

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6433361号
(P6433361)

(45) 発行日 平成30年12月5日(2018.12.5)

(24) 登録日 平成30年11月16日(2018.11.16)

(51) Int.Cl.		F I			
HO1B	5/14	(2006.01)	HO1B	5/14	Z
CO9D	5/24	(2006.01)	CO9D	5/24	
CO9D	7/20	(2018.01)	CO9D	7/20	
CO9D	7/62	(2018.01)	CO9D	7/62	
CO9D	11/52	(2014.01)	CO9D	11/52	

請求項の数 19 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-70323 (P2015-70323)
 (22) 出願日 平成27年3月30日(2015.3.30)
 (65) 公開番号 特開2015-211032 (P2015-211032A)
 (43) 公開日 平成27年11月24日(2015.11.24)
 審査請求日 平成30年3月28日(2018.3.28)
 (31) 優先権主張番号 14/260,126
 (32) 優先日 平成26年4月23日(2014.4.23)
 (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 068
 51-1056 ノーウォーク メリット
 7 201
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人YKI国際特許事務所
 (72) 発明者 ビン・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 デルターフィールド
 ・クレセント 1733

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀ナノ粒子に基づく伸縮性導電性膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル修飾ポリウレタンを含む伸縮性基材と、複数のアニーリングされた銀ナノ粒子およびポリエステル修飾ポリウレタンを含み、基材の上に配置される伸縮性導電性膜であって、ポリエステル修飾ポリウレタンが導電性膜全体に分布する伸縮性導電性膜とを含む物品の製造方法であって、

導電性膜は、

ヘキサデカンを含む有機溶媒混合物内に複数の有機アミン銀ナノ粒子を分散させて銀ナノ粒子インク組成物を生成し、

銀ナノ粒子インク組成物の層を伸縮性基材の表面に堆積させ、その際に、溶媒が基材の少なくとも一部分を溶解し、

堆積した層をアニーリングすることで、基材の少なくとも一部が導電性膜に組み込まれることによって生成され、

導電性膜が、アニーリングされたままの形状の導電性膜に関連する第1の導電性を有し、この膜が、アニーリングされたままの形状を超える少なくとも一方向に伸ばされたときに、第1の導電性より大きい第2の導電性を有する、製造方法。

【請求項2】

伸縮性導電性膜は、その元々の形状の少なくとも5%分を少なくとも一方向に伸ばすことができる、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

基材は、電子機器の一部である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

溶媒は、デカリンおよびトルエンをさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

溶媒は、デカリンおよび 1, 2, 4 - トリメチルベンゼンをさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

製造物品を製造するためのプロセスであって、

ヘキサデカンを含む有機溶媒混合物内に有機アミンで安定化された銀ナノ粒子を分散させて銀ナノ粒子インク組成物を生成し、

複数のアニーリングされた銀ナノ粒子およびポリエステル修飾ポリウレタンを含む伸縮性導電性膜であって、ポリエステル修飾ポリウレタンが導電性膜全体に分布する伸縮性導電性膜を生成することを含み、

導電性膜は、

ポリエステル修飾ポリウレタンを含む基材表面に銀ナノ粒子インク組成物の層を堆積させ、その際に、銀ナノ粒子インク組成物の溶媒が基材表面の少なくとも一部分を溶解して、導電性膜全体に分布するポリエステル修飾ポリウレタンを生成し、

堆積した層をアニーリングして、アニーリングされた銀ナノ粒子を生成することによって形成されて、アニーリングされたままの形状、およびアニーリングされたままの形状に関連する第 1 の導電性を有し、

さらに、

伸縮性導電性膜を伸ばして、第 1 の導電性より大きい第 2 の導電性を導電性膜に付与することを含み、プロセス。

【請求項 7】

第 1 の導電性が $5,000 \text{ S/cm}$ を超える大きさである、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

伸縮性導電性膜は、アニーリングされたままの形状の少なくとも 5 % 分を少なくとも一方向に伸ばすことができる、請求項 6 又は 7 に記載のプロセス。

【請求項 9】

溶媒は、 30 から 60 の範囲の温度において基材表面を攻撃する溶媒を含む、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 10】

溶媒は、デカリンおよびトルエンをさらに含む、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 11】

インク組成物は、 40 重量% から 60 重量% の溶媒を含む、請求項 6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 12】

第 1 の導電性が $10,000 \text{ S/cm}$ より大きい、請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 13】

第 1 の導電性が $5,000 \text{ S/cm}$ より大きく、第 2 の導電性が $5,000 \text{ S/cm}$ より大きい、請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 14】

ポリエステル修飾ポリウレタン表面と、ポリエステル修飾ポリウレタン表面上に堆積された伸縮性導電性膜であって、複数のアニーリングされた導電性金属ナノ粒子、および導電性膜全体に分布するポリエステル修飾ポリウレタンを含む伸縮性導電性膜とを含む物品の製造方法であって、

10

20

30

40

50

導電性膜は、

ヘキサデカンを含む有機溶媒混合物内に複数の安定化されたナノ粒子を分散させて、インク組成物を形成し、

形成されたインク組成物の層をポリエステル修飾ポリウレタン表面上に堆積させ、その際に、溶媒がポリエステル修飾ポリウレタン表面の少なくとも一部を溶解し、

堆積した層をアニーリングして、

ポリエステル修飾ポリウレタン表面の少なくとも一部が導電性膜に組み込まれることで形成され、

導電性膜は、アニーリングされたままの形状の伸縮性導電性膜に関連する第1の導電性を有し、この導電性膜は、アニーリングされたままの形状を超える少なくとも一方向に伸ばされたときに、第1の導電性より大きい第2の導電性を有する、製造方法。

10

【請求項15】

金属ナノ粒子が、銀ナノ粒子を含む、請求項14に記載の製造方法。

【請求項16】

金属ナノ粒子は、Ag、Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In、Ag-Cu、Cu-AuおよびNiナノ粒子からなる群から選択される1つ以上を含む、請求項14に記載の製造方法。

【請求項17】

伸縮性導電性膜が堆積されるポリエステル修飾ポリウレタン表面は、折り畳み可能な表面、伸縮性表面、またはねじることが可能な表面を含む、請求項14～16のいずれか1項に記載の製造方法。

20

【請求項18】

導電性膜とポリエステル修飾ポリウレタン表面との間の接着力は、導電性膜自体の凝集力よりも大きい、請求項14～17のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項19】

製造物品は電子機器である、請求項14～18のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀ナノ粒子に基づく伸縮性導電性膜に関する。

30

【背景技術】

【0002】

伸縮性電子機器は、学术界および産業界から非常に関心が集まっている。この新しい種類の電子機器は、例えば、ロボット機器のための伸縮性サイバースキン、機能性衣類のための着用可能な電子機器、伸縮性センサおよび可とう性電子ディスプレイを含む多くの分野で潜在的な用途を有する。材料の伸縮性は、特に、ヒトの身体に接触させることが必要であるか、または湾曲した表面に沿わせることが必要な電子機器で望ましい。しかし、従来の電子機器は、通常は、剛性材料から作られ、これらの電子機器は、伸ばしたり、曲げたり、ねじったりすることができない。

【0003】

40

銀は、金よりも費用がかなり安く、銅よりも環境安定性がかなり良いため、銀は、電子機器用導電性要素として特に興味深い。溶液で処理可能な導電体は、このような電子機器用途で使用するのに非常に関心が高い。銀ナノ粒子系インクは、電子機器用途のための有望な種類の材料を示す。しかし、ほとんどの銀（および金）のナノ粒子は、溶液への適切な溶解度および安定性を確保するために高分子量安定化剤を必要とすることが多い。このような高分子量安定化剤は、安定化剤を熱で除去するため、200℃を超える銀ナノ粒子のアニーリング温度まで温度が上がることを避けられない。このような高温は、ほとんどの低コストプラスチック基材、例えば、溶液状態でコーティングしてもよいポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリエチレンナフタレート（PEN）には適しておらず、損傷が起こることがある。

50

【 0 0 0 4 】

米国特許第 7, 2 7 0, 6 9 4 号は、熱によって除去可能な安定化剤存在下、銀化合物と、ヒドラジン化合物を含む還元剤とを、銀化合物、還元剤、安定化剤および任意要素の溶媒を含む反応混合物中で反応させ、銀含有ナノ粒子の表面に安定化剤分子を含む複数の銀含有ナノ粒子を作成することを含むプロセスを開示する。

【 0 0 0 5 】

米国特許第 7, 4 9 4, 6 0 8 号は、液体および複数の銀含有ナノ粒子と安定化剤とを含む組成物を開示し、銀含有ナノ粒子は、熱によって除去可能な安定化剤存在下、銀化合物と、ヒドラジン化合物を含む還元剤とを、銀化合物、還元剤、安定化剤および有機溶媒を含む反応混合物中で反応させた生成物であり、ヒドラジン化合物は、ヒドロカルビルヒ
10
ドラジン、ヒドロカルビルヒドラジン塩、ヒドラジド、カルバゼート、スルホノヒドラジド、またはこれらの混合物であり、安定化剤は、有機アミンを含む。

【 0 0 0 6 】

また、銀ナノ粒子は、例えば、米国特許公開第 2 0 0 7 / 0 0 9 9 3 5 7 A 1 号に記載されるように、(1) アミンで安定化された銀ナノ粒子を用い、(2) アミン安定化剤をカルボン酸安定化剤と交換することによって調製されてきた。

【 0 0 0 7 】

従来 of 剛性電子機器で現在使用されている材料の限界を克服することができる新しい材料を開発することが非常に求められている。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

一実施形態において、基材と、伸縮性導電性膜とを含む製造物品が存在する。伸縮性導電性膜は、基材の上に配置された複数のアニーリングされた銀ナノ粒子を含む。導電性膜は、デカリン溶媒を含む液体組成物から作成することができる。導電性膜は、さらに、アニーリングされたままの形状の導電性膜に関連する第 1 の導電性を有することができ、この膜は、アニーリングされたままの形状を超える少なくとも一方向に伸ばされたときに、第 2 の導電性を有することができる。

【 0 0 0 9 】

別の実施形態において、製造物品を製造するためのプロセスが存在する。このプロセスは、溶媒に有機アミン銀ナノ粒子を分散させてインクを作成することと、基材表面にインク層を堆積させることと、この層をアニーリングし、アニーリングされた銀ナノ粒子を含む伸縮性導電性膜を作成することと、第 2 の導電性を与えるように伸縮性導電性膜を伸ばすこととを含んでいてもよい。
30

【 0 0 1 0 】

伸縮性導電性膜は、アニーリングされたままの形状を有し、アニーリングされたままの形状に関連する第 1 の導電性を有する能力がある。

【 0 0 1 1 】

さらに別の実施形態において、表面と、表面に配置された伸縮性導電性膜とを含む製造物品が存在する。伸縮性導電性膜は、複数のアニーリングされた導電性金属ナノ粒子を含
40
んでいてもよい。伸縮性導電性膜は、さらに、アニーリングされたままの形状の伸縮性導電性膜に関連する第 1 の導電性を有することができる。伸縮性導電性膜は、アニーリングされたままの形状を超える少なくとも一方向に伸ばされたときに、第 2 の導電性を有することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 A 】 図 1 A は、本明細書で開示する実施形態にかかる基材表面に堆積された銀ナノ粒子を含むインク層を示す。

【 図 1 B 】 図 1 B は、基材に配置された銀ナノ粒子を含む伸縮性導電性膜を含む製造物品を示し、この製造物品は、伸ばされていない状態 (図 1 B) および伸ばされた状態 (図 1
50

C)で示されている。

【図1C】図1Cは、基材に配置された銀ナノ粒子を含む伸縮性導電性膜を含む製造物品を示し、この製造物品は、伸ばされていない状態(図1B)および伸ばされた状態(図1C)で示されている。

【図2A】図2Aは、本開示の一実施形態にかかる、伸ばされた後の伸縮性導電性銀ナノ粒子膜の上面図を示すSEM画像である。

【図2B】図2Bは、図2Aの伸縮性導電性銀ナノ粒子膜と、この膜が配置され、膜の下側に存在する基材の断面図を示すSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

本実施形態は、導電性膜、導電性膜を製造する方法、および導電性膜を含む製造物品を提供する。導電性膜は、銀ナノ粒子、例えば、ナノ粒子インク組成物から堆積され、伸縮性基材の上に膜として作成された銀ナノ粒子を含んでいてもよい。インク組成物は、銀ナノ粒子と、安定化剤と、溶媒とを含有していてもよい銀ナノ粒子溶液で構成されていてもよい。銀ナノ粒子インク組成物は、米国特許公開第2012/0043512号に開示されるような銀ナノ粒子インク組成物および/または米国特許公開第2011/0135808号に開示されるような銀ナノ粒子インク組成物から選択されてもよい。

【0014】

インク層をアニーリングしたら、銀ナノ粒子がアニーリングされ、導電性膜を生成する。導電性膜は、基材が伸縮性であっても基材表面に実質的に沿い、導電性を維持することができる。導電性膜は、元々の形状を有していてもよく(例えば、十分にアニーリングしたときに膜が得られる形状)、初期の形状に対応する第1の導電性を有していてもよい。その後、この膜を、例えば、その下にある基材表面に会合したままであるように伸ばすことができ、基材は、少なくとも一方向に約5%~約10%まで伸ばされる。伸ばされると、例えば、伸びた状態に達すると、または、その後伸ばされていない状態に達すると、膜の導電性は、第2の導電性である。一実施形態において、第2の導電性は、第1の導電性以上の大きさである。一実施形態において、第2の導電性は、第1の導電性より大きい。

20

【0015】

(銀ナノ粒子)

30

「ナノ」という用語は、「銀ナノ粒子」で使用される場合、例えば、約1,000nm未満、例えば、約0.5nm~約1,000nm、例えば、約1nm~約500nm、約1nm~約100nm、約1nm~約25nmまたは約1~約10nmの粒径を指す。粒径は、TEM(透過型電子顕微鏡)または他の適切な方法で決定されるような金属粒子の平均直径を指す。一般的に、本明細書に記載するプロセスから得られる銀ナノ粒子には、複数の粒径が存在していてもよい。いくつかの実施形態において、異なる粒径の銀ナノ粒子の存在は、許容され得る。

【0016】

銀ナノ粒子は、例えば、少なくとも約5日間~約1ヶ月間、約1週間~約6ヶ月間、約1週間~1年より長い安定性(すなわち、インク組成物中に銀ナノ粒子の最低限の沈殿または凝集が存在する期間)を有していてもよい。安定性は、種々の方法、例えば、粒径を調べる動的光散乱方法、所定のフィルタ孔径(例えば、1ミクロン)を用いてフィルタ上の固体を評価する単純な濾過方法を用いて監視することができる。

40

【0017】

銀ナノ粒子に代わるか、または銀ナノ粒子と共に使用する、例えば、Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、InおよびNi、特に、遷移金属、例えば、Au、Pt、Pd、Cu、Cr、Niおよびこれらの混合物のようなさらなる金属ナノ粒子も使用してもよい。さらに、インク組成物は、銀ナノ粒子コンポジットまたは金属ナノ粒子コンポジット、例えば、Au-Ag、Ag-Cu、Ag-Ni、Au-Cu、Au-Ni、Au-Ag-CuおよびAu-Ag-Pdも含んでいてもよい。コンポジット

50

の種々の要素は、例えば、約 0.01 重量% ~ 約 99.9 重量%、特に、約 10 重量% ~ 約 90 重量% の範囲の量で存在していてもよい。

【0018】

銀および/または他の金属のナノ粒子は、金属化合物の化学還元から調製されてもよい。本明細書に記載するプロセスに、任意の適切な金属化合物を使用してもよい。金属化合物の例としては、金属酸化物、金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、金属カルボン酸塩、金属酢酸塩、金属炭酸塩、金属過塩素酸塩、金属硫酸塩、金属塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属トリフルオロ酢酸塩、金属リン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、金属安息香酸塩、金属乳酸塩、金属ヒドロカルビルスルホン酸塩またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0019】

インク組成物中の銀ナノ粒子の重量パーセントは、例えば、約 10 重量% ~ 約 80 重量%、約 30 重量% ~ 約 60 重量% または約 40 重量% ~ 約 70 重量% であってもよい。

【0020】

本明細書に記載するインク組成物は、銀ナノ粒子表面に会合し、基材の上に金属特徴を作成している間、銀ナノ粒子をアニーリングするまで除去されない安定化剤を含有する。安定化剤は、有機物であってもよい。

【0021】

いくつかの実施形態において、安定化剤は、銀ナノ粒子表面に物理的または化学的に会合する。この様式で、銀ナノ粒子は、液体溶液の外側に安定化剤を含む。すなわち、その上に安定化剤を含むナノ粒子を、ナノ粒子と安定化剤の複合体を作成するとき用いられる反応混合物溶液から単離し、回収してもよい。このようにして、安定化されたナノ粒子は、その後、印刷可能な液体を作成するために溶液に簡単に均一に分散されてもよい。

【0022】

本明細書で使用する場合、銀ナノ粒子と安定化剤とを「物理的または化学的に会合」という句は、化学的な結合および/または他の物理的接続であってもよい。化学的な結合は、例えば、共有結合、水素結合、配位錯体結合またはイオン結合、または異なる化学的な結合の混合の形態をしていてもよい。物理的な接続は、例えば、ファンデルワールス力または双極子-双極子相互作用、または異なる物理的な接続の混合の形態をしていてもよい。

【0023】

「有機安定化剤」の「有機」という語は、例えば、炭素原子の存在を指すが、有機安定化剤は、1つ以上の非金属ヘテロ原子、例えば、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、ハロゲンなどを含んでいてもよい。有機安定化剤は、米国特許第 7,270,694 号に記載されるような有機アミン安定化剤であってもよい。有機アミンの例は、アルキルアミン、例えば、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ヘキサデシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノオクタン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、プロピルブチルアミン、エチルブチルアミン、エチルペンチルアミン、プロピルペンチルアミン、ブチルペンチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミンなど、またはこれらの混合物である。

【0024】

他の有機安定化剤の例としては、例えば、チオールおよびその誘導体、 $-OC(S)SH$ (キサントゲン酸)、ポリエチレングリコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドンおよび他の有機界面活性剤が挙げられる。有機安定化剤は、チオール、例えば、ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、デカンチオールおよびドデカンチオール；ジチオール、例えば、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオールおよび1,4-ブタンジチオール；またはチオー

10

20

30

40

50

ルとジチオールの混合物からなる群から選択されてもよい。有機安定化剤は、キサントゲン酸、例えば、O-メチルキサンテート、O-エチルキサンテート、O-プロピルキサンテート、O-ブチルキサンテート、O-ペンチルキサンテート、O-ヘキシルキサンテート、O-ヘプチルキサンテート、O-オクチルキサンテート、O-ノニルキサンテート、O-デシルキサンテート、O-ウンデシルキサンテート、O-ドデシルキサンテートからなる群から選択されてもよい。金属ナノ粒子を安定化させることができるピリジン誘導体（例えば、ドデシルピリジン）および/または有機ホスフィンを含む有機安定化剤も、有望な安定化剤として使用されてもよい。

【0025】

安定化された銀ナノ粒子のさらなる例としては、米国特許公開第2009/0148600号に記載されるカルボン酸-有機アミン錯体で安定化された銀ナノ粒子；米国特許公開第2007/0099357 A1号に記載されるカルボン酸安定化剤銀ナノ粒子、米国特許公開第2009/0181183号に記載される熱によって除去可能な安定化剤およびUVによって分解可能な安定化剤が挙げられるだろう。

10

【0026】

銀ナノ粒子（銀ナノ粒子および安定化剤のみを含み、溶媒を除く）中の有機安定化剤の重量パーセントは、例えば、約3重量%～約80重量%、約5重量%～約60重量%、約10重量%～約50重量%、または約10重量%～約30重量%であってもよい。

【0027】

いくつかの実施形態において、銀ナノ粒子は、有機アミンで安定化された銀ナノ粒子である。銀ナノ粒子（銀および安定化剤のみ）中の銀の重量パーセントは、約60%～約95%または約70%～約90%である。銀ナノ粒子インク組成物（溶媒を含む）中の銀ナノ粒子の重量パーセントは、約10%～約90%であり、約30%～約80%、約30%～約70%および約40%～約60%を含む。

20

【0028】

（溶媒）

溶媒は、安定化された銀ナノ粒子とポリビニルアルコール誘導体樹脂の分散を促進すべきである。溶媒の例としては、例えば、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、フェニルシクロヘキサン、デカリンおよびテトラリン、約10～約18個の炭素原子を含むアルカン、アルケンまたはアルコール、例えば、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、ジシクロヘキサン、1-ウンデカノール、2-ウンデカノール、3-ウンデカノール、4-ウンデカノール、5-ウンデカノール、6-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-ドデカノール、3-ドデカノール、4-ドデカノール、5-ドデカノール、6-ドデカノール、1-トリデカノール、2-トリデカノール、3-トリデカノール、4-トリデカノール、5-トリデカノール、6-トリデカノール、7-トリデカノール、1-テトラデカノール、2-テトラデカノール、3-テトラデカノール、4-テトラデカノール、5-テトラデカノール、6-テトラデカノール、7-テトラデカノールなど；アルコール、例えば、テルピネオール（ α -テルピネオール）、 β -テルピネオール、ゲラニオール、シネオール、セドロール、リナロール、4-テルピネオール、ラバンジュロール、シトロネロール、ネロール、メントール、ボルネオール、ヘキサノールヘプタノール、シクロヘキサノール、3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-1オール、2-(2-プロピル)-5-メチル-シクロヘキサノール-1-オールなど；イソパラフィン系炭化水素、例えば、イソデカン、イソドデカンおよびイソパラフィンの市販の混合物、例えば、ISOPAR E、ISOPAR G、ISOPAR H、ISOPAR LおよびISOPAR M（上述のすべてがExxon Chemical Companyによって製造される）、SHELLSOL（Shell Chemical Companyによって製造される）、SOLTROL（Phillips Oil Co., Ltd.によって製造）、BEGASOL（Mobil Petroleum Co., Inc.によって製造）およびIP Solvent 2835（Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.によって製

30

40

50

造) ; ナフタレン油 ; テトラヒドロフラン ; クロロベンゼン ; ジクロロベンゼン ; トリクロロベンゼン ; ニトロベンゼン ; シアノベンゼン ; アセトニトリル ; ジクロロメタン ; N , N - ジメチルホルムアミド (DMF) ; およびこれらの混合物が挙げられる。1種類、2種類、3種類またはそれより多種類の溶媒を使用してもよい。

【0029】

いくつかの実施形態において、2種類以上の溶媒を使用する場合、それぞれの溶媒が、任意の適切な体積比または重量比で、例えば、約99(第1の溶媒) : 1(第2の溶媒) ~ 約1(第1の溶媒) : 99(第2の溶媒)で存在していてもよく(約80(第1の溶媒) : 20(第2の溶媒) ~ 約20(第1の溶媒) : 80(第2の溶媒)の体積比または重量モル比を含む)。例えば、溶媒は、テルピネオール、ヘキサノール、ヘプタノール、シクロヘキサノール、3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-1オール、2-(2-プロピル)-5-メチル-シクロヘキサン-1-オールなどからなる群から選択される溶媒と、デカリン、ヘキサデカン、ヘキサデセン、1,2,4-トリメチルベンゼンからなる群から選択される少なくとも1つの炭化水素溶媒とで構成される混合物であってもよい。

10

【0030】

溶媒は、銀インク組成物中、組成物の少なくとも10重量%、例えば、約10重量% ~ 約90重量%、約20重量% ~ 約80重量%、約30重量% ~ 約70重量%および約40重量% ~ 約60重量%の量で存在していてもよい。

【0031】

いくつかの実施形態において、室温または高温(例えば、約30 ~ 約60を含め、約30 ~ 約90)で堆積させた場合、溶媒は、基材材料を攻撃する場合がある。「攻撃する」または「溶媒が攻撃する」という用語は、本明細書で使用する場合、溶媒、例えば、溶媒とナノ粒子(例えば、銀ナノ粒子)とを含むインク組成物中の溶媒が、ナノ粒子インク組成物が表面に堆積するその下にある基材材料の少なくとも一部分を溶解するか、またはナノ粒子インク組成物が表面に堆積するその下にある基材材料の少なくとも一部分が、例えば、小さな膨潤速度で膨潤するプロセスに関する。任意の特定の理論に限定されないが、短期間「溶媒が攻撃する」と、基材の上に生成された導電層の付着性を高めることができると考えられる。

20

【0032】

(製造物品および製造物品を製造するためのプロセス)

30

本開示の実施形態の製造物品100の製造を図1A~1Cに示す。例えば、図1Aに示されるように、インク組成物105(例えば、溶媒109および銀ナノ粒子105を基材103の上に含むインク組成物)の層を堆積させることによって製造することができる。

【0033】

基材の上の1つ以上の他の任意要素の層の作成前または作成後の適切なときに、任意の適切な液体堆積技術を用い、インクの堆積を達成することができる。

【0034】

「液体堆積技術」という句は、例えば、印刷または液体コーティングのような液体プロセスを用いた組成物の堆積を指し、このとき、液体は、溶媒中の銀ナノ粒子の均一分散物または不均一分散物である。銀ナノ粒子組成物は、基材に堆積するためのインクジェットプリンタまたは同様の印刷デバイスで使用する場合、インクと呼ばれる場合がある。液体コーティングプロセスの例としては、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、浸漬コーティングなどが挙げられるだろう。印刷技術の例としては、例えば、リソグラフィまたはオフセット印刷、グラビア印刷、フレキシグラフィ、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プリンティング)などが挙げられるだろう。液体堆積法によって、厚みが約5ナノメートル~約5ミリメートル、例えば、約10ナノメートル~約1000マイクロメートルの範囲の組成物の層または線を基材に堆積させる。堆積させた銀ナノ粒子組成物は、この段階で、適切な電気伝導性を示してもよく、示さなくてもよい。

40

【0035】

50

銀ナノ粒子を、銀ナノ粒子インク組成物から、例えば、約10秒～約1000秒、例えば、約50秒～約500秒、または約100秒～約150秒かけて、例えば、毎分約100回転(「rpm」)～約5000rpm、約500rpm～約3000rpmおよび約500rpm～約2000rpmの速度で基材にスピンコーティングしてもよい。

【0036】

銀ナノ粒子インクを堆積させる基材は、任意の適切な基材であってもよく、例えば、ケイ素、ガラス板、プラスチック膜、シート、布地または紙を含む。構造的に可とう性のデバイスの場合、プラスチック基材、例えば、ポリエステル、ポリエステル系ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリイミドシートなどを使用してもよい。他の実施形態において、銀ナノ粒子インクが堆積して可とう性の導電性膜を生成する表面は、ガラス表面、金属表面、プラスチック表面、ゴム表面、セラミック表面および布地表面、例えば、可とう性ガラス表面、可とう性金属表面、可とう性プラスチック表面、可とう性ゴム表面、可とう性セラミック表面および可とう性布地表面からなる群から選択される。基材の厚みは、10マイクロメートルから10ミリメートルを超える厚みであってもよく、例示的な厚みは、特に可とう性プラスチック基材の場合は約50マイクロメートル～約2ミリメートルであり、ガラスまたはケイ素のような剛性基材の場合は約0.4～約10ミリメートルである。一実施形態において、基材は、伸ばし、折り曲げ、ねじることができる(例えば、弾性)。一例において、基材および/または基材表面は、弾性を有していてもよく、損傷することなく、伸ばされていない形状または天然の形状を超えて少なくとも一方向に5%～約100%まで、例えば、10%～約50%まで伸ばすことができ、伸ばされていない形状または天然の形状まで戻らる。

【0037】

堆積した組成物を、例えば、約200以下、例えば、約80～約200、約80～約180、約80～約160、約100～約140および約100～約120、例えば、約110の温度で加熱すると、銀ナノ粒子のアニーリングが誘発され、そのため、電気伝導性の層が生成し、この層は、製造物品101(例えば、電子機器)の伸縮性導電性膜106として使用するのに適している。加熱温度は、すでに堆積した層または基材(単一層基材または多層基材)の特性を悪く変えてしまわない温度である。さらに、上に記載する低い加熱温度によって、200未満のアニーリング温度を有する低コストのプラスチック基材を使用することができる。

【0038】

例えば、0.01秒～約10時間、約10秒～1時間、例えば、約40分の範囲の時間、加熱を行ってもよい。空气中、不活性雰囲気下、例えば、窒素下またはアルゴン下、または還元雰囲気下、例えば、1～約20体積%の水素を含有する窒素下、加熱を行ってもよい。通常の大気圧下または減圧下、例えば、約1000mbar～約0.01mbarで加熱を行うことも可能である。

【0039】

本明細書で使用する場合、「加熱」という用語は、(1)銀ナノ粒子をアニーリングするため、および/または(2)銀ナノ粒子から任意要素の安定化剤を除去するために、加熱する材料または基材に十分なエネルギーを付与することができる任意の技術を包含する。加熱技術の例としては、熱による加熱(例えば、ホットプレート、オープンおよびバーナー)、赤外線(「IR」)照射、レーザー光、フラッシュ光、マイクロ波照射またはUV照射、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0040】

加熱は、多くの効果を生み出す。加熱前に、堆積した銀ナノ粒子の層は、電気絶縁性であってもよく、または電気伝導性が低くてもよいが、加熱によって、アニーリングされた銀ナノ粒子で構成され、導電性が増した伸縮性電気伝導性膜106が得られる。いくつかの実施形態において、アニーリングされた銀ナノ粒子は、融着した銀ナノ粒子または部分的に融着した銀ナノ粒子であってもよい。いくつかの実施形態において、アニーリングされた銀ナノ粒子において、銀ナノ粒子は、融着せずに電気伝導性層を作成するために、十

10

20

30

40

50

分な粒子間の接触を達成することが可能であろう。

【0041】

いくつかの実施形態において、加熱すると、得られる電気伝導性膜106は、厚みが、例えば、約30ナノメートル～約10ミクロン、約50ナノメートル～約2ミクロン、約60ナノメートル～約300ナノメートルミクロン、約60ナノメートル～約200ナノメートル、約60ナノメートル～約150ナノメートルである。

【0042】

堆積した銀ナノ粒子インク組成物を加熱することによって製造され、得られる伸縮性導電性膜106の第1の導電性は、例えば、約100ジーメンス/センチメートル(「S/cm」)より大きく、約1000S/cmより大きく、約2,000S/cmより大きく、約5,000S/cmより大きく、または約10,000S/cmより大きく、または約50,000S/cmより大きい。第1の導電性は、元々の伸ばされていない形状、例えば、アニーリングされたままの形状(図1Bで「L」によって示す)の膜106の導電性に対応することができる。

【0043】

その後、基材が伸ばされるにつれて(103')、例えば、基材表面に付着したまま、伸縮性導電性膜を伸ばし、伸ばされた導電性膜106'を作成してもよい。例えば、損傷することなく、例えば、所定の量を超えて導電性に悪影響を与え得る顕著な亀裂または割れを生成することなく、例えば、許容可能な導電性変化の許容範囲に入るように、アニーリングされたままの形状を超えて、伸縮性導電性膜を少なくとも一方向に約5%～約50%、例えば、約5%～約20%に伸ばしてもよい(図1Cに「L+L」によって示す)。導電性膜を伸ばすと、その導電性は、第1の導電性とは異なる第2の導電性を与えてもよい。伸縮性導電性膜の第2の導電性は、伸ばされると、例えば、第1の導電性より大きい。第2の導電性は、約3000S/cmより大きく、約5000S/cmより大きく、または約10000S/cmより大きい。

【0044】

ある実施形態において、銀ナノ粒子を含む導電性膜と、その下にある基材表面との間の接着力は、導電性膜自体の凝集力よりも大きいだろう。従って、伸ばすと、膜は、導電性膜に微細な亀裂が生成した場合であっても(すなわち、凝集力に起因して、ナノ粒子導電性膜の連続性が失われた場合であっても)、上述の強い付着性に起因して基材の上に留まる。

【実施例】

【0045】

(実施例1 - 有機アミン銀ナノ粒子の合成)

20グラムの酢酸銀および112グラムのドデシルアミンを1L反応フラスコに加えた。この混合物を加熱し、ドデシルアミンおよび酢酸銀が溶解するまで65で約10～20分攪拌した。55で激しく攪拌しながら、上の液体に7.12グラムのフェニルヒドラジンを滴下した。液体の色は、透明から暗褐色に変化し、このことは、銀ナノ粒子の生成を示す。この混合物を55でさらに1時間攪拌し、次いで、40まで冷却した。温度が40に達した後、480ミリリットルのメタノールを加え、得られた混合物を約10分間攪拌した。沈殿を濾過し、メタノールで簡単に洗浄した。沈殿を減圧下、室温で一晩乾燥させ、銀含有量が86.6重量%の銀ナノ粒子14.3グラムを得た。

【0046】

(実施例2 - 銀ナノ粒子インクの調製)

伸縮性導電性膜を製造するために用いられる銀ナノ粒子インクを調製した。第1に、実施例1の有機アミンで安定化された銀ナノ粒子(17.2g)を、アルゴン気体下で約4時間攪拌することによってトルエン(4.55g)に溶解し、銀ナノ粒子溶液を作成した。この銀ナノ粒子溶液に、デカリン、トルエンおよびヘキサデカンを含む有機溶媒混合物(重量%で15/84/1)を加えることによってインクを調製した。得られた混合物を、約24時間回転させることによって混合し、銀ナノ粒子インクを作成した。得られた銀

10

20

30

40

50

ナノ粒子インクは、65重量%と大きな含有量の銀を含有することがわかり、この量は、少量の銀ナノ粒子インクサンプル(約0.5g)中の溶媒および有機安定化剤のすべてを、ホットプレート(250~260)で約5分間かけて除去することによって決定した。

【0047】

(伸縮性導電性膜の生成)

実施例2で調製した銀ナノ粒子インクを可とう性ポリエステル系ポリウレタン基材(1×2インチ)にスピンコーティングすることによって、伸縮性導電性膜を製造した。次いで、銀ナノ粒子インクコーティングを、オープン中、110で40分間アニーリングし、導電性膜を作成した。得られた膜は、4点プローブによる導電性測定で評価すると、伸ばす前の導電性が $6.8 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。次いで、膜/基材を、その元々の形状を超えて手で異なる方向に約5~10%まで伸ばし、まだ導電性であることがわかった。さらに興味深いことに、伸ばした後に、導電性は、わずかに高かった(約 $8.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$)。銀膜は、基材に対する優れた付着性を有し、摩擦試験の後に損傷はまったくないか、わずかであった。

10

【0048】

(伸縮性導電性膜の特性決定)

伸ばした導電性膜をSEMで評価した。上面図および断面図を図2A~2Bに示す。銀膜106'の大きな領域は、伸ばした後も亀裂がないままで、このことは、銀膜がある程度弾性であることを示す。伸ばした導電性膜の厚みは、図2Bに示すように、約 $1 \mu\text{m}$ であった。銀膜は、膜に「のりのような」材料を含み、非常に密集している。特定の理論によって限定されないが、基材表面を作成するために用いられる銀ナノ粒子組成物の堆積中に溶媒が攻撃する結果、図2Bの銀膜106'にみられる「のりのような」材料が、基材表面から銀膜に組み込まれたポリマー材料を含むと考えられる。従って、特定の理論によって限定されないが、基材材料の一部を含む「のりのような」材料が、弾性を有するアニーリングされた銀ナノ粒子膜を与え、それによって伸縮性導電性膜を与えることができると考えられる。従って、一実施形態において、銀ナノ粒子膜106'は、膜全体に分布したポリマーを含んでいてもよく、このポリマーが、基材から銀ナノ粒子に付与されるだろう。

20

【0049】


本開示の広い範囲を記載する数値範囲およびパラメータは概算値であるが、具体例に記載する数値範囲は、可能な限り正確に報告している。しかし、いかなる数値範囲も、それぞれの試験測定でみられる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を固有に含む。さらに、本明細書に開示するすべての範囲は、その範囲に包含される任意の部分範囲およびあらゆる部分範囲を包含することが理解されるべきである。

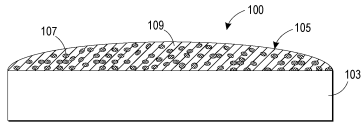
30

【0050】


本教示を1つ以上の実施例の観点で示してきたが、添付の特許請求の範囲の精神および範囲から逸脱することなく、示されている実施例に対し、変更および/または改変を行ってもよい。それに加え、本教示の具体的な特徴が、いくつかの実施例の1つだけに開示されていてもよいが、このような特徴を、所望のように、任意の所与の機能または具体的な機能に有利な他の実施例の1つ以上の他の特徴と組み合わせてもよい。さらに、「~を含む(including)」、「含む(include)」、「~を有する(having)」、「有する(has)」、「伴う(with)」という用語またはこれらの変形語をいずれかの詳細な記載および特許請求の範囲に使用する程度まで、このような用語は、「~を含む(comprising)」という語句と同様の様式で包括的であることを意図している。さらに、本明細書の記載および特許請求の範囲では、「約」という語句は、変更によって、示されている実施形態に対するプロセスまたは構造と不整合がない限り、列挙した値をある程度変えてもよいことを示す。最終的に、「例示的な」は、理想的であると暗示するのではなく、その記載が実施例として使用されることを示す。

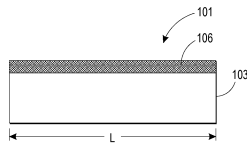
40

【 1 A】




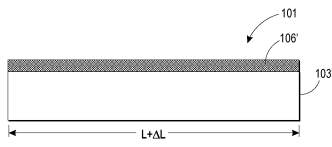
 1 A

【 1 B】




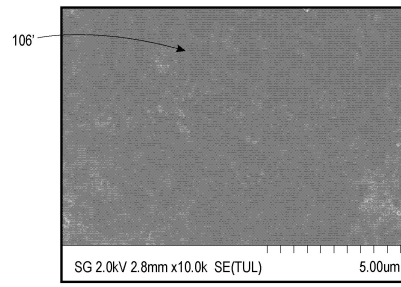
 1 B


【 1 C】




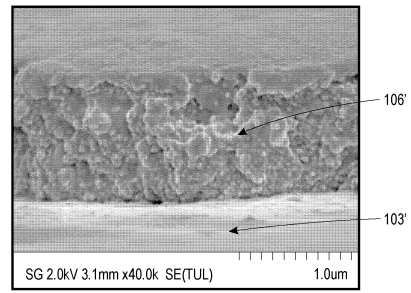
 1 C


【 2 A】



 2 A

【 2 B】



 2 B

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 2 F 1/00 (2006.01) B 2 2 F 1/00 K

(72)発明者 イリアン・ウー
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7ケイ3 ミシサガ オークランド・アベニュー 483
8

(72)発明者 サンドラ・ジェイ・ガードナー
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 3ケイ5 オークビル ハークロフト・コート 107
3

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2012-054192(JP,A)
特開2011-119259(JP,A)
特開2012-041534(JP,A)
特開2012-241283(JP,A)
特表2009-526132(JP,A)
特表2007-515076(JP,A)
特開2007-191811(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0140336(US,A1)
米国特許出願公開第2006/0181600(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01B 5/00 - 5/16
C09D 1/00 - 201/10
B22F 1/00 - 8/00