

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-199218

(P2018-199218A)

(43) 公開日 平成30年12月20日(2018.12.20)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
B41M	1/10	(2006.01)	B 4 1 M	1/10	2 H 1 1 3
B41N	1/06	(2006.01)	B 4 1 N	1/06	2 H 1 1 4
H05K	3/12	(2006.01)	H 0 5 K	3/12	6 3 0 Z
					5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-103513 (P2017-103513)	(71) 出願人	000110217 トッパン・フォームズ株式会社 東京都港区東新橋一丁目7番3号
(22) 出願日	平成29年5月25日 (2017.5.25)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100134544 弁理士 森 隆一郎
		(74) 代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
		(74) 代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
		(72) 発明者	酒井 喬成 東京都港区東新橋1-7-3 トッパン・ フォームズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラビアオフセット印刷方法

(57) 【要約】

【課題】配線パターンにピンホールが発生することを効率的に防止できるグラビアオフセット印刷方法を提供する。

【解決手段】本発明のグラビアオフセット印刷方法は、配線パターンを被印刷物に印刷するグラビアオフセット印刷方法であって、グラビア版10に設けられた凹部30にインクを充填し、グラビア版10における凹部30以外の領域にあるインクを除去するドクタリング工程と、グラビア版10からブランケットにインクを移動させる受理工程と、ブランケットから被印刷物にインクを移動させる転写工程と、を有し、グラビア版10は、凹部30の間に多数設けられ、凹部30の底面30aよりもグラビア版10の厚さ方向に突出する凸部40を有する。

【選択図】 図1

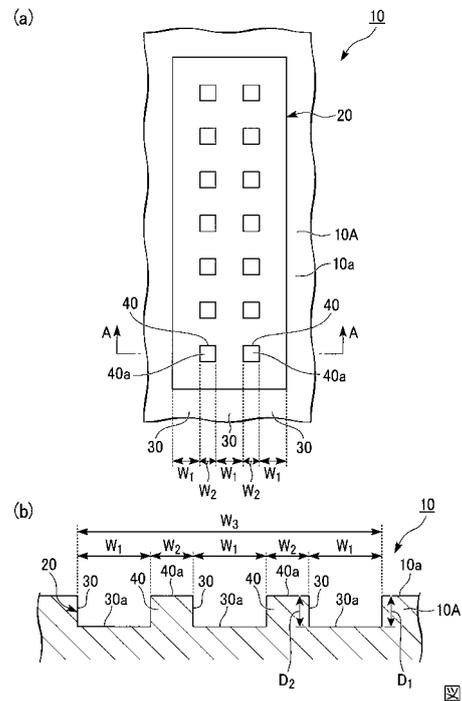


図1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

配線パターンを被印刷物に印刷するグラビアオフセット印刷方法であって、
グラビア版に設けられた凹部にインクを充填し、前記グラビア版における前記凹部以外の領域にあるインクを除去するドクタリング工程と、
前記グラビア版からブランケットにインクを移動させる受理工程と、
前記ブランケットから被印刷物にインクを移動させる転写工程と、を有し、
前記グラビア版は、前記凹部の間に多数設けられ、前記凹部の底面よりも前記グラビア版の厚さ方向に突出する凸部を有することを特徴とするグラビアオフセット印刷方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、グラビアオフセット印刷方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

電子部品の回路や電極等の配線パターンの形成には、例えば、数十 μm 程度の微細配線を形成することができるグラビアオフセット印刷方法が用いられている。

【0003】

グラビアオフセット印刷方法により、幅100 μm 程度の比較的幅が広い配線を形成すると、その配線にインクに含まれる空気等のガスに起因するピンホールが発生することがある。このピンホールの直径は、配線の幅の80%程度に及ぶことがある。フレキシブル基板を曲げたり、コネクタを圧着したりして、配線に力を加えると、ピンホールを起点として、配線に亀裂が入り、断線が発生することがある。

20

【0004】

そこで、従来、グラビア版の凹部における、印刷方向に直交する方向の幅が100 μm ～700 μm である領域の前端部を、印刷方向における前側に向かって先細りとなる形状とするグラビアオフセット印刷方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

30

【特許文献1】特許第5574209号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、特許文献1に記載のグラビアオフセット印刷方法は、配線パターンの印刷方向における前側の形状が限定されるという課題があった。また、特許文献1に記載のグラビアオフセット印刷方法では、印刷方向が限定されるため、配線パターンの配置も限定されるという課題があった。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、配線パターンにピンホールが発生することを効率的に防止できるグラビアオフセット印刷方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明のグラビアオフセット印刷方法は、配線パターンを被印刷物に印刷するグラビアオフセット印刷方法であって、グラビア版に設けられた凹部にインクを充填し、前記グラビア版における前記凹部以外の領域にあるインクを除去するドクタリング工程と、前記グラビア版からブランケットにインクを移動させる受理工程と、前記ブランケットから被印刷物にインクを移動させる転写工程と、を有し、前記グラビア版は、前記凹部の間に多数設けられ、前記凹部の底面よりも前記グラビア版の厚さ方向に突出する凸部を有すること

50

を特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、印刷方向によらず、配線パターンにピンホールが発生することを効率的に防止できるグラビアオフセット印刷方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態のグラビアオフセット印刷方法で用いられるグラビア版の一例を示す概略図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のA-A線に沿う断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のグラビアオフセット印刷方法の実施の形態について説明する。

なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0012】

[グラビアオフセット印刷方法]

本実施形態のグラビアオフセット印刷方法は、配線パターンを被印刷物に印刷するグラビアオフセット印刷方法であって、グラビア版に設けられた凹部にインクを充填し、グラビア版における凹部以外の領域にあるインクを除去するドクタリング工程と、グラビア版からブランケットにインクを移動させる受理工程と、ブランケットから被印刷物にインクを移動させる転写工程と、を有し、グラビア版は、凹部の間に多数設けられ、凹部の底面よりも前記グラビア版の厚さ方向に突出する凸部を有する。

【0013】

以下、図面を参照して、本実施形態のグラビアオフセット印刷方法を具体的に説明する。

図1は、本実施形態のグラビアオフセット印刷方法で用いられるグラビア版の一例を示す概略図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のA-A線に沿う断面図である。

【0014】

ドクタリング工程では、グラビア版の表面に、ドクターブレードを圧接し、グラビア版の表面のインクを、ドクターブレードのブレード部分で掻き取る。これにより、グラビア版の凹部内にインクが充填された状態となるとともに、グラビア版における凹部以外の領域にあるインクが除去された状態となる。すなわち、このドクタリング工程により、グラビア版の凹部内のみインクが充填された状態となる。

【0015】

グラビア版としては、凹部の間に多数設けられ、凹部の底面よりもグラビア版の厚さ方向に突出する凸部を有するものが用いられる。本実施形態のグラビアオフセット印刷方法では、グラビア版としては、例えば、図1に示すものが用いられる。

図1に示すグラビア版10は、平面視長形状の配線パターン部20を有する。この配線パターン部20の平面視形状は、グラビア版10によって形成される配線パターンの平面視形状と同一の形状をなしている。

配線パターン部20は、インクが充填される凹部30と、凹部30の間に多数設けられ、凹部30の底面30aよりもグラビア版10の厚さ方向に突出する凸部40と、を有する。

【0016】

グラビア版10では、図1に示すように、配線パターン部20において、多数の凸部40が等間隔に設けられていることが好ましい。このようにすれば、グラビア版10によって形成される配線パターンにピンホールが発生することを防止する効果がより高くなる。

【0017】

グラビア版10では、配線パターン部20以外の領域10の最表面(上面)10aと、凸部40の最表面(上面)40aと、が同一面上にある(高さが同じである)ことが好ま

10

20

30

40

50

しい。このようにすれば、グラビア版 10 の表面のインクをドクターブレードで掻き取る際に、グラビア版 10 の凹部 30 内にはインクが充填された状態とし、一方、グラビア版 10 における凹部 30 以外の領域（凸部 40）にあるインクを十分に除去することができる。

【0018】

凹部 30 の幅（配線パターン部 20 の長さ方向と垂直な方向の幅、図 1（a）、（b）における W_1 ）は、特に限定されず、配線パターン部 20 によって形成する目的の配線の形状や大きさ、インクの粘度等に応じて適宜調整される。

【0019】

凹部 30 の深さ（配線パターン部 20 の厚さ方向に沿う深さ、図 1（b）における D_1 ）、すなわち、凸部 40 の凹部 30 の底面 30a を基準とする高さ（配線パターン部 20 の厚さ方向に沿う高さ、図 1（b）における D_2 ）は、特に限定されず、インクの粘度等に応じて適宜調整される。

【0020】

凸部 40 の幅（配線パターン部 20 の長さ方向と垂直な方向の幅、図 1（a）、（b）における W_2 ）は、特に限定されず、配線パターン部 20 によって形成する目的の配線の形状や大きさ、インクの粘度等に応じて適宜調整される。また、凸部 40 の幅 W_2 は、凹部 30 の幅 W_1 よりも狭いことが好ましい。

【0021】

図 1 において、凸部 40 は平面視正方形をなしているが、凸部 40 の平面視形状は、特に限定されず、配線パターン部 20 によって形成する目的の配線の形状や大きさ、インクの粘度等に応じて適宜調整される。凸部 40 の平面視形状は、例えば、長方形、円形状、楕円形状等であってもよい。印刷方向によらず、配線パターンの形状を任意に設定することができるが、被印刷物に対して配線パターン部 20 を任意に配置することができるようにするためには、凸部 40 の平面視形状は、正方形、円形状等の異方性を有さない形状であることが好ましい。

また、多数の凸部 40 同士の平面視形状は、同一であっても、異なってもよい。

【0022】

インクとしては、後述するものが用いられる。

【0023】

受理工程では、凹部内のみインクが充填されたグラビア版と、ブランケットとを接触させて、グラビア版からブランケットにインクを移動させる。より詳細には、グラビア版におけるインクが充填された凹部側の面と、ブランケットのインク受理面とを接触させて、グラビア版の凹部内のインクを、ブランケットのインク受理面に移動させる。これにより、ブランケットのインク受理面には、グラビア版の凹部から離型したインクによって配線パターンが形成される。

【0024】

受理工程では、インクがブランケットのインク受理面に移動する際、インクに含まれる溶剤がブランケットのインク受理面に十分吸収されるとともに、インクに含まれる空気等のガスが、インクによって形成された配線パターンに含まれないことが好ましい。受理工程において、グラビア版の凹部内のインクを、ブランケットのインク受理面に移動させる際に、インクに含まれるガスが配線パターンの外に押し出され、配線パターンから除去される。これにより、次の転写工程において、ブランケットから被印刷物へのインクの転写精度を担保することができるのと同時に、得られる配線パターンにピンホールが発生することを防止することができる。

【0025】

転写工程では、ブランケットのインク受理面から被印刷物の印刷面にインクを移動させる。より詳細には、ブランケットのインク受理面と、被印刷物の印刷面とを接触させて、ブランケットのインク受理面にあるインクによって形成された配線パターンを、被印刷物の印刷面に転写する。これにより、被印刷物に対する印刷が完了する。

10

20

30

40

50

【0026】

本実施形態のグラビアオフセット印刷方法は、主に電子部品の回路や電極等の配線パターン形成に用いられる。

【0027】

配線パターン形成には、例えば、導電性のインクが用いられる。導電性のインクとしては、例えば、金属インク組成物、ポリマー型導電インク、市販の金属ペースト、金属ナノインク、金属錯体インク等が用いられる。特に、金属インク組成物が好ましい。

金属インク組成物としては、例えば、金属の形成材料が配合されてなる組成物が挙げられる。

前記金属の形成材料は、該当する金属原子（元素）を有し、分解等の構造変化によって金属を生じるものであればよい。このような金属の形成材料としては、例えば、金属塩、金属錯体、有機金属化合物（金属-炭素結合を有する化合物）等が挙げられる。前記金属塩および金属錯体は、有機基を有する金属化合物および有機基を有しない金属化合物のいずれであってもよい。なかでも金属の形成材料は、金属塩であることが好ましく、銀塩または銅塩であることがより好ましく、銀塩であることが特に好ましい。

10

【0028】

金属の形成材料は、有機銀化合物であることが好ましい。

前記有機銀化合物は、1分子中に有機基および銀原子を有し、分解等の構造変化によって金属銀を生じる化合物である。このような有機銀化合物としては、例えば、有機酸の銀塩、有機銀錯体等が挙げられる。これらのなかでも、有機酸の銀塩が好ましく、カルボン酸銀（カルボン酸の銀塩）がより好ましい。

20

【0029】

前記カルボン酸銀は、式「 $-COOAg$ 」で表される基を有していれば特に限定されない。例えば、式「 $-COOAg$ 」で表される基の数は1個のみでもよいし、2個以上でもよい。また、カルボン酸銀中の式「 $-COOAg$ 」で表される基の位置も特に限定されない。

【0030】

金属インク組成物における金属の形成材料は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせおよび比率は、任意に調節できる。

【0031】

金属インク組成物は、金属の形成材料以外に、金属（単体金属または合金）が配合されてなる組成物であってもよい。配合される前記金属は、銀または銅であることが好ましく、銀であることがより好ましい。

30

【0032】

配合される前記金属（単体金属または合金）は、粒子状または繊維状（チューブ状、ワイヤー状等）であることが好ましく、ナノ粒子またはナノワイヤーであることがより好ましく、銀ナノ粒子、銀ナノワイヤー、銅ナノ粒子または銅ナノワイヤーであることがさらに好ましく、銀ナノ粒子または銀ナノワイヤーであることが特に好ましい。

なお、本明細書において、「ナノ粒子」とは、粒径が1nm以上1000nm未満、好ましくは1nm~100nmである粒子を意味し、「ナノワイヤー」とは、幅が1nm以上1000nm未満、好ましくは1nm~100nmであるワイヤーを意味する。

40

【0033】

金属インク組成物は、例えば、印刷法等の公知の方法で基材に付着させることができる。

前記印刷法としては、例えば、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、ディップ式印刷法、インクジェット式印刷法、ディスペンサー式印刷法、ジェットディスペンサー式印刷法、グラビア印刷法、グラビアオフセット印刷法、パッド印刷法等が挙げられる。これらのなかでも、グラビアオフセット印刷法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法が好ましい。

【0034】

50

金属インク組成物は、例えば、金属の形成材料として、下記一般式(1)で表わされる
 -ケトカルボン酸銀(以下、「-ケトカルボン酸銀(1)」と略記することがある)
 が配合されてなるものが好ましい。このような金属インク組成物としては、例えば、
 -ケトカルボン酸銀(1)、含窒素化合物、還元剤およびアセチレンアルコール(2)が配
 合されてなる銀インク組成物(A1)が挙げられる。以下、各成分について、説明する。

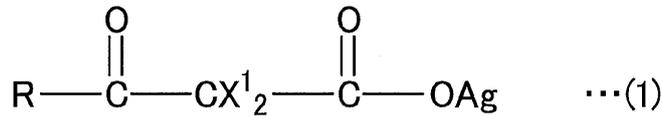
【0035】

< -ケトカルボン酸銀(1) >

-ケトカルボン酸銀(1)は、反応によって金属銀を形成する、金属銀の形成材料で
 あり、一般式(1)で表される。

【0036】

【化1】



【0037】

式(1)中、Rは1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよい炭素原子数1~
 20の脂肪族炭化水素基若しくはフェニル基、水酸基、アミノ基、または一般式「R¹-
 CY¹₂-」、「CY¹₃-」、「R¹-CHY¹-」、「R²O-」、「R⁵R⁴N-
 」、「(R³O)₂CY¹-」若しくは「R⁶-C(=O)-CY¹₂-」で表される基
 である。

【0038】

Rにおける炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状および環状(
 脂肪族環式基)のいずれでもよく、環状である場合、単環状および多環状のいずれでもよ
 い。また、前記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基および不飽和脂肪族炭化水素
 基のいずれでもよい。そして、前記脂肪族炭化水素基は、炭素原子数が1~10であるこ
 とが好ましく、1~6であることがより好ましい。Rにおける好ましい前記脂肪族炭化水
 素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0039】

Rにおける直鎖状または分岐鎖状の前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチ
 ル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル
 基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert
 -ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、1-メチル
 ペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1
 , 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2,
 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基
 、1-エチル-1-メチルプロピル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メ
 チルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基
 、1, 1-ジメチルペンチル基、2, 2-ジメチルペンチル基、2, 3-ジメチルペンチ
 ル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、4, 4-ジメチルペ
 ンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-
 エチルペンチル基、2, 2, 3-トリメチルブチル基、1-プロピルブチル基、n-オク
 チル基、イソオクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘ
 プチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、2-
 エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、5-エチルヘキシル
 基、1, 1-ジメチルヘキシル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキ
 シル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、1-プロピルペン
 チル基、2-プロピルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ト

10

20

30

40

50

リデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。

Rにおける環状の前記アルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、トリシクロデシル基等が挙げられる。

【0040】

Rにおける前記アルケニル基としては、例えば、ビニル基(エテニル基、 $-CH=CH_2$)、アリル基(2-プロペニル基、 $-CH_2-CH=CH_2$)、1-プロペニル基($-CH=CH-CH_3$)、イソプロペニル基($-C(CH_3)=CH_2$)、1-ブテニル基($-CH=CH-CH_2-CH_3$)、2-ブテニル基($-CH_2-CH=CH-CH_3$)、3-ブテニル基($-CH_2-CH_2-CH=CH_2$)、シクロヘキセニル基、シクロペンテニル基等の、Rにおける前記アルキル基の炭素原子間の1個の単結合(C-C)が二重結合(C=C)に置換された基が挙げられる。

Rにおける前記アルキニル基としては、例えば、エチニル基($-C\equiv CH$)、プロパルギル基($-CH_2-C\equiv CH$)等の、Rにおける前記アルキル基の炭素原子間の1個の単結合(C-C)が三重結合(C \equiv C)に置換された基が挙げられる。

【0041】

Rにおける炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基は、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、好ましい前記置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。また、置換基の数および位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、全ての置換基が同一であってもよいし、全ての置換基が異なってもよく、一部の置換基のみが異なってもよい。

【0042】

Rにおけるフェニル基は、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、好ましい前記置換基としては、例えば、炭素原子数が1~16の飽和または不飽和の一価の脂肪族炭化水素基、前記脂肪族炭化水素基が酸素原子に結合してなる一価の基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基($-OH$)、シアノ基($-C\equiv N$)、フェノキシ基($-O-C_6H_5$)等が挙げられ、置換基の数および位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

置換基である前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数が1~16である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0043】

Rにおける Y^1 は、それぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子または水素原子である。そして、一般式「 $R^1-CY^1_2-$ 」、「 CY^1_3- 」および「 $R^6-C(=O)-CY^1_2-$ 」においては、それぞれ複数個の Y^1 は、互いに同一でも異なってもよい。

【0044】

Rにおける R^1 は、炭素原子数1~19の脂肪族炭化水素基またはフェニル基(C_6H_5-)であり、 R^1 における前記脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数が1~19である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

Rにおける R^2 は、炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基であり、例えば、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

Rにおける R^3 は、炭素原子数1~16の脂肪族炭化水素基であり、例えば、炭素原子数が1~16である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

Rにおける R^4 および R^5 は、それぞれ独立に炭素原子数1~18の脂肪族炭化水素基である。すなわち、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、例えば、炭素原子数が1~18である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙

10

20

30

40

50

げられる。

Rにおける R^6 は、炭素原子数1～19の脂肪族炭化水素基、水酸基または式「AgO -」で表される基であり、 R^6 における前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数が1～19である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0045】

Rは、上記の中でも、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、一般式「 $R^6 - C(=O) - CY^1_2 -$ 」で表される基、水酸基またはフェニル基であることが好ましい。そして、 R^6 は、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、水酸基または式「AgO -」で表される基であることが好ましい。

10

【0046】

一般式(1)において、 X^1 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはベンジル基($C_6H_5 - CH_2 -$)、シアノ基、N-フタロイル-3-アミノプロピル基、2-エトキシビニル基($C_2H_5 - O - CH = CH -$)、または一般式「 $R^7O -$ 」、「 $R^7S -$ 」、「 $R^7 - C(=O) -$ 」若しくは「 $R^7 - C(=O) - O -$ 」で表される基である。

X^1 における炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基としては、例えば、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0047】

X^1 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

20

X^1 におけるフェニル基およびベンジル基は、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、好ましい前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、ニトロ基($-NO_2$)等が挙げられ、置換基の数および位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

【0048】

X^1 における R^7 は、炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基、チエニル基($C_4H_3S -$)、または1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基若しくはジフェニル基(ビフェニル基、 $C_6H_5 - C_6H_4 -$)である。 R^7 における前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数が1～10である点以外は、Rにおける前記脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、 R^7 におけるフェニル基およびジフェニル基の前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)等が挙げられ、置換基の数および位置は特に限定されない。そして、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

30

R^7 がチエニル基またはジフェニル基である場合、これらの、 X^1 において隣接する基または原子(酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基)との結合位置は、特に限定されない。例えば、チエニル基は、2-チエニル基および3-チエニル基のいずれでもよい。

40

【0049】

一般式(1)において、2個の X^1 は、2個のカルボニル基で挟まれた炭素原子と二重結合を介して1個の基として結合していてもよく、このようなものとしては、例えば、式「 $=CH - C_6H_4 - NO_2$ 」で表される基等が挙げられる。

【0050】

X^1 は、上記の中でも、水素原子、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、ベンジル基、または一般式「 $R^7 - C(=O) -$ 」で表される基であることが好ましく、少なくとも一方の X^1 が水素原子であることが好ましい。

【0051】

-ケトカルボン酸銀(1)は、2-メチルアセト酢酸銀($CH_3 - C(=O) - CH$

50

(CH_3) - C(=O) - OAg)、アセト酢酸銀 ($\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、2 - エチルアセト酢酸銀 ($\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、プロピオニル酢酸銀 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、イソブチリル酢酸銀 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、ピバロイル酢酸銀 ($(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、カプロイル酢酸銀 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、2 - n - ブチルアセト酢酸銀 ($\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、2 - ベンジルアセト酢酸銀 ($\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、ベンゾイル酢酸銀 ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、ピバロイルアセト酢酸銀 ($(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、イソブチリルアセト酢酸銀 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、2 - アセチルピバロイル酢酸銀 ($(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、2 - アセチルイソブチリル酢酸銀 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3) - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)、またはアセトンジカルボン酸銀 ($\text{AgO} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OAg}$)であることが好ましい。

10

【0052】

- ケトカルボン酸銀 (1) は、乾燥処理や加熱 (焼成) 処理等の固化処理により形成された金属銀において、残存する原料や不純物の濃度をより低減できる。原料や不純物が少ない程、例えば、形成された金属銀同士の接触が良好となり、導通が容易となり、抵抗率が低下する。

20

【0053】

- ケトカルボン酸銀 (1) は、後述するように、当該分野で公知の還元剤等を使用しなくても、好ましくは60 ~ 210、より好ましくは60 ~ 200 という低温で分解し、金属銀を形成することが可能である。

【0054】

本発明において、- ケトカルボン酸銀 (1) は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

30

【0055】

- ケトカルボン酸銀 (1) は、2 - メチルアセト酢酸銀、アセト酢酸銀、2 - エチルアセト酢酸銀、プロピオニル酢酸銀、イソブチリル酢酸銀、ピバロイル酢酸銀、カプロイル酢酸銀、2 - n - ブチルアセト酢酸銀、2 - ベンジルアセト酢酸銀、ベンゾイル酢酸銀、ピバロイルアセト酢酸銀、イソブチリルアセト酢酸銀およびアセトンジカルボン酸銀からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

そして、これらカルボン酸銀の中でも、2 - メチルアセト酢酸銀およびアセト酢酸銀は、後述する含窒素化合物 (なかでもアミン化合物) との相溶性に優れ、銀インク組成物 (A1) の高濃度化に、特に適したものとして挙げられる。

【0056】

銀インク組成物 (A1) において、- ケトカルボン酸銀 (1) の配合量は、特に限定されないが、全成分の合計配合量に対する、- ケトカルボン酸銀 (1) の配合量の割合は、10質量% ~ 80質量%であることが好ましく、15質量% ~ 70質量%であることがより好ましく、20質量% ~ 60質量%であることが特に好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、銀インク組成物 (A1) の取り扱い性が向上するとともに、高純度の金属銀を容易に形成できる。

40

【0057】

< 含窒素化合物 >

前記含窒素化合物は、炭素原子数25以下のアミン化合物 (以下、「アミン化合物」と略記することがある)、炭素原子数25以下の第4級アンモニウム塩 (以下、「第4級ア

50

ンモニウム塩」と略記することがある)、アンモニア、炭素原子数25以下のアミン化合物が酸と反応してなるアンモニウム塩(以下、「アミン化合物由来のアンモニウム塩」と略記することがある)、およびアンモニアが酸と反応してなるアンモニウム塩(以下、「アンモニア由来のアンモニウム塩」と略記することがある)からなる群から選択される1種以上のものである。すなわち、配合される窒素化合物は、1種のみでよいし、2種以上でもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

【0058】**[アミン化合物、第4級アンモニウム塩]**

前記アミン化合物は、炭素原子数が1~25であり、第1級アミン、第2級アミンおよび第3級アミンのいずれでもよい。また、前記第4級アンモニウム塩は、炭素原子数が4~25である。前記アミン化合物および第4級アンモニウム塩は、鎖状および環状のいずれでもよい。また、アミン部位またはアンモニウム塩部位を構成する窒素原子(例えば、第1級アミンのアミノ基(-NH₂)を構成する窒素原子)の数は1個でもよいし、2個以上でもよい。

10

【0059】

前記第1級アミンとしては、例えば、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいモノアルキルアミン、モノアリールアミン、モノ(ヘテロアリール)アミン、ジアミン等が挙げられる。

20

【0060】

前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよく、Rにおける前記アルキル基と同様のものが挙げられ、炭素原子数が1~19の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素原子数が3~7の環状のアルキル基であることが好ましい。

好ましい前記モノアルキルアミンとして、具体的には、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、n-オクタデシルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、3-アミノペンタン、3-メチルブチルアミン、2-ヘプチルアミン(2-アミノヘプタン)、2-アミノオクタン、2-エチルヘキシルアミン、1,2-ジメチル-n-プロピルアミン等が挙げられる。

30

【0061】

前記モノアリールアミンを構成するアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられ、炭素原子数が6~10であることが好ましい。

【0062】

前記モノ(ヘテロアリール)アミンを構成するヘテロアリール基は、芳香族環骨格を構成する原子として、ヘテロ原子を有するものであり、前記ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ホウ素原子等が挙げられる。また、芳香族環骨格を構成する前記ヘテロ原子の数は特に限定されず、1個でもよいし、2個以上でもよい。2個以上である場合、これらヘテロ原子は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、これらヘテロ原子は、全て同じでもよいし、全て異なってもよく、一部だけ異なってもよい。

40

前記ヘテロアリール基は、単環状および多環状のいずれでもよく、その環員数(環骨格を構成する原子の数)も特に限定されないが、3~12員環であることが好ましい。

【0063】

前記ヘテロアリール基で、窒素原子を1~4個有する単環状のものとしては、例えば、ピロリル基、ピロリニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ペペリジニル基、ピラゾリジニル基、ピペラジニル基等が挙げられ、3~8員環であることが好ましく、5~6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリール基で、酸素原子を1個有する単環状のものとしては、例えば、フラ

50

ニル基等が挙げられ、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、硫黄原子を1個有する単環状のものとしては、例えば、チエニル基等が挙げられ、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、酸素原子を1～2個および窒素原子を1～3個有する単環状のものとしては、例えば、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、モルホリニル基等が挙げられ、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、硫黄原子を1～2個および窒素原子を1～3個有する単環状のものとしては、例えば、チアゾリル基、チアジアゾリル基、チアゾリジニル基等が挙げられ、3～8員環であることが好ましく、5～6員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、窒素原子を1～5個有する多環状のものとしては、例えば、インドリル基、イソインドリル基、インドリジニル基、ベンズイミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、インダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、テトラゾロピリジニル基、テトラゾロピリダジニル基、ジヒドロトリアゾロピリダジニル基等が挙げられ、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、硫黄原子を1～3個有する多環状のものとしては、例えば、ジチアナフタレニル基、ベンゾチオフエニル基等が挙げられ、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、酸素原子を1～2個および窒素原子を1～3個有する多環状のものとしては、例えば、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾオキサジアゾリル基等が挙げられ、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

前記ヘテロアリアル基で、硫黄原子を1～2個および窒素原子を1～3個有する多環状のものとしては、例えば、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基等が挙げられ、7～12員環であることが好ましく、9～10員環であることがより好ましい。

【0064】

前記ジアミンは、アミノ基を2個有していればよく、2個のアミノ基の位置関係は特に限定されない。好ましい前記ジアミンとしては、例えば、前記モノアルキルアミン、モノアリアルアミンまたはモノ(ヘテロアリアル)アミンにおいて、アミノ基(-NH₂)を構成する水素原子以外の1個の水素原子が、アミノ基で置換されたもの等が挙げられる。

前記ジアミンは炭素原子数が1～10であることが好ましく、より好ましいものとしては、例えば、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン等が挙げられる。

【0065】

前記第2級アミンとしては、例えば、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいジアルキルアミン、ジアリアルアミン、ジ(ヘテロアリアル)アミン等が挙げられる。

【0066】

前記ジアルキルアミンを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素原子数が1～9の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素原子数が3～7の環状のアルキル基であることが好ましい。また、ジアルキルアミン1分子中の2個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。

好ましい前記ジアルキルアミンとして、具体的には、N-メチル-n-ヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン等が挙げられる。

【0067】

前記ジアリアルアミンを構成するアリアル基は、前記モノアリアルアミンを構成するアリアル基と同様であり、炭素原子数が6～10であることが好ましい。また、ジアリアルアミン1分子中の2個のアリアル基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0068】

10

20

30

40

50

前記ジ（ヘテロアリアル）アミンを構成するヘテロアリアル基は、前記モノ（ヘテロアリアル）アミンを構成するヘテロアリアル基と同様であり、6～12員環であることが好ましい。また、ジ（ヘテロアリアル）アミン1分子中の2個のヘテロアリアル基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0069】

前記第3級アミンとしては、例えば、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいトリアルキルアミン、ジアルキルモノアリアルアミン等が挙げられる。

【0070】

前記トリアルキルアミンを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素原子数が1～19の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素原子数が3～7の環状のアルキル基であることが好ましい。また、トリアルキルアミン1分子中の3個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。すなわち、3個のアルキル基は、全てが同じでもよいし、全てが異なってもよく、一部だけが異なってもよい。

好ましい前記トリアルキルアミンとして、具体的には、N,N-ジメチル-n-オクタデシルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

【0071】

前記ジアルキルモノアリアルアミンを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素原子数が1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素原子数が3～7の環状のアルキル基であることが好ましい。また、ジアルキルモノアリアルアミン1分子中の2個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。

前記ジアルキルモノアリアルアミンを構成するアリアル基は、前記モノアリアルアミンを構成するアリアル基と同様であり、炭素原子数が6～10であることが好ましい。

【0072】

本発明において、前記第4級アンモニウム塩としては、例えば、1個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等が挙げられる。

前記ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムを構成するアルキル基は、前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基と同様であり、炭素原子数が1～19であることが好ましい。

また、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム1分子中の4個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。すなわち、4個のアルキル基は、全てが同じでもよいし、全てが異なってもよく、一部だけが異なってもよい。

前記ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムを構成するハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

好ましい前記ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムとして、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムプロミド等が挙げられる。

【0073】

ここまでは、主に鎖状のアミン化合物および第4級有機アンモニウム塩について説明したが、前記アミン化合物および第4級アンモニウム塩は、アミン部位またはアンモニウム塩部位を構成する窒素原子が環骨格構造（複素環骨格構造）の一部であるようなヘテロ環化合物であってもよい。すなわち、前記アミン化合物は環状アミンでもよく、前記第4級アンモニウム塩は環状アンモニウム塩でもよい。この時の環（アミン部位またはアンモニウム塩部位を構成する窒素原子を含む環）構造は、単環状および多環状のいずれでもよく、その環員数（環骨格を構成する原子の数）も特に限定されず、脂肪族環および芳香族環のいずれでもよい。

環状アミンであれば、好ましいものとして、例えば、ピリジン等が挙げられる。

【0074】

前記第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンおよび第4級アンモニウム塩において、「置換基で置換されていてもよい水素原子」とは、アミン部位またはアンモニウム塩部

10

20

30

40

50

位を構成する窒素原子に結合している水素原子以外の水素原子である。この時の置換基の数は特に限定されず、1個でもよいし、2個以上でもよく、前記水素原子の全てが置換基で置換されていてもよい。置換基の数が複数の場合には、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、複数個の置換基は全て同じでもよいし、全て異なってもよく、一部だけが異なってもよい。また、置換基の位置も特に限定されない。

【0075】

前記アミン化合物および第4級アンモニウム塩における前記置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、トリフルオロメチル基(-CF₃)等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

10

【0076】

前記モノアルキルアミンを構成するアルキル基が置換基を有する場合、前記アルキル基は、置換基としてアリール基を有する、炭素原子数が1~9の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、または置換基として好ましくは炭素原子数が1~5のアルキル基を有する、炭素原子数が3~7の環状のアルキル基が好ましく、このような置換基を有するモノアルキルアミンとして、具体的には、例えば、2-フェニルエチルアミン、ベンジルアミン、2,3-ジメチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

また、置換基である前記アリール基およびアルキル基は、さらに1個以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、このようなハロゲン原子で置換された置換基を有するモノアルキルアミンとしては、例えば、2-プロモベンジルアミン等が挙げられる。ここで、前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

20

【0077】

前記モノアリールアミンを構成するアリール基が置換基を有する場合、前記アリール基は、置換基としてハロゲン原子を有する、炭素原子数が6~10のアリール基が好ましく、このような置換基を有するモノアリールアミンとして、具体的には、プロモフェニルアミン等が挙げられる。ここで、前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0078】

前記ジアルキルアミンを構成するアルキル基が置換基を有する場合、前記アルキル基は、置換基として水酸基またはアリール基を有する、炭素原子数が1~9の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましく、このような置換基を有するジアルキルアミンとして、具体的には、ジエタノールアミン、N-メチルベンジルアミン等が挙げられる。

30

【0079】

前記アミン化合物は、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、n-オクタデシルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、3-アミノペンタン、3-メチルブチルアミン、2-ヘプチルアミン、2-アミノオクタン、2-エチルヘキシルアミン、2-フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、N-メチル-n-ヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、1,2-ジメチル-n-プロピルアミン、N,N-ジメチル-n-オクタデシルアミンまたはN,N-ジメチルシクロヘキシルアミンであることが好ましい。

40

そして、これらアミン化合物の中でも、2-エチルヘキシルアミンは、前記カルボン酸銀との相溶性に優れ、銀インク組成物の高濃度化に特に適しており、さらに金属銀からなる層の表面粗さの低減に特に適したものとして挙げられる。

【0080】

[アミン化合物由来のアンモニウム塩]

本発明において、前記アミン化合物由来のアンモニウム塩は、前記アミン化合物が酸と

50

反応してなるアンモニウム塩であり、前記酸は、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸でもよいし、酢酸等の有機酸でもよく、酸の種類は特に限定されない。

前記アミン化合物由来のアンモニウム塩としては、例えば、*n*-プロピルアミン塩酸塩、*N*-メチル-*n*-ヘキシルアミン塩酸塩、*N,N*-ジメチル-*n*-オクタデシルアミン塩酸塩等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0081】

[アンモニア由来のアンモニウム塩]

本発明において、前記アンモニア由来のアンモニウム塩は、アンモニアが酸と反応してなるアンモニウム塩であり、ここで酸としては、例えば、前記アミン化合物由来のアンモニウム塩の場合と同じものが挙げられる。

前記アンモニア由来のアンモニウム塩としては、例えば、塩化アンモニウム等が挙げられるが、これに限定されない。

【0082】

本発明においては、前記アミン化合物、第4級アンモニウム塩、アミン化合物由来のアンモニウム塩およびアンモニア由来のアンモニウム塩は、それぞれ1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

そして、前記含窒素化合物としては、前記アミン化合物、第4級アンモニウム塩、アミン化合物由来のアンモニウム塩およびアンモニア由来のアンモニウム塩からなる群から選択される1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

【0083】

銀インク組成物(A1)において、前記含窒素化合物の配合量は、 α -ケトカルボン酸銀(1)の配合量1モルあたり0.3モル~1.5モルであることが好ましく、0.3モル~5モルであることがより好ましい。前記含窒素化合物の前記配合量がこのような範囲であることで、銀インク組成物(A1)は安定性がより向上し、導電体(金属銀)の品質がより向上する。さらに、高温による加熱処理を行わなくても、より安定して導電体を形成できる。

【0084】

<還元剤>

本発明における還元剤は、シュウ酸($\text{HOOC}-\text{COOH}$)、ヒドラジン($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)および下記一般式(5)で表される化合物(以下、「化合物(5)」と略記することがある)からなる群から選択される1種以上のものである。



(式中、 R^{21} は、炭素原子数20以下のアルキル基、アルコキシ基若しくは*N,N*-ジアルキルアミノ基、水酸基またはアミノ基である。)

すなわち、配合される還元剤は、1種のみでよいし、2種以上でもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

【0085】

R^{21} における炭素原子数20以下のアルキル基は、炭素原子数が1~20であり、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよく、例えば、前記一般式(1)のRにおける前記アルキル基と同様のもの等が挙げられる。

【0086】

R^{21} における炭素原子数20以下のアルコキシ基は、炭素原子数が1~20であり、例えば、 R^{21} における前記アルキル基が酸素原子に結合してなる一価の基等が挙げられる。

【0087】

R^{21} における炭素原子数20以下の*N,N*-ジアルキルアミノ基は、炭素原子数が2~20であり、窒素原子に結合している2個のアルキル基は、互いに同一でも異なってもよく、前記アルキル基はそれぞれ炭素原子数が1~19である。ただし、これら2個

10

20

30

40

50

のアルキル基の炭素原子数の合計値が 2 ~ 20 である。

窒素原子に結合している前記アルキル基は、それぞれ直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよく、例えば、炭素原子数が 1 ~ 19 である点以外は、前記一般式 (1) の R における前記アルキル基と同様のもの等が挙げられる。

【0088】

前記還元剤として、ヒドラジンは、一水和物 ($H_2N - NH_2 \cdot H_2O$) を用いてもよい。

【0089】

前記還元剤で好ましいものとしては、例えば、ギ酸 ($H - C(=O) - OH$) ; ギ酸メチル ($H - C(=O) - OCH_3$)、ギ酸エチル ($H - C(=O) - OCH_2CH_3$)、ギ酸ブチル ($H - C(=O) - O(CH_2)_3CH_3$) 等のギ酸エステル; プロパナール ($H - C(=O) - CH_2CH_3$)、ブタナール ($H - C(=O) - (CH_2)_2CH_3$)、ヘキサナール ($H - C(=O) - (CH_2)_4CH_3$) 等のアルデヒド; ホルムアミド ($H - C(=O) - NH_2$)、N, N - ジメチルホルムアミド ($H - C(=O) - N(CH_3)_2$) 等のホルムアミド類 (式「 $H - C(=O) - N(-) -$ 」で表される基を有する化合物); シュウ酸等が挙げられる。

【0090】

銀インク組成物 (A1) において、前記還元剤の配合量は、 α -ケトカルボン酸銀 (1) の配合量 1 モルあたり 0.04 モル ~ 1.5 モルであることが好ましく、0.06 モル ~ 1.0 モルであることがより好ましい。還元剤の前記配合量がこのような範囲であることで、銀インク組成物 (A1) は、より容易に、より安定して導電体 (金属銀) を形成できる。

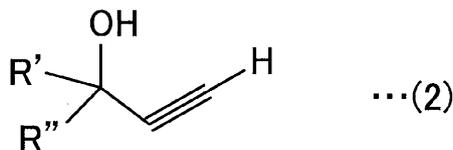
【0091】

<アセチレンアルコール (2)>

アセチレンアルコール (2) は、一般式 (2) で表される。

【0092】

【化2】



【0093】

式 (2) 中、R' および R'' は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、または 1 個以上の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基である。

R' および R'' における炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよく、環状である場合、単環状および多環状のいずれでもよい。R' および R'' における前記アルキル基としては、例えば、R における前記アルキル基と同様のものが挙げられる。

【0094】

R' および R'' におけるフェニル基の水素原子が置換されていてもよい前記置換基としては、例えば、炭素原子数が 1 ~ 16 の飽和または不飽和の一価の脂肪族炭化水素基、該脂肪族炭化水素基が酸素原子に結合してなる一価の基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基、シアノ基、フェノキシ基等が挙げられ、R におけるフェニル基の水素原子が置換されていてもよい前記置換基と同様である。そして、置換基の数および位置は特に限定されず、置換基の数が複数である場合、これら複数個の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

【0095】

10

20

30

40

50

R' および R'' は、水素原子、または炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、水素原子、または炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

【0096】

好ましいアセチレンアルコール(2)としては、例えば、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、2-プロピン-1-オール、4-エチル-1-オクチン-3-オール、3-エチル-1-ヘプチン-3-オール等が挙げられる。

【0097】

本発明において、アセチレンアルコール(2)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

10

【0098】

銀インク組成物(A1)において、アセチレンアルコール(2)の配合量は、 α -ケトカルボン酸銀(1)の配合量1モルあたり0.01モル~0.7モルであることが好ましく、0.02モル~0.3モルであることがより好ましい。アセチレンアルコール(2)の前記配合量がこのような範囲であることで、銀インク組成物の安定性がより向上する。

【0099】

<他の成分>

また、銀インク組成物(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、 α -ケトカルボン酸銀(1)、前記含窒素化合物、前記還元剤およびアセチレンアルコール(2)以外に、さらに他の成分が配合されてなるものでもよい。

20

前記他の成分としては、例えば、アセチレンアルコール(2)以外のアルコール(以下、「他のアルコール」と略記することがある)、アセチレンアルコール(2)および前記他のアルコール以外の溶媒等が挙げられる。

【0100】

本発明においては、前記他の成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、その組み合わせおよび比率は、任意に選択できる。

【0101】

銀インク組成物(A1)において、前記他のアルコールおよび溶媒以外の成分の配合量は、この成分の種類に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。

30

なかでも、銀インク組成物(A1)において、全成分の総配合量に対する、前記他のアルコールおよび溶媒以外の成分の配合量の割合は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、銀インク組成物(A1)において、全成分の総配合量に対する、前記他のアルコールおよび溶媒以外の成分の配合量の割合の下限値は、特に限定されず、例えば、0質量%であってもよい。

【0102】

[他のアルコール]

前記他のアルコールは、アセチレンアルコール(2)以外のアルコールであれば特に限定されない。

40

ただし、前記他のアルコールは、常温で液状であるものが好ましい。なお、本明細書において、「常温」とは、特に冷やしたり、熱したりしない温度、すなわち平常の温度を意味し、例えば、15 ~ 30 の温度等が挙げられる。

【0103】

前記他のアルコールとして、より具体的には、例えば、アセチレンアルコール(2)以外のアセチレンアルコール、アセチレンアルコール(2)およびそれ以外のアルコール等が挙げられる。

【0104】

(アセチレンアルコール(2)以外のアセチレンアルコール)

アセチレンアルコール(2)以外のアセチレンアルコールは、前記一般式(2)で表さ

50

れない、炭素原子間の三重結合（C≡C）を有するアルコールであれば特に限定されない。

アセチレンアルコール（2）以外のアセチレンアルコールは、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよく、環状である場合、単環状および多環状のいずれでもよいが、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

【0105】

（アセチレンアルコール（2）およびそれ以外のアルコール）

アセチレンアルコール（2）およびそれ以外のアルコールは、炭素原子間の三重結合（C≡C）を有しないアルコールであれば特に限定されず、例えば、一価アルコールおよび二価以上の多価アルコールのいずれでもよく、飽和アルコールおよび不飽和アルコールのいずれでもよく、不飽和アルコールである場合には、脂肪族アルコール（芳香族環式基を有しないアルコール）および芳香族アルコール（芳香族環式基を有するアルコール）のいずれでもよい。

10

アセチレンアルコール（2）およびそれ以外のアルコールは、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよく、環状である場合、単環状および多環状のいずれでもよい。

【0106】

アセチレンアルコール（2）およびそれ以外のアルコールとして、より具体的には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール等の一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール等が挙げられる。

20

【0107】

アセチレンアルコール（2）およびそれ以外のアルコールは、炭素原子数が1～7であることが好ましい。

また、アセチレンアルコール（2）およびそれ以外のアルコールは、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

【0108】

銀インク組成物（A1）が、前記他のアルコールが配合されてなるものである場合、銀インク組成物（A1）において、前記他のアルコールの配合量は、特に限定されない。

なかでも、銀インク組成物（A1）において、アセチレンアルコール（2）の配合量に対する、前記他のアルコールの配合量の割合は、1質量%～10質量%であることが好ましく、1質量%～5質量%であることがより好ましい。前記割合が前記下限値以上であることで、前記他のアルコールを用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、前記割合が前記上限値以下であることで、本発明の効果がより顕著に得られる。

30

【0109】

[溶媒]

前記溶媒は、アセチレンアルコール（2）および前記他のアルコール以外のもの（水酸基を有しないもの）であれば、特に限定されない。

ただし、前記溶媒は、常温で液状であるものが好ましい。

【0110】

前記溶媒としては、例えば、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等の芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、デカヒドロナフタレン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、グルタル酸モノメチル、グルタル酸ジメチル等のエステル；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、1,2-ジメトキシエタン（ジメチルセロソルブ）等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン等のケトン；アセトニトリル等のニトリル；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド等が挙げられる。

40

【0111】

50

銀インク組成物(A1)が、前記溶媒が配合されてなるものである場合、銀インク組成物(A1)において、前記溶媒の配合量は、特に限定されない。

なかでも、銀インク組成物(A1)において、前記溶媒の配合量は、 β -ケトカルボン酸銀(1)の配合量1モルあたり0.5モル~5モルであることが好ましく、0.5モル~3.5モルであることがより好ましく、0.5モル~2モルであることが特に好ましい。前記割合が前記下限値以上であることで、前記溶媒を用いたことによる効果がより顕著に得られる。

また、前記割合が前記上限値以下であることで、本発明の効果がより顕著に得られる。

【0112】

銀インク組成物(A1)は、配合成分が全て溶解していてもよいし、一部または全ての成分が溶解せずに分散した状態であってもよいが、配合成分が全て溶解していることが好ましく、溶解していない成分は均一に分散していることが好ましい。

10

【0113】

銀インク組成物(A1)は、 β -ケトカルボン酸銀(1)、前記含窒素化合物、前記還元剤、アセチレンアルコール(2)、および必要に応じて前記他の成分を配合することで得られる。各成分の配合後は、得られたものをそのまま銀インク組成物(A1)としてもよいし、必要に応じて引き続き公知の精製操作を行って得られたものを銀インク組成物(A1)としてもよい。上記の各成分の配合時においては、導電性を阻害する不純物が生成しないか、またはこのような不純物の生成量を極めて少量に抑制できるため、精製操作を行っていない銀インク組成物(A1)を用いても、十分な導電性を有する導電体(金属銀)が得られる。

20

【0114】

各成分の配合時には、全ての成分を添加してからこれらを混合してもよいし、一部の成分を順次添加しながら混合してもよく、全ての成分を順次添加しながら混合してもよい。

混合方法は特に限定されず、攪拌子または攪拌翼等を回転させて混合する方法；ミキサー、三本ロール、ニーダーまたはビーズミル等を使用して混合する方法；超音波を加えて混合する方法等、公知の方法から適宜選択すればよい。

銀インク組成物(A1)において、溶解していない成分を均一に分散させる場合には、例えば、上記の三本ロール、ニーダーまたはビーズミル等を用いて分散させる方法を適用するのが好ましい。

30

【0115】

配合時の温度は、各配合成分が劣化しない限り特に限定されない。例えば、銀インク組成物(A1)において、配合時の温度は、 $-5 \sim 60$ であることが好ましい。そして、配合時の温度は、配合成分の種類および量に応じて、配合して得られた混合物が攪拌し易い粘度となるように、適宜調節するとよい。

また、配合時間も、各配合成分が劣化しない限り特に限定されない。銀インク組成物(A1)において、配合時間は10分~36時間であることが好ましい。

【0116】

銀インク組成物(A1)の製造時における、 β -ケトカルボン酸銀(1)、前記含窒素化合物、前記還元剤、アセチレンアルコール(2)、および前記他の成分の配合方法並びに配合順序は、特に限定されない。例えば、これらの成分はいずれも、全量を一括添加してもよいし、分割添加してもよい。そして、一括添加および分割添加のいずれの場合でも、各配合成分の添加順序は、特に限定されない。また、銀インク組成物(A1)の製造時には、2種以上の配合成分を同時に添加してもよい。

40

【0117】

本実施形態のグラビアオフセット印刷方法によれば、グラビア版として、凹部の間に多数設けられ、凹部の底面よりもグラビア版の厚さ方向に突出する凸部を有するものを用いるため、受理工程において、グラビア版の凹部内のインクを、ブランケットのインク受理面に移動させる際に、インク受理面における配線パターンを形成するインクに含まれるガスを、配線パターンから除去することができる。これにより、配線にピンホールが発生す

50

ることを効率的に防止できる。また、本実施形態のグラビアオフセット印刷方法では、グラビア版に設けられた凹部の平面視形状が異方性を有しないものであれば、印刷方向によらず、配線パターンの形状を任意に設定することができ、被印刷物に対して配線パターンを任意に配置することができる。

【実施例】

【0118】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0119】

[実施例1]

(銀インク組成物の製造)

ビーカー中に2-エチルヘキシルアミン(後述する2-メチルアセト酢酸銀に対して1.45倍モル量)と、n-ヘキサン(後述する2-メチルアセト酢酸銀に対して1.63倍モル量)と、をこの順に加えて、メカニカルスターラーを回転させて攪拌しながら、液温が50以下となるように、ビーカー中に2-メチルアセト酢酸銀を添加した。

2-メチルアセト酢酸銀の添加終了後、同様の状態を維持したまま、ビーカー中にシリンジポンプを用いて、ギ酸(2-メチルアセト酢酸銀に対して0.5倍モル量)を10分かけて滴下し、ギ酸の滴下終了後、さらにそのままの状態ですらに1.5時間攪拌した。

次いで、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(以下、「DMHO」と略記することがある)(2-メチルアセト酢酸銀に対して0.032倍モル量)および4-エチル-1-オクテン-3-オール(以下、「EOO」と略記することがある)(2-メチルアセト酢酸銀に対して0.004倍モル量)の混合物をビーカー中に添加し、添加終了後、さらにそのままの状態ですらに5分攪拌することにより、銀インク組成物を得た。

なお、DMHOとしては、エアプロダクツジャパン社製「サーフィノール61」を用い、EOOとしては、東京化成工業社製のものを用いた。

【0120】

(透明導電性基板の製造)

ポリカーボネート製の基材の一方の主面に、グラビアオフセット印刷法により、上記で得られた銀インク組成物を塗工して、基材上に配線パターンを形成した。

印刷方法の詳細は以下の通りである。

印刷に用いたグラビア版は、金属製でその表面に導電性薄膜の型となる凹部を有する。グラビア版としては、図1に示すようなグラビア版10を用いた。グラビア版10の配線パターン部20の長手方向と垂直な方向の幅(図1(b)における W_3)は70 μm 、凹部30の幅(図1(a)、(b)における W_1)は15.3 μm 、凸部40の幅(図1(a)、(b)における W_2)は12 μm であった。

オフセットロールとしては、金属製の筒体の表面がシリコン樹脂製のブランケット材で被覆されたものを用いた。

このグラビア版10に銀インク組成物を供給し、ドクターブレードを用いてドクターリングを行うことによって版の溝に銀インク組成物を充填させた。余剰の金属インク組成物は除去した。

前記グラビア版10から転写材(ブランケット)へ前記銀インク組成物を転写し、転写材を乾燥し、導電性の被膜を形成した。

転写した銀インク組成物の乾燥方法は二段階で行った。一段階目の加熱処理では、金属銀の形成ではなく銀インク組成物の乾燥を主に行い、二段階目の加熱処理で、金属銀の形成を最後まで行う。一段階目の加熱処理においては、熱風を用い、加熱温度は120、加熱時間は5分間とした。二段階目の加熱処理においては、加熱水蒸気にて加湿処理した。加熱温度は120、加熱時間は10分間とした。加湿条件下での加熱処理における相対湿度は30%~90%とした。

なお、「加湿」とは、特に断りのない限り、湿度を人為的に増大させることを意味し、好ましくは相対湿度を5%以上とすることである。加熱処理時には、処理温度が高いこと

10

20

30

40

50

によって、処理環境での湿度が極めて低くなるため、5%という相対湿度は、明らかに人為的に増大されたものであるといえる。

【0121】

(評価)

「配線の観察」

得られた配線パターンを、オリンパス社製のデジタルマイクロスコープ(商品名:DSX100)とキーエンス社製のレーザ顕微鏡(商品名:VK-X600)により観察した。

配線パターンにピンホールが全く発生していない場合を「○」、配線パターンにピンホールが僅かに発生している場合を「△」、配線パターンにピンホールが多数発生している場合を「×」と評価した。結果を表1に示す。

10

【0122】

「実施例2」

配線パターン部20の凹部30の幅(図1(a)、(b)における W_1)を $14.7\mu m$ 、凸部40の幅(図1(a)、(b)における W_2)を $13\mu m$ としたこと以外は実施例1と同様にして、基材上に配線パターンを形成した。

得られた配線パターンを、実施例1と同様にして観察した。結果を表1に示す。

【0123】

「比較例」

図1に示すように、配線パターン部に凸部が設けられていない(配線パターン部が凹部のみからなる)グラビア版を用いたこと以外は実施例1と同様にして、基材上に配線パターンを形成した。

20

得られた配線パターンを、実施例1と同様にして観察した。結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例
評価	○	△	×

30

【0125】

表1の結果から、比較例では、配線パターンにピンホールが多数発生していたのに対して、実施例1では配線パターンにピンホールが全く発生していなかった。

なお、実施例2では、配線パターンにピンホールが僅かに発生していたが、上記の銀インク組成物の粘度を調整することにより、配線パターンにピンホールが発生しなくなるものと思われる。

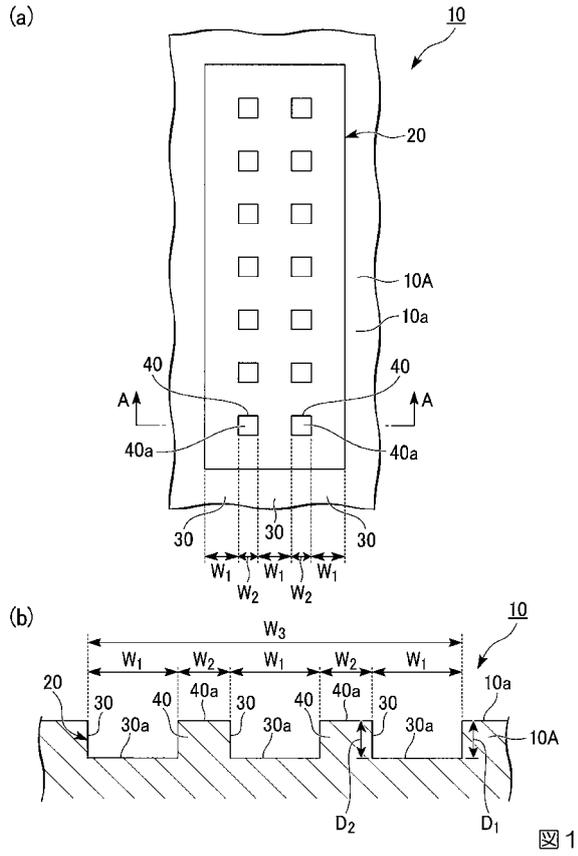
【符号の説明】

【0126】

10・・・グラビア版、20・・・配線パターン部、30・・・凹部、40・・・凸部。

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 宮本 格

東京都港区東新橋1 - 7 - 3 トップラン・フォームズ株式会社内

Fターム(参考) 2H113 AA01 BA03 BB07 BB22 BC12 CA17 DA64 FA26

2H114 AA03 AA10 DA62 EA04 GA31

5E343 BB72 DD02 FF02 GG08