

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6373167号
(P6373167)

(45) 発行日 平成30年8月15日 (2018. 8. 15)

(24) 登録日 平成30年7月27日 (2018. 7. 27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 1/22 (2006. 01)

H O 1 B 1/22 A

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 3 D

C O 9 D 11/52 (2014. 01)

C O 9 D 11/52

C O 9 D 5/24 (2006. 01)

C O 9 D 5/24

C O 9 D 11/36 (2014. 01)

C O 9 D 11/36

請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-223922 (P2014-223922)
 (22) 出願日 平成26年11月4日 (2014. 11. 4)
 (65) 公開番号 特開2015-109273 (P2015-109273A)
 (43) 公開日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
 審査請求日 平成29年11月6日 (2017. 11. 6)
 (31) 優先権主張番号 14/079, 533
 (32) 優先日 平成25年11月13日 (2013. 11. 13)
 (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 O 6 8
 5 1 - 1 0 5 6 ノーウォーク メリット
 7 2 0 1
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (72) 発明者 イリアン・ウー
 カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ
 Oシー6 オークビル テイラーウッド・
 ドライブ 2 3 9 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属カルボン酸塩を含む導電性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応混合物；

導電性組成物の総重量の5重量%～70重量%の量で存在する、分岐型金属カルボン酸塩、ここで、前記分岐型金属カルボン酸塩の金属は、銀、パラジウム、銅、金、ニッケル、およびこれらの混合物から選択される；

前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶な芳香族炭化水素溶媒である第1の溶媒、ここで、前記芳香族炭化水素溶媒は、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、メチルナフタレン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、メチルプロピルベンゼン、クメン、およびこれらの混合物からなる群から選択される；および

前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶な脂肪族溶媒である第2の溶媒を含む導電性組成物であって、

前記反応混合物が前記第1の溶媒及び前記第2の溶媒を含み、

前記導電性組成物が1 c P～3000 c Pの粘度を室温において有し、

前記導電性組成物の粘度が、反応混合物において前記第1の溶媒に対する前記第2の溶媒の量を調節することによって調整される、導電性組成物。

【請求項 2】

前記分岐型金属カルボン酸塩が、6個～18個の炭素原子を含む分岐型カルボン酸銀を含む、請求項1に記載の導電性組成物。

【請求項 3】

前記分岐型金属カルボン酸塩が、ネオデカン酸銀を含む分岐型カルボン酸銀を含む、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 4】

前記脂肪族溶媒が、デカリン、テルピネオール、シクロヘキサン、ドデカン、テトラデカン、ヘプタン、デカン、デセン、Isopar G、Isopar M、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 5】

前記第 1 の溶媒及び前記第 2 の溶媒が、前記導電性組成物の総重量の 30 重量% ~ 80 重量%の合計量で存在する、請求項 1 に記載の導電性組成物。

10

【請求項 6】

25 ~ 95 のジェット噴出温度において 1 cP ~ 1,000 cP の粘度を有するジェット噴出可能な組成物である、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 7】

焼結温度が 100 ~ 250 である、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 8】

カルボン酸添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 9】

前記カルボン酸添加剤が 6 個 ~ 18 個の炭素原子を含む、請求項 8 に記載の導電性組成物。

20

【請求項 10】

前記カルボン酸添加剤がネオデカン酸である、請求項 9 に記載の導電性組成物。

【請求項 11】

前記カルボン酸添加剤が前記導電性組成物の総重量の 0.05 重量% ~ 5 重量%の量で存在する、請求項 8 に記載の導電性組成物。

【請求項 12】

導電性組成物の総重量の 5 重量% ~ 70 重量%の量で存在する分岐型金属カルボン酸塩；

前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性な芳香族炭化水素溶媒である第 1 の溶媒；および前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性な第 2 の溶媒を含む導電性組成物であって、

30

前記第 1 の溶媒および前記分岐型金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度の組成物が 0.9 cP ~ 10 cP の粘度を室温において有し、かつ、前記第 2 の溶媒および前記分岐型金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度の組成物が 80 cP ~ 3,000 cP の粘度を室温において有し、さらに、前記導電性組成物が 2 cps ~ 3,000 cps の粘度を室温において有し、かつ 25 mN/m ~ 40 mN/m の表面張力を有する、導電性組成物。

【請求項 13】

前記分岐型金属カルボン酸塩が、ほぼ飽和濃度の前記第 2 の溶媒において、二量体、三量体、オリゴマーまたはポリマーを形成する、請求項 12 に記載の導電性組成物。

40

【請求項 14】

導電性形体物を形成するためのプロセスであって、

下記の成分：

導電性組成物の総重量の 20 重量% ~ 50 重量%の量で存在する分岐型金属カルボン酸塩、

前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性な芳香族炭化水素溶媒である第 1 の溶媒、および

前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性な第 2 の溶媒

を含む導電性組成物であって、前記第 1 の溶媒および前記分岐型金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度の組成物が 0.9 cP ~ 10 cP の粘度を室温において有し、か

50

つ、前記第2の溶媒および前記分岐型金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度の組成物が $80 \text{ cP} \sim 3,000 \text{ cP}$ の粘度を室温において有する導電性組成物を提供すること；

前記導電性組成物を基体に液相設置すること；および

前記導電性組成物を前記基体にアニーリングして、前記導電性形体物を形成することを含むプロセス。

【請求項15】

前記液相設置が、インクジェット印刷、エアロゾルジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷およびそれらの混合からなる群から選択される印刷プロセスによって、または、スピンコーティング、浸漬コーティング、バーコーティングおよびそれらの混合からなる群から選択される非印刷プロセスによって行われる、請求項14に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書中には、様々な実施形態において、インクジェット印刷、エアロゾルジェット印刷、グラビア印刷およびフレキソ印刷などによる印刷のために好適である安定かつ高性能な導電性組成物が開示される。具体的には、最適な性能（例えば、様々な印刷技術のための調節可能な粘度、インクジェットノズルの目詰まりを防止するための実質的に粒子非含有の組成物、より低いアニーリング温度および改善された安定性など）を有するカルボン酸銀を含む導電性インク配合物が提供される。

【背景技術】

【0002】

液相設置 (liquid deposition) 技術を使用する電子回路要素の製造が非常に大きく注目されている。これは、そのような技術により、エレクトロニクス応用（例えば、薄膜トランジスター (TFT)、発光ダイオード (LED)、RFIDタグ、光電池およびセンサーなど）のための従来の主流であるアモルファスシリコン技術に対する潜在的に低コストな代替法が提供されるからである。しかしながら、電気伝導率、加工およびコストの要件を実用的応用のために満たす、機能的電極、ピクセルパッド、ならびに、導電性トレース (trace)、配線およびトラック (track) の設置および/またはパターン化にはこれまで、大きな課題があった。そのうえ、印刷された電子機器は、インクジェットのためのおよそ数 cP から、スクリーン印刷のための約 $50,000 \text{ cP}$ にまで及び異なる粘度要件を有する多様な印刷技術を要するであろうことが予想される。したがって、調節可能な粘度を有する導電性インク組成物が望まれている。

【0003】

銀ナノ粒子インク組成物の使用には、一貫した信頼できる導電性形体物の形成およびインク組成物の安定性に負の影響を場合によっては及ぼすいくつかの欠点（例えば、ナノ粒子のサイズおよび品質における一貫性など）がある場合がある。銀ナノ粒子インク組成物はまた、調製および使用することが高価となる可能性がある。

【0004】

銀金属ナノ粒子のほかに、別のタイプの銀系導電性材料、すなわち、銀-有機化合物が、導電性インク組成物における使用に関して銀ナノ粒子と比較されたとき、いくつかの利点（例えば、より低いコスト、より良好な安定性および調製の容易さなど）をもたらす場合がある。例えば、カルボン酸銀（例えば、ネオデカン酸銀など）は、導電性トレースを低い加工温度で印刷するために使用されることがある低コストの非常に安定な銀塩である。

【0005】

しかしながら、カルボン酸銀（例えば、ネオデカン酸銀など）はこれまで、2工程のプロセスで合成されており、この場合、このプロセスでは、高価な出発物質が伴い、かつ、大量の水/メタノールが、ナトリウム塩不純物を除くために要求された。例えば、カルボ

10

20

30

40

50

ン酸銀（例えば、ネオデカン酸銀など）が、最初はネオデカン酸が、ネオデカン酸ナトリウムを水／アルコール混合物において形成させるためにアルカリ塩基溶液（例えば、水酸化ナトリウム溶液など）と反応させられる２工程プロセスで合成される場合がある。その後、ネオデカン酸ナトリウムが、ネオデカン酸銀塩を沈殿させるために硝酸銀と反応させられ、その後で、大量の水／メタノールによる洗浄が、ナトリウム塩を除くために行われる。この取り組みの欠点は明らかである：１）高価な出発物質（例えば、硝酸銀など）を使用しなければならない；かつ、２）大量の水／メタノールが、ナトリウム塩不純物を除くように生成物を洗浄するために要求される。

【０００６】

カルボン酸銀、および、様々な印刷方法のための調節可能な粘度を有し、かつ、大きい電気伝導率を有する高分解能のトレースを形成することができる、カルボン酸銀から構成される導電性インク組成物を製造する改善された方法であって、現在の方法よりも経済的である方法が依然として求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本明細書中に例示される様々な実施形態によれば、金属カルボン酸塩を含む新規な導電性組成物が提供される。具体的には、カルボン酸銀を含む新規な導電性組成物が提供される。より具体的な実施形態において、カルボン酸銀を含むインクジェット用インクが提供される。

【０００８】

具体的には、本発明の実施形態により、分岐型金属カルボン酸塩；前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性である芳香族炭化水素溶媒である第１の溶媒；および、前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性である脂肪族溶媒である第２の溶媒を含む導電性組成物が提供される。

【０００９】

さらなる実施形態において、分岐型金属カルボン酸塩；前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性である芳香族炭化水素溶媒である第１の溶媒；および、前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性である第２の溶媒を含む導電性組成物であって、前記第１の溶媒および前記金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度での組成物が低い粘度を有し、かつ、前記第２の溶媒および前記分岐型金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度での組成物が大きい粘度を有し、さらに、当該導電性組成物が、調節可能である、約２ｃＰから約３０００ｃＰまでの粘度を有する、導電性組成物が提供される。

【００１０】

さらなる実施形態において、導電性形体物を形成するためのプロセスであって、分岐型金属カルボン酸塩、前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性である芳香族炭化水素溶媒である第１の溶媒、および、前記分岐型金属カルボン酸塩が可溶性である第２の溶媒を含む導電性組成物で、前記第１の溶媒および前記金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度での組成物が低い粘度を有し、かつ、前記第２の溶媒および前記分岐型金属カルボン酸塩から形成されるほぼ飽和濃度での組成物が大きい粘度を有する導電性組成物を提供すること；前記導電性組成物を基体に液相設置すること；および、前記導電性組成物を前記基体にアニーリングして、前記導電性形体物を形成することを含むプロセスが提供される。特に、金属カルボン酸塩は、二量体、三量体、オリゴマーまたはポリマーを第２の溶媒において形成する。

【００１１】

本発明の実施形態をより良く理解するために、添付されている図面が参照されなければならない場合がある。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】図１は、４０ｗｔ％のネオデカン酸銀をトリメチルベンゼンおよびデカリンの溶

10

20

30

40

50

媒混合物において有するインク組成物の粘度を示すグラフである（ただし、デカリンの量が重量比で溶媒全体の0%から100%にまで変化させられる）。

【図2】図2は、インク組成物の粘度を溶媒組成物の関数として示すグラフである。

【図3】図3は、インク配合物および印刷成績をまとめる表である。

【図4】図4は、ポリエチレンテレフタレート（PET）基体上の印刷されたアンテナ像の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

下記の記載において、他の実施形態が利用されることがあること、また、構造上および操作上の変化が、本明細書中に開示される本発明の実施形態の範囲から逸脱することなく行われることがあることが理解される。

【0014】

ソルベントインク技術が印刷能力および顧客基盤を多くの市場のいたるところで拡大しており、また、印刷応用の多様性が、プリントヘッド技術、プリントプロセスおよびインク材料の効果的な統合によって容易になるであろう。上記で議論されるように、現在のインク選択肢は様々な基体における印刷のために成功しているが、インクとして、例えば、電子機器用途物を印刷するためのインクとして使用することができる、より堅牢な導電性組成物が求められている。

【0015】

本明細書中には、印刷のために使用されることがある、金属カルボン酸塩を含む導電性組成物が記載される。例えば、この組成物はインクジェット用インクとして使用される場合がある。様々な実施形態において、金属は、銀、金、銅、ニッケル、パラジウム、白金など、および、それらの混合物であることが可能である。具体的な実施形態において、導電性組成物は、2つ以上の溶媒においてカルボン酸銀（例えば、ネオデカン酸銀）から構成される。

【0016】

上記で述べられたように、本明細書中で使用される金属は、銀を含めて、好適な金属であれば、どのような金属でも可能である。しかしながら、下記の節は、金属カルボン酸塩としての銀に集中するであろう。カルボン酸銀が、カルボン酸を室温において溶媒中で酸化銀と直接に反応させることによって、すなわち、米国特許出願第13/894,495号（Yiliang Wu他；これは本明細書により、その全体が参照によって組み込まれる）に開示される方法によって効率よく調製される場合がある。この方法には、上記で議論される従前の方法を上回る利点がある：1）反応混合物には、アルカリ塩基が含まれず、かつ、鉍酸が含まれず、したがって、不純物イオンがカルボン酸銀生成物において何ら保持されない；2）低コストな出発物質、すなわち、酸化銀が使用される；3）この方法では、1工程の穏和な反応が利用され、このことにより、全体的な処理費用を減らすことができ、かつ、カルボン酸銀生成物の洗浄または精製についての必要性を除くことができる。したがって、本明細書中の方法では、カルボン酸成分、酸化銀および1つまたは複数の溶媒のみから望ましくは構成される反応混合物が用いられる。他の材料が、反応混合物に含まれるために望まれるという点では、反応混合物は、アルカリ塩基および鉍酸を依然として含まないままにしなければならない。

【0017】

共溶媒反応混合物の溶媒として、カルボン酸銀生成物を高濃度で溶解することができる溶媒が使用されなければならない。そのような溶媒におけるカルボン酸銀の濃度は望ましくは少なくとも10重量%であり、または、少なくとも20重量%であり、または、少なくとも40重量%を含めて、少なくとも30重量%である。所与の反応において、当該反応において生成したカルボン酸銀の実質的にすべてが反応混合物の溶媒に溶解されなければならない。このことにより、反応を、酸化銀からカルボン酸銀生成物への大きい転化率とともに進行させることができる。溶媒はまた、反応混合物のカルボン酸に関して良好な溶解性を有しなければならない。

10

20

30

40

50

【0018】

反応混合物のカルボン酸は1つまたは複数のカルボン酸である場合があり、また、脂肪族、脂環式および芳香族の一塩基性カルボン酸および多塩基性カルボン酸である場合がある。これらのカルボン酸は線状または分岐型である場合があり、6個～28個の炭素原子（例えば、8個～20個の炭素原子、または、6個～18個の炭素原子、または、8個～16個の炭素原子など）を有する場合がある。6個未満の総炭素原子を有するカルボン酸の使用は、溶媒における溶解性問題を有するカルボン酸銀をもたらす場合があり、一方、28個を超える総炭素原子を有するカルボン酸の使用は、多すぎる有機物がカルボン酸銀に存在し、このことが、大きい銀含有量および大きい電気伝導率を達成することを困難にするということを生じさせる場合がある。

10

【0019】

反応混合物のための好適なカルボン酸の例には、直鎖カルボン酸、例えば、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸およびイコサン酸など、ならびに、分岐鎖カルボン酸、例えば、飽和した*iso*-メチル分岐型酸および*ante iso*-メチル分岐型酸、ネオ型カルボン酸（末端第三級ブチル基を有するか、または、2つの*iso*-メチル基を伴う）、飽和/不飽和である中鎖のメチル分岐型酸、イソプレノイドカルボン酸などが含まれる。具体的な例には、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸、10-R-メチルオクタデカン酸、ツベルクロステアリン酸、7-メチル-7-ヘキサデセン酸、2-エチル-ヘキサン酸、ネオデカン酸、ネオパルミチン酸が含まれる。様々な実施形態において、室温での液状カルボン酸が好ましい。

20

【0020】

カルボン酸は、例えば、反応混合物の約20重量%～約60重量%の量または約30重量%～約60重量%の量を含めて、反応混合物の約10重量%～約60重量%の量で反応混合物に存在する場合がある。様々な実施形態において、カルボン酸成分は、反応混合物に添加されることになる酸化銀の量に関して実質的に等モルである量で反応混合物に存在する。他の実施形態において、反応混合物におけるカルボン酸成分対酸化銀のモル比が、約1:1～約2:1を含めて、約1:1～約3:1である。

【0021】

様々な実施形態において、共溶媒系は、芳香族炭化水素溶媒である第1の溶媒を含み、例えば、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン（例えば、1,2,4-トリメチルベンゼンおよび1,3,5-トリメチルベンゼンなど）、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、メチルエチルベンゼン、メチルナフタレン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、メチルプロピルベンゼンおよびクメンの1つまたは組合せなどを含む。第2の溶媒が脂肪族溶媒であり、例えば、デカリン、テルピネオール、シクロヘキサン、ドデカン、ヘプタン、テトラデカン、デカン、デセン、*Isopar G*、*Isopar M*、および、それらの混合物などである。

30

【0022】

金属カルボン酸塩および第1の溶媒は低粘度の組成物を室温においてほぼ飽和濃度で形成する。粘度範囲は、例えば、室温において、1.0 cP～約5.0 cPを含めて、0.9 cP～約10 cPであることが可能である。金属カルボン酸塩および第2の溶媒は高粘度の組成物を室温においてほぼ飽和濃度で形成し、粘度範囲は、例えば、室温において、約500 cP～3000 cPおよび500 cP～約1000 cPを含めて、約80 cP～約3000 cPであることが可能である。「飽和濃度」という用語は、溶質が当該濃度点においてそれ以上は溶媒に溶解することができない濃度である。さらなる量の溶質は別個の相として現れることになる。「ほぼ飽和濃度」という用語は、飽和濃度よりも約5 wt%小さい濃度として本発明の実施形態では定義される。例えば、カルボン酸銀が特定の溶媒において45 wt%の飽和濃度を有するならば、ほぼ飽和濃度はしたがって、この特定の溶媒においては40 wt%であると見なされる。本明細書中で使用される場合、「室温」は、約23 から約27 までとして定義される。何らかの理論に限定することなく、

40

50

金属カルボン酸塩は、二量体、三量体、オリゴマーまたはポリマーの形体で第2の溶媒において存在し、したがって、高い粘度を与えられとされる。

【0023】

2つ以上の溶媒が、例えば、反応混合物の約30重量%～約80重量%の合計量または約35重量%～約70重量%の合計量を含めて、反応混合物の約30重量%～約90重量%の合計量で反応混合物に存在する場合がある。

【0024】

様々な実施形態において、第1の溶媒対第2の溶媒の重量比が、約99:1～約1:99の範囲、または、約95:5～約5:95の範囲、または、約90:10～約10:90の範囲である場合がある。導電性組成物の粘度が、第2の脂肪族溶媒の量を反応混合物において調節することによって調整される場合がある。

10

【0025】

酸化銀が、例えば、反応混合物の約5重量%～約60重量%の量を含めて、反応混合物の約2重量%～約60重量%の量で反応混合物に存在する場合がある。

【0026】

本発明の組成物は、酸化銀を2つの溶媒においてカルボン酸と直接に反応させることによって調製することができ、または、事前に合成されたカルボン酸銀を2つの溶媒に溶解することによって調製することができることに留意しなければならない。

【0027】

カルボン酸銀を作製する方法において、反応混合物が最初に形成される。反応混合物を作製することにおいて、反応混合物の成分はどのような順序で加えてもよい。様々な実施形態において、カルボン酸が溶媒に加えられ、その後で、酸化銀が増分的様式で溶媒に加えられ。用語「増分的(な)」または用語「増分的に」は、酸化銀が、実質的に一定の速度で反応混合物に時間をかけてゆっくり加えられ、その結果、反応混合物が実質的に低い固体成分を有するようにすることを意味する。様々な実施形態において、反応混合物における固体成分(酸化銀)は、10重量%未満または5重量%未満を含めて、15重量%未満である。増分的添加および総量が、カルボン酸銀化合物の形成を保証するために、また、銀ナノ粒子を反応期間中に形成する可能性を小さくするために制御される。

20

【0028】

反応が、室温において、例えば、約23～約27の温度で行われ、したがって、反応混合物を加熱に供することは必要でない。反応混合物は必要な場合には、溶媒における酸化銀の溶解を助けるために、また、反応を進めることを助けるために攪拌または他の混合作用に供される場合がある。

30

【0029】

反応において、カルボン酸が酸化銀と直接に反応し、これにより、カルボン酸銀および水が生じる。生じた水は、いずれかの好適な様式で反応生成物から除かれる場合がある。したがって、溶媒におけるカルボン酸銀の溶液が得られる。溶液は約10重量%～約60重量%のカルボン酸銀(例えば、約20重量%～約50重量%のカルボン酸銀など)を含む場合がある。

【0030】

溶媒におけるカルボン酸銀の得られた溶液は、設置のための導電性インクまたは他の材料として反応から得られるようにそのまま使用される場合がある。代替において、カルボン酸銀が、非溶媒(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトンおよびアセトニトリルなど)を使用して沈殿化によって溶媒から単離されることがあり、単離されたカルボン酸銀が、設置のための導電性インクまたは他の材料を形成するために2つの溶媒に再溶解される場合がある。

40

【0031】

様々な実施形態において、カルボン酸銀はネオデカン酸銀である。さらなる実施形態において、分岐型カルボン酸銀は6個～18個の炭素原子を含む。カルボン酸銀が、導電性組成物の総重量比で約5重量パーセント～約70重量パーセントの量で、または、約5重

50

量パーセント～約50重量パーセントの量で、または、約20重量パーセント～約50重量パーセントの量で導電性組成物に存在する場合がある。2つ以上の溶媒が、組成物の総重量の約30重量%～約80重量%の合計量または約35重量%～約70重量%の合計量を含めて、約30重量%～約90重量%の合計量で導電性組成物に存在する場合がある。

【0032】

特定の実施形態において、2つ以上の溶媒には、トリメチルベンゼン/テルピネオール混合物またはトリメチルベンゼン/デカリン混合物などの組合せが含まれる。上記で議論されるように、デカリン共溶媒またはテルピネオール共溶媒の使用により、粘度を様々な印刷技術のために、例えば、インクジェット印刷のための低粘度インク、グラビア印刷またはフレキソ印刷のための比較的高粘度のインクなどのために適正に調節することが容易になる。非常に導電性で、かつ、均一な配線が、インクジェット印刷により適用されるとき、本発明の組成物から得られる。少量のカルボン酸（例えば、ネオデカン酸）の添加が焼結温度を下げることができ、かつ、アニーリング時間を短縮することができたことが見出された。何らかの理論によりとらわれることはないが、酸性環境が金属カルボン酸塩の分解を容易にし、また、周囲空気からの金属の酸化を妨げていると考えられる。少量のカルボン酸の添加は導電性組成物の貯蔵寿命を延ばすことができたこともまた見出された。導電性組成物における何らかの酸化銀の形成はカルボン酸銀の形態で溶媒に再溶解されるであろう。様々な実施形態において、本発明の実施形態の導電性組成物は焼結温度が約100～約300であり、または、約100～約250であり、または、約120～約200である。本発明の実施形態の導電性組成物のためのアニーリング時間が約1分～約120分であり、または、約5分～約60分であり、または、約5分～約30分である。様々な実施形態において、約6個～18個の炭素原子を含むカルボン酸添加剤（例えば、ネオデカン酸など）が、導電性組成物の総重量の約0.05wt%～約5wt%の量で、または、約0.1wt%～約2wt%の量で存在する。

【0033】

導電性組成物はまた、接着促進剤（例えば、接着性ポリマー（例えば、ポリエステルポリマー、ポリアクリレートポリマー、ポリカルボナートポリマー、ポリアミドポリマー、ポリスチレンポリマーおよびエポキシポリマーなど）などを含めて、他の成分を含む場合がある。

【0034】

本発明の実施形態のインクは、強化された性質を達成する、インクビヒクルまたは溶媒の特定の混合物を含む。例えば、混合溶媒により、約1cPから約3,000cPにまで、または、約2cPから約1,500cPにまで、または、約2cPから約1,000cPにまで及び調節可能な粘度が室温においてもたらされ、また、約1cPから約1000cPにまで、または、約1cPから約500cPにまで、または、約2cPから約500cPにまで及び調節可能な粘度が約25～約95のジェット噴出温度（インクジェットおよびエアロゾルの両方のジェット噴出）においてもたらされる。この調節可能な粘度により、インクジェットノズルの目詰まりがほとんどないか、または皆無であるインクジェット用インクとして使用することができる導電性組成物がもたらされる。このインクはまた、約25mN/m～約35mN/mの表面張力または約28mN/m～約32mN/mの表面張力を含めて、約25mN/m～約40mN/mの表面張力を有する場合がある。

【0035】

導電性形体物（例えば、電気伝導性の要素など）をカルボン酸銀組成物から製造することを、当該組成物を、必要に応じた他の層（1つまたは複数）を基体上に形成する前または形成した後のどのような時期であれ、好適な時期において、いずれかの好適な液相設置技術を使用して基体に設置することによって行うことができる。したがって、基体表面における組成物の液相設置を、基体において、または、層状物（例えば、半導体層および/または絶縁層など）を既に含有する基体においてそのどちらでも行うことができる。

【0036】

「液相設置」は、例えば、液相がカルボン酸銀組成物である液相プロセス（例えば、印刷または液相コーティングなど）を使用して組成物を設置することを示す。カルボン酸銀組成物は、基体上に設置されるためにインクジェットプリンターまたは類似する印刷デバイスにおいて使用されるときにはインクとして示される場合がある。液相コーティングプロセスの例には、例えば、スピンコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティングおよび浸漬コーティングなどが含まれる場合がある。印刷技術の例には、例えば、リソグラフィー印刷またはオフセット印刷、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、スタンピング（例えば、マイクロコンタクト印刷など）およびエアロゾルジェット印刷などが含まれる場合がある。液相設置により、約5ナノメートルから約5ミリメートルにまで及ぶ厚さ（例えば、約10ナノメートルから約1000マイクロメートルにまで及ぶ厚さなど）を基体上に有する組成物の層または配線が設置される。この段階での設置されたカルボン酸銀組成物は、感知できる電気伝導性を示す場合があり、または示さない場合がある。

10

【0037】

銀金属形体物が設置される基体は、好適な基体であれば、どのような基体であってもよく、これには、例えば、ケイ素、ガラス板、プラスチックフィルム、シート、布地または紙が含まれる。構造的に柔軟なデバイスのためには、プラスチック基体、例えば、ポリエステルシート、ポリカーボネートシートおよびポリイミドシートなどが使用される場合がある。基体の厚さは、約10マイクロメートルから10ミリメートル超までである場合があり、例示的な厚さが、とりわけ、柔軟なプラスチック基体については約50マイクロメートル～約2ミリメートルであり、堅い基体（例えば、ガラスまたはケイ素など）については約0.4ミリメートル～約10ミリメートルである。

20

【0038】

設置された組成物を、例えば、約250以下の温度（例えば、約80～約200の温度、約80～約180の温度、約80～約160の温度、約100～約140の温度など）で加熱することにより、組成物は、カルボン酸銀を還元し、かつ、電気伝導性の形体物を形成するように「アニーリング」される。加熱時に、カルボン酸銀は自己還元を受けて、ナノ粒子を形成し、一方、有機成分は蒸発させられる。

【0039】

加熱温度は、以前に設置された層または基体（単層基体または多層基体にかかわらず）の性質における有害な変化を引き起こさない温度である。また、上記で記載される低い加熱温度により、低コストのプラスチック基体の使用が可能になる（この場合、そのようなプラスチック基体は200未満のアニーリング温度を有する）。

30

【0040】

加熱を、例えば、0.01秒から約10時間にまで及ぶ時間にわたって、また、約10秒から約1時間にまで及ぶ時間にわたって行うことができる。加熱を、空気中において、不活性な雰囲気において、例えば、窒素またはアルゴンのもとで、あるいは、還元性の雰囲気において、例えば、1体積パーセント～約20体積パーセントの水素を含有する窒素のもとで行うことができる。加熱はまた、通常の大気圧のもとで行うことができ、または、例えば、約1000mbar～約0.01mbarの減圧において行うことができる。

40

【0041】

本明細書中で使用される場合、用語「加熱（する）」は、どのような技術であれ、十分なエネルギーを加熱された材料または基体に与えて、カルボン酸銀をアニーリングすることができる技術を包含する。加熱技術の例には、熱的加熱（例えば、ホットプレート、オーブンおよびバーナー）、赤外（「IR」）線、レーザービーム、閃光、マイクロ波またはUV線あるいはそれらの組合せが含まれる場合がある。

【0042】

加熱前において、設置されたペーストの層は電氣的に絶縁されている場合があるか、または、非常に低い電気伝導性を有する場合があり、しかし、加熱により、電気伝導性物もたらされる。

50

【 0 0 4 3 】

設置されたカルボン酸銀組成物を加熱することによって生じる得られた要素の電気伝導率は、例えば、約 1 0 0 ジーメンス / センチメートル (「 S / c m 」) 超、約 1 0 0 0 S / c m 超、約 2 , 0 0 0 S / c m 超、約 5 , 0 0 0 S / c m 超、あるいは、約 1 0 , 0 0 0 S / c m 超または 5 0 , 0 0 0 S / c m 超である。得られた要素は、導電性の要素または成分を必要とする電子デバイス (例えば、薄膜トランジスター、有機発光ダイオード、R F I D (無線自動識別) タグ、光電池、ディスプレイ、印刷アンテナおよび他の電子デバイスなど) において、電極、導電性パッド、相互接続体、導電性配線および導電性トラックなどとして使用される場合がある。

【 0 0 4 4 】

本明細書中に記載されるインクが下記の実施例においてさらに例示される。すべての部および百分率が、別途示される場合を除き、重量比である。

【 0 0 4 5 】

上記で開示された特徴および機能ならびに他の特徴および機能のいくつかまたはそれらの代替が望ましくは、多くの他の異なるシステムまたは応用に組み合わされることがあることが理解されるであろう。また、それらにおける現時点で予想されないか、または予想されない様々な代替、改変、変化または改善がその後、当業者によってなされることがあり、これらもまた、下記の請求項によって包含されることが意図される。

【 実施例 】

【 0 0 4 6 】

本明細書中下記で示される実施例により、本発明の実施形態を実施する際に使用することができる種々の組成物および条件が例示される。すべての割合が、別途示される場合を除き、重量比である。しかしながら、本発明の実施形態は多くのタイプの組成物とともに実施することができ、かつ、上記の開示に従って、また、本明細書中下記で指摘されるように多くの異なる使用を有することができることが明らかであろう。

【 0 0 4 7 】

実施例 1 :

インク配合およびインクジェット印刷

ネオデカン酸銀を溶媒混合物において 4 0 w t % で溶解して、インク組成物を得た。トリメチルベンゼンを、ネオデカン酸銀がそれにおける優れた溶解性を有しているので、一次溶媒として使用した。テルピネオールおよびデカリンを共溶媒として使用して、配合物の粘度およびインクの粘着を良好な印刷適性のために調節した。図 1 は、異なるトリメチルベンゼン対デカリン比を有するインク配合物の粘度を示す。すべての配合物がニュートン挙動を幅広い剪断速度において示したことを認めることができる (このことはインクジェット印刷のために非常に重要である)。トリメチルベンゼンのみを有する溶液は、インクジェット印刷のためには適していない 2 c P 前後の低い粘度を示した。デカリン共溶媒を加えたとき、粘度を 2 c P から 1 0 0 c P 超にまで操作または調節することができる。約 3 0 w t % ~ 約 7 0 w t % のデカリンが溶媒混合物において使用されたとき、組成物は、インクジェット印刷のための、約 4 . 3 c P ~ 約 1 1 c P の好適な粘度を示した。

【 0 0 4 8 】

粘度はまた、テルピネオールを共溶媒として使用することによって調節することができる。同様に、すべての組成物がニュートン挙動を幅広い剪断速度において示した。図 2 は粘度を溶媒組成の関数として示す (丸: トリメチルベンゼン - テルピネオール系; 四角: トリメチルベンゼン - デカリン系)。組成物は、約 3 0 w t % ~ 約 4 5 w t % のテルピネオールが溶媒混合物において使用されたとき、インクジェット印刷のための好適な粘度を示したことを認めることができる。組成物の粘度が、異なる溶媒または溶媒組合せを使用することによって、2 c P から 8 0 0 c P にまで制御され得ることには留意しなければならない。いくつかの高粘度組成物はインクジェット印刷のためには使用することができないにもかかわらず、他の印刷方法のためには、例えば、フレキソ印刷およびグラビア印刷などのためには好適である場合がある。

【0049】

粘度が4 cP ~ 10 cPである3つのインク組成物をインクジェット印刷研究のために選んだ。インク組成物は40 wt %のネオデカン酸銀を含有しており、これは約15 wt % ~ 16 wt %の銀をもたらした。溶媒および溶媒比が図3にまとめられる。印刷研究を、10 pLのカートリッジを備えるDMP-2800インクジェット印刷を使用して行った。図3に示されるように、インクは、まっすぐなテールを有する非常に正確な小液滴を形成することができた。残留インクがプリントヘッドのフェースプレートにおいて何ら認められない。その後、細かい線をガラス基体に印刷し、続いて、熱的アニーリングを160 °Cで20分間行った。液滴間隔が40マイクロメートルである場合、約50マイクロメートル ~ 60マイクロメートルの線幅および約100ナノメートルの厚さが認められた。印刷された線の抵抗を測定することによって、電気伝導率が、 $1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 前後であると計算された。これは、溶液加工された導体についての最高値の1つである。明瞭な縁を有する非常にまっすぐな線が得られた。テルピネオールを伴う配合物は、デカリンを伴う配合物よりも良好な線均一性を示した。アンテナパターンを、テルピネオール配合物を使用してPET基体に印刷した。図4に示されるように、インクは、欠落 / 未噴出の液滴が皆無であるか、またはほとんどない良好な印刷精度を示した。

10

【0050】

実施例2：

溶液の安定化および焼結温度の低温化

上記インク組成物のいくつかは、周囲条件で貯蔵されたときには特に、時間とともに、黄色から橙褐色までの色を示した。この色は、インク調製期間中および貯蔵時における銀ナノ粒子または酸化銀ナノ粒子の形成に起因する場合がある。銀前駆体組成物の安定性を高めるために、少量のネオデカン酸（インク組成物の約0.1 wt % ~ 2 wt %）をインク調製プロセスの期間中に加えた。この少量のカルボン酸により、銀ナノ粒子または酸化銀粒子の形成が妨げられ、これにより、1ヶ月超にわたる非常に安定な透明な溶液がもたらされた。したがって、本発明の実施形態の利点の1つには、組成物のより長い貯蔵寿命が含まれる。本発明者らが驚いたことに、この組成物が、導電層を印刷するために、または塗布するために使用されたとき、銀前駆体組成物が、同じ導電性レベルを達成するために、より低い温度で短時間にわたって焼結することができた。例えば、1 wt %のネオデカン酸を伴う組成物は130 °Cで10分間アニーリングすることができ、一方、この酸を伴わない組成物では、160 °Cでの20分間のアニーリングが要求された。他のカルボン酸が、ネオデカン酸に代わって添加剤として使用される場合があり、このようなカルボン酸には、6個 ~ 18個の炭素原子を有する酸（分岐型または非分岐型）が含まれる。

20

30

【0051】

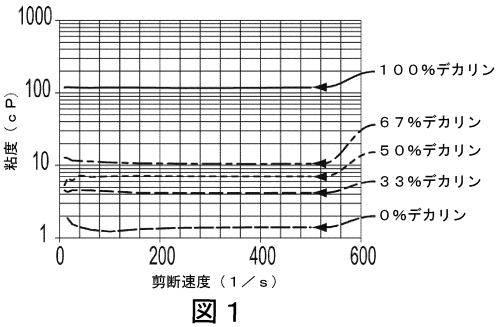
請求項（出願時に示された請求項、および、補正されることがある場合の請求項）は、本明細書中に開示される実施形態および教示の様々な変化、代替、改変、改善、均等物および実質的均等物を、現時点では予想または予期されないもの、ならびに、例えば、出願者 / 特許権者および他者から生じる場合があるものを含めて包含する。請求項において具体的に示される場合を除き、請求項の工程または構成要素を、何らかの特定の順序、数字、位置、サイズ、形状、角度、色または材料に関して明細書またはいずれかの他の請求項から暗示してはならず、また持ち込んではいない。

40

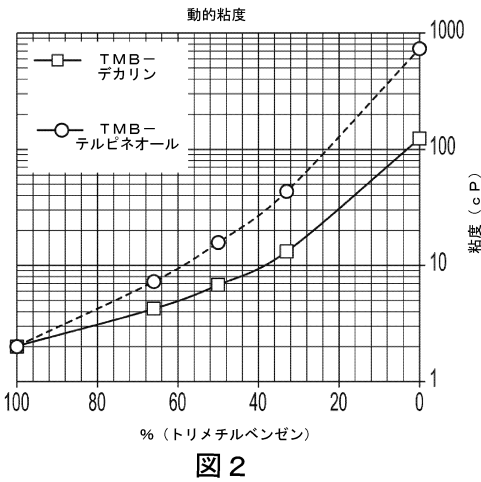
【0052】

本明細書中で参照される特許および特許出願のすべてが本明細書により具体的に、かつ、全体的に、本明細書においてそれらの全体が参照によって本明細書中に組み込まれる。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

インク I D	サンプルインク 1	サンプルインク 2	サンプルインク 3
溶媒	トリメチルベンゼン：デカリン (2：1)	トリメチルベンゼン：デカリン (1：1)	トリメチルベンゼン：テルピネオール (2：1)
粘度 (c p)	4.3	6.8	7.3
銀含有量 (w t %)	15.5	15.9	15.7
線幅 (u m)	50	55	55
厚さ (n m)	97	97	94
電気伝導率 (S / c m)	1.08X10 ⁵	0.82X10 ⁵	1.09X10 ⁵
線画像			

図 3

【図 4】

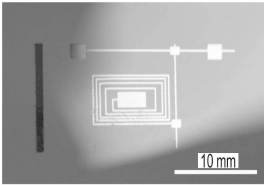


図 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 11/38	(2014.01)	C 0 9 D 11/38	
C 0 9 D 1/00	(2006.01)	C 0 9 D 1/00	
C 0 9 D 7/20	(2018.01)	C 0 9 D 7/20	
C 0 8 L 101/12	(2006.01)	C 0 8 L 101/12	
B 4 1 M 5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00	1 2 0

(72)発明者 ピン・リウ
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 3エイチ2 ミシサガ デルダーフィールド・クレセント
1 7 3 3

審査官 青鹿 喜芳

(56)参考文献 特表2013-541602(JP,A)
特表2009-527076(JP,A)
特開2012-007141(JP,A)
特開2006-210301(JP,A)
米国特許出願公開第2014/0000942(US,A1)
米国特許出願公開第2013/0277096(US,A1)
米国特許出願公開第2009/0090273(US,A1)
米国特許出願公開第2011/0315436(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4
H 0 1 B 5 / 0 0 - 5 / 1 6
H 0 1 B 1 3 / 0 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 0 0