



(10) 授权公告号 CN 113728401 B

(45) 授权公告日 2023.08.29

(21) 申请号 201980095770.X

(22) 申请日 2019.04.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113728401 A

(43) 申请公布日 2021.11.30

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/018071 2019.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/217491 JA 2020.10.29

(73) 专利权人 花王株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田友秀 武藤功甫

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 陈明霞

(51) Int.Cl.
H01B 1/22 (2006.01)
C09D 11/52 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2010078208 A1, 2010.04.01
JP 2018041697 A, 2018.03.15
JP 2010245497 A, 2010.10.28
JP 2014107484 A, 2014.06.09
JP 2012143871 A, 2012.08.02
WO 2016051695 A1, 2016.04.07
CN 102596455 A, 2012.07.18
CN 107406698 A, 2017.11.28

审查员 韩伟

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

导电性构件的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种导电性构件的制造方法,其中,在基材上涂布含有金属微粒分散体的导电性油墨,并在常温环境下形成导电性图像而得到导电性构件,该金属微粒分散体含有用聚合物B分散的金属微粒a,该聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,该基材的表面为多孔质。

1. 一种导电性构件的制造方法,其中,
将含有金属微粒分散体的导电性油墨涂布于基材上,在常温环境下形成导电性图像而得到导电性构件,
该金属微粒分散体含有用聚合物B分散的金属微粒a,
该聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,
该基材的表面为多孔质。
2. 根据权利要求1所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述聚合物B为包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元及源自(甲基)丙烯酸的聚亚烷基二醇单酯的结构单元的水溶性乙烯基聚合物。
3. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述聚合物B的玻璃化转变温度为-100℃以上且10℃以下。
4. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
作为所述聚合物B相对于所述金属微粒分散体中的所述聚合物B和金属的合计量的质量比的聚合物B/(聚合物B+金属)为0.01以上且0.3以下。
5. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨中的金属的含量为1质量%以上且30质量%以下。
6. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨中的金属的含量为5质量%以上且20质量%以下。
7. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨含有羟基酮。
8. 根据权利要求7所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述羟基酮为单羟基丙酮。
9. 根据权利要求7所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨中的所述羟基酮的含量为0.05质量%以上且10质量%以下。
10. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨含有碳原子数为1以上且24以下的单羧酸。
11. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨含有碳原子数为1以上且6以下的单羧酸。
12. 根据权利要求10所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述单羧酸为乙酸。
13. 根据权利要求10所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述导电性油墨中的单羧酸的含量为0.05质量%以上且10质量%以下。
14. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
基材表面的多孔质的平均孔径为10nm以上且200nm以下。
15. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
基材表面的多孔质的平均孔径为30nm以上且100nm以下。
16. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,
所述基材为在支撑体的表面形成有无机微粒含有层的基材。
17. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,

- 所述基材表面的 8° 光泽值为20以上且50以下。
18. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述基材表面的 8° 光泽值为20以上且40以下。
19. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,形成所述导电性图像的温度为 5°C 以上且 45°C 以下。
20. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,形成所述导电性图像的温度为 15°C 以上且 35°C 以下。
21. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性图像的水的接触角为 90° 以上。
22. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,构成金属微粒a的金属为银。
23. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨含有水系溶剂。
24. 根据权利要求23所述的导电性构件的制造方法,其中,所述水系溶剂中的水的含量为50质量%以上且95质量%以下。
25. 根据权利要求23所述的导电性构件的制造方法,其中,所述水系溶剂中的水的含量为70质量%以上且90质量%以下。
26. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨含有选自丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、1-丙醇及丙二醇中的至少1种作为有机溶剂C。
27. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨含有丙二醇作为有机溶剂C。
28. 根据权利要求26所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨中的所述有机溶剂C的含量为3质量%以上且40质量%以下。
29. 根据权利要求26所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨中的所述有机溶剂C的含量为10质量%以上且20质量%以下。
30. 根据权利要求26所述的导电性构件的制造方法,其中,作为所述导电性油墨中的所述有机溶剂C与金属的质量比的有机溶剂C/金属为0.5以上且5以下。
31. 根据权利要求26所述的导电性构件的制造方法,其中,作为所述导电性油墨中的所述有机溶剂C与金属的质量比的有机溶剂C/金属为1以上且2以下。
32. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨实质上不含硝酸根离子。
33. 根据权利要求1或2所述的导电性构件的制造方法,其中,所述导电性油墨向基材上的涂布方法为喷墨印刷法。

导电性构件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电性构件的制造方法。

背景技术

[0002] 在使用印刷技术来制造电子器件的印刷电子技术中,尝试了将金属微粒用于布线、电极等形成材料。

[0003] 例如,在日本特开2004-127851号(专利文献1)中记载了一种导电性覆膜复合体及其形成方法,其目的在于提供一种导电性覆膜复合体及其制造方法,该导电性覆膜复合体在制造时不需要加热或通过低温下加热来显示高导电性,在缺乏耐热性的基材上也能够形成,该导电性覆膜复合体由至少含有多孔质的无机填料的接受层和通过涂布金属胶体液并干燥而形成的导电性覆膜构成,所述接受层与所述导电性覆膜接触。

[0004] 在日本特开2008-4375号(专利文献2)中,记载了一种导电性表现方法、以及通过该方法表现导电性的导电性构件,其目的在于提供一种不需要以往需要的烧成工序而得到导电性的导电性表现方法和导电性构件,在该导电性表现方法和导电性构件中,在水和/或有机溶剂中通过使作为金属胶体分散的金属超微颗粒和通过离子键从而在分子内具有卤素的化合物起作用,并在基材上得到导电性。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种导电性构件的制造方法,其中,在基材上涂布含有金属微粒分散体的导电性油墨,在常温环境下形成导电性图像而得到导电性构件,

[0006] 该金属微粒分散体含有用聚合物B分散的金属微粒a,

[0007] 该聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,

[0008] 该基材的表面为多孔质。

具体实施方式

[0009] 在印刷电子技术(printed electronics)中,一直以来,导电性图像是通过将涂布在基材上的金属微粒在高温下烧结而形成的。然而,随着导电性构件的用途拓展,要求向耐热性低的基材中的利用或向柔性基材中的利用等,要求即使在常温环境下也能够由金属微粒形成导电性图像,并且耐弯折性也优异的导电性构件的制造方法。

[0010] 在专利文献1的实施例中,由于使用低分子量的柠檬酸钠二水合物作为金属胶体液的分散剂,因此导电性不充分。在专利文献2的技术中,虽然不具有高温下的烧结工序,但需要另外使用通过离子键在分子内具有卤素的化合物来表现导电性。

[0011] 此外,一般金属的薄膜对于由外部应力引起的弯折变形的耐性低。因此,在向柔性基材的拓展中,有时由于导电性构件的弯折而在导电性图像中产生裂纹,或发生导电性图像从基材的剥离,并损害导电性。因此,要求提高耐弯折性。

[0012] 本发明涉及形成有具有常温烧结性、导电性和耐弯折性优异的导电性图像的导电

性构件的制造方法。

[0013] 需要说明的是,在本发明中,“常温烧结性”是指在常温环境下金属微粒彼此粘连、键合,“常温环境下”是指“5℃以上且45℃以下的温度环境下”。

[0014] 本发明人等着眼于通过使用含有以玻璃化转变温度为规定的范围的聚合物分散的金属微粒的金属微粒分散体,以及基材的表面为多孔质,由此,即使在常温环境下金属微粒彼此的粘连也进行而表现出导电性,进而所得到的导电性构件的耐弯折性提高,并发现能够得到具有优异导电性和耐弯折性的导电性构件。

[0015] 即,本发明是一种导电性构件的制造方法,在基材上涂布含有金属微粒分散体的导电性油墨,在常温环境下形成导电性图像而得到导电性构件,该金属微粒分散体含有用聚合物B分散的金属微粒a,该聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,且该基材的表面为多孔质。

[0016] 根据本发明,能够提供一种形成有具有常温烧结性、导电性和耐弯折性优异的导电性图像的导电性构件的制造方法。

[0017] [导电性构件的制造方法]

[0018] 本发明的导电性构件的制造方法是将含有金属微粒分散体的导电性油墨涂布于基材上,并在常温环境下形成导电性图像而得到导电性构件的制造方法,该金属微粒分散体含有用聚合物B分散的金属微粒a,且该聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,且该基材的表面为多孔质。

[0019] 在本发明中,金属微粒分散体是将金属微粒a用聚合物B分散在介质中而成的物质。

[0020] 根据本发明,可得到形成有具有常温烧结性、且导电性和耐弯折性优异的导电性图像的导电性构件。其原因尚不确定,但认为如下。

[0021] 本发明中使用的导电性油墨含有金属微粒分散体。

[0022] 分散金属微粒的聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,且在常温环境下也具有柔软的结构。进一步认为,由于所使用的基材的表面为多孔质,因此即使在常温环境下,聚合物B也由于毛细管力而从金属微粒的表面脱离而向基材转移,金属微粒彼此粘连,因此能够形成表现出常温烧结性和高导电性的图像。而且,认为这样形成的导电性图像适度地具有凹凸或空隙,因此导电性构件的弯折等的变形作用得到缓和,且耐弯折性也提高。

[0023] <导电性油墨>

[0024] (金属微粒a)

[0025] 构成本发明的金属微粒a的金属(金属原子)可以列举钛、锆等第四族(IVB族)的过渡金属、钒、铌等第五族(VB族)的过渡金属、铬、钼、钨等第六族(VIB族)的过渡金属、锰、锝、铼等第七族(VIIB族)的过渡金属、铁、钨等第八族的过渡金属、钴、铈、铀等第九族的过渡金属、镍、钯、铂等第十族的过渡金属、铜、银、金等第十一族(IB族)的过渡金属、锌、镉等第十二族(IIIB族)的过渡金属、铝、镓、铟等第十三族(IIIA族)的金属、锗、锡、铅等第十四族(IVA族)的金属等。构成金属微粒a的金属可以单独使用1种,也可以并用2种以上作为合金使用。

[0026] 其中,优选为第四族~第十一族的第四周期~第六周期的过渡金属,更优选为铜、金、银、铂、钯等贵金属,进一步优选为选自铜、银和金中的第十一族的过渡金属中的至少1

种,更进一步优选为银。导电性构件的金属的种类可以通过高频电感耦合等离子体发光分析法进行确认。

[0027] 从提高常温烧结性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,金属微粒分散体中的金属微粒a的平均粒径优选为5nm以上、更优选为10nm以上、进一步优选为15nm以上,并且,从形成微细图案的导电性图像的观点出发,优选为100nm以下、更优选为80nm以下、进一步优选为60nm以下、更进一步优选为40nm以下、更进一步优选为35nm以下。上述平均粒径通过实施例中记载的方法测定。

[0028] (聚合物B)

[0029] 本发明中,聚合物B具有使金属微粒a分散的功能。

[0030] 从提高金属微粒的分散性的观点考虑,聚合物B优选含有亲水性基团的聚合物,更优选在该聚合物B的侧链具有亲水性基团的聚合物。作为该亲水基,可以举出羧基(-COOH)、磺酸基(-SO₃M)、磷酸基(-OPO₃M₂)等通过解离而释放氢离子而呈现酸性的基团、或它们解离的离子形(-COO⁻、-SO₃⁻、-OPO₃²⁻、-OPO₃⁻M)等阴离子性基团;羟基、酰胺基、氧化烯基等非离子性基团;伯、仲、或叔氨基的质子酸盐、以及季铵基等阳离子性基团等。上述化学式中,M表示氢原子、碱金属、铵或有机铵。

[0031] 从提高常温烧结性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B优选为具有阴离子性基团的聚合物或具有非离子性基团的聚合物。作为聚合物B的基本结构,可以举出丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、苯乙烯-丙烯酸系树脂、丙烯酸硅酮系树脂等乙烯基聚合物;聚酯、聚氨酯等缩合系聚合物等。其中,优选乙烯基聚合物。

[0032] 从与上述同样的观点出发,聚合物B更优选为具有阴离子性基团的聚合物,进一步优选为具有阴离子性基团的乙烯基聚合物。

[0033] 聚合物B可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0034] 此外,聚合物B为共聚物时,可以为嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物中的任一种。

[0035] 聚合物B可以为水溶性、水不溶性的任一种,从提高常温烧结性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,优选为水溶性聚合物,更优选为选自水溶性乙烯基聚合物、水溶性聚酯和水溶性聚氨酯中的至少1种,进一步优选为水溶性乙烯基聚合物。

[0036] 本发明中,聚合物B的“水溶性”是指使在105℃下干燥2小时并达到恒量的聚合物溶解于100g的25℃水时,其溶解量超过10g。聚合物B的“水不溶性”是指使在105℃下干燥2小时并达到恒量的聚合物溶解于100g的25℃水时,其溶解量为10g以下。

[0037] 在此,聚合物B为具有阴离子性基团的聚合物的情况下,其溶解量为将聚合物B的阴离子性基团用氢氧化钠中和100%时的溶解量。聚合物B为具有阳离子性基团的聚合物的情况下,其溶解量为将聚合物B的阳离子性基团用盐酸中和100%时的溶解量。

[0038] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B优选为在该聚合物B的侧链具有羧基的聚合物,更优选为包含来自具有羧基的单体(b-1)的结构单元及来自具有聚亚烷基二醇链段的单体(b-2)的结构单元的水溶性乙烯基聚合物。

[0039] [具有羧基的单体(b-1)]

[0040] 单体(b-1)中所含的羧基如上所述。

[0041] 作为单体(b-1),具体而言,可以举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、2-甲基丙烯酰氧基甲基琥珀酸等不饱和单羧酸;马来酸、衣康酸、富马酸、柠康酸等不饱和二羧酸等。需要说明的是,上述不饱和二羧酸也可以为酸酐。单体(b-1)可以单独使用1种或并用2种以上。

[0042] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,单体(b-1)优选为选自(甲基)丙烯酸和马来酸中的至少1种,更优选为(甲基)丙烯酸。

[0043] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指从丙烯酸和甲基丙烯酸中选择的至少1种。以下的“(甲基)丙烯酸”也为同义。

[0044] [具有聚亚烷基二醇链段的单体(b-2)]

[0045] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,单体(b-2)优选为能够导入作为聚合物B的侧链的聚亚烷基二醇链段的单体。作为该单体,可以举出(甲基)丙烯酸的聚亚烷基二醇单酯等。单体(b-2)可以单独使用1种或并用2种以上。

[0046] 单体(b-2)的聚亚烷基二醇链段优选含有源自碳原子数为2以上且4以下的氧化烯的单元。作为上述氧化烯,可以举出氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯等。

[0047] 上述聚亚烷基二醇链段中的源自氧化烯的单元数优选为2以上,更优选为5以上,进一步优选为10以上,并且,优选为100以下,更优选为70以下,进一步优选为50以下。

[0048] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,上述的聚亚烷基二醇链段优选为包含源自氧化乙烯的单元和源自氧化丙烯的单元的共聚物。氧化乙烯单元(E0)与氧化丙烯单元(P0)的摩尔比[E0/P0]优选为60/40以上,更优选为65/35以上,进一步优选为70/30以上,并且,优选为90/10以下,更优选为85/15以下,进一步优选为80/20以下。

[0049] 包含源自氧化乙烯的单元和源自氧化丙烯的单元的共聚物可以为嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物中的任一种。

[0050] 作为可在商业上获得的单体(b-2)的具体例,可以举出新中村化学工业株式会社的NK ESTETR(NK酯)AM-90G、NK ESTETR AM-130G、NK ESTETR AMP-20GY、NK ESTETR AMP-230G、NK ESTETR M-20G、NK ESTETR M-40G、NK ESTETR M-90G、NK ESTETR M-230G等、日油株式会社的BLEMMER PE-90、BLEMMER PE-200、BLEMMER PE-350等、BLEMMER PME-100、BLEMMER PME-200、BLEMMER PME-400、BLEMMER PME-1000、BLEMMER PME-4000等、BLEMMER PP-500、BLEMMER PP-800、BLEMMER PP-1000等、BLEMMER AP-150、BLEMMER AP-400、BLEMMER AP-550等、BLEMMER 50PEP-300、BLEMMER 50POEP-800B、BLEMMER 43PAPE-600B等。

[0051] [疏水性单体(b-3)]

[0052] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B优选除了来自单体(b-1)的结构单元和来自单体(b-2)的结构单元以外,还含有来自疏水性单体(b-3)的结构单元的水溶性乙烯基聚合物。

[0053] 在本发明中,单体(b-3)的“疏水性”是指在将单体溶解到100g的25℃的离子交换水中直至饱和时,其溶解量小于10g。从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,单体(b-3)的上述溶解量优选为5g以下,更优选为1g以下。

[0054] 作为单体(b-3),优选为选自具有含芳香族基团的单体及碳原子数为1以上且22以下的源自脂肪族醇的烃基的(甲基)丙烯酸酯中的至少1种,更优选为含芳香族基团的单体。

[0055] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少1种。

以下的“(甲基)丙烯酸酯”也为同义。

[0056] 单体(b-3)可以单独使用1种或并用2种以上。

[0057] 含芳香族基团的单体优选为可具有包含杂原子的取代基的、具有碳原子数为6以上且22以下的芳香族基团的乙烯基单体,更优选为选自苯乙烯系单体及含芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯中的至少1种。含芳香族基团单体的分子量优选小于500。

[0058] 作为苯乙烯系单体,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、二乙烯基苯等,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

[0059] 作为含芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯,优选为(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等,更优选为(甲基)丙烯酸苄酯。

[0060] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性及耐弯折性的观点出发,单体(b-3)更优选为苯乙烯系单体,更进一步优选为选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯及4-甲基苯乙烯中的至少1种,更进一步优选为选自苯乙烯及 α -甲基苯乙烯中的至少1种。

[0061] (原料单体中的各单体的含量或聚合物B中的各结构单元的含量)

[0062] 从提高金属微粒的分散性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B制造时的单体(b-1)~(b-3)的原料单体中的含量(作为未中和量的含量。以下相同)或聚合物B中的来自单体(b-1)~(b-3)的结构单元的含量如下。

[0063] 单体(b-1)的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上,并且,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下。

[0064] 单体(b-2)的含量优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为7摩尔%以上,并且,优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以下。

[0065] 单体(b-3)的含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为65摩尔%以上,并且,优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下。

[0066] 聚合物B优选为包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元作为单体(b-1)、及源自(甲基)丙烯酸的聚亚烷基二醇单酯的结构单元作为单体(b-2)的水溶性乙烯基聚合物,更优选为包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元作为单体(b-1)、源自(甲基)丙烯酸的聚亚烷基二醇单酯的结构单元作为单体(b-2)、及源自苯乙烯系单体的结构单元作为单体(b-3)的水溶性乙烯基聚合物。

[0067] 聚合物B可以使用通过公知的方法使含有单体(b-1)、单体(b-2)和单体(b-3)的原料单体共聚而得到的聚合物,也可以使用市售品。作为聚合物B的市售品,可以举出BYK公司制的DISPERBYK-190、DISPERBYK-2015等。

[0068] 在聚合物B使用上述水溶性乙烯基聚合物的情况下,从提高金属微粒的分散性和常温烧结性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B中的该水溶性乙烯基聚合物的含量优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,并且,优选为100质量%以下,更进一步优选为100质量%。

[0069] 聚合物B的数均分子量优选为1,000以上,更优选为2,000以上,进一步优选为3,000以上,并且,优选为100,000以下,更优选为50,000以下,进一步优选为30,000以下,更进

一步优选为10,000以下,更进一步优选为7,000以下。若聚合物B的数均分子量为上述范围,则对金属微粒的吸附力充分,能够提高分散稳定性。此外,在形成导电性图像时,促进了从金属微粒的脱离,在常温环境下也能够表现出高导电性,进而导电性构件的柔软性提高,能够提高耐弯折性。

[0070] 聚合物B的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法,使用分子量已知的单分散聚苯乙烯作为标准物质进行测定。

[0071] 聚合物B的酸值优选为5mgKOH/g以上,更优选为10mgKOH/g以上,进一步优选为15mgKOH/g以上,并且,优选为200mgKOH/g以下,更优选为100mgKOH/g以下,进一步优选为50mgKOH/g以下,更进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0072] 聚合物B的酸值可以基于JIS K 0070的方法,仅将测定溶剂从JIS K 0070规定的乙醇与醚的混合溶剂变更为丙酮与甲苯的混合溶剂(丙酮:甲苯=4:6(容量比))来测定。

[0073] 从提高常温烧结性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B的玻璃化转变温度为形成导电性图像的温度以下,优选为10°C以下,更优选为0°C以下,进一步优选为-10°C以下,更进一步优选为-30°C以下,更进一步优选为-50°C以下,并且,优选为-100°C以上,更优选为-90°C以上,进一步优选为-80°C以上。

[0074] 聚合物B的玻璃化转变温度可通过实施例记载的方法来测定。

[0075] 需要说明的是,在使用2种以上的聚合物作为聚合物B的情况下,该聚合物相互溶解,从而在实施例记载的方法中仅观测到1个峰的情况下,基于该峰测定玻璃温度。此外,在使用2种以上的聚合物作为聚合物B的情况下,该聚合物不相溶,从而在实施例记载的方法中观测到2个以上的峰的情况下,测定构成聚合物B的各聚合物的玻璃化转变温度,并通过加权平均求出。

[0076] 金属微粒分散体和导电性油墨中的聚合物B的存在形态有聚合物B吸附于金属微粒a的形态、聚合物B含有金属微粒a的金属微粒内包(胶囊)形态、以及聚合物B未吸附于金属微粒a的形态。从提高导电性和耐弯折性的观点出发,优选聚合物B含有金属微粒a的形态,更优选聚合物B含有金属微粒a的金属微粒内包状态。

[0077] 从提高常温烧结性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,聚合物B相对于金属微粒分散体中的聚合物B和金属的合计量的质量比[聚合物B/(聚合物B+金属)]优选为0.01以上,更优选为0.03以上,进一步优选为0.05以上,并且,优选为0.3以下,更优选为0.2以下,进一步优选为0.15以下。

[0078] 上述质量比[聚合物B/(聚合物B+金属)]由使用热重差热同步热分析仪(TG/DTA)通过实施例记载的方法测定的聚合物B及金属的质量来算出。

[0079] 从提高导电性的观点出发,导电性油墨中的金属的含量优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,更进一步优选为7质量%以上,并且,从提高耐弯折性的观点出发,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为15质量%以下。

[0080] 导电性油墨中的金属的含量可通过实施例记载的方法进行测定和计算。

[0081] 聚合物B相对于导电性油墨中的聚合物B和金属的合计量的质量比[聚合物B/(聚合物B+金属)]的优选数值范围是与前述的金属微粒分散体中的质量比[聚合物B/(聚合物B+金属)]的优选数值范围相同的范围。

[0082] 导电性油墨中的质量比[聚合物B/(聚合物B+金属)]与上述金属微粒分散体中的质量比[聚合物B/(聚合物B+金属)]同样地可由使用热重差热同步热分析仪(TG/DTA)测定的聚合物B及金属的质量来算出。

[0083] (羟基酮)

[0084] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨优选含有羟基酮。

[0085] 羟基酮在分子中具有羰基和羟基,羟基酮通过这些官能团配位和吸附于金属微粒,因此该金属微粒的分散稳定性因螯合效果而提高。

[0086] 作为羟基酮,可以举出 α -羟基酮、 β -羟基酮,具体而言,可以举出单羟基丙酮(1-羟基-2-丙酮)、1-羟基-2-丁酮、3-羟基-2-丁酮、3-羟基-3-甲基-2-丁酮、1-羟基-2-戊酮、3-羟基-2-戊酮、2-羟基-3-戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-羟基-2-己酮、2-羟基-3-己酮、4-羟基-3-己酮、4-羟基-3-庚酮、3-羟基-4-庚酮、5-羟基-4-辛酮等。羟基酮可以单独使用1种或并用2种以上。

[0087] 其中,从提高金属微粒的分散稳定性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,优选为 α -羟基酮,更优选为单羟基丙酮。认为由于单羟基丙酮为低分子,因此立体效应小,能够紧密地配位和吸附于金属微粒表面。此外,单羟基丙酮在羰基的两侧具有疏水性的甲基和亲水性的羟甲基,因此亲疏水的平衡优异,能够吸附于金属微粒表面,并提高分散稳定性。另一方面,在将导电性油墨涂布于多孔质的基材上时,由于单羟基丙酮为低分子,因此在常温环境下也容易迅速挥发,或转移到基材中等,容易从金属微粒的表面脱离,金属微粒彼此粘连,因此表现出高导电性,耐弯折性提高。

[0088] 从提高金属微粒的分散稳定性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨中的羟基酮的含量优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,并且,优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为3质量%以下,更进一步优选为1质量%以下。

[0089] 从提高金属微粒的分散稳定性的观点出发,导电性油墨中的羟基酮与金属的质量比[羟基酮/金属]优选为0.005以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.03以上,并且,优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为1以下。

[0090] 导电性油墨中的羟基酮的含量和上述质量比[羟基酮/金属]可通过实施例记载的方法进行测定和计算。

[0091] (羧酸)

[0092] 从提高金属微粒的分散稳定性的观点出发,导电性油墨优选含有碳原子数为1以上且24以下的单或多元羧酸,更优选含有碳原子数为1以上且24以下的单羧酸(以下,也简称为“单羧酸”)。上述羧酸也可以具有羧基以外的官能团。作为该官能团,例如可以举出相对于包含卤素原子的官能团、羟基、硫醇基等中的至少1种杂原子的官能团等金属微粒具有配位性的官能团。

[0093] 单羧酸的碳原子数优选为1以上,并且优选为20以下,更优选为16以下,进一步优选为10以下,更进一步优选为8以下,进一步更优选为6以下。

[0094] 从提高金属微粒的分散稳定性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,单羧酸优选为饱和脂肪族单羧酸。

[0095] 作为饱和脂肪族单羧酸,可以举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、

月桂酸、棕榈酸等直链脂肪族羧酸等,其中,从与上述同样的观点出发,优选为选自甲酸、乙酸和丙酸中的至少1种,更优选为选自乙酸和甲酸中的至少1种,进一步优选为乙酸。

[0096] 从提高金属微粒的分散稳定性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨中的单羧酸的含量优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,并且,优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为3质量%以下,进一步更优选为1质量%以下。

[0097] 从提高金属微粒的分散稳定性的观点出发,导电性油墨中的单羧酸与金属的质量比[单羧酸/金属]优选为0.005以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,更进一步优选为0.03以上,并且,优选为1.5以下,更优选为1以下,进一步优选为0.5以下,更进一步优选为0.1以下。

[0098] 导电性油墨中的单羧酸的含量和上述质量比[单羧酸/金属]可通过实施例中记载的方法进行测定和计算。

[0099] (水系溶剂)

[0100] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨优选含有水系溶剂。

[0101] 水系溶剂优选以水为主成分的水系溶剂,进而也可以含有有机溶剂C。作为该有机溶剂C,可以举出乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丙二醇等碳原子数为1以上且4以下的脂肪族醇;丙酮、甲基乙基酮等羟基酮以外的碳原子数为3以上且8以下的酮类;四氢呋喃等醚类;乙酸乙酯、乙酸丙酯等乙酸烷基酯(C1~C3)酯等。

[0102] 有机溶剂C的沸点优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为60℃以上,并且,优选为230℃以下,更优选为200℃以下,进一步优选为150℃以下,更进一步优选为100℃以下,进一步更优选为90℃以下,进一步更加优选为80℃以下。在作为有机溶剂C并用2种以上的情况下,该有机溶剂C的沸点是以各有机溶剂的含量(质量%)进行了加权的加权平均值。

[0103] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,该有机溶剂C优选为选自丙酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、1-丙醇和丙二醇中的至少1种,更优选为丙二醇。

[0104] 从环境性的观点出发,水系溶剂中的水的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,并且,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。

[0105] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨中的有机溶剂C的含量优选为3质量%以上,更优选为7质量%以上,进一步优选为10质量%以上,并且,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0106] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨中的有机溶剂C与金属的质量比[有机溶剂C/金属]优选为0.1以上,更优选为0.5以上,进一步优选为1以上,并且,优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为2以下。

[0107] 在导电性油墨含有丙二醇的情况下,在金属微粒分散体的分散介质为丙二醇的情况下,也可以直接使用金属微粒分散体中所含的丙二醇。

[0108] (硝酸根离子)

[0109] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨优选实质上不含金属离子的反离子。

[0110] 在此,“实质上不包含”是指导电性油墨中的反离子的含量优选为10ppm以下,更优选为5ppm以下,进一步优选为3ppm以下,更进一步优选为1ppm以下,更进一步优选为0ppm。

[0111] 在导电性油墨中,在金属微粒分散体的制造中使用的来自金属原料化合物的硝酸根离子有可能作为金属离子的反离子混入,在这种情况下该导电性油墨优选实质上不含有硝酸根离子。

[0112] 导电性油墨在不阻碍本发明的效果的范围内,可以根据需要含有导电性油墨中通常使用的聚合物B以外的聚合物分散剂、表面活性剂、保湿剂、湿润剂、渗透剂、粘度调节剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂、防锈剂等各种添加剂。

[0113] (导电性油墨的物性)

[0114] 导电性油墨中的金属微粒a的平均粒径优选与上述金属微粒分散体中的平均粒径相同,该平均粒径的优选方式也与金属微粒分散体中的平均粒径的优选方式相同。

[0115] 从导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨的32℃的粘度优选为2mPa·s以上,更优选为3mPa·s以上,进一步优选为4mPa·s以上,并且,优选为30mPa·s以下,更优选为25mPa·s以下,进一步优选为20mPa·s以下。上述油墨的粘度可以使用E型粘度计进行测定。

[0116] 从导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨的20℃的pH优选为4.0以上,更优选为4.5以上,进一步优选为5.0以上。此外,从部件耐性、皮肤刺激性的观点出发,pH优选为11以下,更优选为10以下,进一步优选为9.5以下。上述油墨的pH可以通过常规方法进行测定。

[0117] (导电性油墨的制造)

[0118] 本发明的导电性油墨可以通过预先制备金属微粒分散体后,根据需要将其羟基酮、羧酸、水系溶剂等混合、搅拌而得到。该金属微粒分散体可以将金属原料化合物A、聚合物B及还原剂混合、通过将金属原料化合物A还原的方法(i)、由公知的方法在预先制备的金属微粒中添加并混合分散介质的方法(ii)等而得到。其中,从提高金属微粒的分散稳定性的观点出发,优选方法(i)。通过该方法(i),金属原料化合物A被还原剂还原,形成由聚合物B分散的金属微粒a。

[0119] 在方法(i)中,金属原料化合物A、聚合物B和还原剂可以通过公知的方法进行混合,混合顺序没有特别限制。

[0120] 在方法(i)的各成分的混合中,可以进一步使用前述的水系溶剂,在使用水系溶剂的情况下,该水系溶剂也可以是得到的金属微粒分散体的分散介质。

[0121] 还原反应优选在10℃以上、更优选在20℃以上、进一步优选在30℃以上,而且,优选在70℃以下、更优选在60℃以下、进一步优选在50℃以下的温度范围内进行。还原反应可以在空气气氛下,也可以在氮气等非活性气体气氛下。

[0122] [金属原料化合物A]

[0123] 作为金属原料化合物A,只要是含有上述金属的化合物就没有特别限制,可以举出无机酸或有机酸的金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫化物、金属卤化物等。作为上述金属盐,可以举出硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、铵盐、高氯酸盐等无机酸的金属盐;乙酸盐等有机酸的金属盐等。金属原料化合物A可以单独使用1种或混合使用2种以上。

[0124] 其中,优选为选自无机酸或有机酸的金属盐和金属氧化物中的至少1种,更优选为选自硝酸的金属盐和金属氧化物中的至少1种,进一步优选为金属氧化物。在金属原料化合

物A为金属氧化物的情况下,所得到的分散体中不含有金属离子的反离子作为杂质,能够不需要透析等纯化而得到金属微粒分散体。

[0125] 作为金属氧化物,优选为第四族~第十一族的第四周期~第六周期的过渡金属的氧化物,更优选为铜、金、银、铂、钯等贵金属的氧化物,进一步优选为选自金、银、铜和钯中的至少1种的氧化物,更进一步优选为选自氧化金、氧化银和氧化铜中的至少1种,更进一步优选为选自氧化银中的至少1种。

[0126] [还原剂]

[0127] 还原剂没有特别限定,可以使用无机还原剂、有机还原剂中的任一种。

[0128] 作为有机还原剂,可以举出乙二醇、丙二醇等醇类;甲醛、乙醛、丙醛等醛类;抗坏血酸、柠檬酸等酸类及其盐;乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺(2-(二甲基氨基)乙醇)、N,N-二乙基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、丁醇胺、己醇胺等烷醇胺;丙基胺、丁基胺、己基胺、二乙基胺、二丙基胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、三乙基胺等烷基胺;乙二胺、三亚乙基二胺、四甲基乙二胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等(聚)亚烷基多胺等脂肪族胺;哌啶、四氢吡咯、N-甲基吡咯烷、吗啉等脂环族胺;苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、茴香胺、乙氧基苯胺等芳香族胺;苄胺、N-甲基苄胺等芳烷基胺等。

[0129] 作为无机还原剂,可以举出硼氢化钠、硼氢化铵等氢化硼盐;氢化铝锂、氢化铝钾等氢化铝盐;肼、碳酸肼等肼类;氢气等。

[0130] 需要说明的是,还原剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0131] 还原剂优选为有机还原剂,更优选为选自醇类及胺类中的至少1种,进一步优选为选自乙二醇、丙二醇及碳原子数为2以上且6以下的烷醇胺中的至少1种,更进一步优选为选自丙二醇及N,N-二甲基乙醇胺中的至少1种。

[0132] 在使用丙二醇作为还原剂的情况下,在还原反应时丙二醇被氧化而生成单羟基丙酮,因此通过调整还原反应的条件,能够调整金属微粒分散体中的单羟基丙酮和丙二醇的含量。此外,丙二醇也具有作为金属微粒分散体的分散介质的功能,因此不需要另外添加分散介质的工序,从制造容易性的观点考虑是优选的。此外,在金属微粒分散体还含有单羧酸的方式的情况下,通过使用丙二醇作为还原剂来调整还原反应的条件,从而在还原反应时上述单羟基丙酮进一步被氧化而生成乙酸,因此不需要另外添加单羧酸的工序,从制造容易性的观点考虑是优选的。

[0133] 在本发明中,从除去未反应的还原剂、无助于金属微粒的分散的剩余的聚合物B等杂质的观点出发,也可以对在方法(i)中进一步得到的金属微粒分散体进行精制。

[0134] 对金属微粒分散体进行精制的方法没有特别限制,可以举出透析、超滤等膜处理;离心分离处理等方法。其中,从有效地除去杂质的观点出发,优选膜处理,更优选透析。作为用于透析的透析膜的材质,优选再生纤维素。

[0135] 从有效地除去杂质的观点出发,透析膜的截留分子量优选为1,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为10,000以上,并且,优选为100,000以下,更优选为70,000以下。

[0136] (导电性构件的制造)

[0137] 从提高常温烧结性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,本发明的导电性构件的制造方法将导电性油墨涂布于基材上,并在常温环境下形成导电性图像而得到导

电性构件。在本发明中,也可以将金属微粒分散体直接作为导电性油墨涂布在基材上。

[0138] 从提高导电性和耐弯折性的观点出发,形成导电性图像的温度为前述的常温的温度范围(5℃以上且45℃以下),优选为10℃以上,更优选为15℃以上,进一步优选为20℃以上,并且,优选为40℃以下,更优选为35℃以下,进一步优选为30℃以下。

[0139] <基材>

[0140] 本发明中使用的基材中,该基材的表面为多孔质。

[0141] 从提高金属微粒的常温烧结性的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,基材表面的多孔质的平均孔径优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,并且,优选为200nm以下,更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。基材表面的多孔质的平均孔径可通过实施例中记载的方法测定。

[0142] 上述基材可以举出:纤维素、聚四氟乙烯、拉伸聚四氟乙烯、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、(甲基)丙烯酸系聚合物、聚氨酯等各种聚合物;各种玻璃;由各种陶瓷或它们的组合构成的多孔质基材。

[0143] 作为上述基材的形态,可以举出涂布纸、光泽纸、普通纸、光泽薄膜等。

[0144] 上述基材只要至少该基材的表面为多孔质即可,从提高金属微粒的常温烧结性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,优选在该基材的表面具有作为空隙型的多孔质层的含微粒层的基材(以下,也称为“空隙型基材”)。

[0145] 空隙型基材优选在支撑体的表面形成由微粒和水溶性聚合物(粘合剂)构成的含微粒层而得到。通过具有含微粒层,从而通过由微粒间的空隙产生的毛细管力,聚合物B和介质被吸收,能够表现常温烧结性、高导电性和耐弯折性。

[0146] 作为上述微粒,可以举出无机微粒、有机微粒,优选为选自二氧化硅和氧化铝中的1种以上的无机微粒,更优选为选自二氧化硅和氧化铝中的1种以上的多孔质无机微粒。

[0147] 作为上述水溶性聚合物(粘合剂),可以举出聚乙烯醇。

[0148] 作为空隙型基材的支撑体,优选包含纸、树脂膜以及它们的复合物等的支撑体,从通用性的观点出发,更优选纸。即,从提高金属微粒的常温烧结性的观点、以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,本发明中使用的基材优选为在支撑体的表面形成有无机微粒含有层的基材,更优选为在纸支撑体的表面形成有无机微粒含有层的基材。

[0149] 从提高导电性的观点出发,本发明中使用的基材优选其表面的平滑度高。基材表面的平滑度可以以8°光泽值为指标,从与上述同样的观点出发,该8°光泽值优选为20以上,并且优选为50以下,更优选为40以下,进一步优选为30以下。

[0150] 基材表面的8°光泽值可以通过实施例中记载的方法来测定。

[0151] 本发明的基材可以使用作为喷墨专用纸而市售的基材。作为该基材,例如可以举出Seiko Epson Corporation制,商品名:照片用纸<光泽>、型号:KA4100PSKR。

[0152] 导电性油墨的涂布方法没有特别限制,可以举出喷墨印刷、丝网印刷、柔版印刷、凹版印刷、胶版印刷(offset printing)、分配器印刷、狭缝模涂布、浸渍涂布、喷涂、旋涂、刮刀涂布、刀刃涂布、棒涂布等。其中,从提高导电性和耐弯折性的观点出发,优选喷墨印刷法。

[0153] 在涂布方法为喷墨印刷法的情况下,能够将导电性油墨装填到喷墨印刷装置中,

作为油墨液滴喷出到基材上而形成导电性图像。作为喷墨印刷装置,有热式和压电式,但优选压电式。

[0154] 喷墨头的头温度只要是形成上述导电性图像的温度的范围就没有特别限制,从提高导电性和耐弯折性的观点出发,优选为15℃以上,更优选为20℃以上,进一步优选为25℃以上,并且,优选为45℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为35℃以下。

[0155] 从印刷的效率性等观点出发,喷墨头的头电压优选为5V以上,更优选为10V以上,进一步优选为15V以上,并且,优选为40V以下,更优选为35V以下,进一步优选为30V以下。

[0156] 从印刷的效率性等观点出发,头的驱动频率优选为1kHz以上,更优选为5kHz以上,进一步优选为10kHz以上,并且,优选为50kHz以下,更优选为40kHz以下,进一步优选为35kHz以下。

[0157] 从维持油墨液滴的着落位置的精度的观点以及提高导电性和耐弯折性的观点出发,导电性油墨的喷出液滴量优选为每1滴为5pL以上,更优选为10pL以上,而且,优选为30pL以下,更优选为20pL以下。

[0158] 导电性油墨对基材的赋予量以固体成分计优选为0.5g/m²以上,更优选为1g/m²以上,进一步优选为2g/m²以上,并且,优选为20g/m²以下,更优选为15g/m²以下,进一步优选为10g/m²以下。

[0159] 分辨率优选为200dpi以上,更优选为300dpi以上,并且,优选为1,000dpi以下,更优选为800dpi以下,进一步优选为600dpi以下。在此,本说明书中的“分辨率”是指形成于基材的每1英寸(2.54cm)的点的数量。例如“分辨率为600dpi”是指,使用以喷嘴列的单位长度的喷嘴孔的个数为600dpi(点/英寸)配置的行式头,向基材上喷出油墨液滴时,在与基材的输送方向垂直的方向上形成与之对应的每1英寸600dpi的点的列,然后,一边使基材在输送方向上移动一边喷出油墨液滴,则在基材上,在输送方向上也形成每1英寸600dpi的点的列。在本说明书中,与基材的输送方向垂直的方向的分辨率和输送方向的分辨率表示为相同的值。

[0160] 在本发明的制造方法中,从迅速表现导电性图像的观点出发,可以在常温环境下将导电性油墨涂布在基材上之后,具有在与涂布温度相同的温度或常温的范围且高于涂布温度的温度下,对基材上的油墨涂膜进行干燥的干燥工序,但从导电性构件的生产性的观点出发,优选不具有该干燥工序。

[0161] (导电性构件)

[0162] 从导电性构件与其它构成部件的密合性等观点出发,形成于导电性构件的导线性图像的水的接触角优选为70°以上,更优选为80°以上,进一步优选为90°以上,更进一步优选为95°以上,进一步更优选为100°以上。导电性图像的水的接触角可通过实施例记载的方法来测定。

[0163] 导电性图像的膜厚优选为0.1μm以上,更优选为0.2μm以上,进一步优选为0.5μm以上,并且,优选为5μm以下,更优选为4μm以下,进一步优选为3μm以下。

[0164] 导电性图像的体积电阻率 ρ_v 优选为 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $4.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更进一步优选为 $3.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步更优选为 $3.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0165] 导电性图像的体积电阻率 ρ_v 可通过实施例记载的方法来测定。

[0166] 本发明的方法具有常温烧结性,导电性和耐弯折性优异,因此对于各种领域中的布线或电极等的形成是有用的。例如,可以举出RFID(射频识别,radio frequency identifier)标签;MLCC(层叠陶瓷电容器)等电容器;电子纸;液晶显示器、有机EL显示器等图像显示装置;有机EL元件;有机晶体管;印刷布线板、柔性布线板等布线板;有机太阳能电池;柔性传感器等传感器;焊料等接合剂等。

[0167] 实施例

[0168] 在以下的制备例、制造例、实施例及比较例中,“份”及“%”只要没有特别记载则为“质量份”及“质量%”。

[0169] (1) 聚合物B的玻璃化转变温度(Tg)测定

[0170] 使用减压干燥机(YAMATO SCIENTIFIC CO.,LTD.制、型号:DP-33),在100℃、8KPa的条件下对聚合物B进行24小时减压干燥。使用差示扫描量热仪(TA Instruments Japan Inc.制、型号:Q-200)将该聚合物B用铝盘称量试样0.01~0.02g,升温至200℃,从该温度以降速度10℃/分钟冷却至-80℃。接着,一边以10℃/分钟的升温速度升温至150℃一边进行测定。将吸热的最大峰值温度以下的基线的延长线与表示从峰的上升部分到峰的顶点的最大倾斜的切线的交点的温度作为聚合物B的玻璃化转变温度。

[0171] (2) 金属微粒分散体或导电性油墨中的金属的含量及聚合物B的含量的测定

[0172] 使用热重差热同步热分析仪(TG/DTA)(Hitachi High-Tech Science Corporation制、商品名:STA7200RV),将10mg金属微粒分散体或导电性油墨称量到铝盘中,以10℃/分钟的升温速度从35℃升温至550℃,在50mL/分钟的空气流下测定质量减少。

[0173] 将从35℃到230℃的质量减少量作为介质的质量,将从230℃到550℃的质量减少量作为聚合物B的质量,将550℃下的剩余质量作为金属的质量,计算金属微粒分散体或导电性油墨中的金属的含量(%)和聚合物B的含量(%)。

[0174] (3-1) 金属微粒分散体或导电性油墨中的各成分的定性分析

[0175] 金属微粒分散体或导电性油墨中的各成分的定性通过使用气相色谱仪(GC)的分析来进行。测定条件如下。

[0176] GC:Agilent Technology 6890N NetworkGC

[0177] 氢产生装置:GL Science HG26S

[0178] GC温度条件:在40℃下保持5分钟后,以10℃/min从40℃升温至240℃,保持5分钟。

[0179] 测定样品:使用了将0.1g金属微粒分散体或导电性油墨与9.9g丙酮混合,在25℃用磁力搅拌器搅拌10小时,用注射器过滤器(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm,ADVANTEC株式会社制)进行过滤后得到的样品。

[0180] 标准样品的检测时间:单羟基丙酮10.03min、乙酸11.47min、丙酮2.48min

[0181] (3-2) 金属微粒分散体或导电性油墨中的各成分的含量的测定

[0182] 金属微粒分散体或导电性油墨中的单羟基丙酮、丙二醇、低分子羧酸等各成分的含量通过使用下述¹H-NMR的方法进行定量。

[0183] (测定条件)

[0184] 测定器:FT-NMR Mercury-400(VARIAN公司制)

[0185] 测定核:¹H

[0186] 测定样品:使用将0.2g金属微粒分散体和1.0g含有下述内部标准的重水混合而成

的样品。

[0187] 磁场强度:14.09637[T]

[0188] 扫描次数:16次

[0189] 测定温度:30℃

[0190] 弛豫时间:45秒

[0191] (含有内部标准的重水的制备)

[0192] 在100mL容量瓶中称量0.1g TSP(3-(三甲硅烷基)(丙酸钠-2,2,3,3-d4))后,用重水定容至100mL,经一夜完全溶解,制备含有TSP内部标准的重水。

[0193] (对金属微粒分散体或导电性油墨中的各成分的含量进行定量)

[0194] 根据得到的¹H-NMR光谱,根据各成分的质子的信号的积分值进行定量。该定量使用TSP为 $\delta 0$ ppm、 $\delta 4.1$ ppm的积分值(单羟基丙酮的亚甲基质子)、 $\delta 1.1$ ppm的积分值(丙二醇的甲基质子)、 $\delta 1.8$ ppm的积分值(乙酸的乙酰质子)。

[0195] (4)硝酸根离子的定量

[0196] 向100mL聚乙烯制烧杯中投入1g导电性油墨,加入离子交换水,合计为100g。然后,使用磁力搅拌器在常温(25℃,以下实施例中的常温表示25℃)搅拌10分钟。使用具备硝酸根离子电极(株式会社堀场制作所制造、形式:8201-10C)和比较电极(株式会社堀场制作所制造,形号:2562A-10T)的台式离子计(株式会社堀场制作所制造、形式:F-72)进行定量。

[0197] (5)金属微粒a的平均粒径的测定

[0198] 用离子交换水稀释金属微粒分散体或导电性油墨,使得金属的含量成为0.1质量%。将其涂布于进行了亲水化处理的碳支撑膜(应研商事株式会社,商品名:弹性碳ELS-C10 STEM Cu100P规格),使其自然干燥,使用场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)(株式会社日立制作所制造、S-4800),在STEM模式、加速电压30KV的条件下得到透射像。利用图像分析软件(Asahi Kasei Engineering Corporation制,A-Zo-Kun)对拍摄到的STEM图像进行处理,算出200个粒子各自的“当量圆直径”,作为各粒子的粒径。

[0199] 除去200个颗粒的粒径中的上部5%和下部5%的数值,求出剩余90%的平均值,将该值作为金属微粒a的平均粒径。

[0200] (6)基材表面的多孔质的平均孔径的测定

[0201] 在场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)(株式会社日立制作所制造,S-4800)、SEM模式、加速电压10KV的条件下观察基材表面,拍摄表面SEM图像。利用图像分析软件(美国国立卫生研究所制,Image J)对得到的SEM图像进行 $1\mu\text{m}^2$ 的范围的处理,算出各孔的当量圆直径,作为各孔的孔径。其中,除去上部5%及下部5%的数值,求出剩余90%的平均值,将该值作为基材表面的多孔质的平均孔径。

[0202] (7)基材表面的8°光泽值的测定

[0203] 使用分光测色计(Konica Minolta,Inc.制,型号:CM-700d),对导电性构件的制造中使用的印刷前的基材表面测定8°光泽值。

[0204] (8)导电性图像的水的接触角的测定

[0205] 使用自动极小接触角计(协和界面科学株式会社制、商品名:MCA-1),从距导电性图像表面 $120\mu\text{m}$ 的地点,使用内径 $30\mu\text{m}$ 的毛细管以喷出量1nL喷出离子交换水,测定喷出1秒后的导电性图像上的离子交换水的接触角(测定温度25℃)。

[0206] <金属微粒分散体的制备>

[0207] 制备例1

[0208] 在具备侧臂的1L的玻璃旋转烧瓶(PYREX公司制)中投入作为聚合物B的苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸/马来酸/烷氧基(聚乙二醇/聚丙二醇)丙烯酸酯(氧化烯单元数:32摩尔、摩尔比[E0/P0]=75/25)共聚物的固体成分为40质量%的水溶液(BYK公司制、商品名:DISPER BYK-2015)(以下,也称为“BYK-2015”)40g、作为还原剂的丙二醇(富士胶片和光纯药株式会社,特级试剂)(以下,也称为“PG”)240g,使用磁力搅拌器在常温下搅拌0.5小时。然后,一边用磁力搅拌器搅拌,一边投入作为金属原料化合物A的氧化银(富士胶片和光纯药株式会社,特级试剂)200g,进一步在常温下搅拌0.5小时。然后,将该烧瓶安装在40℃的水浴中,在该烧瓶的内温到达40℃后进行2小时搅拌,接着进行空气冷却,得到浓茶色液体。

[0209] 将所得到的浓茶色液体投入100mL的角度旋转器中,使用高速冷却离心机(Koki Holdings Co.,Ltd.制,商品名:hima CR22G,设定温度20℃)以3,000rpm进行20分钟离心分离后,用安装有5 μ m的膜过滤器(Sartorius公司制,商品名:minisart)的容量为25mL的无针注射器(Terumo Corporation制)对液层部分进行过滤,得到银微粒分散体1。

[0210] 制备例2

[0211] 除了在制备例1中将BYK-2015变更为糊精水合物(富士胶片和光纯药株式会社株式会社制,特级试剂)16g以外,其它与制备例1同样地得到银微粒分散体2。

[0212] 制备例3

[0213] 在1L的玻璃旋转烧瓶(PYREX公司制)中投入作为金属原料化合物A的硝酸银144g、作为聚合物B的BYK-2015(固体成分40质量%水溶液)20g、离子交换水130g,使用磁力搅拌器在常温下进行搅拌直至成为目视下的透明,得到混合液。

[0214] 接着,在500mL的滴液漏斗中加入作为还原剂的N,N-二甲基乙醇胺(以下也称为“DMAE”)226g,用30分钟向在40℃的水浴中控制了温度的上述混合液中滴加DMAE。然后,在40℃的水浴中一边控制反应液的温度一边进行5小时搅拌,接着进行空气冷却而得到浓茶色液体。

[0215] 将上述得到的浓茶色液体投入到透析管(Spectrum Laboratories,Inc.制造,商品名:Spectra/pore 6,透析膜:再生纤维,截留分子量(MWCO)=50K)中,利用密封用具将管上下密封。将该管浸渍于50L的不锈钢制烧杯中的40L的离子交换水中,将水温保持在20~25℃并搅拌1小时。然后,重复3次将离子交换水按每1小时进行全量交换的操作后,搅拌24小时,完成透析,得到精制后的银微粒分散体。

[0216] 将上述得到的银微粒分散体以银浓度成为35%的方式在60℃减压下进行浓缩,得到银微粒分散体3。

[0217] 制备例4

[0218] 除了在制备例1中将BYK-2015变更为琥珀酸(富士胶片和光纯药株式会社制,特级试剂)16g以外,同样地得到银微粒分散体4。

[0219] 对于得到的制备例中得到的金属微粒分散体,通过下述所示的方法测定金属微粒a的收率,通过上述方法测定金属微粒分散体中的各成分的含量和金属微粒a的平均粒径。将结果示于表1。

[0220] [金属微粒a的收率的测定]

[0221] 将所得到的金属微粒分散体10g和离子交换水500g投入1L聚乙烯制烧杯,使用磁力搅拌器在常温下搅拌10分钟。然后,在常温下静置2小时,通过倾析除去上清液。接着,投入离子交换水500g,使用磁力搅拌器在常温下搅拌10分钟。然后,在常温下静置2小时,再次通过倾析除去上清液。接着,使用上述减压干燥机(DP-33),在100℃、8kPa的条件下进行24小时减压干燥,得到干燥的沉淀成分。然后,通过下述式算出金属微粒a的收率(在上述条件下没有沉淀的金属微粒a的比例)。

[0222] 金属微粒a的收率(%) = $100 \times (1 - (\text{干燥的沉淀成分的质量(g)} / 10\text{g 所得的金属微粒分散体中所含的金属的质量(g)}))$

[0223] [表1]

		制备例			
		1	2	3	4
金属微粒分散体的种类		银微粒分散体 1	银微粒分散体 2	银微粒分散体 3	银微粒分散体 4
金属原料化合物 A	种类	氧化银	氧化银	硝酸银	氧化银
	配合量(g)	200	200	144	200
聚合物 B	种类	BYK-2015	(糊精)	BYK-2015	(琥珀酸)
	Tg(°C)	-68	100	-68	无 Tg
	混合量(g)	40	16	20	16
还原剂	种类	PG	PG	DMAE	PG
	混合量(g)	240	240	226	240
水系溶剂	种类	-	-	离子交换水	-
	混合量(g)	-	-	130	-
反应温度	°C	40	40	40	40
金属微粒 a 的收率	质量%(作为银)	97	71	95	72
金属微粒分散体中的各成分的含量(质量%)	金属(银)	37.4	35.4	35.0	37.7
	聚合物 B	3.6	3.6	3.5	3.3
	单羟基丙酮	2.7	1.9	0.0	2.3
	乙酸	1.7	1.2	0.0	1.6
	PG	54.6	57.9	0.0	55.1
	离子交换水	-	-	61.5	-
	合计	100.0	100.0	100.0	100.0
质量比[聚合物 B/(聚合物 B+金属)]		0.09	0.09	0.09	0.08
金属微粒分散体中的金属微粒 a 的平均粒径(nm)		25	33	27	36

[0225] <导电性油墨的制造>

[0226] 制造例1(油墨1)

[0227] 向100mL聚乙烯制螺旋管中投入银微粒分散体1(银的含量37.4%)20g。接着,投入54.8g离子交换水,使用磁力搅拌器在常温下搅拌0.5小时,得到表2所示组成的油墨1。

[0228] 制备例2~7(油墨2~7)

[0229] 在制造例1中,使用表2所示的银微粒分散体代替银微粒分散体1,如表2所示改变单羟基丙酮、乙酸或离子交换水的量,调整油墨的组成,除此以外,与制造例1同样地得到各油墨。

[0230] <利用喷墨印刷法的导电性构件的制造>

[0231] 实施例1

[0232] 在温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 及相对湿度 $30 \pm 5\% \text{RH}$ 的环境下,向装备有喷墨头(京瓷株式会社制、商品名:KJ4B-QA06NTB-STDV、压电式、喷嘴数2,656个)的喷墨印刷评价装置(株式会社 Trittek制)中填充油墨1。

[0233] 作为印刷条件,设定头电压26V、频率20kHz、喷出液滴量18pL、头温度 32°C 、分辨率600dpi、喷出前冲洗次数200发、负压-4.0kPa,以基材的长度方向和输送方向成为相同的方向的朝向,通过减压将基材固定于输送台。在与上述同样的温度和湿度环境下,向上述印刷评价装置转送印刷命令,以占空比100%、单路径进行印刷,得到导电性构件1。

[0234] 基材使用市售的喷墨用照片光泽纸(Seiko Epson Corporation制、商品名:照片用纸<光泽>、型号:KA4100PSKR)。

[0235] 实施例2~5、比较例1-1,1-2、及比较例2

[0236] 在实施例1中,除了使用表2所示的油墨以外,同样地得到各导电性构件。

[0237] 需要说明的是,比较例1-1在与实施例1同样的条件下进行印刷后,使用减压干燥机(YAMATO SCIENTIFIC CO.,LTD.制、型号:DVS402),在 120°C 下加热1小时,将得到的导电性构件1-1供于评价。

[0238] 通过以下所示的方法,评价常温烧结性、导电性和耐弯折性。将结果示于表2。

[0239] <常温烧结性的评价>

[0240] 将实施例和比较例中得到的导电性构件使用不锈钢制剃刀(Feather安全剃刀株式会社制、76剃刀,通常用,刃的厚度 $76\mu\text{m}$),从与形成有导电性图像的表面相反一侧的面垂直地切断。

[0241] 接着,用SEM用铝基材碳双面胶带(日新EM有限公司,目录编号732)将切断面贴到SEM试样台(日新EM有限公司,Type-T),使用场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)(株式会社日立制作所制造,型号:S-4800),在SEM模式、加速电压10KV的条件下进行观察,得到二次电子像。根据该二次电子像,确认银微粒彼此是否粘连、烧结。

[0242] <体积电阻率 ρ_V 的测量>

[0243] 将实施例和比较例中得到的导电性构件在印刷后温度 25°C 和相对湿度50%RH的环境下保管24小时。将保管后的导电性构件用上述不锈钢制剃刀切成 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的大小。接着,使用电阻率计(主体:Loresta-GP、四探针:PSP探针、均为Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制)测定切取的样品,将通过以下所示的方法另行测定的导电性图像的厚度 t 输入到上述的电阻率计,显示体积电阻率。在上述样品的其它部位也同样地进行测定,通过合计10处的算术平均得到体积电阻率 ρ_V 。

[0244] [导电性图像的厚度的测定]

[0245] 将实施例和比较例中得到的导电性构件在印刷后温度为 25°C 和相对湿度为50%RH的环境下保管1小时。利用与上述同样的方法,使用场发射型扫描电子显微镜观察保管后的导电性构件,得到二次电子像。在该二次电子像中的导电性图像的10点处测定涂膜厚度,通过算术平均得到导电性图像的厚度 t 。

[0246] <耐弯折性>

[0247] 将实施例及比较例中得到的导电性构件沿着直径5mm的聚苯乙烯制棒卷绕,在该状态下在温度 25°C 及相对湿度50%RH的环境下保持1小时。然后再次打开,用柔软的布擦拭

导电性图像的表面后,确认有无图像缺损。在存在图像损失缺损的情况下,将图像缺损的最大长度(mm)作为导电性构件的耐弯折性的指标进行测定。需要说明的是,在没有图像缺损的情况下,将图像缺损的最大长度设为0mm。图像缺损的最大长度越小,导电性构件的耐弯折性越良好。

[0248]

[表 2]

		实施例 1	比较例 1-1	比较例 1-2	实施例 2	实施例 3	比较例 2	实施例 4	实施例 5
		油墨 1	油墨 2	油墨 2	油墨 3	油墨 4	油墨 5	油墨 6	油墨 7
金属微粒分散体的种类		银微粒分散体 1	银微粒分散体 2	银微粒分散体 2	银微粒分散体 3	银微粒分散体 1	银微粒分散体 4	银微粒分散体 3	银微粒分散体 1
银		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
导电性		1.0	(1.0)*1	(1.0)*1	1.0	1.0	(1.0)*2	1.0	1.0
油墨的组成		0.7	0.5	0.5	0.0	6.0	0.6	0.7	0.7
(质量%)		0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.4	0.0	6.0
PG		14.6	16.4	16.4	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6
离子交换水		73.3	71.8	71.8	73.9	68.0	73.4	73.7	67.7
合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
聚合物 B 的 Tg(°C)		-68	100	100	-68	-68	无 Tg	-68	-68
导电性油墨中的金属微粒 a 的平均粒径(nm)		28	41	41	30	28	38	28	28
导电性油墨中的硝酸根离子含量(ppm)		0	0	0	3	0	0	3	0
种类		KA4100PSKR	KA4100PSKR	KA4100PSKR	KA4100PSKR	KA4100PSKR	KA4100PSKR	KA4100PSKR	KA4100PSKR
基材表面的多孔质的平均孔径(nm)		50	50	50	50	50	50	50	50
基材表面的 8°光泽值		24	24	25	24	24	24	24	24
导电性图像的形成温度(°C)		25	120	25	25	25	25	25	25
导电性部件的种类		导电性构件 1	导电性构件 2-1	导电性构件 2-1	导电性构件 3	导电性构件 4	导电性构件 5	导电性构件 6	导电性构件 7
导电性图像的水的接触角(°)		104	22	22	75	100	31	91	96
常温烧结性		有	无	无	有	有	有	有	有
25°C 50%RH 下放置 24 小时后的体积电阻率 pv (Ω · cm)		2.0 × 10 ⁻⁵	5.3 × 10 ⁻⁵	不可测定 (高电阻)	4.2 × 10 ⁻⁵	2.1 × 10 ⁻⁵	6.2 × 10 ⁻⁵	2.7 × 10 ⁻⁵	2.3 × 10 ⁻⁵
评价		0	4.8	0.8	3.8	1.3	5.3	0.5	1.0
(图像缺损的最大长度(mm))									

*1:代替聚合物 B 使用了糊精。 *2:代替聚合物 B 使用了琥珀酸。

[0249] 由表2可知,实施例1~5的导电性构件与比较例1-1、1-2及比较例2相比,具有常温烧结性,且导电性及耐弯折性优异。

[0250] 另一方面,可知比较例1-1、1-2由于使用了糊精作为分散剂,因此不具有常温烧结性。另外可知,在比较例1-1中,在常温环境下形成导电性构件后,进一步将导电性构件在120℃下加热了1小时,但与实施例1~5相比,导电性和耐弯折性均较差。

[0251] 可知比较例2由于使用琥珀酸作为分散剂,因此虽然具有常温烧结性,但与实施例1~5相比,导电性和耐弯折性均较差。

[0252] 产业上的利用可能性

[0253] 根据本发明,能够得到具有常温烧结性、导电性和耐弯折性优异的导电性构件,因此能够适合用于各种领域。