

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6775531号
(P6775531)

(45) 発行日 令和2年10月28日 (2020. 10. 28)

(24) 登録日 令和2年10月8日 (2020. 10. 8)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 1 B 1/22 A

H O 1 B 5/14 (2006. 01)

H O 1 B 5/14 B

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

H O 1 B 13/00 5 O 3 D

C O 7 D 213/16 (2006. 01)

C O 7 D 213/16

C O 7 D 211/12 (2006. 01)

C O 7 D 211/12

請求項の数 32 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-563208 (P2017-563208)
 (86) (22) 出願日 平成28年2月2日 (2016. 2. 2)
 (65) 公表番号 特表2018-525770 (P2018-525770A)
 (43) 公表日 平成30年9月6日 (2018. 9. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2016/050091
 (87) 国際公開番号 W02016/197234
 (87) 国際公開日 平成28年12月15日 (2016. 12. 15)
 審査請求日 平成30年11月8日 (2018. 11. 8)
 (31) 優先権主張番号 62/174, 426
 (32) 優先日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 506175792
 ナショナル リサーチ カウンシル オブ
 カナダ
 カナダ国 ケー1エー Oアール6 オン
 タリオ オタワ モントリオール ロード
 1 2 0 0
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (74) 代理人 100165157
 弁理士 芝 哲央
 (74) 代理人 100205659
 弁理士 齋藤 拓也
 (74) 代理人 100126000
 弁理士 岩池 満

最終頁に続く

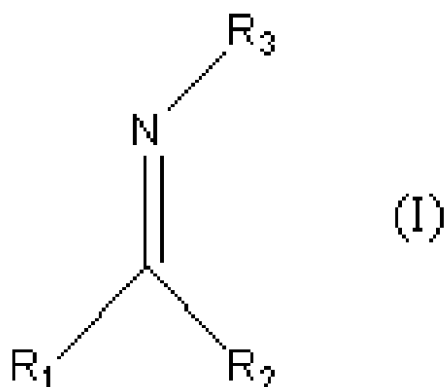
(54) 【発明の名称】 高導電性銅フィルムの調製

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一銅前駆体化合物に配位したイミンまたは第一環状アミンを含む第一銅錯体と、
 第二銅前駆体化合物に配位した一級アミンまたは第二環状アミンを含む第二銅錯体と
 を含む銅前駆体組成物であって、
 前記イミンが式 (I) で表される化合物を含有し、

【化 1】



10

(式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、同一または異なっていて、 H 、 C_{1-8} アルキル、 C_{2-8} アルケニル、 C_{2-8} アルキニル、 C_{3-8} シクロアルキル、 C_{6-14} アリー
 C_{7-20} アルカリール、 C_{7-20} アラルキル、 OH 、 $O-C_{1-8}$ アルキル、 O
 $-C_{7-20}$ アラルキル、 $O-C_{7-20}$ アルカリール、 $CO_2-(C_{1-8}$ アルキル)
 $SO_2-(C_{1-8}$ アルキル)、もしくは $SO-(C_{1-8}$ アルキル)であり、または
 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも一つが H でない場合は、 R_1 と R_2 とは互いに結
 合して $C_3 \sim C_8$ の環を形成していてもよい)

20

前記第一環状アミンが5員環構造、6員環構造、または7員環構造、1～30個の炭素
 原子、および1～3個の窒素原子を含み、その窒素原子の少なくとも一つは前記環構造中
 にあって銅への配位に利用可能であり；

前記一級アミンが式 $R-NH_2$ よりなり、式中、 R は C_3-C_{20} の有機基であり、

前記第二環状アミンが5員環構造、6員環構造、または7員環構造、1～30個の炭素
 原子、および1～3個の窒素原子を含み、その窒素原子の少なくとも一つは前記環構造中
 にあって銅への配位に利用可能であり、

前記第一銅錯体と前記第二銅錯体とが異なる錯体であり、

30

前記銅前駆体組成物が、前記第二銅錯体のみを含み前記第一銅錯体不含である以外は同
 じ条件下の組成物よりも低い温度で熱分解可能であり、 $200 \mu \cdot cm$ 以下の抵抗率を
 有する金属銅フィルムを生成する、組成物。

【請求項 2】

前記第一銅錯体が二つのイミンまたは二つの第一環状アミンを含む、請求項 1 に記載の
 組成物。

【請求項 3】

前記第一銅錯体が前記第一環状アミンを含み、前記第一環状アミンが前記 6 員環構造を
 含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

40

前記 6 員環構造がピリジンまたはピペリジンである、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記第一環状アミンが一又は複数の C_{1-8} アルキル基で置換される、請求項 1～4 の
 いずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記第一銅前駆体化合物が銅(II)イオンと、前記銅(II)イオンに配位した一又は
 複数のカルボン酸アニオンとを含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記一又は複数のカルボン酸アニオンが二つのギ酸基である、請求項 6 に記載の組成物

50

【請求項 8】

前記第二銅錯体が二つの一級アミンを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記一級アミンが式 $R - NH_2$ を有し、式中 R が $C_6 - C_{12}$ 非置換アルキル基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記一級アミンがオクチルアミンまたはエチルヘキシルアミンである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記第二銅前駆体化合物が銅 (II) イオンと、前記銅 (II) イオンに配位した一又は複数のカルボン酸アニオンとを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記一又は複数のカルボン酸アニオンが二つのギ酸基である、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記第一銅錯体が、前記第一および第二銅錯体の総重量ベースで 20 ~ 75 % (w/w) の量で前記組成物中に存在する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項で定義される銅前駆体組成物と、溶剤とを含む銅インク

【請求項 15】

前記銅前駆体組成物が、前記銅インクの総重量ベースで、前記銅インクの 20 ~ 80 wt % を構成する、請求項 14 に記載の銅インク。

【請求項 16】

バインダーをさらに含む、請求項 14 または 15 に記載の銅インク。

【請求項 17】

基板の表面上に堆積した請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の銅インクの線を含む、基板。

【請求項 18】

フレキシブルプラスチックを含む、請求項 17 に記載の基板。

【請求項 19】

ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリオレフィン、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリジメチルシロキサン (PDMS)、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、またはガラス強化エポキシ樹脂積層体を含む、請求項 17 または 18 に記載の基板。

【請求項 20】

ポリエチレンテレフタレート (PET) を含む、請求項 17 に記載の基板。

【請求項 21】

基板の表面上に請求項 14 ~ 16 のいずれか一項で定義された銅インクを堆積させる工程と、前記銅インクを焼結して金属銅フィルムを製造する工程とを含む、金属銅フィルム製造方法。

【請求項 22】

前記焼結が 150 以下の温度で実施される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記温度が 135 以下である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記温度が 125 以下である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

前記温度が 100 ~ 130 の範囲にある、請求項 22 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 26】

前記焼結が 10 分以下の時間で実施される、請求項 21 ~ 25 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

前記時間が 5 分以下である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記焼結の間の圧力が 2 a t m 以下である、請求項 21 ~ 27 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

前記銅インクが、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ロール・ツー・ロール印刷、フレキシ印刷、またはグラビア印刷によって前記基板に堆積される、請求項 21 ~ 28 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 30】

前記基板がフレキシブルプラスチックを含む、請求項 21 ~ 29 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

前記フレキシブルプラスチックがポリエチレンテレフタレート (P E T) を含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記金属銅フィルムの抵抗率が $50 \mu \cdot \text{cm}$ 以下である、請求項 21 ~ 31 のいずれか一項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015 年 6 月 11 日に提出された米国仮特許出願番号第 62 / 174 , 426 号の優先権の利益を主張し、その内容全体が本明細書中に参照によって組み込まれる。

【0002】

本出願は、基板上、特にフレキシブル回路用の高導電性銅フィルムを調製するための方法および組成物に関する。

30

【背景技術】

【0003】

低コストの電子回路の製造は、安価なプラスチック基板上に添加剤印刷技術を使用して導電性回路をプリントする能力に依存している。低コスト印刷技術 (例、インクジェット印刷、スクリーン印刷、フレキシ印刷、またはグラビア印刷) で機能する導電性インクを調剤する一方で、要求される電気的および力学的性能を提供することは、プリント可能な電子回路においては未だ課題となっている。なぜなら、より小型サイズおよび高密度が新たな応用製品を可能とするからである。フレーク系銀導電性インクが今日の要求の多くを満たし、銀ナノ粒子インクがその優れた電気特性のために有望であるけれども、エレクトロマイグレーションに関して優れてはいるが費用対効果が高い銅ベースのインク (銀の回路との相性は悪いが、より高密度設計が実施されるにつれてますます重要となるであろうもの) に対して存在するオプションは数少ない。

40

【0004】

無水ギ酸銅 (I I) ($\text{Cu}(\text{OOC}\text{H})_2$) の熱分解が 200 付近で起こり、中間体としてのギ酸銅 (I) と段階的陽イオン還元反応して Cu^0 、 H_2 、および CO_2 を生じることが示されている。銅配位化合物が注目されるインク材料である理由は、それらが安価で、調製および処理が容易で、各種印刷方法と適合し、そして、優れた電気性能を有するからである。例えば、アルキルアミン (例、ヘキシルアミンおよびオクチルアミン) に配位したギ酸銅 (I I) は、比較的マイルドな条件下での熱分解によって金属銅へと転化

50

され、抵抗値が $5.0\ \mu\cdot\text{cm}$ まで低い金属銅線を提供する。しかしながら、典型的に使用される焼結条件は全て、ポリエチレンテレフタレート（PET）の変形を（特に張力下で）引き起こし、従って、その使用が制限されてしまう。また、30分オーダーの焼結時間はロール・ツー・ロール法での魅力が低くなってしまう。PETは、スクリーン印刷またはインクジェット印刷で使用される低コストの電子回路の製造に望ましい安価な基板である。

【0005】

ピリジン誘導体と配位したギ酸銅が、金属銅の前駆体として使用されてきた（特許文献1）。ピペリジン誘導体と配位したギ酸銅も、金属銅の前駆体として使用されてきた（特許文献2）。しかしながら、これらの文献は、PETと適合する低温、短時間、および外

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6,770,122号

【特許文献2】米国特許出願公開第2014/0349017号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

提供されるのは、第一銅前駆体化合物に配位したイミンまたは第一環状アミンを含む第一銅錯体と、第二銅前駆体化合物に配位した一級アミンまたは第二環状アミンを含む第二銅錯体とを含む銅前駆体組成物であって、前記銅前駆体組成物が、前記第二銅錯体のみを含む以外は同じ条件下の同等な組成物よりも低い温度で熱分解可能であり、約 $200\ \mu\cdot\text{cm}$ 以下の抵抗率を有する金属銅フィルムを生成する、組成物である。

【0008】

さらに提供されるのは、銅前駆体化合物に配位したイミンを含む銅錯体を含む銅前駆体組成物である。

【0009】

さらに提供されるのは、上記銅前駆体組成物と溶剤を含む銅インクである。

30

【0010】

さらに提供されるのは、基板の表面上に堆積した前記銅インクの線を含む前記基板である。

【0011】

さらに提供されるのは、基板の表面上に前記銅インクを堆積させる工程と、前記インクを焼結して金属銅フィルムを製造する工程とを含む、金属銅フィルム製造方法である。

【0012】

以下詳細に説明する過程でさらなる特徴が説明されるか、または、明白になる。理解されるべきなのは、本明細書中に記載される各特徴が一又は複数の任意の他に記載される特徴と任意に組み合わせられて活用可能であることと、各特徴が当業者に明白である場合以外は別の特徴の存在に必ずしも依存しないことである。

40

【0013】

理解をより明らかにするために、好ましい実施形態を、添付する図面を参照して、例示のために、今から以下に詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1A】図1Aは、EtHexに対する3ButPyの重量分率の関数として、 170 に加熱後の抵抗率（ $\mu\cdot\text{cm}$ ）を示すグラフを図示する。

【図1B】図1Bは、EtHex製銅フィルムの抵抗率（ $\mu\cdot\text{cm}$ ）（ ）と60%3ButPyのブレンド物のものの抵抗率（ $\mu\cdot\text{cm}$ ）（ ）を焼結温度の関数として示

50

すグラフを図示する。

【図2】図2は、各種DiMe t Pipインクから製造され110 ~ 150 の間で焼結した銅フィルムの抵抗率 ($\mu \cdot \text{cm}$) を示すグラフを図示する。

【図3A】図3Aは、各種アミンに配位したギ酸銅 (II) のTGAを示すグラフを図示する。

【図3B】図3Bは、各種アミンに配位したギ酸銅 (II) のDTGAを示すグラフを図示する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

一つの実施形態では、銅前駆体組成物は、第一銅前駆体化合物に配位したイミンまたは第一環状アミンを含む第一銅錯体と、第二銅前駆体化合物に配位した一級アミンまたは第二環状アミンを含む第二銅錯体とを含む。好ましくは、前記第一銅錯体は、同一または異なっているが、好ましくは同一の二つの環状アミン；同一または異なっているが、好ましくは同一の二つのイミン；あるいは一つの環状アミンおよび一つのイミンを含む。好ましくは、前記第二銅錯体は、同一または異なっているが、好ましくは同一の二つの一級アミン；同一または異なっているが、好ましくは同一の二つの環状アミン；あるいは一つの一級アミンおよび一つの環状アミンを含む。前記第一および第二銅錯体は、互いに異なる錯体である。

【0016】

別の実施形態では、本銅前駆体組成物は、銅前駆体化合物に配位したイミンを含む銅錯体を含む。

【0017】

環状アミンは、その環に一又は複数の窒素原子を含む環構造を含む。その環は、例えば、1、2、または3個の窒素原子を含む場合がある。その窒素原子の少なくとも一つは、銅への配位に利用可能であることが期待される。好ましくは、その環は、1または2個の窒素原子、より好ましくは1個の窒素原子を含む。その環はまた、少なくとも一つの炭素原子、好ましくは1~7個の炭素原子を含む。その環はまた、一又は複数のヘテロ原子、例えばOまたはSを含んでもよい。好ましくは、その環は、窒素原子と炭素原子だけを含む。好ましくは、環状アミンは4員環、5員環、6員環、7員環、または8員環を含む。5員環、6員環、および7員環が特に好ましい。6員環が最も好ましい。環状アミンは、環構造が融合した又は融合していない一又は複数の環構造を含む場合がある。その環構造の少なくとも一つは窒素原子を含むが、他の環構造は窒素原子を含んでも又は含まなくてもよい。環構造は芳香族でもよいし、非芳香族のものでもよい。

【0018】

環は、非置換または一又は複数の置換基で置換されてもよい。置換基には、例えば、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、スルフヒドリル、カルボキシル、置換カルボキシル、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、および置換アルキニルが含まれる場合がある。置換された置換基は、上記したものと同一であってもよい置換基（複数可）で置換されていてもよい。好ましくは、置換基は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、または置換アルキニルを含む。環上の置換基がいくつかの実施形態で好ましい理由は、環上の置換基が第一銅錯体と第二銅錯体がより相溶するのを補助する場合があるからである。これに関して、第一銅錯体の環上の置換基は、好ましくは、第二銅錯体の一級アミンまたは環状アミンの一部を形成する有機基と類似の溶解特性を有する。第一銅錯体と第二銅錯体の相溶性はその銅錯体の一方または他方が結晶化する傾向を抑制する場合がある。

【0019】

環状アミンは、好ましくは、1~30個の炭素原子と1~3個の窒素原子を含む。環状アミンは、より好ましくは、4~20個の炭素原子を含む。環状アミンは、より好ましくは、1個の窒素原子（環構造中において、第一銅前駆体化合物の銅への配位に利用可能であるもの）を含む。好ましくは、環状アミンの環構造は、4~6個の炭素原子を含む。そ

10

20

30

40

50

の環構造の任意の置換基は、それぞれ、1～8個の炭素原子を含む。好ましくは、その環構造は水素以外の1～3個の置換基を含む。好ましくは、環状アミン中に1個の環構造がある。

【0020】

窒素含有環構造のいくつかの例には、非置換または置換アジリジン、ジアジン、アゼチジン、ジヒドロアゼト、ジアゼチジン、ピロリジン、ピロール、イミダゾリジン、ピラゾリジン、イミダゾール、ピラゾリン、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピペリジン、ピリジン、テトラヒドロピラン、ピラン、ピペラジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、モルホリン、トリアジン、アゼパン、アゼピン、ホモピペラジン、ジアゼピン、アゾカン、アゾシン、およびそれらの構造異性体が含まれる。ピリジンとピペリジンが特に好ましい。

10

【0021】

水素以外では、環構造上の置換基には、好ましくは、 C_{1-8} アルキル基、 C_{2-8} アルケニル基、および C_{2-8} アルキニル基が含まれる。 C_{1-8} アルキル基がより好ましい。 C_{1-8} アルキル基には、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、およびそれらの異性体が含まれる。

【0022】

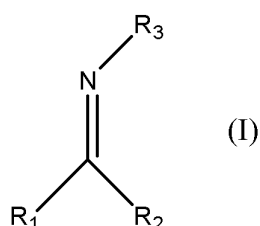
特に注記するのは、アルキル置換ピリジンとピペリジンである。一又は複数のアルキル基がピリジンまたはピペリジン上で置換される場合がある。好ましくは1～3個のアルキル置換基、より好ましくは1または2個のアルキル置換基が存在する。そのアルキル置換基は、好ましくは、 C_{1-8} アルキル基である。

20

【0023】

イミンは、銅に配位する少なくとも一つの窒素原子を含む。式(I)のイミンが好ましい：

【化1】



30

式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、同一または異なっていて、H、アルキル（例、 C_{1-8} アルキル）、アルケニル（例、 C_{2-8} アルケニル）、アルキニル（例、 C_{2-8} アルキニル）、シクロアルキル（例、 C_{3-8} シクロアルキル）、アリール（例、 C_{6-14} アリール）、アルカリール（例、 C_{7-20} アルカリール）、アラルキル（例、 C_{7-20} アラルキル）、OH、O-アルキル（例、O- C_{1-8} アルキル）、O-アラルキル（例、O- C_{7-20} アラルキル）、O-アルカリール（例、O- C_{7-20} アルカリール）、 CO_2 -アルキル（例、 CO_2 -(C_{1-8} アルキル)）、 SO_2 -アルキル（例、 SO_2 -(C_{1-8} アルキル)）、またはSO-アルキル（例、SO-(C_{1-8} アルキル)）であってもよく、あるいは、 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも一つがHでない場合は、 R_1 と R_2 が一緒になって環（例、 $C_3 \sim C_8$ の環）を形成してもよい。

40

【0024】

R_1 、 R_2 、および R_3 では、アルキル基には、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、およびそれらの異性体が含まれる。アリール基には、例えば、フェニル、ナフチル、およびアントラシルが含まれる。シクロアルキル基には、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル（*cyclohexyl*

50

）、シクロヘプチル、およびシクロオクチルが含まれる。アラルキル基には、例えば、（ C_{6-14} アリール）（ C_{1-4} アルキル） $_x$ （式中、 x は1～3である）が含まれる。アルカリール基には、例えば、（ C_{1-4} アルキル）（ C_{6-14} アリール）が含まれる。

【0025】

特に注記するのは、環状イミンである。環状イミンのいくつかの例は、非置換および置換アジリン、アゼト、ならびにピロリンである。

【0026】

式 $R-NH_2$ （式中、 R は有機基である）の一级アミンが好ましい。 R は、好ましくは C_3-C_{20} の有機基、より好ましくは C_6-C_{12} の有機基である。その有機基は、好ましくは非置換アルキル基、非置換アルケニル基、または非置換アルキニル基であり、より好ましくは非置換アルキル基である。それら非置換アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基は、好ましくは、直鎖または分枝鎖のものである。一级アミンのいくつかの特定の例には、ヘキシルアミン、オクチルアミン、およびエチルヘキシルアミンが含まれる。

【0027】

銅前駆体化合物は、銅イオン（好ましくは、銅（II）イオン）とその銅イオンに配位した一又は複数の配位子とを含む。その一又は複数の配位子は、熱作用によって銅イオンから除去可能である任意の配位子であってもよい。銅前駆体化合物に適する配位子は当該技術分野で公知である。適する配位子のいくつかの例には、有機または無機配位子であって、炭素以外の原子（例、酸素、窒素、硫黄、およびハロゲン）を介して銅に結合するものが含まれる。前記したものの少なくとも一つを含む組み合わせを使用してもよい。無機配位子には、例えば、硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、過塩素酸塩、水酸化物、およびテトラフルオロホウ酸が含まれる。有機配位子には、例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、およびアミドが含まれる。好ましくは、銅前駆体化合物に配位する配位子は二つある。その二つの配位子は同一または異なってもよいが、好ましくは同一である。一又は複数の配位子には、好ましくは、カルボン酸アニオン、例えば、ギ酸基、酢酸基、シュウ酸基、プロピオン酸基、ブタノエート基、エチルヘキサノエート基、ネオデカノエート基、ペンタフルオロプロピオネート基、クエン酸基、グリコール酸基、ベンゾエート基、トリフルオロ酢酸基、フェニル酢酸基、アセチルアセトネート基、およびヘキサフルオロアセチル - アセトネート基が含まれる。 C_{1-12} アルカノエート類が特に好ましい。ギ酸基が最も好ましい。第一および第二銅前駆体化合物は同一または異なってもよいが、好ましくは同一である。

【0028】

銅錯体は、本件で可能性のある環状アミン、イミン、または一级アミンを銅前駆体化合物と反応させることによって調製可能である。銅前駆体化合物は、一又は複数の配位脱離基（例、水、アンモニア等）（その反応中に環状アミン、イミン、または一级アミンによって取って代わられるもの）を含んでもよい。反応は、溶剤（好ましくは、銅に配位するために環状アミン、イミン、または一级アミンに競合して勝ることはない一方でその脱離基の置換を助長する溶剤）中で実施してもよい。そのような溶剤は当該技術分野で周知であり、例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン等がある。いくつかの場合では、反応をより高温で実施して、脱離基の置換を補助することができる。環状アミン、イミン、または一级アミンの量は、銅に配位されることになるそのような分子の数に依存する。2モル当量の環状アミン、イミン、または一级アミンと1モル当量の銅前駆体化合物を使用する場合は、その環状アミン、イミン、または一级アミンの2分子が銅に配位することになる。

【0029】

銅前駆体組成物中の第一銅錯体と第2銅錯体の量は、第一と第二銅錯体の性状によって、他方に対する一方の最適比を決定する簡単な実験によって調整可能である。第二銅錯体に対する第一銅錯体の量（ w/w ）は、第一および第二銅錯体の総重量ベースで約1～9

10

20

30

40

50

9 %の範囲、好ましくは約 5 ~ 95 %、より好ましくは約 10 ~ 75 %、約 20 ~ 75 %、約 40 ~ 75 %、約 50 ~ 75 %、または約 60 ~ 66 %であってもよい。

【0030】

銅インクは、銅前駆体組成物に加えて溶剤を含む。銅前駆体組成物は、インクの重量ベースで、インクの約 1 ~ 99 wt %を構成する場合がある。好ましくは、銅前駆体組成物は、インクの約 5 ~ 95 wt %、約 10 ~ 90 wt %、または約 20 ~ 80 wt %を構成する。銅前駆体組成物、存在する任意のバインダー、および任意の他の成分を含む他の全成分を考慮した後に、溶剤は一般的にインクの残分を構成する。残分は、いくつかの例では、インクの重量ベースで約 1 ~ 99 wt %となる場合がある。溶剤は、好ましくは、インクの約 5 ~ 95 wt %、約 15 ~ 95 wt %、約 20 ~ 75 wt %、または約 20 ~ 40 wt %を構成する。

10

【0031】

溶剤は水性溶媒、有機溶媒、またはそれらの混合物を含んでもよい。水性溶媒は水あるいは、その中に分散された一又は複数の他の成分を有する水を含む。有機溶媒は、有機溶剤または有機溶剤混合物を含む。銅前駆体組成物は、溶剤中に、好ましくは分散可能、より好ましくは溶解する。

【0032】

有機溶剤には、例えば、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族または炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、シアノ含有炭化水素溶剤、および他の溶剤が含まれる。

20

【0033】

アルコール系溶剤には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、イソブタノール、2 - ブタノール、3 級ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、2 - ペンタノール、ネオペンタノール、3 級ペンタノール、ヘキサノール、2 - ヘキサノール、ヘプタノール、2 - ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、2 - オクタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘプタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレン (d i c t h y l e n e) グリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、2 - (2 - メトキシエトキシ) エタノール、2 - (N, N - ジメチルアミノ (d i m c t h y l a m i n o)) エタノール、3 - (N, N - ジメチルアミノ) プロパノール等が含まれる。

30

【0034】

ジオール系溶剤には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソプレングリコール (3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール)、1, 2 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - オクタジオール、オクタジオール (2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール)、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、1, 2 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等が含まれる。

40

【0035】

ケトン系溶剤には、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等が含まれる。

50

【 0 0 3 6 】

エステル系溶剤には、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 *sec*-ブチル、酢酸 *tert*-ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸 *tert*-アミル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸 *sec*-ブチル、プロピオン酸 *tert*-ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸 *tert*-アミル、プロピオン酸フェニル、メチル 2-エチルヘキサノエート、エチル 2-エチルヘキサノエート、プロピル 2-エチルヘキサノエート、イソプロピル 2-エチルヘキサノエート、ブチル 2-エチルヘキサノエート、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルメトキシプロピオネート、メチルエトキシプロピオネート、エチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレン (*diethylene*) グリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート、アセト酢酸 (*acetooacetic*) メチル、アセト酢酸 (*acetoacetic*) エチル、オキソブタン酸メチル、オキソブタン酸エチル、 γ -ラクトン、 δ -ラクトン等が含まれる。

【 0 0 3 7 】

エーテル系溶剤には、例えば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等が含まれる。

【 0 0 3 8 】

脂肪族または炭化水素系溶剤には、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ソルベントナフサ等が含まれる。

【 0 0 3 9 】

芳香族炭化水素系溶剤には、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、トリメチルベンゼン類 (例、メシチレン)、ジエチルベンゼン、クメン、イソブチルベンゼン、シメン、テトラリン、クロロベンゼン、ベンジルエーテル、アニソール、ベンゾニトリル、プロピルベンゼン、クメン、イソブチルベンゼン、インダン、テトラリン、ジュレン、インダン等が含まれる。

【 0 0 4 0 】

シアノ含有炭化水素溶剤には、例えば、1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1,3-ジシアノプロパン、1,4-ジシアノブタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,4-ジシアノシクロヘキサン

10

20

30

40

50

、 1 , 4 - ジシアノベンゼン等が含まれる。

【 0 0 4 1 】

いくつかの実施形態では、溶剤は、銅錯体を形成させるのに使用するアミンまたはイミンと同じものであってもよい。

【 0 0 4 2 】

銅インクはまた、バインダーを含む場合がある。バインダーは、インクと結合して一緒にフィルムとなるものであって、インクが堆積される表面へインクを結合させる任意の材料である。バインダーは、好ましくは、ポリマー性材料、特に有機ポリマーを含む。バインダーの量は、銅前駆体組成物中の銅の総質量に換算して表す場合がある。好ましくは、バインダーは、銅前駆体組成物中の銅の重量ベースで約 2 . 5 ~ 5 5 w t % の範囲でインク中に存在してもよい。銅前駆体組成物中の銅の重量は、その前駆体組成物を構成する他の元素を含まない銅の総重量である。より好ましくは、バインダーは、銅前駆体組成物中の銅の重量ベースで約 5 ~ 3 5 w t % の範囲にある。バインダーには、好ましくは、有機ポリマー性バインダー、例えば、エチルセルロース、ポリピロリドン、エポキシ類、フェノール系樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂（例、Novolac（商標）、Resole（商標））、アクリル類、ウレタン類、シリコン類、スチレンアリルアルコール類、ポリアルキレンカーボネート類、ポリビニルアセタール類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリオレフィン類、フッ素樹脂、フルオロエラストマー類、熱可塑性エラストマー類、またはそれらの混合物が含まれる。

【 0 0 4 3 】

基板は、インクが堆積可能な任意の表面、好ましくは任意のプリント可能な表面であってもよい。表面には、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリオレフィン（例、シリカ充填ポリオレフィン（Tesslin（商標））、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、ポリスチレン、ポリカーボネート（PC）、ポリイミド（例、Kapton（商標））、シリコン皮膜、エポキシ樹脂（例、ガラス強化エポキシ樹脂積層体）、織物（例、セルロース性織物）、紙、ガラス、金属、誘電体コーティング等が含まれる。プラスチック基板が好ましい。フレキシブル基板も好ましい。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、およびFR - 4（ガラス強化エポキシ樹脂積層体）が好ましく、特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、およびFR - 4である。特に注記するのは、ポリエチレンテレフタレート（PET）である。

【 0 0 4 4 】

インクは基板上に任意の適切な方法によって堆積可能であるが、例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷（例、スタンプ）、グラビア印刷、オフセット印刷、エアブラシ法、エアゾール印刷、組版、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティング、バーコーティング、スリットコーティング、ハケ塗り法、または、任意の他の方法がある。印刷方法が好ましい。堆積後、インクは乾燥または硬化可能であり、例えば、インクは外気条件で乾燥させるか、または、インクを溶剤が蒸発するのに適切に長い期間加熱することによって行われる。本発明のインクは、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ロール・ツー・ロール印刷、フレキソ印刷、またはグラビア印刷に特に適している。本インクがロール・ツー・ロール印刷に良く適合する理由は、焼結するためにより低温とより短い時間を必要とするからだ。

【 0 0 4 5 】

本インクは、基板上にインクの線を形成するために基板上へと堆積、例えば、印刷可能である。その線を乾燥および分解して導電性銅フィルムを形成させることは、任意の適切な手法によって実現可能であるが、その手法や条件はインク線が堆積される基板の種類によって左右される。基板を加熱することによって、その線を乾燥および焼結して、導電性銅フィルムを形成させる。焼結により、銅前駆体組成物を分解して、導電性銅ナノ粒子を形成させる。加熱は好ましくは、約 1 5 0 以下、約 1 4 0 以下、約 1 3 5 以下、約

130 以下、または約125 以下の温度で実施する。加熱は好ましくは、約90 以上、または約100 以上の温度で実施する。インク線を、好ましくは、約30分以下、約10分以下、または約5分以下の時間焼結する。温度と時間のバランスがあって、より低温での焼結には一般的により長時間を要する。圧力もまた、導電性銅フィルムを形成させるのに必要な温度や時間を変更するために焼結中に調整可能である。圧力は、好ましくは、約3 atm以下または約2 atm以下である。一つの実施形態では、追加的圧力は使用しない。加熱装置の型もまた、焼結に要求される温度および時間へと計算に入れる。焼結は、酸化雰囲気（例、大気）または不活性雰囲気（例、窒素やアルゴンガス）下の基板を用いて実施可能である。銅インクの場合、不活性または還元雰囲気が望ましい場合がある。あるいは、好ましくは約1000 ppm以下、より好ましくは約500 ppm以下の酸素含量を有する酸素枯渇雰囲気である。

10

【0046】

本発明のインクに要求される焼結条件（時間、温度、および圧力）は、ロール・ツー・ロール印刷（比較的長時間の焼結のために一級アミン配位ギ酸銅錯体ではこれまで可能ではなかった特徴）で処理可能なものである。さらに、焼結条件は、PET基板（一級アミン配位ギ酸銅錯体ではこれまで可能ではなかった別の特徴）上での印刷を可能とする。本発明の銅前駆体組成物は、短時間で良好な導電性（低い抵抗値）の銅フィルムを製造するための焼結にインクが必要とする温度を低下させる。

【0047】

本銅前駆体組成物から製造される導電性銅フィルムの抵抗値は、好ましくは、約150 $\mu \cdot \text{cm}$ 以下、約100 $\mu \cdot \text{cm}$ 以下、または、50 $\mu \cdot \text{cm}$ 以下まで低いことさえある。導電性銅フィルムは、現在公知のインクと少なくとも同じくらい良好な抵抗値を有する一方で、より短時間でより低い焼結温度で製造される。

20

【0048】

基板は、電子デバイス、例えば、電気回路、導電性バスバー（例、光起電力電池用のもの）、センサー、アンテナ（例、RFIDアンテナ）、タッチセンサー、薄膜トランジスタ、およびスマートパッケージング（例、スマートドラッグパッケージング）中に取り込み可能である。基板は、任意の導電性素子、例えば、インタコネクタとして使用可能である。本銅前駆体組成物とそれから製造されるインクは、そのような電子デバイスの小型化を可能とする。

30

【実施例】

【0049】

実施例1：アミンギ酸銅（II）錯体の合成

ギ酸銅（II）錯体を、2モル当量の互いに異なるアミンを1モル当量のギ酸銅（II）と配位させることによって調製する。

【0050】

ビス（2-エチル-1-ヘキシルアミン）ギ酸銅（II）（EtHex）を、25 mLのアセトニトリル中に1.0 gのギ酸銅（II）二水和物を懸濁し、そして、1.74 mLの2-エチル-1-ヘキシルアミン（一級アミン）を添加することによって調製した。その溶液を速やかにろ過して、未反応ギ酸銅（II）を除去し、その後、回転蒸発させてアセトニトリルを除去した。

40

【0051】

ビス（3-ブチルピリジン）ギ酸銅（II）（3ButPy）を、25 mLのアセトニトリル中に1.0 gのギ酸銅（II）二水和物を懸濁し、そして、1.57 mLの3-ブチルピリジン（ピリジン）を添加することによって、一級アミンギ酸銅（II）錯体として同様なやり方で調製した。その溶液を速やかにろ過して、未反応ギ酸銅を除去し、その後、回転蒸発させてアセトニトリルを除去した。

【0052】

ビス（3,5-ジメチルピペリジン）ギ酸銅（II）（DiMePip）を、50 mLのアセトニトリル中に2 gのギ酸銅（II）二水和物を懸濁し、そして、2.809 mL

50

の 3, 5 - ジメチルピペリジン (ピペリジン) を添加することによって調製した。その溶液を速やかにろ過して、未反応ギ酸銅 (II) を除去し、その後、回転蒸発させてアセトニトリルを除去した。

【0053】

ビス (オクチルアミン) ギ酸銅 (II) (Octyl) 錯体とビス (4 - t - ブチルピリジン) ギ酸銅 (II) (tButPy) 錯体を、上記したのと同様なやり方で調製した。

【0054】

実施例 2 : 銅前駆体組成物と銅インクの調製

個々のアミンギ酸銅 (II) 錯体のインクを、1.00 g の錯体を 20 % ~ 40 % (g / g) のアニソールと混合することによって調製した。混合物を 8 分間遊星混合することによってホモジェナイズした。

【0055】

一級アミンギ酸銅 (II) 錯体とピリジンギ酸銅 (II) 錯体またはピペリジンギ酸銅 (II) 錯体のいずれかとを含む銅前駆体組成物を、一級アミンギ酸銅 (II) 錯体をピリジンギ酸銅 (II) 錯体またはピペリジンギ酸銅 (II) 錯体のいずれかとを混合することによって調製した。混合物は、一級アミンギ酸銅 (II) 錯体が 25 % ~ 80 % (g / g) と異なっていた。本銅前駆体組成物のインクを、1.00 g の本銅前駆体組成物 (一級アミンギ酸銅 (II) 錯体とピリジンまたはピペリジンギ酸銅 (II) 錯体との所望の混合物を含むもの) を、20 % ~ 40 % (g / g) のアニソールと混合することによって調製した。本銅前駆体組成物とアニソールとの混合物を、8 分間遊星混合することによってホモジェナイズした。

【0056】

実施例 3 : 基板上の銅フィルムの形成

上記のように調製したインクを、1 cm x 1 cm のサイズの複数のマス目として、Kapton (商標) 基板 (ポリイミド) 上に印刷した。ピリジンギ酸銅 (II) 錯体を含むインクに関しては、そのインクを Kar - X - Reflow 306 LF 対流式オーブンを使用して酸素濃度が 200 ppm より低い窒素雰囲気を対流させて加熱し、その中で、マス目を 5 分間 135 ~ 185 の温度で加熱した。ピペリジンギ酸銅 (II) 錯体を含むインクに関しては、そのインクをホットプレートを使用して酸素濃度が 1.0 ppm より低い窒素グローブボックス中で熱伝導させて加熱し、そこでは、マス目を 5 分間 110 ~ 150 の温度で加熱した。比較のために、一級アミンギ酸銅 (II) 錯体のみを含むインクを、その両方の方法によって加熱した。基板上でインクを加熱すると、基板上に銅フィルムが形成された。

【0057】

アルキルアミン錯体含有インク、または、アルキルアミン錯体とピリジンもしくはピペリジン錯体を含む混合物は分解して顕著な割れ目のないフィルムとなった。しかしながら、tButPy と 3ButPy のみを含むインクは分解して顕著な割れ目のあるフィルムとなった。その結果、tButPy と 3ButPy のみを含むインクから製造されたフィルムの電気抵抗値の測定は信頼できないものであった。加熱速度を減少させることと焼結温度を低下させることは、tButPy と 3ButPy のみを含むインクから製造されたフィルムのフィルム品質を改善しなかった。EtHex と 3ButPy の混合物を含むインクでは、EtHex の良好なフィルム形成特性と 3ButPy の低い分解温度が組み合わされていた。

【0058】

実施例 4 : 銅線の抵抗率

銅フィルムの抵抗値を、四探針法を使用して 1 cm x 1 cm のマス目に関して測定した。Keithley 220 プログラム可能電流源、HP 3478 A マルチメータ、Lucas Lab 製 SP4 チップを、四探針法での測定に使用した。

【0059】

10

20

30

40

50

すべての異なるブレンド物が完全に焼結したことを確認するために、3 But Py の最適重量分率（例、3 But Py / [3 But Py + Et Hex]）を約 170 で測定した。図 1 A は、3 But Py の分率が増加するにつれて、フィルムの抵抗率が徐々に減少することを示す。最小の抵抗率である $6.5 \mu \cdot \text{cm}$ が 60% の 3 But Py で達成された。図 1 B では、各性能を温度の関数として評価するために、純粋な Et Hex 錯体の抵抗値（ ）を 60% の 3 But Py のブレンド物のもの（ ）と比較する。両方のケースで、焼結温度が 170 へと増加するにつれて、抵抗率が低くなる傾向がある。しかし、185 での増加は、抵抗値の誤差の増加と黒色化表面の存在とを伴っていた。従って、170 の焼結温度より高い場合、酸化がフィルムの電気特性の劣化にますます重要な役割を演じている。170 では、3 But Py / Et Hex インクが純粋な Et Hex インクよりも抵抗率に関して優れていて、135 では抵抗率が $13.9 \mu \cdot \text{cm}$ のフィルムが製造された一方で、Et Hex 由来の線は非導電性であった。これらの焼結条件下での PET 基板の挙動を検証すると、PET 基板は 135 の温度まで変形の兆候を見せることがないことが分かった。表 1 は、各種温度で 5 分間焼結することによって得られた抵抗値に基づく、Et Hex インクと 3 But Py / Et Hex インクの基板適合性を示す。表 2 は、各種焼結温度での Et Hex インクと 3 But Py / Et Hex インクから形成された銅フィルムのシート抵抗値を示す。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

表 1

インク	焼結温度 (°C)	抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	基板適合性
EtHex	135	非導電性	無し
	170	12.3	PEN, Kapton (商標)
3ButPy/EtHex (60% 3ButPy)	135	13.9	PET
	170	6.5	PEN, Kapton (商標)

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2

インク	焼結温度 (°C)	シート抵抗値 (Ω/\square)	標準誤差	フィルム厚 (nm)
EtHex	135			
	155	0.438	0.05	2800
	170	0.226	0.023	4600
	185	0.75	0.24	2900
3ButPy/EtHex	135	0.346	0.031	4000
	155	0.261	0.013	4300
	170	0.760	0.057	5150
	185	0.209	0.048	6100

【 0 0 6 2 】

表 3 は、170 で焼結した場合、組成を変えた 3 But Py / Et Hex インクから製造される銅フィルムのシート抵抗値（ / ）を示す。

【 0 0 6 3 】

【表 3】

表 3

3ButPy:EtHex	シート抵抗値 (Ω/\square)	標準誤差	フィルム厚(nm)
0	0.0338	0.0024	4110
0.2	0.0263	0.0035	4380
0.25	0.0274	0.0028	4540
0.33	0.00891	0.0011	11100
0.5	0.0095	0.0006	8580
0.6	0.0076	0.0006	8700
0.67	0.0275	0.0072	5150

10

【0064】

図2は、各種DiMePip含有インクから作製された銅フィルムの抵抗率を温度の関数として示す。純粋なEtHexから作製されたフィルムは、全てのインク混合物の中で最も低い抵抗率を示すが、110℃で焼結すると電導しない。純粋なDiMeTPIPから作製されたフィルムはより高い抵抗率を示すけれども、DiMeTPIPと50%より多くのDiMeTPIPを含む混合物は、110℃で焼結しても電導する。従って、DiMeTPIPとEtHexの混合物は、EtHex単独のものよりも低い温度で焼結する場合に導電性銅フィルムを形成し、そして、DiMeTPIP単独のものから形成されたフィルムよりも導電性の良い銅フィルムを形成する。EtHex単独のインクは、導電性銅フィルムを形成するためにより高い温度で焼結しなければならないし、また、DiMeTPIP単独のものは導電性のより低い（抵抗率がより高い）銅フィルムが生じる。

20

【0065】

実施例5：アミンギ酸銅（II）錯体の熱重量分析

アミンギ酸銅（II）錯体を、Netzsch TG 209 F1 Iris Rでの熱重量測定（TGA）に供した。システムはBOC HPアルゴン（グレード5.3）ガスを用いて実行し、残存酸素をSupelco Big-Supelpureの酸素/水トラップを用いてトラップした。図3Aと図3Bは、各錯体をアルゴン下で400℃に加熱した際の各錯体の質量損失（TGA）と微分質量損失（DTGA）を示す。グラフは、各錯体の分解温度が次の順序で減少することを示す：一級アルキルアミン>二級アルキルアミン>二級環状アルキルアミン>三級環状芳香族アミン。

30

【0066】

tButPy錯体および3ButPy錯体は、それぞれ、90～130℃および75～120℃の間で分解する一方で、Octyl錯体とEtHex錯体の質量損失は100～155℃の範囲にまたがっている。質量損失に二つのピークがあるのは、銅錯体から金属銅への還元二つのステップがあることを示唆する。ピリジン錯体は、アルキルアミン錯体よりも狭い温度範囲内で分解し、このことはより狭いサイズ分布を有するより小型の銅粒子の形成を示唆していて、銅フィルムの走査型電子顕微鏡（SEM）画像によって確認された。tButPyのものは小さい直径と狭いサイズ分布（ $26 \pm 6 \text{ nm}$ ）を有する銅粒子となり、EtHex（ $100 \pm 30 \text{ nm}$ ）やOctyl（ $240 \pm 60 \text{ nm}$ ）から作製された粒子よりも小さく狭い。

40

【0067】

ギ酸銅（II）に配位したピリジン誘導体とピペリジン誘導体は、アルキルアミン対照物よりも低い分解温度を有している。ギ酸銅（II）に配位する3-ブチル-ピリジン配位子は、80℃付近で分解を開始し、アルキルアミン-Cu(OOCCH₃)₂誘導体よりも30℃低い。ビス（3-ブチル-ピリジン）ギ酸銅（II）はそれ自身フィルム形成特性が不良であるが、その錯体をビス（2-エチル-1-ヘキシルアミン）ギ酸銅（II）と組み合わせるとフィルム形成特性が良好で、焼結時間が短く、そして、分解温度の低いイ

50

ンクを得ることができる。ピリジン - $\text{Cu}(\text{OOCH})_2$ またはピペリジン - $\text{Cu}(\text{OOCH})_2$ をアルキルアミン - $\text{Cu}(\text{OOCH})_2$ と組み合わせるインクは、高い電導度（低い抵抗値）を有するがより低い温度のプロセスで製造される銅フィルムを生成する。

【0068】

参考文献：各々の内容全体が本参照によって取り込まれる。

CN1071182. Hu G. (1993) Heat Sensitive Variable Colour Mimeograph. April 21, 1993.

GB1443099. Toyo Ink Mfg. Co. (1976) Phthalocyanine Pigment Composition. July 21, 1976.

10

EP0335237. BASF AG. (1989) Inks for Ink-jet Printing. October 4, 1989.

US5,980,622. Byers GW. (1999) Magenta Dyes for Ink-jet Inks. November 9, 1999.

US6,521,032. Lehmann et al. (2003) Magenta Inks Comprising Copper Complex Azo Dyes Based on 1-Naohthol-di- or tri-Sulfonic Acids. February 18, 2003.

20

US6,770,122. Du Pont. (2004) Copper Deposition Using Copper Formate Complexes. September 29, 2004.

US7,473,307. Song et al. (2009) Electroless Copper Plating Solution, Method of Producing the Same and Electro Less Copper Plating Method. January 6, 2009.

30

US8,262,894. Xu et al. High Speed Copper Plating Bath. September 11, 2012.

US2008/178761. Tomotake et al. (2008) Method of Forming Metal Pattern, and Metal Salt Mixture. July 31, 2008.

US2014/349017. Abe T. (2014) Copper Film-forming Composition, and Method for Producing Cooper Film by Using the Composition. November 27, 2014.

40

WO2004/035691. Nippon Kayaku KK. (2004) Phthalocyanine Compound for Ink-jet Printing, Water-soluble Green Ink Composition Containing Such Compound and Coloring Substance Using Such Composition. September 1, 2004.

50

WO2006/093398. Inktec Co., Ltd. (2006) Conductive Inks and Manufacturing Method Thereof. September 8, 2006.

JPH10279868. Canon KK. (1998) Ink Containing Organometallic Compound, Electrode, Electron-emitting Element and Production of Image Former. October 20, 1998.

JP2000-136333. Dainichiseika Color Chem. (2000) Colored Composition for Color Filter, Production of Color Filter, and Color Filter Produced Thereby. May 16, 2000.

10

JP2004-162110. Mitsubishi Paper Mills Ltd. (2004) Copper/Amine Composition. June 10, 2004.

JP2009-256218. Toray Industries. (2009) Copper Precursor Composition, and Method of Preparing Copper Film Using the Same. November 5, 2009.

20

Araki T, Sugahara T, Jiu J, Nagao S, Nogi M, Koga H, Uchida H, Shinozaki K, Suganuma K. (2013) Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering. Langmuir. 29(35), 11192-11197.

Choi Y-H, Lee J, Kim SJ, Yeon D-H, Byun Y. (2012) Highly conductive polymer-decorated Cu electrode films printed on glass substrates with novel precursor-based inks and pastes. J. Mater. Chem. 22, 3624-3631.

30

Farraj Y, Grouchko M, Magdassi S. (2015) Self-reduction of a copper complex MOD ink for inkjet printing conductive patterns on plastics. Chem. Comm. 51, 1587-1590.

40

Hwang J, Kim S, Ayag KR, Kim H. (2014) Copper Electrode Material using Copper Formate-Bicarbonate Complex for Printed Electronics. Bull. Korean Chem. Soc. 35(1), 147-150.

Kim I, Kim Y, Woo K, Ryu E-H, Yon K-Y, Cao G, Moon J. (2013) Synthesis of oxidation-resistant core-shell copper nanoparticles. RSC Adv. 3, 15169-15177.

50

Lyons AM, Nakahara S, Marcus MA, Pearce EM, Waszczak JV. (1991) Preparation of copper poly(2-vinylpyridine) nanocomposites. J. Phys. Chem. 95(3), 1098-1105.

Shin D-H, Woo S, Yem H, Cha M, Cho S, Kang M, Jeong S, Kim Y, Kang K, Piao Y. (2014) A Self-Reducible and Alcohol-Soluble Copper-Based Metal-Organic Decomposition Ink for Printed Electronics. ACS Appl. Mater. Interfaces. 6(5), 3312-3319.

10

Yabuki A, Arriffin N, Yanase M. (2011) Low-temperature synthesis of copper conductive film by thermal decomposition of copper-amine complexes. Thin Solid Films. 519, 6530-6533.

Yabuki A, Tanaka S. (2012) Electrically conductive copper film prepared at low temperature by thermal decomposition of copper-amine complexes with various amines. Mater. Res. Bull. 47(12), 4107-4111.

20

Yabuki A, Tachibana Y, Fathona I W. (2014) Synthesis of copper conductive film by low-temperature thermal decomposition of copper-amine diol complexes under an air atmosphere. Mater. Chem. & Phys. 148(1-2), 299-304.

30

【0069】

本説明を検証すると、新規特徴が当業者に明らかとなる。しかしながら、理解されるべきことは、本請求項の範囲が実施形態によって制限されるべきではなく、本請求項と本明細書の文言と全体として矛盾のない最も広い解釈を付与されることが期待されることである。

【図 1 A】

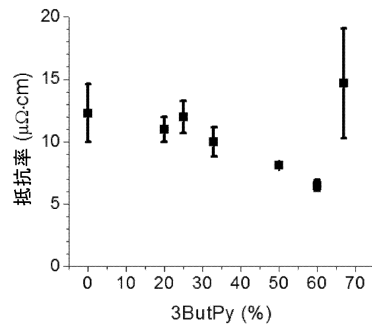


図1A

【図 1 B】

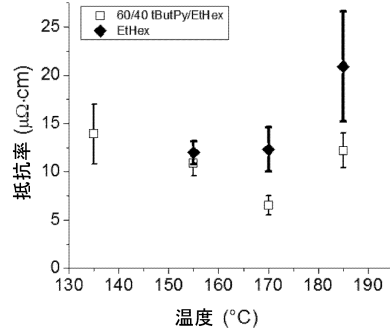
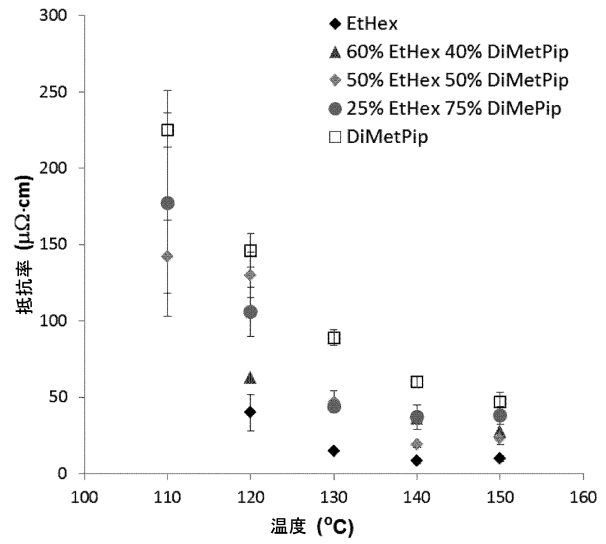


図1B

【図 2】



【図 3 A】

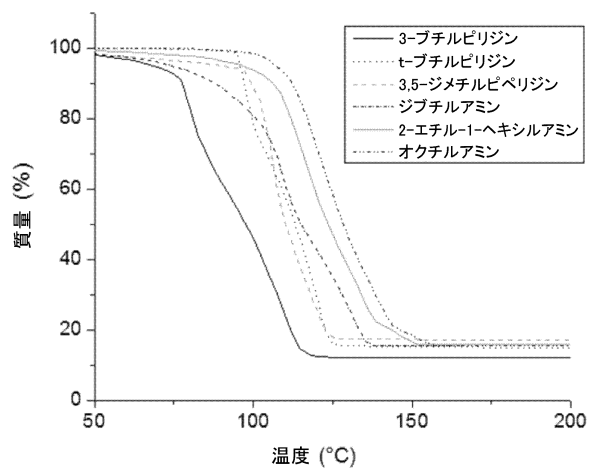


図3A

【図 3 B】

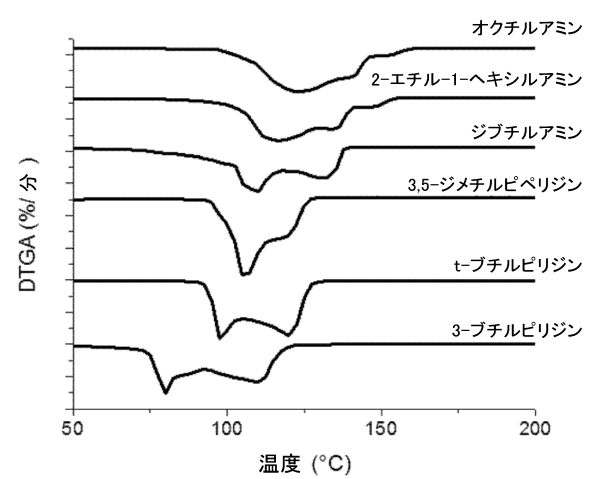


図3B

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D	11/52	(2014.01)
C 0 7 F	1/08	(2006.01)

C 0 9 D	11/52
C 0 7 F	1/08

(74)代理人 100185269

弁理士 小菅 一弘

(74)代理人 100202577

弁理士 林 浩

(72)発明者 パケ シャンタル

カナダ国 オンタリオ州 ケイ0エイ 0エル4 カーブ ディレイニー ドライブ 130

(72)発明者 ラセル トーマス

カナダ国 オンタリオ州 ケイ2エル 1ゼット6 カナタ ハーシャル クレセント 30

(72)発明者 マランファン パトリック アール.エル.

カナダ国 オンタリオ州 ケイ4エイ 0エル4 オーリンズ オーククレスト ウェイ 304

審査官 和田 財太

(56)参考文献 特表2005-520053(JP,A)

国際公開第2014/010328(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 1 / 2 2

C 0 7 D 2 1 1 / 1 2

C 0 7 D 2 1 3 / 1 6

C 0 9 D 1 1 / 5 2

H 0 1 B 5 / 1 4

H 0 1 B 1 3 / 0 0

C 0 7 F 1 / 0 8