検査するために、前述した点試験を行って、銀イオンの銀金属への還元のための薬剤を評価した。
【００６９】
還元剤を水溶液または原液として試験した。銀アミン溶液は前述したものと似ていた。銀イオン対還元剤のモル比は、一般に１：１または２：１のいずれかであった。
【００７０】
追加の１つのカテゴリーを加えて前に記載された１～４の尺度により導電性を評価した。１－ｂの評点は銀金属が生じることを意味し、それは導電性であると仮定するが、抵抗を測定しなかった。
【００７１】

還元剤	$MeNH_2$入りの水性硝酸銀	水性硝酸銀
硼水素化ナトリウム	---	1-b
ヒドロキノン	---	1-b
ヒドロキシルアミン、５０重量%水性	1	1
Ｌ－アスコルビン酸	1	3
水素ガス	3	---
ホルムアルデヒド、３７重量%水性	1	4
蟻酸	1	---
蟻酸ナトリウム	3	---
トリオキサン	4	---
グルコース	1	4
グリオキサール、４０重量%水性	1	---
グリオキシル酸、５０重量%水性	3	---
ＤＬ－グリセルアルデヒド	1	4
グリコアルデヒドダイマ	1	---
グリオキサールトリメリット二水和物	1	---
ジメトキシメタン	3	---
ジメトキシアセトアルデヒド、６０重量%水性	3	---
マロンアルデヒドビス（ジメチルアセテート）	3	---
グルコース＋水酸化アンモニウム	---	1-b
蟻酸＋メチルアミン、４０重量%水性	1	1
ＤＬ－グリセルアルデヒド＋メチルアミン、４０重量%水性	1	1
ホルムアルデヒド、３７重量%水性＋メチルアミン、４０重量%水性	2	4
ホルムアルデヒド、３７重量%水性＋水酸化アンモニウム、２８重量%水性	4	4
テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）	1	1
テトラエチルエチレンジアミン（TEEDA）	---	2
ジメチルエチレンジアミン(DMEDA)	2	3
エタノールアミン	3	3
ジメチルアミン、４０重量%水性	3	3
トリメチルアミン、４０重量%水性	3	3
トリエチルアミン	3	3

【００７２】

これらの試験を原料の評価の優先順位付けを助けるためにのみ用いた。この試験での不都合な結果は、原料がすべての条件下で適さないことを表していない場合がある。例えば、水素ガスはインキ滴の表面と反応して銀金属の外被を形成させ、それは後で更なる水素ガスがインキ小滴の内部に達し、銀の残りを還元するのを妨げた。しかし、適切な条件下で、水素ガスは銀メチルアミンインキを還元させることが可能である。

【００７３】

銀インキのための種々の銀塩の検査

一連のメチルアミン増感銀インキ、銀・３．４Ｍおよびメチルアミン・１０．２Ｍを硝酸銀の代わりに以下の銀塩で調製した。還元性インキとしてグルコースインキおよびホルムアルデヒドインキを用いて点試験を行った。試験した塩は、すべて硝酸銀の性能に似ていた。銀塩のすべては、純水よりも水性メチルアミンに可溶性である。

【００７４】

銀インキ中の銀塩	導電性評点、 グルコース還元剤	導電性評点、 ホルムアルデヒド還元剤
炭酸銀	1	1
硫酸銀	1	1
酢酸銀	1	1
銀トシレート	1	1
メタンスルホン酸銀	1	1
トリフルオロ酢酸銀	1	1
ペンタフルオロプロピオン酸銀	1	1

【００７５】

銀インキの調製

メチルアミン増感剤（インキ１Ａ～１Ｆ）、エチルアミン増感剤（インキ２Ａ～２Ｃ）またはイソプロピルアミン増感剤（インキ３）を含有する一連の銀インキを以下の表にある処方により調製した。

【００７６】

銀インキ配合物	1A	1B	1C	1D	1E	1F
硝酸銀	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
メチルアミン、 ４０重量％水性	27.4	18.3	27.4	19.2	27.4	27.4
Aerosol® OT	0.096	0.077	0.116	0.098	0.100	0.096
水	----	----	----	2.5	----	2.26
メタノール	----	----	11.8	----	----	----
２－ピロリドン	----	----	----	7.5	2.38	----
ウレア	----	----	----	----	----	0.12
特性						
粘度（cps）	2.9	3.0	2.5	4.2	3.4	3.2
表面張力（dyne/cm）	30.7	33.7	22.3	33.1	38.0	35.3
密度(g/mL)	1.36	1.46	1.19	1.35	1.33	1.34
pH	14	14	14	14	14	14
銀濃度（重量％）	26.7	33.1	21.4	25.8	25.4	25.4
銀濃度（M）	3.4	4.2	2.7	3.2	3.2	3.2
アミン／銀のモル比	3.0	2.0	3.0	2.1	3.0	3.0

【００７７】

銀インキ配合物	2A	2B	2C	3
硝酸銀	20.0	20.0	20.0	20.0
エチルアミン、７０重量％水性	22.7	15.9	16.1	----
イソプロピルアミン	----	----	----	20.9
水	----	----	----	8.94
Aerosol® OT	----	----	0.041	----
特性				
粘度（cps）	5.32	9.84	11.1	8.26
表面張力（dyne/cm）	32.0	38.6	35.0	26.4
密度(g/mL)	1.26	1.52	1.56	1.26
銀濃度（重量％）	29.7	35.4	35.1	25.5
銀濃度（M）	3.5	5.1	5.1	3.0
アミン／銀のモル比	3.0	2.1	2.1	3.0

【００７８】
インキシリーズ１および２の調製
換気フードの中で、市販水性アミンの溶液（４０重量％水性メチルアミンまたは７０重量％水性エチルアミン）をガラス容器に添加し、氷浴内で冷却した。その後、溶液を激しく攪拌しつつ、固体硝酸銀を冷却された水性アミンに小部分に分割して添加し、各部分の添加の間を１０分にした。硝酸銀の各添加の直後に、暗褐色の沈殿物が生じたが、数分にわたる攪拌後に沈殿物は再溶解して灰色の溶液を与えた。
【００７９】
すべての硝酸銀の添加後に、容器を氷浴から取り出し、放置して約３０分にわたり室温に暖めた。溶液は殆ど無色になり、大概は沈殿物がなかった。その後、他のインキ成分を前の配合表に規定されたように添加し、１マイクロメートルのシリンジフィルタを通して溶液を濾過した。小数の灰色粒子を濾過によって除去した。最終溶液を密封して維持し、使用中でないときに光から保護した。
【００８０】
インキ３の調製
原液イソプロピルアミンを水溶液の代わりに用いたことを除き、シリーズ１インキおよびシリーズ２インキに似た方式でこのインキを調製した。結晶質硝酸銀の各部分を反応容器に添加したとき、固体は最初溶解したが、その後、新たな白色固形物が沈殿して濃いスラリーを生成させた。その後、反応容器に添加された液体の全体的な組成が７０重量％のイソプロピルアミンと３０重量％の水となるまで水を添加した。０℃で数分にわたる攪拌後に、白色沈殿物が溶解して完全に透明無色の溶液を与えた。
【００８１】
氷浴を除去し、溶液を約３０分にわたり室温に暖めた。除去されるべき粒子が見えなかったけれども、１マイクロメートルのシリンジフィルタを通して無色溶液を濾過した。最終溶液を使用中でないときに密封して維持し、周辺光下で貯蔵してから１ヶ月を超えた後に無色透明のままであることが見出された。
【００８２】

銀インキ配合物	4A（比較）	4B（比較）
硝酸銀	84.9	18.7
エチレングリコール	----	13.5
水	81.1	17.7
Aerosol® OT	0.330	0.100
特性		
粘度（cps）	2.28	3.59
表面張力（dyne/cm）	26.1	26.3
密度（g/mL）	1.66	1.49
pH	4	4
銀濃度（重量％）	32.5	23.7
銀濃度（M）	5.0	3.3

【００８３】

インキ４Ａおよび４Ｂの調製－比較

結晶質硝酸銀をフラスコに秤量して入れ、水に溶解させて無色透明の５Ｍ溶液を与えた。その後、残りの原料を前の配合表に規定されたように添加した。印刷する前に１μｍのシリンジフィルタを通して溶液を濾過した。

【００８４】

還元性インキの調製

還元性インキを以下の表の配合により調製した。原料を一緒に混合し、１μｍのシリンジフィルタを通して濾過した。

【００８５】

還元性インキ配合物	5A	5B	5C	5D	5E
ホルムアルデヒド、３７重量％水性	31	17.0	7.0	24.4	15.7
水	171	83.0	23.5	75.6	35.6
Surfynol® 465	0.808	0.400	0.123	0.400	0.205
特性					
粘度（cps）	1.20	1.19	1.25	1.26	1.36
表面張力(dyne/cm)	30.1	29.0	30.6	30.6	28.9
密度（g/mL）	1.01	1.00	1.01	1.01	1.02
PH	5	4.5	4.5	4.5	5
ホルムアルデヒド濃度（重量％）	5.7	6.3	8.5	9.0	11.3
ホルムアルデヒド濃度(M)	1.9	2.1	2.9	3.0	3.8

【００８６】

還元性インキ配合物	5F	5G	5H	5I	5J
ホルムアルデヒド、 ３７重量%水性	25	3.8	15.7	3.8	7.7
水	----	21.2	35.6	21.2	28.6
１，２－ヘキサンジオール	----	----	----	----	2
グリセロール	----	----	----	----	7.5
エチレングリコール	----	----	----	----	2.5
２－ピロリドン	----	----	----	----	1.5
Aerosol® OT	0.025	0.050	0.051	----	----
Zonyl® FS-62	----	----	----	0.050	----
Surfynol® 465	----	----	----	----	0.200
特性					
粘度（cps）	2.55	1.14	1.32	1.13	2.66
表面張力（dyne/cm）	33.8	25.8	26.4	18.7	31.2
密度（g/mL）	1.09	1.00	1.02	1.00	1.06
PH	4.5	5	5	5	4.5
ホルムアルデヒド濃度 （重量%）	37	5.6	11.3	5.6	5.7
ホルムアルデヒド濃度(M)	12.3	1.9	3.8	1.9	2.0

【００８７】

還元性インキ配合物	6A	6B	6C	7A	7B	8
グリオキサール、 ４０重量%水性	27.9	27.9	13.9	----	----	----
グリコールアルデヒドダイマ	----	----	----	5.0	11.5	----
ＤＬ－グリセルアルデヒド	----	----	----	----	----	8.7
水	27.9	27.9	38.6	21.6	41.5	43.3
Aerosol® OT	0.056	----	----	0.011	----	----
Surfynol® 465	----	0.223	0.20	----	0.20	0.20
特性						
粘度（cps）	2.07	----	1.36	1.55	1.71	1.54
表面張力（dyne/cm）	26.1	----	28.9	26.6	29.0	28.5
密度（g/mL）	1.11	1.11	1.05	1.05	1.06	1.04
PH	3	3	3	5	5	4
還元剤(重量%)	20	20	10.6	18.8	21.7	16.7
還元剤（M）	3.8	3.8	1.9	1.9	1.9	1.9

【００８８】

還元性インキ配合物	9	10	11A	11B	12
グルコース	17.3	----	----	----	----
蟻酸	----	4.4	----	----	----
TMEDA	----	----	14.5	10.6	----
TEEDA	----	----	----	----	14.5
水	38.3	46.3	32.8	36.3	32.6
Surfynol® 465	0.200	0.203	0.189	0.200	0.188
特性					
粘度（cps）	2.85	1.08	5.25	3.36	5.08
表面張力（dyne/cm）	28.6	30.1	34.4	34.9	24.1
密度（g/mL）	1.11	1.01	0.955	0.963	0.960
pH	5	1.5	----	11	----
還元剤(重量%)	31	8.6	30	23	31
還元剤（M）	1.9	1.9	2.5	1.9	1.7

【００８９】
プリント試験
Ｅｐｓｏｎ（登録商標）Ｓｔｙｌｕｓ（登録商標）カラー３０００圧電インクジェットプリンタを用いて、アルミナとシリカで被覆された微孔質媒体であるＨＰ　Ｐｒｅｍｉｕｍ　Ｐｈｏｔｏ　Ｇｌｏｓｓｙ　Ｆｉｌｍ（Ｃ３８３６Ａ）上に銀インキおよび還元性インキを噴出させた。カートリッジに装填するのでなくプリントヘッドにダンパーを通してインキを瓶からフィードできるようにプリンタを修正した。「ブラック」プリントヘッドを銀インキで下塗りした一方で、還元性インキを「カラー」プリントヘッドのシアンチャンネルに装填した。
【００９０】
Ｍａｃｒｏｍｅｄｉａ　Ｆｒｅｅｈａｎｄ　ＭＸグラフィックスプログラムを用いて２．５インチの正方形からなる試験パターンを描いた。このパターンをプログラム中のカラー「１００％ブラック」に割り当て、１４４０ｄｐｉで印刷した。銀インキ１Ａを紙上に噴出し、無色湿潤パターンを形成させた。その後、同じ試験パターンを「１００％シアン」に再割り当てして、還元性インキを噴出させた。媒体をプリンタに再装填し、パターンを再び１４４０ｄｐｉで印刷し、銀インキの上に還元性インキの沈着をもたらした。インキが基材上で互いに接触することになると直ぐに、インキは反応して銀金属を沈着させ、印刷パターンは暗褐色または黒色に変わった。５０℃で約１５分にわたりプリントを真空炉内で乾燥させて、プリントからインキビヒクルを蒸発させた。
【００９１】
銀インキおよび還元性インキを噴出させる上の工程を同じ媒体上で更に２回繰り返して、第１の層の上に銀の第２の層および第３の層を蓄積させた。銀の第２の層を沈着させると、印刷されたパターンは、より銀様で金属様に見えた。第３の層を沈着させた後、印刷されたパターンは「白銀」色であり、滑らかな鏡様反射性外観を有していた。
【００９２】
導電性の評価
抵抗を測定することにより印刷された銀の導電性を評価した（より低い抵抗はより良好な導電性を意味する）。抵抗を２つの方法の１つで測定した。印刷された銀正方形の反対コーナーに置かれた接点を有する電気抵抗ミリアンペア計から１つの抵抗測定を得た。ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｐａｕｗ（Ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｐａｕｗ，Ｌ．Ｊ．，Ｐｈｉｌｉｐｓ　Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ　Ｒｅｖｉｅｗ　１９５８／１９５９，２６（８），２２０－２２４）の４点プローブ法によってシート抵抗である第２の抵抗測定を決定した。ＳＰＩ（Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ　Ｐｒｏｂｅ，Ｉｎｃ．，Ｗｅｓｔ　Ｃｈｅｓｔｅｒ，ＰＡ）製のＦｌａｓｈ

－ｄｒｙ（商標）導電性銀塗料を用いて、印刷された銀正方形の各コーナーに直径１～２ｍｍのドットの形を取った低抵抗接点を添加した。銀塗料の使用は、プローブと印刷された銀膜との間の接触抵抗が極僅かであることを確実なものにした。電気抵抗ミリアンペア計の抵抗の読みは「２点」（２－ｐｔ）抵抗と呼ばれ、オーム（Ω）で報告される。シート抵抗の読みは「４点」（４－ｐｔ）抵抗と呼ばれ、オーム／スクエアで報告される。

【００９３】

実施例１

銀インキ１Ａを還元性インキ５Ａと合わせて印刷した。以下の表で示された結果は、非常に導電性で平滑で鏡様の（反射性）銀膜をもたらしたことを実証している。

【００９４】

銀	還元性	外観	抵抗		注釈
インキ	インキ		2-pt	4-pt	
1A	5A	反射性銀	0.8	0.352	平滑で鏡様

【００９５】

銀膜の走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）は、銀金属によるパターン化面の平滑で均一な被覆面を示した。金属様銀表面は２０ｎｍサイズの銀粒子の２００ｎｍサイズの集合体からなっていた。

【００９６】

実施例２

銀インキ１Ａと合わせてインキ（５Ａ、５Ｇ、５Ｈ、５Ｅ、５Ｆおよび５Ｉ）を印刷することにより、還元剤（ホルムアルデヒド）濃度および還元性インキの中で用いられる界面活性剤の効果を試験した。インキセット１Ａ／５Ａは前の実施例の繰り返し実験である。

【００９７】

以下の表に要約された結果は、銀インキ濃度を基準にしてホルムアルデヒドインキ濃度の増加が、印刷された銀パターンの外観と導電性の両方に有害であることを示している。銀塩対還元剤のモル比１．８は、調査された条件の範囲下で最善のインクジェットプリントをもたらした。また、Ｚｏｎｙｌ（登録商標）ＦＳ－６２入りのインキはＡｅｒｏｓｏｌ（登録商標）ＯＴまたはＳｕｒｆｙｎｏｌ（登録商標）４６５界面活性剤入りのインキより低い導電性のプリントを与えた。Ｚｏｎｙｌ（登録商標）インキ（５Ｉ）は他のインキと同様に媒体表面を濡らすように見えなかった。従って、滴は重なりもせず、より均一でない膜を得た。

【００９８】

銀 インキ	還元性 インキ	外観	抵抗		注釈
			2-pt	4-pt	
1A	5A	反射性銀	------	0.434	1.9 M HCOH; Surfynol
1A	5G	反射性銀	100	0.690	1.9 M HCOH; Aerosol
1A	5I	反射性銀	50,000	3.269	1.9 M HCOH; Zonyl
1A	5E	*より反射のないより暗色の銀	------	0.801	3.8 M HCOH; Surfynol
1A	5H	より反射のないより暗色の銀	5-100	------	3.8 M HCOH; Aerosol
1A	5F	黒色で非反射性	非	導電性	12.3 M HCOH; Aerosol
*「より反射のない」とは、多少反射性であるが、平滑且つ鏡様でないことを意味する					

【００９９】

実施例３

銀濃度および還元剤濃度を増加させた（実施例１のインキ１Ａ／５Ａを基準にして）。以下の表に要約された結果は、この実施例のインキセット１Ｂ／５Ｃが実施例１の１Ａ／５Ａインキセットより大幅に良好なシート抵抗を与えたことを示している。より高い銀濃度は、印刷された層の同じ数の場合、より厚く、より導電性の印刷された銀膜の沈着のために有利である。

【０１００】

銀	還元性		抵抗		
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	注釈
1B	5C	反射性銀	-----	0.091	３３重量％銀

【０１０１】

実施例４

インキの層の数を変えてプリントを作った。各「層」は、銀インキの１００％面被覆＋関連した還元剤インキの１００％面被覆からなっている。以下の表に要約された結果は、印刷された層の数を増加させると導電性の比例的改善を提供することを示している。

【０１０２】

銀	還元性		抵抗		数
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	層
1A	5A	黒色で非反射性	非	導電性	1
1A	5A	反射性銀	-----	0.531	2
1A	5A	反射性銀	-----	0.274	3
1A	5A	反射性銀	-----	0.191	4

【０１０３】

これらのサンプルの各々における単位面積当たりの銀の量も誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）を用いる定量的な銀分析を経由して決定した。印刷された銀の各層は印刷された銀膜にmm^2当たり銀７．５μｇをもたらすことが見出された。

【０１０４】

実施例５

エチルアミン増感剤およびイソプロピルアミン増感剤と合わせて銀インキを配合した。試験および印刷結果を以下の表で要約している。

【０１０５】

エチルアミンインキ２Ａで作られたプリントは、メチルアミンインキ１Ａで作られた似たプリントのシート抵抗より実質的に高いシート抵抗を有していた。この銀パターンの劣った導電性は、明白なバンディングによる不均質な正方形をもたらす劣った噴出のせいであった。抵抗に及ぼすバンディングの影響を最少にするために、層２を層１および３に垂直に印刷するように層間で９０度紙を回転させた。この「二方向」印刷は、改善された導電性をもたらした。

【０１０６】

より濃縮されたエチルアミンインキ２Ｂ（界面活性剤なし）および２Ｃ（Ａｅｒｏｓｏｌ－ＯＴ０．１重量％）で作られたプリントは似たシート抵抗を有していた。これらのインキが１Ｂより高い銀濃度を有するけれども、それらは、より導電性でない銀パターンをもたらす。銀パターンはわずかなバンディングで均質であった。このため、劣った噴出は、より低い導電性の原因であると思われなかった。インキ３Ａは噴出させるのが困難であったが、インキ１および２より貯蔵において遙かに安定であった。

【０１０７】

表１９

銀	還元性		抵抗		
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	注釈
2A	5B	反射性銀	-----	6.01	30 重量% $EtNH_2$
2A	5B	反射性銀	-----	1.21	「二方向」印刷
2B	5D	反射性銀	-----	0.306	35 重量% $EtNH_2$
2C	5D	反射性銀	-----	0.376	35 重量% $EtNH_2$
3A	5A	反射性銀	-----	0.533	26 重量% i-$PrNH_2$

【０１０８】

実施例６

種々の媒体および乾燥温度を試験した。結果を以下の表で要約している。デフォルト紙（ＨＰ　Ｐｒｅｍｉｕｍ　Ｐｈｏｔｏ　Ｇｌｏｓｓｙ　Ｆｉｌｍ）に関して、低温乾燥（２２℃）はより高い導電性をもたらした。Ｅｐｓｏｎ　Ｉｎｋ　Ｊｅｔ　Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｃｙ媒体（Ｃ１３Ｓ０４１０６４）に関して、より高い温度（１００℃）はより高い導電性をもたらした。好ましい乾燥温度は媒体によって異なるようである。

【０１０９】

銀	還元性		抵抗		乾燥
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	温度
1A	5A	より反射のない銀	非	導電性	100° C
1A	5A	反射性銀	-----	0.106	22° C
1A	5A	反射性銀	-----	0.235	40° C
1A	5A	より反射のない銀	非	導電性	100° C
1A	5A	反射性銀	-----	2.127	55° C
1A	5A	反射性銀	非	導電性	55° C （トランスペアレンシー）
1A	5A	反射性銀	-----	0.634	100° C （トランスペアレンシー）

【０１１０】

実施例７

銀インキおよび還元性インキを同時に印刷するか、または還元性インキを最初に、そして次に銀インキの逆順で印刷するようにプリントシーケンスを変えた。同時に印刷するために、プリンタをプログラムして、プリントヘッドのパス当たりブラックペン（銀インキを備える）から１００％被覆範囲を印刷し、シアンペン（還元性インキを備える）から１００％被覆範囲を印刷した。これは、（前述したＭａｃｒｏｍｅｄｉａ　Ｆｒｅｅｈａｎｄファイルの代わりに）プリントドライバーをバイパスしたＲＩＰファイルを用いて行った。

【０１１１】

試験および結果を以下の表で要約している。２つのプリントシーケンスを直接比較できるように、標準逐次１Ａ／５Ａプリントを同時１Ａ／５Ａプリントと同じ条件下で作った（ＲＩＰファイルの同じタイプを用いて同じインキをプリンタに装填して同日に）。同時沈着は、標準逐次印刷と比べてより高い導電性を与えるが、鏡様外観ではなかった。同時プリントサンプルは、より堅固でなく媒体に接着されたようでもある。

【０１１２】

より濃縮されたインキ１Ｂおよび５Ｃの同時沈着も１層サンプルに関する１１オームの２点抵抗によって判断されるように非常に導電性の銀パターンを与えるように思われた。２層サンプルおよび３層サンプルは、１オームおよび０．５オームの抵抗をそれぞれ有していた。しかし、インキ１Ｂの信頼できない噴出によって引き起こされる過酷なバンディングは、バンディングが導電路を妨害するので、これらの膜のいずれかの４－ｐｔシート

抵抗を決定することを不可能にした。

【０１１３】

最初にインキ５Ａを印刷して、後で１Ａを印刷する逆順序印刷は、非導電性パターンをもたらした。ホルムアルデヒドが印刷後媒体からあまりに迅速に明らかに蒸発するので、銀インキを印刷するときまでにもう存在しない。より揮発性でない他の還元剤の場合、印刷された銀膜の外観または導電性に印刷の順序が影響を及ぼすことは予想されない。

【０１１４】

銀	還元性		抵抗		
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	注釈
1A	5A	非反射性銀	-----	0.280	２層同時
1A	5A	非反射性銀	-----	0.100	３層同時
1A	5A	反射性銀	-----	2.67	２層逐次
1A	5A	反射性銀	-----	1.05	３層逐次
1B	5C	非反射性銀	11	-----	１層同時
1B	5C	非反射性銀	1	-----	２層同時
1B	5C	非反射性銀	0.5	-----	３層同時

【０１１５】

実施例８

種々の有機添加剤入りの銀インキ１Ｃ～ＦをホルムアルデヒドインキＡまたは５Ｊと合わせて試験した。以下の表に要約された結果は、５５℃で乾燥して標準ＨＰ媒体およびＥｐｓｏｎインクジェットトランスペアレンシー上のプリントが非導電性であったことを示している。

【０１１６】

正方形の表面が銀の平滑で連続の膜でなく銀の不十分に連結された個々の点からなっていたことを走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）による上で印刷された膜の検査は明らかにした。「コーヒーリンギング」、すなわち、滴の表面上で均一に乾燥するのでなく沈着インクジェット滴の縁の周りの環の中でインキ固形物が乾燥する現象も明らかであった。好ましい銀膜形成特性を有するインキをもたらすために更なる配合最適化が必要である。

【０１１７】

銀	還元性インキ		抵抗		
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	注釈
1C	5A	より反射性でない	非	導電性	２０重量％メタノール
1D	5A	より反射性でない	非	導電性	１５重量％２－ピロリドン
1E	5A	より反射性でない	非	導電性	５重量％２－ピロリドン
1F	5A	より反射性でない	----	420	５重量％ウレア
1A	5J	より反射性でない	非	導電性	配合された HCOHインキ
1D	5J	より反射性でない	非	導電性	１５重量％２－ピロリドン、配合された HCOHインキ

【０１１８】

実施例９

ホルムアルデヒド以外の還元剤を銀インキ１Ａと組み合わせて用いた。グリオキサールはインキ６Ａ～Ｃの中の還元剤であった。グリコールアルデヒドダイマーはインキ７Ａ～Ｂの中の還元剤であった。ＤＬ－グリセルアルデヒドはインキ８の中の還元剤であった。グルコースはインキ９の中の還元剤であった。ギ酸はインキ１０の中の還元剤であった。試験および結果を以下の表で要約している。

【０１１９】

銀	還元性		抵抗		
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	注釈
1A	6A	より反射のないより暗色の銀	1 x 10^6	-----	3.8 Mグリオキサール、 Aerosol
1A	6B	同上	1 x 10^6	-----	3.8 Mグリオキサール、Surfynol
1A	6C	反射性銀	1.3	-----	1.9 Mグリオキサール、 Surfynol
1A	7A	暗褐色、非反射性	非	導電性	1.9 Mグリコールアルデヒドダイマ、 Aerosol
1A	7B	淡い灰色、非反射性	非	導電性	1.9 Mグリコールアルデヒドダイマ、Surfynol
1A	8	暗い灰色、非反射性	非	導電性	1.9 Mグリセルアルデヒド、 Surfynol
1A	9	黒色、粘着性	非	導電性	1.9 Mグルコース
1A	10	黒色、非反射性	非	導電性	1.9 M蟻酸

【０１２０】

１．９Ｍグルコースインキ９で印刷された銀パターンは暗い灰色／黒色に見え、反射性でも導電性でもなかった。印刷された膜も乾燥炉から取り出すと空気から水分を吸着し、粘着性表面層を形成させた。この吸湿挙動は、「酸化グルコース」有機副生物の実質的な残留物が、グルコースによって銀塩が還元されしだい印刷された銀膜の表面上に沈着したことを示唆している。こうした残留物は点試験中に観察され、銀膜を乱さずにガラス基材上に作られた銀膜から高圧水を用いて洗い流した。しかし、紙基材またはプラスチック基材上に作られた銀膜は、銀膜を除去せずにまたは同時に基材を破壊せずにうまく洗浄できなかった。

【０１２１】

試験されたすべての還元性インキに関して、予備点試験は銀金属の迅速な沈着をもたらして、非常に導電性の鏡様銀膜を形成させた。改善されたインキ配合物および／または噴出条件が点試験結果によって予言された性能レベルで印刷パターンを達成するために必要とされる場合がある。

【０１２２】

実施例１０（比較）

以下の表に要約したようにＴＭＥＤＡ（インキ１１Ａ－Ｂ）またはＴＥＥＤＡ（インキ１２）を含有する還元性インキと組み合わせてアミンのない銀インキ４Ａ～Ｂを印刷した。すべての場合、暗褐色／黒色の非導電性プリントを得た。

【０１２３】

インキ４Ａは噴出させるのが困難であったが、インキ４Ｂ（２５重量％エチレングリコールと合わせて配合）はうまく噴出した。しかし、両方のインキは非導電性プリントをもたらし、よって噴出挙動だけが劣った導電性の原因でなかったことを示唆していた。光学顕微鏡によるプリントの検査は、硝酸銀の無色結晶が印刷されたパターンの表面上に存在し、よってインキの中の銀イオンの大部分が還元性インキによって金属に還元されなかったことを示していた。明らかに、これらの条件下で、銀塩の還元の速度は還元剤の蒸発速度より遅い。

【０１２４】

銀	還元性		抵抗		
インキ	インキ	外観	2-pt	4-pt	注釈
4A	11A	暗褐色／黒色	非	導電性	5 M $AgNO_3$, 2.5 M TMEDA
4A	12	暗褐色／黒色	非	導電性	5 M $AgNO_3$, 1.7 M TEEDA
4B	11B	暗褐色／黒色	非	導電性	エチレングリコール入り3.3 M $AgNO_3$; 1.5 M TMEDA

【０１２５】

実施例１１

２つの固定プリントヘッドを有するドラムプリンタを用いて、インキ１Ａおよび５Ａを用いる狭い平行線のパターンを印刷した。印刷装置は、基材が取り付けられている回転ドラム（円周２８．３７５インチ）上の固定位置に据え付けられた２つのＥｐｓｏｎ３０００圧電インクジェットプリントヘッドからなっていた。２つのプリントヘッドを整列させて基材の同じ面上に印刷した。プリントヘッド間の空隙は、一緒に発射するときに銀インキと還元性インキを同時に効率的に印刷するように小さかった。発射周波数は１４．４ｋＨｚであり、ドラム速度を調節して、特に注記がない限りプリントヘッドを過ぎて５インチ／秒の線速度を与えた。電子天秤上に既知数の滴を噴出させることにより銀インキ１Ａの滴の重量を測定し、２８ｎｇであることが分かった。

【０１２６】

この場合の試験パターンは３つの一連の平行線であり、各線は銀インキを含有するプリントヘッド上の１つのノズルと還元性インキを含有するプリントヘッド上の似たノズルの発射によって作られている。３つの線が別個のままであるように、用いた３つのノズルは間隔を空けて離した。他のノズルを発射させなかった。線を銀の４層、６層、８層または１０層により別々に作った。２つの異なる発射モードを用いた。１つのモード（同時モード）において、インキ１Ａと５Ａを同時に噴出させた。他のモード（逐次モード）において、銀インキ１Ａを印刷し（すべて４、６、８または１０層）、その後、還元性インキ５Ａを印刷した（すべて４、６、８または１０層）。

【０１２７】

４点プローブ法を用いて各線のシート抵抗を３つの位置で測定し、平均値として報告した。報告された線幅は、更正された光学顕微鏡により測定された３点の平均であった。結果を以下の表で要約している。単位面積当たり最少の銀被覆による線が、より狭く、時には不連続であり、従って導電性ではなかったけれども、印刷された線のすべては金属様および反射性に見えた。

【０１２８】

銀 インキ	還元性 インキ	層の数	μg Ag/ cm	速度 (インチ/秒)	沈着 モード	幅 (μm)	抵抗 4-pt
1A	5A	4	34	5	逐次	254	0.208
1A	5A	4	34	5	同時	253	0.141
1A	5A	6	51	5	逐次	262	0.091
1A	5A	6	51	5	同時	259	0.046
1A	5A	8	68	5	逐次	268	0.081
1A	5A	8	68	5	同時	277	0.026
1A	5A	10	85	5	逐次	270	0.063
1A	5A	10	85	5	同時	248	0.023
1A	5A	10	17	25	同時	97	0.116

【０１２９】

Ｅｐｓｏｎ３０００で印刷された銀正方形に関して見られたのと同じ傾向は、これらの

印刷された銀線に関しても観察された。１つの試験において、プリントヘッドを過ぎる線フィード速度が２５．４インチ／秒であるようにドラム速度を増加させた。（発射周波数を変えずに）より高い速度は、パス当たりより少ないインキを沈着させ、より狭い線幅を与えた。同時モードで作られた線は逐次モードで印刷された似た線より導電性であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
/US2005/045482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/032084 A (SUPERIOR MICROPOWDERS LLC) 17 April 2003 (2003-04-17) claims 4-9,16,130,140	1-11
X	US 2003/108664 A1 (KODAS TOIVO T ET AL) 12 June 2003 (2003-06-12) paragraph [0146]; claim 11	1-11
A	WO 03/106573 A (NANOPOWDERS INDUSTRIES LTD; GARBAR, ARKADY; DE LA VEGA, FERNANDO; MATZ) 24 December 2003 (2003-12-24) claim 26	1-11
P,A	EP 1 548 073 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 29 June 2005 (2005-06-29) paragraph [0137]	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 May 2006	09/05/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ellrich, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
/US2005/045482

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03032084 A	17-04-2003	CA 2461338 A1	17-04-2003
		EP 1448725 A2	25-08-2004
		JP 2005537386 T	08-12-2005
US 2003108664 A1	12-06-2003	NONE	
WO 03106573 A	24-12-2003	AU 2003241128 A1	31-12-2003
		CN 1668712 A	14-09-2005
		EP 1521811 A1	13-04-2005
		JP 2005530005 T	06-10-2005
EP 1548073 A	29-06-2005	CN 1678699 A	05-10-2005
		WO 2004018574 A1	04-03-2004
		US 2006055750 A1	16-03-2006

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(72)発明者 ライナーツ ニコル エム
アメリカ合衆国 デラウェア州 １９８１０ ウィルミントン ウェザートン ドライヴ ２１０３

Ｆターム(参考) 2C056 FC01
2H186 AA17 AA18 AB10 AB54 BA10 DA14 FA14 FA18 FB10 FB30 FB50
4J039 BA06 BC16 BC19 BC34 BE29 BE33 CA06 EA24 GA24