

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5394749号
(P5394749)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年10月25日(2013.10.25)

(51) Int. Cl.	F I	
B 2 2 F 9/00 (2006.01)	B 2 2 F 9/00	B
C O 1 G 5/00 (2006.01)	C O 1 G 5/00	A
C O 1 G 3/02 (2006.01)	C O 1 G 3/02	
C O 1 G 7/00 (2006.01)	C O 1 G 7/00	
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24	F

請求項の数 27 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-547524 (P2008-547524)	(73) 特許権者	508186587 ピーケム アソシエイツ、インク。 アメリカ合衆国、19020 ペンシルバ ニア州、ベンゼーレム、3599 マーシ ャル レーン、スイート ディー
(86) (22) 出願日	平成18年12月20日(2006.12.20)	(74) 代理人	100104411 弁理士 矢口 太郎
(65) 公表番号	特表2009-521598 (P2009-521598A)	(72) 発明者	ジャブロンスキ、グレゴリー、エー。 アメリカ合衆国、19067 ペンシルバ ニア州、ヤードリー、1395 ヘラー ドライブ
(43) 公表日	平成21年6月4日(2009.6.4)	(72) 発明者	マストロピエトロ、マイケル、エー。 アメリカ合衆国、08807 ニュージャ ージー州、ブリッジウォーター、30 フ ェアマウント アベニュー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/048699		最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02008/048316		
(87) 国際公開日	平成20年4月24日(2008.4.24)		
審査請求日	平成21年10月28日(2009.10.28)		
(31) 優先権主張番号	60/752,143		
(32) 優先日	平成17年12月20日(2005.12.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/752,144		
(32) 優先日	平成17年12月20日(2005.12.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 金属ナノ粒子分散物の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物であって、

水性溶媒中に分散した金属ナノ粒子の集団を有し、

前記集団の少なくとも一部は、1 nmから100 nmの範囲の平均断面直径を有するものとして特徴付けされた個々の金属ナノ粒子を有するものであり、

前記各ナノ粒子は、その表面に結合した少なくとも一つのリガンドを有し、前記リガンドは前記ナノ粒子表面に結合したヘテロ原子頭部基及び前記ヘテロ原子頭部基に結合した尾部を有し、

前記金属ナノ粒子を有する当該組成物は、基質上に堆積され、140 を下回る温度で90秒未満硬化させた後、厚さ10 μm以下の結合性構造を形成するものであり、当該結合性構造が金属ナノ粒子を構成する金属のバルク抵抗率の2倍から15倍の範囲の抵抗率を有するものである、

組成物。

【請求項2】

請求項1記載の組成物において、前記ナノ粒子集団はさらに、

2若しくはそれ以上の個々のナノ粒子を含む粒子凝集体、2若しくはそれ以上の個々のナノ粒子を含むナノ粒子フロック、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。

【請求項3】

請求項 2 記載の組成物において、前記個々の金属ナノ粒子と前記金属ナノ粒子が凝集した粒子凝集体との重量比は、1 : 99 から 99 : 1 の範囲である。

【請求項 4】

請求項 2 記載の組成物において、前記個々の金属ナノ粒子と前記金属ナノ粒子が凝集した粒子フロックとの重量比は、1 : 99 から 99 : 1 の範囲である。

【請求項 5】

請求項 2 記載の組成物において、ナノ粒子凝集体は、100 nm から 10000 nm の範囲の平均断面直径を有するものである。

【請求項 6】

請求項 2 記載の組成物において、ナノ粒子フロックは、100 nm から 10000 nm の範囲の平均断面直径を有するものである。

10

【請求項 7】

請求項 1 記載の組成物において、個々の金属ナノ粒子は、銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化パラジウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化白金、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。

【請求項 8】

請求項 1 記載の組成物において、前記組成物は、140 を下回る温度で 60 秒未満硬化させた後、厚さ 10 μm 未満の結合性構造を形成するものである。

20

【請求項 9】

組成物であって、

少なくとも一つの金属ナノ粒子を有する水性金属ナノ粒子混合物を有し、

当該組成物は、基質上に堆積され、140 を下回る温度で 90 秒未満硬化させた後、厚さ 10 μm 以下の結合性構造を形成するものであり、前記結合性構造は、前記金属ナノ粒子を構成する金属のバルク抵抗率の 2 倍から 15 倍の範囲の抵抗率を有するものである、組成物。

【請求項 10】

請求項 9 記載の組成物において、前記混合物は、金属ナノ粒子の集団、リガンド、水性溶媒、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。

30

【請求項 11】

請求項 10 記載の組成物において、個々の金属ナノ粒子は、1 nm から 100 nm の範囲の平均断面直径を有するものである。

【請求項 12】

請求項 10 記載の組成物において、個々の金属ナノ粒子は、銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化パラジウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化白金、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。

40

【請求項 13】

金属ナノ粒子分散物を合成する方法であって、

少なくとも一つのリガンドであって、このリガンドは 1 から 20 炭素原子を有する尾部に結合したヘテロ原子頭部基を有するものである、リガンドと、

少なくとも一つ還元剤と、

水性分散溶液中における少なくとも一つの金属塩であって、この金属塩は、前記分散溶液の容積に基づいて 10 グラム / リットルから 600 グラム / リットルの範囲の濃度で分散して存在するものであり、前記金属塩は、銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、イ

50

ンジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含む少なくとも1つのカチオンを有するものである、金属塩と

を水性溶媒において反応させて金属ナノ粒子分散物を生成する工程と、
前記金属ナノ粒子分散物を基質上に堆積し、140 を下回る温度で90秒未満硬化し、厚さ10 μm以下の結合性構造を形成する工程であって、当該結合性構造が金属ナノ粒子を構成する金属のバルク抵抗率の2倍から15倍の範囲の抵抗率を有するものである前記形成する工程と、

を有する、方法。

【請求項14】

請求項13記載の方法において、前記リガンドは、そのヘテロ原子頭部基によって金属ナノ粒子の表面に結合し、凝集に対して少なくとも一部は安定化されている金属ナノ粒子をもたらすものとして特徴付けされるものである。

【請求項15】

請求項14記載の方法において、この方法は、さらに、
 0.1:1から1:1の範囲の各モル比で前記リガンド及び金属塩を組み合わせる工程を有するものである。

【請求項16】

請求項15記載の方法において、この方法は、さらに、
 1:10から4:1の範囲の各モル比で前記金属塩及び還元剤を組み合わせる工程を有するものである。

【請求項17】

基質上に導電性構造を形成する方法であって、
 前記基質に組成物を堆積させる工程であって、前記組成物は、金属ナノ粒子の少なくとも1つの集団を有し、前記集団の少なくとも一部は、1nmから30nmの範囲の平均断面直径を有するものとして特徴付けされた個々の金属ナノ粒子を有するものであり、
 前記各ナノ粒子は、その表面に結合した少なくとも一つのリガンドを有し、このリガンドは、前記ナノ粒子表面に結合したヘテロ原子頭部基及び前記ヘテロ原子頭部基に結合した尾部を有するものである、堆積させる工程と、
 前記堆積させた組成物を硬化させる工程と

を有し、

前記組成物は少なくとも一つの金属ナノ粒子を有する水性金属ナノ粒子混合物を含むものであり、当該組成物は、基質上に堆積され、140 を下回る温度で90秒未満硬化させた後、厚さ10 μm以下の結合性構造を形成するものであり、前記結合性構造は、前記金属ナノ粒子を構成する金属のバルク抵抗率の2倍から15倍の範囲の抵抗率を有するものである、

ことを特徴とする、方法。

【請求項18】

請求項17記載の方法において、前記堆積させる工程は、印刷方法を有するものである。

【請求項19】

請求項17記載の方法において、前記ナノ粒子は、0.5から70重量%の範囲で存在するものである。

【請求項20】

請求項17記載の方法において、前記組成物は、さらに、
 流動学的重合調整剤 (rheology modifier) を有するものである。

【請求項21】

導電性構造を形成する方法であって、
 基質に少なくとも一つの金属ナノ粒子を有する水性金属ナノ粒子組成物を堆積させる工程であって、前記組成物は、基質上に堆積され、140 を下回る温度で90秒未満硬化させた後、当該金属ナノ粒子を構成する金属のバルク抵抗率の2倍から15倍の範囲の抵

10

20

30

40

50

抗率を有し、さらに $10\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する凝集性導電性構造を形成させるものである、前記堆積させる工程と、

前記堆積させた組成物を硬化させる工程と
を有する、方法。

【請求項 2 2】

請求項 2 1 記載の方法において、前記堆積させる工程は、印刷方法を有するものである。

【請求項 2 3】

請求項 2 1 記載の方法において、個々の金属ナノ粒子は、 $1\ \text{nm}$ から $100\ \text{nm}$ の範囲の平均断面直径を有するものである。

10

【請求項 2 4】

請求項 2 1 記載の方法において、個々の金属ナノ粒子は、銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化パラジウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化白金、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。

【請求項 2 5】

請求項 2 1 の方法によって製造される伝導性構造。

【請求項 2 6】

請求項 1 または 9 に記載の組成物において、前記金属ナノ粒子は水性溶媒内で合成され、この水性溶媒は $10\ \text{g/L}$ から $600\ \text{g/L}$ の濃度に相当する金属塩を含むものである。

20

【請求項 2 7】

請求項 2 1 に記載の方法において、前記水性金属ナノ粒子組成物は水性溶媒内で合成され、この水性溶媒は $10\ \text{g/L}$ から $600\ \text{g/L}$ の濃度に相当する金属塩を含むものである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連文献の相互参照

本明細書は、2005年12月20日付け出願の米国仮出願第60/752,143号「焼結助剤として金属ナノ粒子を使用した低温硬化インク」、2005年12月20日付け出願の米国仮出願第60/752,144号「金属ナノ粒子分散を有する低温硬化インク」、2005年12月21日付け出願の米国仮出願第60/752,628号「印刷導体を用いた電気容量結合相互作用エレクトロニクス」、及び2006年12月19日付け出願の非仮出願第11/613,136号「金属ナノ粒子分散の合成」に対して優先権を主張するものである。これら各明細書の全体は、この参照によってその全てが本明細書に組み込まれるものである。

30

【0002】

技術分野

本発明は、ナノ粒子の分野に関するものである。本発明はさらに、導電性インクの分野及び印刷可能な導電性特性の分野にも関するものである。

40

【背景技術】

【0003】

様々な科学文献及び特許文献が本明細書では参照され、そのそれぞれはこの参照によってその全てが本明細書に組み込まれるものである。

【0004】

薄い導電性金属フィルムは広範囲の用途を有しており、さらに、例えば Suchash, N. による米国特許第6,855,378号などのマイクロ電子工学装置におけるコネク

50

タとして、さらに光起電装置におけるコネクタとしてなどの特定の適用を有している。従って、低温で且つ中程度のコストで高度な導電性トレース（配線）及びフィルムを製造する能力は、前記エレクトロニクス産業において大きな商業的興味の対象である。

【0005】

例えば、無線IC（radio frequency identification：RFID）タグ、フレキシブルディスプレイ、低コスト家電、及び印刷薄膜トランジスタ（thin film transistors：TFTs）などの装置を製造する経済的実現可能性は、そのような物質を効果的に且つ素早く製造する能力に依存している。従って、導電性トレース及び他の構造の形成に対して、インクジェット印刷、roll-to-roll（ロールトゥーロール）、印刷、グラビア印刷及びそれらと同等のものなどの印刷技術を適用することは、エレクトロニクス、ディスプレイ、及びエネルギー産業における強烈な興味対象である。例えばLee, et al., Nanotechnology, 2006, 17, 2424で周知のように、印刷技術を介して導電性構造を形成することは、そのような構造を製造するための従来のフォトリソグラフィ及びエッチング過程に対して明らかな利点を有している。第一に、印刷は、従来の製造方法に比べて環境に優しいものとなる。第二に、印刷は、従来の過程に比べて相対的に少ない物質損失を含む。第三に、印刷過程はカスタマイズ可能なものである。第四に、印刷過程は高い生産性の能力を持ち、特定の印刷過程ではさらに、コンピューターで制御可能な非接触性の直接堆積過程を介して特定な場所に、正確な量の物質を堆積させる能力も有している。

【0006】

基質へ導電性組成物を印刷する方法には、特定の制限がある。膜タッチスイッチを印刷するために使用されるものなどの産業用導電性インクシステムは一般的に、導電性構成成分として約1000nmの断面直径を有する金属フレークを含み、さらに結合剤として機能するポリマーも含む。しかしながら、これらのフレークベースインクは、一般的に、120以下の温度、若しくは温度に関わらず1分以下の時間では加工することができない。さらに、連続的なポリマーマトリックスであり、更にフレークと共に圧縮する方法であるため、これらの物質はバルク金属導電性のわずか約2から10%の導電性を達成するのみの能力を有するものである。

【0007】

さらに、金属フレークは一緒に焼結しないため、このような物質によって連続的な金属ネットワークは形成されず、このネットワークは前記金属フレークの偶然接触に代わって電気を導電し、その結果バルク金属導電性のわずか約10%導電性を生じる。さらに、金属構成成分としてフレークを含むインクシステムは、得られる最終的な厚さに制限があり、これは、標準フレークサイズは1から2ミクロンの範囲であり、最も薄いトレースは3から4ミクロンである可能性があるためである。

【0008】

他の導電性インクシステム、例えば、米国特許第5,071,826号（Anderson, J. T, et al）、米国特許第5,338,507号（Anderson, J. T, et al）、米国特許第4,599,277号（Brownlow, J. M., et al）、米国特許第7,115,218号（Kydd, P. H., et al.）などでは、分解において金属製有機添加物の使用を用いており、その結果金属フレークに対する化学結合剤として作用する原子金属を生じる。バルク金属の20%にまで上昇した導電性は、そのような添加物を使用した場合可能であるが、前記金属有機添加物を導電性構造へ分解するために高温が必要であり、従ってこれら高温はそのようなインクシステムに関連した使用に適する基質範囲を制限する。

【0009】

多くの金属ナノ粒子システムは文献に記載されており、従って、金属ナノ粒子を調製及び安定化させる方法が多数ある。Haes, A. J. and Van Duyne, R. P., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 10596; Chen, S., et al, J. Phys. Chem. B, 1992, 124, 9898; Li, Y.

10

20

30

40

50

, et al., Langmuir, 2002, 18, 4921; Taleb, A., et al., Chem. Mat., 1997, 9, 950; Yi, K. C., et al., J. Phys. Chem. B., 1994, 98, 38721 Esumi, K., et al., Langmuir, 2000, 16, 2604; Harfensit, S. A., et al., J. Phys. Chem. B, 1996, 100, 13904; Bunge, S. D., Boyle, T. J., et al., Nano. Letters, 2003, 3, 901; Wang, W., et al., Langmuir, 1998, 14, 602; Yamamoto, M., et al., Langmuir, 2006, 22, 8581; Yamamoto, M., Chem. Letters, 2003, 32, 452. これらの方法のいくつかは、粒子を製造するための金属蒸気の凝縮、霧状金属有機塩の熱分解、及び粒子を製造するための化学的還元金属塩溶液の使用を含む。これら製造或いは合成方法の全ては、前記ナノ粒子がお互い相互作用しないか或いは凝集して任意の用途に不適当な巨大な粒子を形成しないように、前記製造されたナノ粒子を安定化することが必要である。従って、金属ナノ粒子凝集を阻止することは最大の実用性を有するインク組成物に非常に重要である。

10

【0010】

安定化のメカニズムは、凝集に対して金属ナノ粒子を安定化する薬剤により、前記金属粒子が低温で焼結する能力に影響を与えるという点から重要である。低温焼結工程は、高温には耐えられない紙などの基質への導電性インクの適用に重要である。前記金属ナノ粒子が焼結する能力に影響を与えることは、次に、前記インクの硬化特徴を定義し、150

20

以上の温度における硬化後のみ、並びに長い硬化時間の後でのみ導電性構造を形成するシステムは、前記粒子を安定化するために使用した方法のため、部分的にそのような準最適な硬化挙動を有する可能性がある。従って、理想的な安定化種は、熱が適用された場合に、前記粒子の焼結工程を妨げることなく、前記粒子の永続的凝集を阻止する。安定化剤を選択する場合の他の検討材料としては、ナノ粒子の保存期間及びその費用に対する前記安定化剤の影響が含まれる。

【0011】

凝集に対して金属ナノ粒子を安定化するためのシステム技術における更なる検討材料は、前記金属ナノ粒子が分散する媒体の選択である。特定の導電性インク組成物は硬化前に基質表面に広がり、従って特定の確定した形態の構造を形成する能力に悪影響を及ぼす。更に、特定の組成物は有機溶媒を取り込んでおり、それを処理するのが難しい。さらに、有機溶媒媒体へ分散された金属ナノ粒子を有するシステムは、一度基質へ堆積させると、その乏しい焼結特性に悩まされることとなり、堆積後に導電性トレースを形成するために比較的高温に比較的時間曝露する必要がある。例えば、Lee, et al., J. of Colloid and Interface Sci, 2006, 304, 92-97. を参照。

30

【0012】

導電性インクにおける金属ナノ粒子の使用に対する一つの潜在的な妨害は、相対的に厚い導電性トレースを形成する能力が限定されていることである。大きな金属粒子(約500nm以上の直径を有するものとして一般的に特徴付けされる)は、低温で焼結しないため用途に制限がある一方、大きな粒子は、金属ナノ粒子が形成できる金属トレースより厚い金属トレースを形成することができる。従って、大きな金属粒子は低温で焼結し導電性構造を形成する能力がないため、製造業者は、導電性構造に結合するために大きな粒子に必要な温度に耐えることができない基質上に厚い導電性構造を形成する能力に制限がある。

40

【0013】

従って、本分野の現在の状況に基づいて、粒子凝集をほとんど若しくは全く示さず、印刷工程を介して堆積させ、中程度の温度に短期間曝露した後、広範囲の基質上に結合性導電性構造を形成することができる、水性金属ナノ粒子組成物、及びそのような組成物を製造する方法に対する必要性が存在する。さらに、そのような組成物を用いることによって

50

導電性構造を形成する方法に対する関連した必要性も存在する。

【0014】

さらに、穏やかな加工条件下、大きな金属粒子を導入して導電性構造を形成することは難しいため、低温のみに耐えられる基質上へ厚い導電性構造を形成する方法に対する必要性もある。そのような方法に適したあらゆる組成物に対する関連した必要性も存在する。

この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、以下のものがある（国際出願日以降国際段階で引用された文献及び他国に国内移行した際に引用された文献を含む）。

【特許文献1】米国特許出願第2004/0013907号

【特許文献2】米国特許出願第2005/0142030号

【特許文献3】米国特許出願第2005/0016851号

【特許文献4】米国特許第6,645,444号明細書

【特許文献5】米国特許第6,765,049号明細書

【特許文献6】米国特許第6,878,184号明細書

【発明の開示】

【発明の効果】

【0015】

基質上に堆積させ、中程度温度条件下で結合性導電性構造を形成することができる水性金属ナノ粒子組成物を提供することに関連した課題の克服において、本発明は、とりわけ、水性媒体に分散された金属ナノ粒子の集団を有する組成物を提供するものであり、少なくとも一部の前記集団は、約1nmから約100nmの範囲の平均断面直径を有するものとして特徴付けされた個々の金属ナノ粒子を有するものである。

【0016】

別の観点において、本発明は、約90秒以下で約140以下の温度で硬化させた後、厚さ約10μm以下の結合性構造を形成することができる金属ナノ粒子混合物を有する組成物を提供し、前記結合性構造は、対応する金属のバルク抵抗率の約2倍から約15倍の範囲の抵抗率を有するものである。

【0017】

更に、本発明は、金属ナノ粒子分散を合成する方法を提供する。さらに詳細に開示されるように、当該方法は、水性媒体において反応させる工程を含み、この反応は、少なくとも1つのリガンドであって、前記リガンドは約1から約20炭素原子を有する尾部に結合したヘテロ原子頭部基を有する、リガンドと、少なくとも一つの還元剤と、水性分散溶液における少なくとも一つの金属塩であって、前記金属塩は、前記分散溶液の容積に基づいて約10グラム/リットルから約600グラム/リットルの範囲の濃度で前記分散溶液に存在するものであり、前記金属塩は、銀、銅、金、亜鉛、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する少なくとも1つのカチオンを有するものである、金属塩とを含むものである。

【0018】

本発明はさらに、基質上に導電性構造を形成する方法を提供する。より詳細に説明されるように、当該方法は、前記基質へ組成物を堆積させる工程であって、前記組成物は金属ナノ粒子の少なくとも一つの集団を有しており、前記集団の少なくとも一部は、約1nmから約100nmの範囲の平均断面直径を有するものとして特徴付けされる個々の金属ナノ粒子を有し、前記ナノ粒子のそれぞれはその表面に結合した少なくとも1つのリガンドを有し、前記リガンドは前記ナノ粒子表面へ結合したヘテロ原子頭部基及び前記ヘテロ原子頭部基へ結合した尾部を有するものである、工程と、前記堆積させた組成物を硬化する工程とを有する。

【0019】

更なる態様において、本発明は導電性構造を形成する方法を提供する。さらに詳細に説明されるように、当該方法は、前記基質へ金属ナノ粒子組成物を堆積させる工程であって、前記組成物は、約90秒以下で約140以下の温度での硬化させた後、対応する金属

10

20

30

40

50

のバルク抵抗率の約2倍から約15倍の範囲の抵抗率を有し、約20 μm以下の厚さを有する結合性導電性構造を形成させる、工程と、前記堆積した組成物を硬化する工程とを有する。

【0020】

概要及び以下の詳細な説明は例示及び説明するのみのものであり、本発明の制限するものではなく、添付された請求項において定義されるものである。本発明の他の観点は、本明細書に提供されるように本発明の詳細な説明を考慮して本分野の当業者には明らかである。

【0021】

本要約は、添付の図面と併せてた場合、以下の詳細な説明と同様にさらに理解されるものである。本願発明の例示的な目的として、本願発明の例示的实施形態が図面に示されているが、本願発明は、開示された特定の方法、組成物、及び装置に限定されるものではない。更に、図面は必ずしも縮尺通りに図示されてはいない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明は、この開示の一部を形成している付属の図面及び実施例と関連して以下の詳細な説明を参照することによってより容易に理解されるであろう。本発明は、本明細書に記載された及び/若しくは示された特異的な装置、方法、適用、条件、或いはパラメータに限定されるものではなく、本明細書で使用された専門用語は、一例として特定の実施形態を記載することを目的とするものであり、請求する本発明の限定を意図したものではない。さらに、添付された請求項を含む明細書で使用されるように、単数形「a」、「an」及び「the」は複数形も含み、文脈で明らかに指示がない限り、特定の数値の参照は少なくともその特定の数値を含むものである。本明細書で用いられたように、「複数(plurality)」という用語は1以上を意味する。値の範囲が表現された場合、別の実施形態はある特定の値から及び/若しくは別の特定の値までを含む。同様に、先行詞「約(about)」を使用して値が近似値として表現された場合、その特定値は別の実施形態を形成するという事は理解されるであろう。全ての範囲が含まれ、且つ組み合わせ可能である。

【0023】

明確にするために、別々の実施形態の文脈中で本明細書に記載された本発明の特定の特性はさらに、単一の実施形態における組み合わせでも提供される。反対に、略して、単一の実施形態の文脈中に記載された本発明の様々な特性はさらに、別々に或いはあらゆるサブコンビネーションでも提供される。さらに、範囲を持って記載された値の参照は、その範囲内の各値及び全値を含む。

【0024】

用語

本明細書で用いられたように、「水性」という用語は、水を含むことを意味する。

【0026】

本明細書で用いられたように、「尾部」という用語は、炭素原子の直鎖、分岐鎖或いは環状鎖を意味し、ここにおいて前記鎖は脂肪族化合物であり、前記鎖は1若しくはそれ以上のそのメンバー炭素原子に結合した1若しくはそれ以上の付加基を有するものである。一例としては、前記鎖メンバーの一つに付着したアルコール基を有する脂肪族炭素原子の鎖である。

【0027】

本明細書で用いられたように、「ヘテロ原子頭部基」という用語は、少なくとも一つの原子を含む基を意味し、ここにおいて前記基内の少なくとも一つの原子は炭素以外の原子である。一例としては、窒素、硫黄或いは酸素である。

【0028】

本明細書で用いられたように、「結合性(cohesive)」という用語は単一体且つ抵抗分離として結合していることを意味する。

10

20

30

40

50

【0029】

本明細書で用いられたように、「錯化 (complexing)」という用語は金属原子或いはイオンと配位結合を形成することを意味する。

【0030】

本明細書で用いられたように、「リガンド」という用語は、別の化学体に結合しより大きな複合体を形成する分子或いは分子群を意味する。一例としては、前記リガンドの孤立電子対から空の金属電子軌道へ電子を供与することを介した配位共有結合によって金属或いは金属イオンと結合するようになる分子群を含む。

【0033】

本明細書で用いられたように、「バルク抵抗率」という用語は、特異的な対象を作り上げる物質の固有抵抗率を意味する。例えば、銀で作られたインドットのバルク抵抗率は銀の固有抵抗率となる。別の例として、銀と金を有する合金で作られたインゴットのバルク抵抗率は銀と金の合金の固有抵抗率となる。

【0035】

本発明の組成物は一般的に、水性媒体に分散した金属ナノ粒子の集団を含み、ここにおいて前記集団の少なくとも一部は約1 nmから約100 nmの範囲の平均断面直径を有するものとして特徴付けされた個々の金属ナノ粒子を有し；前記ナノ粒子のそれぞれはその表面へ結合した少なくとも一つのリガンドを有し、前記リガンドは前記ナノ粒子表面へ結合したヘテロ原子頭部基、及び前記ヘテロ原子頭部基へ結合した尾部を有するものである。

【0036】

ナノ粒子集団は一般的に、2若しくはそれ以上の個々のナノ粒子から成る粒子凝集体、2若しくはそれ以上の個々のナノ粒子から成るナノ粒子フロック、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。個々の金属ナノ粒子の集団の粒子凝集体に対する重量による比は、約1：99から99：1の範囲であるとして考えられ、前記個々の金属ナノ粒子の集団の粒子フロックに対する重量による比は、約1：99から99：1の範囲であるとして考えられるものである。

【0037】

特定の実施形態において、ナノ粒子凝集体は、約100 nmから約10000 nmの範囲の平均断面直径を有しており、ナノ粒子フロックは、約100から約10000 nmの範囲の平均断面直径を有している。

【0038】

個々の金属ナノ粒子は、銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化パラジウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化白金、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含む。

【0039】

前記リガンド尾部は約1から約20炭素原子を有すると考えられる。前記尾部は、直鎖断片、分岐鎖断片、環状断片、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有し、さらに脂肪族鎖、酸性基、アルコール基、両親媒性基、アミン基、及びそれらと同等のもの、若しくはそれらのあらゆる組み合わせを有することができる。

【0040】

適切なヘテロ原子頭部基は、酸素、硫黄、窒素、及びそれらと同等のものを有する。

【0041】

前記水性媒体は水を有し、前記水性媒体はさらに1若しくはそれ以上の極性有機溶媒、1若しくはそれ以上の非極性有機溶媒、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有することができる。適切な極性有機は、アルコール、ポリオール、グリコールエーテル、1-メチルピロリジノン、ピリジン、メチルエチルケトン、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。適切な非極性有機溶媒は、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレ

10

20

30

40

50

ン、 C_5 から C_{14} 分岐パラフィン、 C_5 から C_{14} 非分岐パラフィン、 N,N -ジメチルホルムアミド、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。

【0042】

前記水性媒体は一般的に、約10グラム/リットルから約600グラム/リットルの範囲で、或いは50から200、或いはさらに80から120の範囲で前記金属塩を溶解することができる。

【0043】

前記ナノ粒子は約0.5wt%から約70wt%の範囲で存在し、前記リガンドは約0.5wt%から約75wt%の範囲で存在し、前記媒体は約30から約98wt%の範囲で存在すると考えられるものである。

10

【0044】

いくつかの実施形態において、前記組成物は、約90秒以下で約110 以下の温度で硬化させた後、厚さ約10 μ m以下の結合性構造を形成することができる。前記構造は、前記組成物に存在する対応する金属のバルク抵抗率の約2倍から約15倍の範囲の抵抗率を適切に有するものである。

【0045】

組成物はさらに、約60秒以下で約110 以下の温度で硬化させた後、厚さ約10 μ m以下の結合性構造を形成することができる、若しくは約15秒以下で約140 以下の温度で硬化させた後、厚さ約5 μ m以下の結合性構造を形成することができる、若しくは約10秒以下で約110 以下の温度で硬化させた後、厚さ約2 μ m以下の結合性構造を形成することができる、若しくは約5秒以下で約140 以下の温度で硬化させた後、厚さ約2 μ m以下の結合性構造を形成することができる金属ナノ粒子混合物を有し、ここにおいて前記結合性構造は、前記組成物の対応する金属のバルク抵抗率の約2倍から約15倍の範囲の抵抗率を有するものである。

20

【0046】

適切な混合物は、金属ナノ粒子の集団、リガンド、水性溶媒、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。

【0047】

いくつかの実施形態において、前記金属ナノ粒子集団は個々のナノ粒子、2若しくはそれ以上の個々のナノ粒子から成る粒子凝集体、2若しくはそれ以上の個々のナノ粒子から成る粒子フロック、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有することができる。個々の金属ナノ粒子の集団の粒子凝集体に対する重量による比は約1:99から99:1の範囲であり、個々の金属ナノ粒子の集団の粒子フロックに対する重量による比は一般的に約1:99から99:1の範囲である。他の実施形態において、実質上全ての前記ナノ粒子は凝集体である。他の実施形態において、実質上全ての前記ナノ粒子は、分離した個々のナノ粒子である。

30

【0048】

本発明のいくつかの実施形態において、個々の金属ナノ粒子は約1nmから約100nmの範囲の、若しくは約5nmから約30nm、或いはさらに約10nmから約20nmの範囲の平均断面直径を有する。粒子サイズは、透過電子顕微鏡によって確認された音響減衰分光法を用いて測定され得る。粒子凝集体は、少なくとも約2nm、或いは少なくとも20nm、さらには少なくとも200nmの平均断面直径、若しくは約100nmから約10000nmの範囲の平均断面直径を有し；粒子フロックは約100nmから約10000nmの範囲の平均断面直径を有する。個々の金属ナノ粒子及びリガンドは、本明細書の他の箇所に記載された通りであり；リガンドは、ヘテロ原子頭部基によって一般的に1若しくはそれ以上の金属ナノ粒子の表面へ結合し、不可逆的な凝集に対して安定化された1若しくはそれ以上の金属ナノ粒子を生じるものとして特徴付けされている。

40

【0049】

これら組成物の水性媒体は一般的に水を有し、さらに1若しくはそれ以上の極性有機溶媒、1若しくはそれ以上の非極性有機溶媒、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する

50

ことができる。前記水性溶媒は一般的に、約10グラム/リットルから約600グラム/リットルの範囲で前記金属塩を溶解することができ、適切な極性有機溶媒は、アルコール、ポリオール、グリコールエーテル、1-メチルピロリジノン、ピリジン、メチルエチルケトン、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。適切な非極性有機溶媒は、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、C₅からC₁₄分岐パラフィン、C₅からC₁₄非分岐パラフィン、N,N-ジメチルホルムアミド、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。

【0050】

前記ナノ粒子は約0.5wt%から約70wt%の範囲で存在し、前記リガンドは約0.5wt%から約75wt%の範囲で存在し、前記媒体は約30から約98wt%の範囲で存在する。前記ナノ粒子は約10から約60wt%の範囲で存在し、前記リガンドは約1から約30wt%の範囲で存在し、前記媒体は約30から約98wt%の範囲で存在する。前記ナノ粒子は約15から約55wt%の範囲で存在し、前記リガンドは約2から約25wt%の範囲で存在し、前記媒体は約30から約98wt%の範囲で存在する。さらに、リガンドの量は前記ナノ粒子の重量に対して重量に基づいて約10%である。

10

【0051】

1実施形態において、本発明はリガンドの存在下での金属塩の化学的還元に関するものであり、リガンドは分散媒体における前記金属に錯化或いは結合することができる。前記金属塩は、前記塩が溶媒相に不溶性である場合、固体として溶媒によって溶解される若しくは溶媒に分散され得る。適切な溶媒は、実質的に有機溶媒を含まない水性溶媒を含む。適切な溶媒はさらに、例えば前記金属塩が十分に高濃度(例えば約0.3から約0.9M、或いは約0.45から約0.7M、或いは約0.55から約0.6M)で溶解され得る場合、いくつかの極性有機溶媒も含む。前記金属は銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含む。前記塩アニオンは、硝酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、或いは塩化物を含む。前記還元剤は、それぞれの金属塩を効果的に還元するのに十分な電気化学ポテンシャルと濃度であるべきである。望ましくないイオン副産物を酸性しないヒドラジン、ヒドラジン水和物などの強力な還元剤は適切であり；水素化ホウ素ナトリウムなどの他の還元剤は使用される。

20

【0052】

リガンドは、金属粒子と複合体を形成し、凝集に対して安定化する能力に基づいて選択され；一つの検討材料としては、前記粒子が固まり、乾燥及び熱処理の間硬化することを可能にする前記リガンドの能力が挙げられる。前記粒子が硬化する温度は、前記金属に吸着された前記リガンドによって一部調節される。前記リガンドは、酸素、硫黄或いは窒素などのヘテロ原子を介して前記金属へ結合するものとして特徴付けされ得る。いくつかの実施形態において、前記リガンドのヘテロ原子部分は、カルボキシル、スルホニル、チオール及びそれらと同等のものとして提供される。実施におけるあらゆる特定の理論に束縛されることなく、前記リガンド化合物の複合体部分及び脂肪族バックボーンの相対的温度安定性に基づいて、前記金属ナノ粒子の硬化に悪影響を及ぼす熱処理の間、中間体塩が生じると信じられている。約1から約20炭素原子から成る直鎖脂肪族バックボーンを持つリガンドは特に適している。約20炭素原子以下を有する分岐或いは環状バックボーンは、例えば、前記リガンドが前記溶媒システムに十分に安定である場合、使用される。適切なリガンドは好ましくは、前記脂肪族尾部に約5から約12炭素原子を有することができる。

30

40

【0053】

本発明において、前記金属塩アニオンなどの残基副産物を除去するための洗浄或いは相移動などの合成後処理は必要ない。この工程は必要ないけれども、付加的な洗浄及び加工後工程は使用され得る。前記反応の副産物は前記ナノ粒子混合物に残っており、前記ナノ粒子表面上での前記リガンドの分解を触媒する。特に、硝酸塩アニオンは、自己伝搬化学分解或いは超電導酸化物のアニオン性酸化還元合成において有機酸リガンドと反応し、中

50

間体金属塩を阻止することができる。代わりに、アミンなどの化合物は前記反応産物へ添加され得る、若しくは前記リガンドの分解及び前記ナノ粒子の硬化を同様に触媒する前記リガンド分子の一部であり得る。前記粒子はしばしば、フィルムの形成用にそれらを濃縮するために定着してもよい。

【 0 0 5 4 】

実施における特定の理論に束縛されることなしに、前記金属ナノ粒子は、例えば相互嵌合二重層などのリガンドの自己組織化界面活性剤構造、或いは前記金属ナノ粒子の周囲での小胞構造の形成によって前記水性相へ分散せずに残ることができると信じられている。他の場合において、前記ナノ粒子は、濃縮ナノ粒子及び第二の水性相を有する油性リガンドリッチ相を生じる水性相から相分離できる。前記粒子は、外側に向いた脂肪族部分を有する求核頭部基を介して銀の表面に結合したリガンドによって安定化され得る。前記ナノ粒子表面へ結合しないリガンドの前記脂肪族部分は、前記ナノ粒子の周囲で小胞を形成する結合リガンドの脂肪族部分と関連するものである。実施におけるあらゆる特定の理論に束縛されることなしに、二重層が形成されない場合、前記金属ナノ粒子は油相へ相分離すると信じられている。従って、リガンドは前記粒子の周囲に二重層を形成することができる。前記二重層は破壊され、pHを修飾することによって或いは水性溶媒へ塩を添加することによって前記ナノ粒子が疎水性相を形成する原因となる。

【 0 0 5 5 】

従って、金属ナノ粒子分散を合成する方法は、少なくとも一つのリガンドであって、ここにおいて前記リガンドは約1から約20炭素原子を有する尾部へ結合したヘテロ原子頭部基を有するものである、リガンド；少なくとも一つの還元剤；及び水性分散溶液における少なくとも一つの金属塩であって、ここにおいて前記金属塩は前記分散溶液の容積に基づいて約10グラム/リットルから約600グラム/リットルの範囲の濃度で分散液に存在するものであり、前記金属塩は銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する少なくとも一つのカチオンを有するものである、金属塩が、水性媒体において反応する工程を含む。好ましくは、前記金属塩は銀を有するものである。

【 0 0 5 6 】

一般的に前記尾部は本明細書の他の箇所に記載された通りであり；適切なヘテロ原子頭部基は酸素、硫黄、窒素及びそれらと同等のものを有する。適切なリガンドは、金属ナノ粒子の表面へそのヘテロ原子頭部基によって結合し、凝集に対して少なくとも一部は安定化された金属ナノ粒子を生じることができるものとして特徴付けされている。

【 0 0 5 7 】

適切な還元剤は、例えばヒドラジン、ヒドラジン水和物、水素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、アスコルビン酸、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、及びそれらと同等のもの、若しくはそれらのあらゆる組み合わせなどの、水性システムにおいて金属を還元することができる強力な還元剤を含む。

【 0 0 5 8 】

前記金属塩は一般的に少なくとも一つのアニオンを有し、ここにおいて、前記アニオンは酢酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、塩化物、水和物、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。

【 0 0 5 9 】

適切な分散溶液は水性媒体を有する。別の適切な分散溶液は、有機溶媒を実質的に含まない水性媒体を有し、水を有することができる。前記分散溶液はさらに、1若しくはそれ以上の極性有機溶媒、1若しくはそれ以上の非極性有機溶媒、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有することができる。適切な極性及び非極性溶媒は本明細書の他の箇所に記載された通りである。

【 0 0 6 0 】

反応させる工程は、接触する工程、混合する工程、攪拌する工程、超音波処理する工程

10

20

30

40

50

、かき混ぜる工程、及びそれらと同等の工程を有し；反応させる工程の後、1若しくはそれ以上のリガンドヘテロ原子頭部基は、1若しくはそれ以上の金属ナノ粒子の表面へ結合し、不可逆的な凝集に対して安定化した1若しくはそれ以上の金属ナノ粒子を生じるものとして特徴付けされる。

【0061】

前記方法は一般的に、リガンド及び金属塩を組み合わせる工程であって、それぞれのモル比は約0.1：1から約0.2：0.7の範囲であり、さらには約0.1：1から約0.3から約0.5の範囲である、工程と；前記金属塩及び還元剤を組み合わせる工程であって、それぞれのモル比は約0.7：1から約1：2の範囲であり、他の場合においては前記金属塩及び還元剤はそれぞれモル比で約4：1から約1：2の範囲であり、他の場合においては前記金属塩及び還元剤はそれぞれモル比で約0.6：1から約1.2：1の範囲である、工程とを有する。いくつかの実施形態において、前記方法は、約3から約12の範囲のpHにするために、リガンド、還元剤、金属塩、水性分散溶液の相対量を調節する工程と、前記水性媒体のpHを調節する工程と、それらのあらゆる組み合わせとを有することができる。特定の実施形態において、前記pHは反応の間、塩基性から酸性型の間で変えることができる。

10

【0062】

いくつかの形態において、前記方法は、前記水性媒体、リガンド、還元剤、及び水性分散溶液における金属塩、或いはそれらのあらゆる組み合わせを、反応前に約5 から約200 の温度へ、反応前に約35 から約70 の温度へ、反応前に約40 から約60 の温度へ、加熱する工程を含む。

20

【0063】

前記方法は一般的に反応後の回収工程を含む。前記回収工程は、十分な時間経過を放置する工程であって、反応後に存在するあらゆる水性媒体におけるナノ粒子の濃度が約0wt%から約70wt%の範囲、若しくは約0.5wt%から約30wt%の範囲、或いは約2wt%から約20wt%の範囲、若しくは約3wt%から約7wt%の範囲にあるものである、工程と、次に前記反応産物を回収する工程とを含むことができる。いくつかの場合において、前記回収工程は、十分な時間経過を放置する工程であって、反応後に存在するあらゆる水性媒体におけるナノ粒子の濃度が約0.5wt%から約70wt%の範囲、或いは約5wt%から約60wt%の範囲である、工程と、前記水性媒体をデカントする工程と、前記反応産物を回収する工程と、前記デカントされた水性媒体を限外濾過し前記デカントされた媒体に存在するあらゆるナノ粒子を回収する工程とを有する。いくつかの場合において、ナノ粒子を有するケーキ(cake；固形物)が形成されるであろう。そのようなケーキは約25wt%から約70wt%を有することができる。他の実施形態において、浮遊物が形成され、それは0wt%から約30wt%ナノ粒子までを有することができる。ナノ粒子の分布は、浮遊物及びケーキの間で分配され得る。前記回収工程は、前記媒体に存在するナノ粒子を回収するために、固定された反応産物がない場合、反応後に存在するあらゆる水性媒体を限外濾過する工程を含むことができる。

30

【0064】

いくつかの実施形態において、前記反応させる工程は、前記水性媒体、リガンド及び還元剤を、第二の攪拌反応器の内容物と液体連結(fluid communication)できる第一の攪拌反応器へ連続的に導入する工程を有する。適切な媒体、リガンド及び還元剤、同様にこれら成分のお互いに対する適切な割合は、本明細書の他の箇所に記載されている。前記水性媒体、リガンド、還元剤及び水性分散溶液における金属塩は、本明細書の他の箇所に説明された通り加熱される。一般的に、前記第一の反応器の滞留時間は実質的完成へと進行する反応を生じさせるには十分なものであり、前記方法は第一の反応器の内容物を第二の反応器へと連続的に輸送する工程を含むことができ；前記第二の反応器における滞留時間は、前記反応が本質的に全て完了へと進行するのを可能にするのに十分であると考えられる。

40

【0065】

50

本明細書に記載された前記方法はさらに、1若しくはそれ以上の回収工程も含むことができる。

【0066】

本発明に従って合成された金属ナノ粒子及びこれらのナノ粒子を硬化することによって形成された前記構造は、図1(A)、1(B)及び1(C)に示されている。図1(A)は、本発明に従って製造された銀ナノ粒子を示している。図1(A)のスケールバーと前記粒子の比較によって明らかになるように、本発明に従って製造された一般的なナノ粒子は100nm以下のウェルの幅を有する。図1(B)は、約1分間約100で硬化した後本発明に従って製造された金属ナノ粒子によって形成された構造を示している。図1(C)は約3分間約80で硬化した後本発明に従って製造された金属ナノ粒子によって形成された構造を示している。

10

【0067】

図2は、本発明の特定の実施形態におけるナノ粒子凝集体を伴った個々の粒子の存在を示したものである。この図は、重量ベースで、前記個々のナノ粒子から成るナノ粒子凝集体と比較した、本発明に従って合成された個々の金属ナノ粒子の集団を示している。

【0068】

基質上に導電性構造を形成する方法は、前記基質へ組成物を堆積させる工程であって、ここにおいて前記組成物は金属ナノ粒子の少なくとも一つの集団、約1nmから約30nmの範囲の平均断面直径を有するものとして特徴付けされた個々の金属ナノ粒子を有する前記集団の少なくとも一部を有し；前記ナノ粒子のそれぞれはその表面へ結合した少なくとも一つのリガンドを有し、前記リガンドは前記ナノ粒子表面へ結合したヘテロ原子頭部基及び前記ヘテロ原子頭部基へ結合した尾部を有する、工程と；前記堆積された組成物を硬化する工程とを有する。

20

【0069】

前記堆積させる工程は、印刷方法を含むことができ；適切な印刷方法はフレキソ印刷、輪転グラビア印刷、石版印刷、インタリオ印刷、凸版印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、レーザー印刷、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含む。

【0070】

これらの方法の組成物に関して、金属ナノ粒子の一般的な集団、同様に適切なりガンド、及び許容可能な水性媒体は、本明細書の他の箇所に記載された通りである。

30

【0071】

金属ナノ粒子ベースインクの処方における更なる検討材料は流動学である。そのインク流動学は、前記固体成分の変形挙動及び前記成分の流体挙動に影響される。Mezger, T.G., *The Rheology Handbook*, 2002, published by Vincentz Verlag, Hannover, Germany; Verstrat, D.W., *Research Report, Formulating with Associative Rheology Modifiers*, Alco Chemical website (www.alcochemical.com) Alco Chemical Company, Division of National Starch and Chemical Company, Chattanooga, TN; Manshausen, P., Borchers GmbH, Monheim, Germany, Presented at the 6th Nurnberg Congress, April, 2001を参照のこと。これらの挙動は、望ましい基質へ前記インクを堆積させる或いは印刷する工程の間、前記インク上に付与されたせん断力に対する反応である。添加物は、前記望ましい流体特性が前記金属トレース或いはフィルムの電気特性及び接着性に対する最低限の有害効果で達成されるように、前記インク流動学を修飾することができる。

40

【0072】

流動学修飾因子に対する多くの選択が存在し(Manshausen, P., Borchers GmbH, Monheim, Germany, Presented at t

50

he 6th Nurnberg Congress, April, 2001; Young, V. L. and Hickman, A. D., Dow Latex Technotes, January 6, 1992を参照のこと)、これには結合性及び非結合性有機増粘剤、さらには無機増粘剤が含まれる。結合性増粘剤は一般的に、前記金属ナノ粒子及び接着に利用されたポリマー結合粒子などの、インクにおける成分に関連するものである。非結合性増粘剤は水性相と相互作用を有し、基本的には水の粘性を高めるものである。

【0073】

本方法の組成物は、1若しくはそれ以上の流動学修飾因子を含むことができる。いくつかのそのような修飾因子は、疎水的に修飾されたポリエーテルポリウレタン、疎水的に修飾されたポリエーテル、疎水的に修飾されたアクリル増粘剤、疎水的に修飾されたセルロースエーテル及びそれらと同等の物などの結合性増粘剤を含むことができる。代わりに、前記流動学修飾因子は、(メタ)アクリル酸から重合されたユニットを有するポリマーなどのアルカリ溶解性乳剤などの増粘因子を含むことができ、ここにおいて適切なポリマーは(メタ)アクリル酸のホモポリマー、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸のコポリマー、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有するものである。増粘因子はさらに、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビノガラクチン、デキストラン、スターチ、酸膨潤性乳剤、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、或いはそれらのあらゆる組み合わせなどのセルロースベース物質を含むこともできる。一般的に、流動学修飾因子は、約0wt%から約15wt%の範囲で、或いは約0wt%から約7wt%の範囲で、さらには約0wt%から約3wt%の範囲で存在している。

【0074】

商業的印刷装置で印刷されるインクとして実施可能な処方調合はさらに、一般的に前記望ましい基質への前記硬化インクの接着を可能にする或いは増強する、前記基質上の前記インクの湿潤を増加する、及び前記インクの流動学的或いは流体特性を修飾する因子の追加も必要とする。

【0075】

一般的に金属ナノ粒子は、ポリエステル、ポリプロピレン及び紙などとして一般的に使用される未処理基質へは接着しないであろう。従って、接着剤、結合剤或いはそれらのあらゆる組み合わせは、添加物が前記望ましい基質の表面へ化学的或いは物理学的結合を達成するように、前記金属ナノ粒子分散へ添加される。理想的には、これらの添加物は、前記金属ナノ粒子の連続的結合性フィルム或いは構造への硬化或いは焼結工程を阻止或いは妨害しないものである。加えて、前記接着増強添加物は、前記ナノ粒子の安定性に影響を及ぼさないものを選択すべきである。接着促進添加物は一般的に、前記インクが前記基質表面を湿らせるのを助長する界面活性剤を含む。

【0076】

従って、開示された本方法の前記組成物はさらに結合剤を有し、これはラテックス、前記ナノ粒子の溶媒媒体に溶解性である或いは前記ナノ粒子と適合できるポリマー、ポリマーラテックス、乳剤ポリマー、ポリイミド、シリコン、フルオロカーボン、ポリアミド酸、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、若しくはそれらのあらゆる組み合わせを含むことができる。前記結合剤は約0wt%から約20wt%の範囲で、或いは約0wt%から約7wt%の範囲で、或いは約0wt%から約5wt%の範囲で存在すると考えられる。

【0077】

本方法に適切な基質は、ガラス、セラミック、ポリマー、シリコン、窒化物、炭化物、セラミック前駆体、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含む。適切なポリマーは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル酸ポリマー、ポリエチレナフタレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、液体結晶ポリマー、ポリカーボネート、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含む。いくつかの実施形態において、前記基質は、紙、合成加工紙、段ボール、被覆段ボール紙、非被覆段ボ

10

20

30

40

50

ール紙、布地、及びそれらと同等のものを有する。

【0078】

いくつかの例において、前記基質の表面の少なくとも一部は、前記堆積された組成物へ接着可能な表面を生じるように修飾され得ると考えられる。

【0079】

本発明のいくつかの実施形態において、前記組成物はさらに金属粒子を有する。そのような粒子は一般的に約200nmから約20000nmの範囲の、約500nmから約10000nmの範囲の、或いは約800nmから約3000nmの範囲の幅を有する。適切な粒子は、銀、銅、金、亜鉛、カドミウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、白金、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化パラジウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化白金、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化インジウム、或いはそれらのあらゆる組み合わせを有する。

10

【0080】

本発明の硬化工程は一般的に、前記堆積させた組成物を約90秒以下で約110以下の温度に曝露する工程であって、前記方法によって形成された構造は一般的に約20μm以下の厚さを有するものである、工程；或いは前記堆積させた組成物を約60秒以下で約110以下の温度に曝露する工程であって、前記方法によって形成された構造は一般的に約15μm以下の厚さを有するものである、工程；或いは前記堆積させた組成物を約30秒以下で約140以下の温度に曝露する工程であって、前記方法によって形成された構造は一般的に約15μm以下の厚さを有するものである、工程；或いは前記堆積させた組成物を約30秒以下で約110以下の温度に曝露する工程であって、前記方法によって形成された構造は一般的に約8μm以下の厚さを有するものである、工程；或いは前記堆積させた組成物を約20秒以下で約140以下の温度に曝露する工程であって、前記方法によって形成された構造は一般的に約8μm以下の厚さを有するものである、工程を有する。

20

【0081】

導電性構造を形成する方法は、金属ナノ粒子組成物を前記基質へ堆積させる工程であって、ここにおいて前記組成物は約90秒以下で約110以下の温度で硬化させた後、対応する金属のバルク抵抗率の約2倍から約15倍の範囲の抵抗率を持ち、約20μm以下の厚さを有する結合性且つ導電性構造を形成することができるものである、工程と、前記堆積させた組成物を硬化させる工程とを含む。

30

【0082】

適切な堆積工程は本明細書の他の箇所に記載されている。ナノ粒子組成物は、金属ナノ粒子の集団、リガンド、媒体、或いはそれらのあらゆる組み合わせを含むものとして考えられており、それら全ては本明細書の他の箇所に議論されている。

【0083】

適切な組成物はさらに、本明細書の他の箇所に記載されたように流体学修飾因子も含む。前記組成物は、本明細書の他の箇所に記載されたように結合剤をさらに有すると考えられる。適切な組成物はさらに、本明細書の他の箇所に記載されたように金属粒子も含む。

40

【0084】

図3は、先行技術の組成物及び本発明によって提供された組成物に対する硬化時間の関数としての抵抗率を示している。示されたように、本発明によって合成された金属銀ナノ粒子を有する組成物の抵抗率(トレース(b))は、約1分間約85の温度で硬化した後、バルク銀の抵抗率(トレース(a))と同程度の抵抗率を達成する。トレース(c)は、本発明によって合成された金属銀ナノ粒子、及び流動学修飾因子及び結合剤などの特定の添加物を有する組成物を示しており、示されたように、その組成物も約6分間約100の温度で硬化された後、バルク銀の抵抗率に近づいた。トレース(d)は、住友金属鉱山株式会社(日本)によって製造された組成物を示しており、この組成物(http://www.smm.co.jp/b_info_E/b10_E.html)は150で

50

硬化させた場合、全ての硬化時間で、本発明に従って製造された組成物の抵抗率より高い抵抗率を達成するものである。トレース(e)は住友(日本)によって製造された組成物であり、これも100で硬化させた場合、全ての硬化時間で、本発明に従って製造された組成物の数桁大きい抵抗率を有するものとして特徴付けされている。

【0085】

実施例

以下は、ただの代表例である限定されない実施例であり、必ずしも本発明の範囲を制限するものではない。

【実施例1】

【0086】

初期溶液は、7.5グラムの水酸化アンモニウム(重量で30%アンモニア)を275グラムの水へ添加し; 13.5グラムのヘプタン酸をこの溶液に添加し、その後20.9グラムの50%ヒドラジン水和物水溶液を添加することによって調合した。前記水酸化アンモニウムは、酸が水に溶解させるために必要であった。別々に、36グラムの硝酸銀は175グラムの水へ溶解した。前記硝酸銀溶液は、窒素存在下で攪拌しながら前記初期溶液へ添加した。結果生じた産物は凝集し固定された。過剰な水はデカントした。濃縮された産物は0.5mil巻線ロッドの5milポリエステルフィルムへと広げ、次に1から2分間80及び100で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。

10

【実施例2】

【0087】

初期溶液は、2.1グラムの水酸化アンモニウム(重量で30%アンモニア)を50グラムの水へ添加し; 7.8グラムのヘプタン酸をこの溶液へ添加し、その後3グラムの50%ヒドラジン水和物水溶液を添加することによって調合した。別々に、10グラムの硝酸銀は50グラムの水に溶解した。この硝酸銀溶液は窒素存在下で攪拌しながら前記初期溶液へ添加した。結果生じた産物は固定され、過剰な水はデカントした。

20

【0088】

濃縮された産物は0.5mil巻線ロッドの5milポリエステルフィルムへと広げ、次に1から2分間80及び100で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。1分間100で硬化されたサンプルの重量抵抗率は、0.39グラム-オーム/m²(2xバルク銀以下)であると測定された。

30

【実施例3】

【0089】

インク組成物は、50グラムの球状銀粉末(1から2µm平均直径)を、3wt%のアクリルコポリマーラテックス(55wt%ポリマー)、2wt%のポリビニルアルコール(水中で25wt%、Mwは8,000-9,000)、及び1wt%エチレングリコールも含む実施例1の35wt%ナノ粒子分散50グラムへ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、すり鉢で粉碎し、均一混合物が得られるまですりつぶした。結果得られたインクのフィルムは、0.0015'' Birdフィルム塗布器で0.005''厚さの未処理ポリエステルフィルムへ堆積させた。湿潤フィルムは30秒間100で、その後140で60秒間硬化させた。結果生じた銀フィルムの重量抵抗率は、1.3グラム-オーム/m²で、バルク銀の約8倍の抵抗率であると測定された。前記フィルムの前記基質への接着は、4''幅のScotch brandテープ(3M Corporation)を前記フィルムに適用し、人差し指(指の爪ではない)で圧力を掛けることで前記フィルムへの接着を確実にすることによってテストした。前記テープは次に、90°の角度で前記基質に対して垂直に上方へ引っ張りながら素早くはがした。このテープテスト方法は、テープテストによる接着測定のASTM D3359-02標準テスト方法から派生している。前記トレースのバルクから前記銀がわずかにはがれたことが観察された(5が完全なテープであり、4.215)が、銀は前記基質からはがれていなかった。この失敗は、前記銀粒子間の結合性失敗であると観察された。

40

【実施例4】

50

【0090】

インク組成物は、50グラムの球状銀粉末（1から2ミクロン平均直径）を、10wt%ポリビニル酢酸-ポリエチレンコポリマーラテックス（50wt%ポリマー）、2wt%のポリビニルアルコール（水中で25wt%、Mwは8,000から9,000）及び1wt%エチレングリコールも含む35wt%ナノ粒子分散の50グラムへ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、すり鉢で粉碎し、均一混合物が得られるまですりつぶした。結果生じたインクのフィルムは、#16巻線ロッド（0.016''ワイヤー直径、0.001''湿潤フィルム厚さ）で0.005''厚さ未処理ポリエステルフィルムへ堆積させた。前記湿潤フィルムは30秒間100 で、その後140 で30秒間硬化させた。結果生じた銀フィルムの重量抵抗率は、1.0グラム-オーム/m²で、バルク銀の抵抗率の約6.2倍になると測定された。前記基質への前記フィルムの接着は実施例2に記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記基質への前記フィルムの接着は非常に優れており（4.8/5）、銀のトレースのみが前記基質からはがれ（結合性失敗）、前記基質からはがれた銀は観察されなかった。

10

【実施例5】

【0091】

インク組成物は、25グラムの球状銀粉末（1から2μm平均直径）を3wt%アクリルコポリマー（55wt%ポリマー）、及び4wt%のポリアクリルアミド（水中で50wt%）も含む35wt%ナノ粒子分散の50グラムへ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、すり鉢で粉碎し、均一混合物が得られるまですりつぶした。結果生じたインクのフィルムは、#16巻線ロッド（0.016''ワイヤー直径、0.001''湿潤フィルム厚さ）で0.005''厚さ未処理ポリエステルフィルムへ堆積させた。前記湿潤フィルムは30秒間100 で、その後130 で60秒間硬化させた。結果生じた銀フィルムの重量抵抗率は、1.71グラム-オーム/m²で、バルク銀の抵抗率の約10.7倍であると測定された。前記基質への前記フィルムの接着は、実施例2に記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記基質への前記フィルムの接着は非常に優れており（4.8/5）、銀のトレースのみが前記基質からはがれ（結合性失敗）、前記基質からはがれた銀は観察されなかった。

20

【実施例6】

【0092】

インク組成物は、65グラムの球状銀粉末（1から2μm平均直径）を3wt%アクリルコポリマー（55wt%ポリマー）、1.5wt%のポリアクリルアミド（水中で50wt%）、及び1wt%プロピレングリコールも含む35wt%ナノ粒子分散の80グラムへ添加することによって調合された。前記物質は一緒によく混合し、すり鉢で粉碎し、均一混合物が得られるまですりつぶした。結果生じたインクのフィルムは、#16巻線ロッド（0.016''ワイヤー直径、0.001''湿潤フィルム厚さ）で0.005''厚さ未処理ポリエステルフィルムへ堆積させた。前記湿潤フィルムは30秒間100 で、その後130 で60秒間硬化させた。結果生じた銀フィルムの重量抵抗率は、1.31グラム-オーム/m²で、バルク銀の抵抗率の約8倍であると測定された。前記基質への前記フィルムの接着は、実施例2に記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記基質への前記フィルムの接着は優れており（4.2/5）、前記トレースのバルクからわずかに銀がはがれた（結合性失敗）が、前記基質から銀ははがれていなかった。

30

40

【実施例7】

【0093】

インク組成物は、52グラムの球状銀粉末（1から2μm平均直径）を3wt%アクリルコポリマー（55wt%ポリマー）、1.5wt%のポリアクリルアミド（水中で50wt%）、及び1wt%プロピレングリコールも含む35wt%ナノ粒子分散の64グラムへ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、さらに5分間ボルテックス塗料ミキサーで混合した。結果生じたインクのフィルムは、#16巻線ロッド（0.016''ワイヤー直径、0.001''湿潤フィルム厚さ）で0.005''厚さ未

50

処理ポリエステルフィルムへ堆積させた。前記湿潤フィルムは20秒間60 で、その後130 で40秒間硬化させた。結果生じた銀フィルムの重量抵抗率は、1.00グラム・オーム/m²で、バルク銀の抵抗率の約6倍であると測定された。前記基質への前記フィルムの接着は、実施例2に記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記基質への前記フィルムの接着は非常に優れており(4.9/5)、わずかな銀のトレースのみが前記表面からはがれ(結合性失敗)、前記基質からはがれた銀は観察されなかった。さらに、結果生じたサンプルは、膨張性形態(単一しわ)及びより圧縮形態(単一しわ)に折られており、固いしわが各サンプル上に指先(指の爪ではない)で作られていた。

【実施例8】

【0094】

インク組成物は、10グラムのFloetrol(The Flood Company)を40グラムの35wt%ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、結果生じたインクのフィルムは0.0005'直径巻線ロッドで0.005'厚さ未処理ポリエステルフィルムへ堆積させ、次に90秒間130 で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、4'幅のScotch brandテープ(3M Corporation)を前記フィルムに適用し、人差し指(指の爪ではない)で圧力を掛けることで前記フィルムへの接着を確実にすることによってテストした。前記テープは次に、90°の角度で前記基質に対して垂直に上方へ引っ張りながら素早くはがした。このテープテスト方法は、テープテストによる接着測定のASTM D3359-02標準テスト方法から派生している。何の物質

10

20

【実施例9】

【0095】

インク組成物は、10グラムのポリビニルアルコール(9,000から10,000 Mw、80%加水分解)の25wt%溶液を40グラムの35wt%銀ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、結果生じたインクのフィルムは0.0005'直径巻線ロッドで0.005'厚さ未処理ポリエステルフィルムへ堆積させ、次に90秒間130 で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、以前に記載したテープテスト方法を用いて評価した。いくつかの物質は前記基質からはがれたが、前記インクのほとんどが前記基質上へ残った。

30

【実施例10】

【0096】

調合された状態のフィルム、35wt%銀ナノ粒子分散は、0.0005'直径巻線ロッドで5milポリエステルフィルムへ堆積させ、次に60秒間85 で硬化し、その結果結合性導電性銀フィルムを生じた。結果生じたフィルムは、0.38グラム・オーム/m²(IPC-TM-650、番号2.5.17.2)の重量抵抗率を有していた。前記基質への前記フィルムの接着は、以前に記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記物質の全てが前記基質からはがれた。

【実施例11】

【0097】

インク組成物は、2.6グラムの商業的に利用可能な疎水的に修飾されたヒドロキシエチルセルロースの1或いは2wt%溶液を19.2グラムの40wt%銀ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、結果生じたインクのフィルムは0.0003'直径巻線ロッドで0.005'厚さポリエステルフィルムへ堆積させ、次に90秒間130 で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、以前に記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記物質の全ては前記基質からはがれた。

40

【実施例12】

【0098】

インク組成物は、0.5グラムの疎水的に修飾されたエトキシレート化ウレタン流動学

50

修飾因子の溶液を10グラムの34wt%銀ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は一緒によく混合し、結果生じたインクのフィルムは0.0003''直径巻線ロッドで0.005''厚さポリエステルフィルムへ堆積させ、次に60秒間100で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、以前記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記物質の全ては前記基質からはがれた。

【実施例13】

【0099】

インク組成物は、0.36グラムのアラビノガラクタン木質ゴム(Larex Grade 100)を18.2グラムの35wt%銀ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は0.0003''直径巻線ロッドで0.005''厚さポリエステルフィルムへ堆積させ、次に60秒間100で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、以前記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記物質のいくつかは前記基質からはがれた。

10

【実施例14】

【0100】

インク組成物は、0.63グラムの50wt%ポリアクリルアミド溶液(Aldrich 10,000 Mw)を12.57グラムの40wt%銀ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は0.0003''直径巻線ロッドで0.005''厚さポリエステルフィルムへ堆積させ、次に60秒間100で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、実施例1に以前記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記物質は前記基質からはがれなかった。

20

【実施例15】

【0101】

インク組成物は、0.44グラムの25wt%ポリビニルアルコール溶液(Aldrich 9,000から10,000 Mw)及び1.14グラムのアクリルナノ粒子ラテックス分散を22.2グラムの35wt%銀ナノ粒子分散へ添加することによって調合した。前記物質は0.0003''直径巻線ロッドで0.005''厚さポリエステルフィルムへ堆積させ、次に30秒間130で硬化させ、結合性導電性銀フィルムを生じた。前記基質への前記フィルムの接着は、実施例2に以前記載されたテープテスト方法を用いて評価した。前記物質のいくつかは前記基質からはがれた。

30

【0102】

比較例

実施例1の物質は、Hiraiの方法(Hirai, et al., Chemistry Letters, 1992, 1527-1530; Hirai, et al., J. of Colloid and Interface Sci., 1993, 161, 471-474)と同様に、塩化ナトリウム誘導によってヘキサンへと移した。ヘキサン及び塩化ナトリウム溶液を、実施例1の物質を濃縮するために添加し、前記二相を10分間磁石スターラーバーで混合した。前記銀ナノ粒子は、非水性相へ相を移した(恐らく全てのイオン種が水性相に残存している)。懸濁された銀粒子を有する前記溶媒相は水相から分離した。120で相移動物質を硬化させる試みがなされた場合、前記銀は硬化せず、この温度で期間延長した後でさえ油性銀フィルムが残存した。

40

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1A】図1Aは、本発明によって合成された銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(「TEM」)顕微鏡図を示したものである。

【図1B】図1Bは、約100で1分間硬化した、本発明の組成物を含むトレースの走査型電子顕微鏡(「SEM」)顕微鏡図を説明したものである。

【図1C】図1Cは、約85で3分間硬化した、本発明の組成物を含むトレースのSEM顕微鏡図を示したものである。

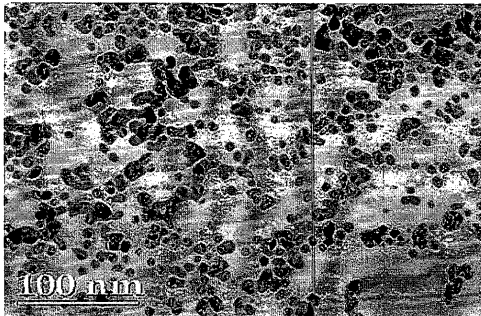
50

【図2】図2は、本発明の組成物の、重量ベースでの粒子サイズ分布を示したものである。

【図3】図3は、本発明によって提供された特定の組成物及び特定の先行技術組成物の硬化時間に対する重量抵抗率を示したものである。

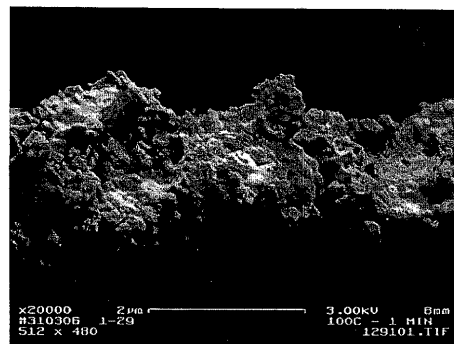
【図1A】

Figure 1(A)



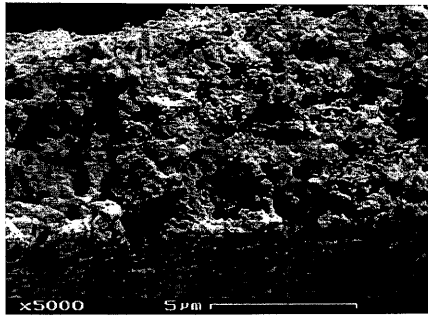
【図1B】

Figure 1(B)



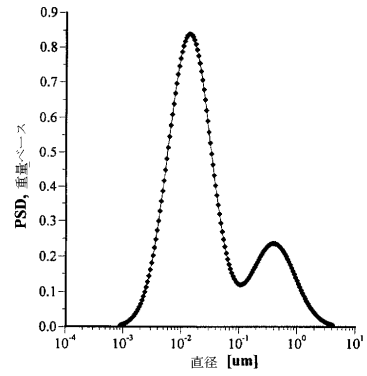
【 図 1 C 】

Figure 1(C)



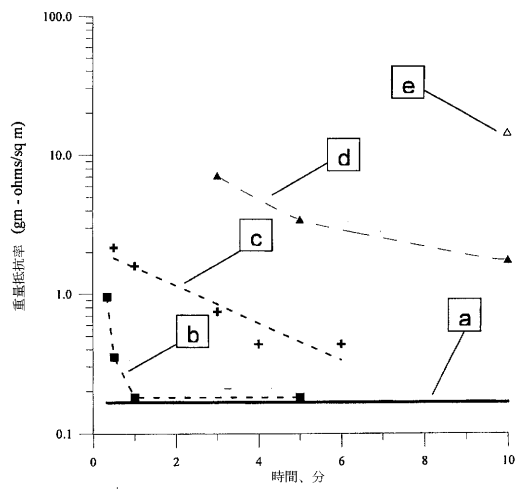
【 図 2 】

Figure 2



【 図 3 】

Figure 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/02	B
H 0 1 B	1/22	(2006.01)	H 0 1 B	1/22	Z
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	H 0 1 B	13/00	Z
C 0 9 C	1/62	(2006.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 C
C 0 9 D	11/10	(2014.01)	C 0 9 C	1/62	
			C 0 9 D	11/10	

- (31)優先権主張番号 60/752,628
(32)優先日 平成17年12月21日(2005.12.21)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/613,136
(32)優先日 平成18年12月19日(2006.12.19)
(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

- (72)発明者 ワルゴ、クリストファー、ジェイ。
アメリカ合衆国、0 8 8 7 3 ニュージャージー州、ソマーセット、1 6 クーン ストリート

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 特表2005-536634(JP,A)
特開2002-121606(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 9 / 0 0 - 9 / 3 0
B 2 2 F 1 / 0 0 - 8 / 0 0
C 0 1 G 3 / 0 2
C 0 1 G 5 / 0 0
C 0 1 G 7 / 0 0
C 0 9 C 1 / 6 2
C 0 9 D 1 1 / 1 0
H 0 1 B 1 / 2 2
H 0 1 B 1 3 / 0 0