

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/090881 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/20 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079925
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 22 日(22.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-292582 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
ソー株式会社(TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒
7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地
Yamaguchi (JP). 公益財団法人相模中央化学研究所
(Sagami Chemical Research Institute) [JP/JP]; 〒
2521193 神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1
Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木下 智之
(KINOSHITA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川
県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社
東京研究センター内 Kanagawa (JP). 大島 憲昭

(OSHIMA, Noriaki) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬
市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社 東京
研究センター内 Kanagawa (JP). 川畑 貴裕
(KAWABATA, Takahiro) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川
県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社
東京研究センター内 Kanagawa (JP). 山川 哲(YA-
MAKAWA, Tetsu) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬
市早川 2 7 4 3 番地 1 公益財団法人相模中央
化学研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒
1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地
S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: COPPER-CONTAINING COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCTION OF METAL COPPER FILM, AND MET-
AL COPPER FILM

(54) 発明の名称: 銅含有組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜

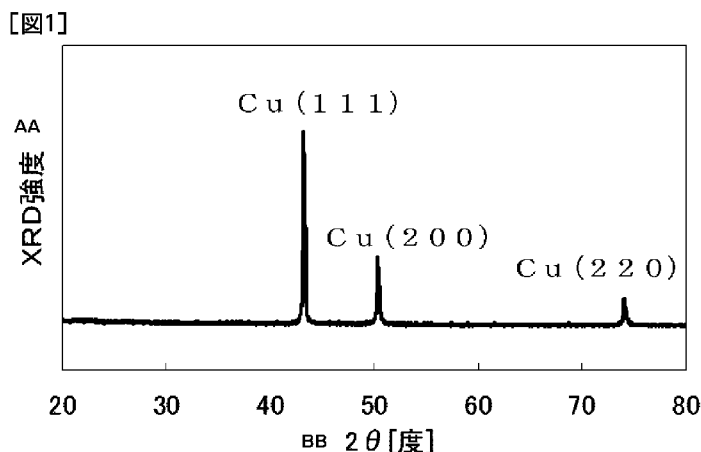


FIG. 1:
AA XRD INTENSITY
BB 2θ (DEGREE)

(57) Abstract: Provided are: a composition for
producing a metal copper film from a com-
pound containing copper having a high atomic
valency; a process for producing a metal copper
film; and a metal copper film. A metal copper
film can be produced by coating a copper-con-
taining composition to form a coating film com-
prising the copper-containing composition and
heating the coating film in an inert gas, a hydro-
gen gas or a mixed gas composed of an inert
gas and a hydrogen gas, wherein the cop-
per-containing composition comprises a copper
inorganic compound, a linear, branched or cyc-
lic alcohol having 1-18 carbon atoms, a Group-
VIII metal catalyst, a binder resin, a binder res-
in curing agent and a copper organic complex.
A metal copper film can also be produced by
coating a copper-containing composition to
form a coating film comprising the copper-con-
taining composition and heating the coating
film in an inert gas, a hydrogen gas or a mixed
gas composed of an inert gas and a hydrogen
gas, wherein the copper-containing composition
comprises a copper inorganic compound, a lin-
ear, branched or cyclic alcohol having 1-18 car-
bon atoms, a Group-VIII metal catalyst, a bind-

er resin, a binder resin curing agent, a copper organic complex and a rheology control agent.

(57) 要約:

[続葉有]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

銅の高原子価化合物から金属銅膜を製造する組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜を提供する。銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類と、V I I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、および銅有機錯体と、を含有する銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を、不活性ガス、水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱して金属銅膜を製造する。また、銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類と、V I I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、レオロジー調整剤と、を含有する銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を、不活性ガス、水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱して金属銅膜を製造する。

明 細 書

発明の名称：

銅含有組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜

技術分野

[0001] 本発明は、銅含有組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜に関するものである。

背景技術

[0002] フラットパネルディスプレイの大型化が進むとともに電子ペーパーに代表されるフレキシブルディスプレイが注目されている。フレキシブルディスプレイには、配線や電極用として種々の金属膜が使用されている。金属膜の形成方法としては、スパッタリングや真空蒸着を用い、フォトリソグラフ法を使用したフォトリソグラフ法によって種々の回路パターンや電極を形成している。

[0003] 近年、パターンの形成に必要な工程数の低減が可能であり、大量生産、低コスト化に適した配線・電極膜の形成方法として、スクリーン印刷やインクジェット法等の塗布方式の金属膜形成が盛んに検討されている。この方法は、導電性金属微粒子を有機バインダーや有機溶剤等に混合し、ペーストあるいはインク状にしたものを、スクリーン印刷やインクジェット法により基板上に直接パターン形成した後、焼成して配線、電極を形成するものである。従来のフォトリソグラフ法に比べてプロセスが簡易となり、大量生産、低コストの配線・電極形成が可能となるだけでなく、エッチング工程における排水処理等が不要となるため、環境負荷が小さいという特徴も有する。また、低温プロセスであるため、プラスチックやシート状基板を使用するフレキシブルディスプレイ用の金属膜形成法としても注目されている。

[0004] 塗布方式による金属膜製造で用いる塗布剤は、あらかじめ調製した導電性金属微粒子を高分子保護コロイド等を用いて取り出す工程が必要である（例えば非特許文献1参照）。一方、アルコール類と金属触媒を用いて、金属の高原子価化合物から金属膜を製造する組成物および製造方法が開示されてい

る（例えば特許文献 1 参照）。この方法は、製造プロセスの簡略化の観点からは、従来の製造法より優れている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開 2 0 1 0 - 1 2 1 2 0 6 号公報。

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「導電性ナノフィラーと応用製品」、シーエムシー出版、2 0 0 5 年、9 9 - 1 0 6 頁。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 に記載の方法で形成した金属銅膜の抵抗率は、 $20\ \mu\Omega\text{cm}$ 以上であり、実デバイスへの適用に当たっては、より抵抗値の低い金属銅膜の形成法が必要となる。本発明は、上記課題を解決する銅含有組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類と、V I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、を含有することを特徴とする銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を不活性ガス、水素、または不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することにより、低抵抗率の金属銅膜が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類と、V I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、を含有することを特徴とする銅含有組成物に関するものである。

[0009] また、本発明は、本銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を、不活性ガス、水素、または、不活性ガスと水素の

混合ガス中で、加熱することを特徴とする金属銅膜の製造方法に関するものである。また、本発明は、銅、V I I I 族金属触媒、およびバインダー樹脂硬化物から成ることを特徴とする金属銅膜に関するものである。

[0010] また本発明は、銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類と、V I I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、レオロジー調整剤と、を含有することを特徴とする銅含有組成物に関するものである。また本発明は、本銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を、不活性ガス、水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを特徴とする金属銅膜の製造方法に関するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低抵抗率の金属銅膜を製造することができる。得られた金属銅膜は、導電膜、導電性パターン膜、電磁波遮蔽膜、防曇用膜等に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例 2 の加熱後の膜の X 線回折パターンを示す図である。

[図2]実施例 1 3 の絶縁抵抗の経時変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] まず、本発明の銅含有組成物について説明する。

本発明の銅含有組成物に用いることのできる銅無機化合物としては、具体的には、酸化銅 (I)、酸化銅 (II)、窒化銅 (I)、炭酸銅 (II)、水酸化銅 (II) または硝酸銅 (II) 等の銅無機化合物を例示することができる。金属銅膜の製造が容易な点で、酸化銅 (I) または酸化銅 (II) が好ましい。また、これらの酸化物は金属銅粒子を被覆していてもよい。金属銅膜の製造が容易な点で、金属銅粒子を被覆した酸化銅 (I) または酸化銅 (II) がさらに好ましい。ここで、括弧内の数字は、銅の原子価を表し、以下も同じである。

[0014] 銅無機化合物の形態に限定は無いが、金属銅膜の製造が容易な点で、粒子

状が好ましい。平均粒子径は、5 nmから500 μmが好ましく、10 nmから100 μmがさらに好ましい。また、金属銅粒子を被覆した酸化銅（I）または酸化銅（II）の被覆の厚さに、特に限定はないが、金属銅膜の製造が容易な点で、1 nmから100 μmが好ましく、2 nmから20 μmがさらに好ましい。

[0015] 本発明の銅含有組成物中の銅無機化合物の含有率は、金属銅膜の製造が容易な点で、20重量%～95重量%が好ましく、40重量%～90重量%がさらに好ましい。

本発明の銅含有組成物に用いることのできるアルコールとしては、直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類を例示することができ、更に具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、アリルアルコール、ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、シクロヘプタノール、オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、シクロオクタノール、ノナノール、2-ノナノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-メチル-3-オクタノール、3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、デカノール、2-デカノール、3, 7-ジメチル-1-オクタノール、3, 7-ジメチル-3-オクタノール、ウンデカノール、ドデカノール、2-ドデカノール、2-ブチル-1-オクタノール、トリデカノール、テトラデカノール、2-テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、2-ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、1-フェネチルアルコール、2-フェネチルアルコール等のモノオール類；エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサン

ジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-ノナンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 7-ジメチル-3, 6-オクタンジオール、2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-テトラデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1-ヒドロキシメチル-2-(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、1-ヒドロキシ-2-(3-ヒドロキシプロピル)シクロヘキサン、1-ヒドロキシ-2-(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、1-ヒドロキシメチル-2-(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1-ヒドロキシメチル-2-(3-ヒドロキシプロピル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 2-ベンジルジメチロール、1, 3-ベンジルジメチロール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール等のジオール類；グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、3-メチル-1, 3, 5-ペンタントリオール等のトリオール類；1, 3, 5, 7-シクロオクタンテトラオールなどのテトラオール類等が例示できる。

[0016] 金属銅膜の製造が効率よく行える点で、1, 3-ブタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-プロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、またはグリセリンが好ましく、1, 3-ブタンジオールがさらに好ましい。これらのアルコール類は、任意の割合で含まれていても良い。

[0017] 本発明の銅含有組成物中のアルコール類の含有率は、金属銅膜の製造が容易な点で、0.5重量%～80重量%が好ましく、1重量%～50重量%がさらに好ましい。

本発明の銅含有組成物に用いることのできる（周期表の）ⅤⅠⅠⅠ族金属触媒としては、ⅤⅠⅠⅠ族金属塩、ⅤⅠⅠⅠ族金属錯体、０価ⅤⅠⅠⅠ族金属触媒等を用いることができる。

[0018] ⅤⅠⅠⅠ族金属塩としては具体的には、三塩化ルテニウム、三臭化ルテニウム、三塩化ロジウム、三塩化イリジウム、ナトリウムヘキサクロロイリデート、二塩化パラジウム、カリウムテトラクロロパラデート、二塩化白金、カリウムテトラクロロプラチネート、二塩化ニッケル、三塩化鉄、三塩化コバルト等のハロゲン化物塩；酢酸ルテニウム、酢酸ロジウム、酢酸パラジウム等の酢酸塩；硫酸第一鉄等の硫酸塩；硝酸ルテニウム、硝酸ロジウム、硝酸コバルト、硝酸ニッケル等の硝酸塩；炭酸コバルト、炭酸ニッケル等の炭酸塩；水酸化コバルト、水酸化ニッケル等の水酸化物；トリ（アセチルアセトナト）ルテニウム、ジ（アセチルアセトナト）ニッケル、ジ（アセチルアセトナト）パラジウム等のアセチルアセトナト塩等を例示することができる。

[0019] ⅤⅠⅠⅠ族金属錯体としては具体的には、トリルテニウムドデカカルボニル、テトラヒドリドテトラルテニウムドデカカルボニル、テトラロジウムドデカカルボニル、ヘキサロジウムヘキサデカカルボニル、テトライリジウムドデカカルボニル、ヘキサイリジウムドデカカルボニル等のカルボニル錯体；ジエチレン（アセチルアセトナト）ロジウム等のオレフィン錯体；アセトニトリル（シクロオクタジエン）ロジウム、ビス（１，５－シクロオクタジエン）白金、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル等のジエン錯体；クロロ（ π -アリル）パラジウムダイマー、クロロ（ π -アリル）トリス（トリメチルホスフィン）ルテニウム等の π -アリル錯体；アセトニトリルペンタキス（トリクロロスタナト）ルテネート、クロロペンタキス（トリクロロスタナト）ロデート、*cis*，*trans*-ジクロロテトラキス（トリクロロスタナト）イリデート、ペンタキス（トリクロロスタナト）パラデート、ペンタキス（トリクロロスタナト）プラチネート等のトリクロロスタナト錯体；トリス（２，２'-ビピリジル）ルテニウム、ジエチル（２，２

’ービピリジル)パラジウム等のビピリジル錯体;フェロセン、ルテノセン、テトラヒドリドビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルテニウム等のシクロペンタジエニル錯体;ジ(ベンザルアセトン)パラジウム、トリ(ベンザルアセトン)ジパラジウム等のベンザルアセトン錯体等が例示できる。

[0020] 上記のV I I I族金属塩およびV I I I族金属錯体はアミン類またはイミダゾール類と組合わせて用いることもできる。

アミン類としては、エチレンジアミン、1, 1, 2, 2-テトラメチルエチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、N, N’-ジサリチリデントリメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1, 10-フェナントロリン、2, 2’-ビピリジン、ピリジン等を例示できる。

[0021] イミダゾール類としては、イミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 3-ジフェニルイミダゾール、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、1, 3-ビス[2-(1-メチル)フェニル]イミダゾール、1, 3-ジメシチルイミダゾール、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール、1, 3-ジアダマンチルイミダゾール、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾール、1, 3-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)イミダゾール、4, 5-ジヒドロ-1, 3-ジメシチルイミダゾール、4, 5-ジヒドロ-1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール、4, 5-ジヒドロ-1, 3-ジアダマンチルイミダゾール、4, 5-ジヒドロ-1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾール、4, 5-ジヒドロ-1, 3-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)イミダゾール等を例示できる。

[0022] 0価V I I I族金属触媒としては具体的には、ラネールテニウム、パラジウムスポンジ、白金スポンジ、ニッケルスポンジ、ラネーニッケル等が例示できる。また、銀-パラジウム等の合金も例示できる。

このV I I I族金属触媒としては、金属銅膜の製造が効率よく行える点で、V I I I族金属錯体が好ましく、中でもカルボニル錯体が好ましい。トリルテニウムドデカカルボニルがさらに好ましい。

本発明の銅含有組成物中のV I I I族金属触媒の含有率は、金属銅膜の製造が効率よく行える点で、0.01重量%～50重量%が好ましく、0.01重量%～10重量%がさらに好ましい。

[0023] 本発明の銅含有組成物で用いることのできるバインダー樹脂としては、エポキシ系樹脂、ナイロン樹脂、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエチレンオキシデート、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸塩共重合体、アクリル酸エステル系ゴム、ポリビニルブチラール、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、ポリブタジエン、エチルセルロース、ポリエステル、ポリアミド、天然ゴム、シリコン系ゴム、ポリクロロプレン、ポリビニルエーテル、メタクリル酸樹脂、ビニルピロリドンー酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ウレタン樹脂、環化ゴム、ブチルゴム、炭化水素樹脂、 α -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリエステルイミド、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリオレフィン、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、多価カルボン酸の不飽和エステル等が例示できる。金属銅膜の製造が効率よく行える点で、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂と他のバインダー樹脂を混合することが、さらに好ましく、他のバインダー樹脂としてはナイロン樹脂が好ましい。

[0024] 本発明の銅含有組成物に含まれるバインダー樹脂の含有率は、金属銅膜の製造が効率よく行える点で、0.05重量%～10重量%が好ましく、0.1重量%～5重量%がさらに好ましい。

[0025] 本発明の銅含有組成物で用いることのできるバインダー樹脂硬化剤としては、テトラヒドロメチル無水フタル酸、2-エチルー4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロベンズイミダゾール、アジピン酸、クレゾールノボラック樹脂等が例示できる。金属銅膜の製造が効率よく行える点で、テトラヒドロメチル無水フタル酸または2-エチルー4-メチルイミダゾールが好ましい。

本発明の銅含有組成物に含まれるバインダー樹脂硬化剤の含有率は、バインダー樹脂の硬化が効率よく行える点で、0.005重量%~0.1重量%が好ましく、0.01重量%~0.08重量%がさらに好ましい。

[0026] 本発明の銅含有組成物で用いることのできる銅有機錯体としては、具体的には、銅(Ⅰ)(1-ブタンチオレート)、銅(Ⅰ)(ヘキサフルオロペンタンジオネートシクロオクタジエン)、酢酸銅(Ⅰ)、銅(Ⅱ)(メトキシド)等が例示できる。金属銅膜の製造が効率よく行える点で、銅(Ⅰ)(1-ブタンチオレート)または銅(Ⅰ)(ヘキサフルオロペンタンジオネートシクロオクタジエン)が好ましく、銅(Ⅰ)(1-ブタンチオレート)がさらに好ましい。

本発明の銅含有組成物に含まれる銅有機錯体の含有率は、金属銅膜の製造が効率よく行える点で、0.01重量%~1重量%が好ましく、0.1重量%~0.5重量%がさらに好ましい。

[0027] 本発明の銅含有組成物で用いることのできるレオロジー調整剤としては、「SOLSPERSE-32000」(日本ルーブリゾール社製の商品名)のような各種のポリエステル、「SOLSPERSE-20000」(日本ルーブリゾール社製の商品名)のような各種のポリエーテル、「SOLSPERSE-76500」(日本ルーブリゾール社製の商品名)のような各種のポリウレタン、「DISPERBYK-180」(ビッケミー・ジャパン社製の商品名)のような酸基を含む共重合物のアルキロールアミン塩、などのような種々の市販品が、特に代表的なものとして挙げられるが、これらの化合物をそのまま使用することが出来る。さらには、酸化ポリオレフィンアמיד、脂肪酸アמיד、ウレア変性ウレタン等が例示できる。金属銅膜の製造が効率よく行える点で、ポリエステルが好ましい。

本発明の銅含有組成物に含まれるレオロジー調整剤の含有率は、金属銅膜の製造が効率よく行える点で、0.05重量%~10重量%が好ましく、0.1重量%~6重量%がさらに好ましい。

[0028] 次に、本発明の金属銅膜の製造方法について説明する。

本発明の銅含有組成物で被膜する基板に特に制限はなく、セラミックス、ガラス、プラスチック等を用いることができる。また、基板上に被膜する方法として、スクリーン印刷法、スピンコート法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法、スプレー法等を例示することができる。

[0029] 本発明の金属銅膜の製造用組成物を基板に被膜する際に、本発明の組成物をそのまま用いることもできるが、溶媒で任意に希釈して用いてもよい。溶媒で希釈する場合は、本発明の組成物の体積に対し0.01倍～10倍の体積の希釈溶媒を添加するのが好ましい。希釈溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン等のアルコール系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、トリグリム、テトラグリム等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸ブチル、安息香酸ベンジル、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、カプロラクトン等のエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミドまたは環状アミド系溶媒類；ジメチルスルホン等のスルホン系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；水等が例示できる。また、これらの溶媒を任意の割合で混合して用いても良い。低抵抗率の金属銅膜が得られる点で、アルコール系溶媒を用いることが好ましい。

[0030] 本発明の金属銅膜の製造方法は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガ

ス、または、水素雰囲気中で行うことが必須である。また、これらの不活性ガスと水素の混合ガス雰囲気中に行ってもよい。低抵抗率の金属銅膜が得られる点で、窒素、または、窒素と水素の混合ガス雰囲気中に行うことが好ましい。

[0031] 本発明の金属銅膜の製造法の加熱の温度は、低抵抗率の金属銅膜が得られる点で、 100°C ～ 300°C から適宜選ばれた温度で加熱することが好ましく、 150°C ～ 250°C がさらに好ましい。

加熱時間に特に制限はなく、銅含有組成物の組成や、加熱温度、加熱雰囲気などの条件に叶った時間加熱することにより、所望の抵抗率の金属銅膜を製造することができる。例えば、生産性が高い点で1分から2時間の範囲を挙げることができる。

[0032] 本発明の銅含有組成物中の銅無機化合物とバインダー樹脂の重量比は1 : 0.01から1 : 0.08が好ましく、1 : 0.02から1 : 0.05がさらに好ましい。1 : 0.01よりバインダー樹脂の重量比が小さい場合は金属銅膜が基板から剥離しやすくなり、1 : 0.08より大きい場合は金属銅膜の抵抗率が悪化する。

銅無機化合物とバインダー樹脂硬化剤の重量比は、1 : 0.0003から1 : 0.002が好ましく、1 : 0.0003から1 : 0.001がさらに好ましい。1 : 0.0003よりバインダー樹脂硬化剤の重量比が小さい場合はバインダー樹脂の硬化が不十分となり、1 : 0.002より大きい場合は金属銅膜の抵抗率が悪化する。

[0033] 本発明による金属銅膜は、銅、V I I I族金属触媒、およびバインダー樹脂硬化物からなる。このような膜は、本発明の金属銅膜の製造方法によって得ることができる。ここでバインダー樹脂硬化物とは、バインダー樹脂とバインダー樹脂硬化剤とが加熱により反応したものである。

本発明の金属銅膜は、銅の含有率が60重量%～99重量%であることが好ましく、80～99重量%であることがさらに好ましい。本発明の金属銅膜は、V I I I族金属触媒の含有率が0.01重量%～50重量%であるこ

とが好ましく、0.01～20重量%であることがさらに好ましい。本発明の金属銅膜は、バインダー樹脂硬化物の含有率が0.01重量%～30重量%であることが好ましく、0.01～10重量%であることがさらに好ましい。

[0034] また本発明の金属銅膜は、V I I I族金属触媒が、トリルテニウムドデカルボニルであることが好ましい。また本発明の金属銅膜は、バインダー樹脂硬化物が、エポキシ樹脂とバインダー樹脂硬化剤との反応物、または、エポキシ樹脂とナイロン樹脂とバインダー樹脂硬化剤との反応物であることが好ましい。特に、バインダー樹脂硬化剤がテトラヒドロメチル無水フタル酸または2-エチルー4-メチルイミダゾールであることが好ましい。

本発明の金属銅膜の抵抗率は、 $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ ～ $20 \mu\Omega\text{cm}$ であることが好ましく、 $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ ～ $15 \mu\Omega\text{cm}$ であることがさらに好ましい。

実施例

[0035] 以下、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0036] [実施例1]

トリルテニウムドデカルボニル0.09 gを1, 3-ブタンジオール20.0 mLに溶解した溶液(A)を調製した。また、銅(I) 1-ブタンチオレート0.5 gを1, 3-ブタンジオール3.0 mLに溶解した溶液(B)を調製した。溶液(A)0.044 g、溶液(B)0.0075 g、酸化銅(I)からなる表層を有する金属銅粒子(藤野金属社製: 平均粒径200 nm、平均表面酸化層10 nm)0.25 g、エポキシ系樹脂とナイロン樹脂の混合物からなるバインダー樹脂(東亜合成社製、グレード: BX-60 BA)0.035 g、およびテトラヒドロメチル無水フタル酸(大日本インキ社製、グレード: EPLICLON B-570H)0.17 mgを混合し、銅含有組成物Aを得た。

[0037] [実施例2]

実施例1で得られた銅含有組成物Aをポリイミド基板上の15 mm×15

mmの範囲にスクリーン印刷法により印刷した。次いで窒素雰囲気中、100℃/minで200℃まで昇温後、200℃で1時間加熱した。得られた金属銅膜の膜厚は8 μmであり、抵抗率は11 μΩcmであった。得られた膜のX線回折パターンを測定したところ、図1に示す

[0038] [比較例1]

トリルテニウムドデカルボニル0.09gを1,3-ブタンジオール20.0mLに溶解した溶液(A)を調製した。また、銅(I)1-ブタンチオレート0.5gを1,3-ブタンジオール3.0mLに溶解した溶液(B)を調製した。この溶液(A)0.066gと溶液(B)0.01gと銅ナノ粒子(日清エンジニアリング社製:平均粒径100nm、平均表面酸化層10nm(TEMにて観察・測定))0.25gとエポキシ系樹脂(東亜合成社製、グレード:BX-60BA)0.043gを混合してポリイミド基板上にスクリーン印刷法により印刷した。印刷された膜を覆うようにガラスの蓋をし、次いで窒素雰囲気中、100℃/minで200℃まで昇温後、200℃で1時間加熱した。得られた膜の膜厚は8 μmであり、抵抗率は20 μΩcmであった。

[0039] [比較例2]

テトラヒドロメチル無水フタル酸を加えなかった以外は全て実施例1、2と同じ操作を行った。得られた膜の膜厚は8 μmであり、抵抗率は27 μΩcmであった。

[0040] [実施例3]

250℃で加熱した以外は、全て実施例2と同じ操作を行った。得られた金属銅膜の膜厚は15 μmであり、抵抗率は11 μΩcmであった。

[0041] [実施例4]

テトラヒドロメチル無水フタル酸(大日本インキ社製、グレード:EPLICLON B-570H)0.17mgに替えて2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成社製、グレード:2E4MZ)0.32mgを混合した以外は、全て実施例1と同様の操作を行い、銅含有組成物Bを得た。

[0042] [実施例 5]

実施例 4 で得られた金属銅膜の製造用組成物 B を用い、実施例 2 と同様の操作を行ったところ、得られた金属銅膜の膜厚は $16\ \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $15\ \mu\Omega\text{cm}$ であった。

[0043] [実施例 6]

実施例 1 で得られた銅含有組成物 A を用い、水素とアルゴンの混合ガス（水素 4 %）中で加熱した以外は、全て実施例 2 と同じ操作を行った。得られた金属銅膜の膜厚は $12\ \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $9\ \mu\Omega\text{cm}$ であった。

[0044] [実施例 7]

溶液（A）を 0.063 g にした以外は、全て実施例 1 と同じ操作を行い、銅含有組成物 C を得た。

[0045] [実施例 8]

実施例 7 で得られた銅含有組成物 C を用い、実施例 2 と同様の操作を行ったところ、得られた金属銅膜の膜厚は $9\ \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $15\ \mu\Omega\text{cm}$ であった。

[0046] [実施例 9]

テトラヒドロメチル無水フタル酸を 0.26 mg にした以外は、全て実施例 1 と同じ操作を行い、銅含有組成物 D を得た。

[0047] [実施例 10]

実施例 9 で得られた銅含有組成物 D を用い、実施例 2 と同様の操作を行ったところ、得られた金属銅膜の膜厚は $12\ \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $11\ \mu\Omega\text{cm}$ であった。

[0048] [実施例 11]

テトラヒドロメチル無水フタル酸を 0.06 mg にした以外は、全て実施例 1 と同じ操作を行い、銅含有組成物 E を得た。

[0049] [実施例 12]

実施例 11 で得られた銅含有組成物 E を用い、実施例 2 と同様の操作を行ったところ、得られた金属銅膜の膜厚は $13\ \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $12\ \mu\Omega$

c mであった。

[0050] [実施例 1 3]

実施例 1 で得た銅含有組成物 A を、ポリイミド基板上の 70 mm × 70 mm の範囲にスクリーン印刷法によりライン & スペース = 300 μm / 300 μm の楕型電極膜を印刷した。次いで窒素雰囲気中、100℃ / min で 200℃ まで昇温後、200℃ で 1 時間加熱した。得られた楕形電極銅膜の絶縁された両端に電圧 100 V を印加し、恒温恒湿槽で 1000 時間保存しながら絶縁抵抗値を測定した。0 ~ 800 時間までは温度 25℃、湿度 60% で保存し、800 ~ 1000 時間までは温度 45℃、湿度 85% で保存した。絶縁抵抗の経時変化を測定したところ、図 2 に示すように金属銅膜の絶縁抵抗の低下が確認されなかった。

[0051] [実施例 1 4]

トリルテニウムドデカカルボニル 0.09 g を、1, 3-ブタンジオール 20.0 mL に溶解した溶液 (A) を調製した。また、銅 (I) 1-ブタンチオレート 0.5 g を、1, 3-ブタンジオール 3.0 mL に溶解した溶液 (B) を調製した。溶液 (A) 0.044 g、溶液 (B) 0.0075 g、酸化銅 (I) からなる表層を有する金属銅粒子 (藤野金属社製: 平均粒径 200 nm、平均表面酸化層 10 nm) 0.25 g、エポキシ系樹脂とナイロン樹脂の混合物からなるバインダー樹脂 (東亜合成社製、グレード: BX-60 BA) 0.035 g、テトラヒドロメチル無水フタル酸 (大日本インキ社製、グレード: EPLICLON B-570H) 0.17 mg、およびポリエステルレオロジー調整剤 (日本ルーブリゾール社製、グレード: SOLSPERSE-32000) 0.014 g を混合し、銅含有組成物 F を得た。

[0052] [実施例 1 5]

実施例 1 4 で得られた銅含有組成物 F を用い、実施例 2 と同様の操作を行ったところ、得られた金属銅膜の膜厚は 10 μm であり、抵抗率は 13 μΩ c m であった。

[0053] [実施例 1 6]

実施例 14 で得られた銅含有組成物 F をガラス基板上にライン & スペース = $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ の印刷版を用いて、スクリーン印刷法により櫛型電極膜を印刷した。次いで窒素雰囲気中、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温後、 200°C で 1 時間加熱し、ライン & スペース = $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ の金属銅膜を形成した。

[0054] [実施例 17]

実施例 2 で得られた金属銅膜の組成を蛍光 X 線分析、及び、燃焼-赤外線吸収法により測定したところ、銅 97.3 重量%、トリルテニウムドデカカルボニル 0.1 重量%、バインダー樹脂硬化物 2.6 重量%であった。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の銅含有組成物は、導電膜、導電性パターン膜、電磁波遮蔽膜、防曇用膜等の製造に用いることができる。

なお、2010 年 12 月 28 日に出願された日本特許出願 2010-292582 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類と、V I I I族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、を含有することを特徴とする銅含有組成物。
- [請求項2] 銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類と、V I I I族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、レオロジー調整剤と、を含有することを特徴とする銅含有組成物。
- [請求項3] レオロジー調整剤が、ポリエステルである請求項2に記載の銅含有組成物。
- [請求項4] 銅無機化合物の含有率が20重量%～95重量%である請求項1から3のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項5] 直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類の含有率が0.5重量%～80重量%である請求項1から3のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項6] V I I I族金属触媒の含有率が0.01重量%～50重量%である請求項1から3のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項7] バインダー樹脂の含有率が0.05重量%～10重量%である請求項1から3のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項8] バインダー樹脂硬化剤の含有率が0.005重量%～0.1重量%である請求項1から3のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項9] 銅有機錯体の含有率が0.01重量%～1重量%である請求項1から3のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項10] レオロジー調整剤の含有率が0.05重量%～10重量%である請求項2または3に記載の銅含有組成物。
- [請求項11] バインダー樹脂硬化剤が、テトラヒドロメチル無水フタル酸または2-エチル-4-メチルイミダゾールである請求項1から10のいずれ

れかに記載の銅含有組成物。

- [請求項12] 銅無機化合物が、酸化銅（Ⅰ）または酸化銅（ⅠⅠ）である請求項 1 から 1 1 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項13] 銅無機化合物が、金属銅粒子を被覆した酸化銅（Ⅰ）または酸化銅（ⅠⅠ）である請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項14] 直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類が、1，3－ブタンジオール、2，4－ペンタンジオール、2－プロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，4－シクロヘキサジオールまたはグリセリンである請求項 1 から 1 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項15] 直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類が、1，3－ブタンジオールである請求項 1 から 1 4 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項16] V I I I 族金属触媒が、カルボニル錯体である請求項 1 から 1 5 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項17] V I I I 族金属触媒が、トリルテニウムドデカカルボニルである請求項 1 から 1 6 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項18] バインダー樹脂が、エポキシ樹脂である請求項 1 から 1 7 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項19] バインダー樹脂が、エポキシ樹脂とナイロン樹脂の混合物である請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項20] 銅有機錯体が、銅（Ⅰ）（1－ブタンチオレート）である請求項 1 から 1 9 のいずれかに記載の銅含有組成物。
- [請求項21] 銅、V I I I 族金属触媒、およびバインダー樹脂硬化物から成ることを特徴とする金属銅膜。
- [請求項22] 銅の含有率が 6 0 重量％～9 9 重量％である請求項 2 1 に記載の金属銅膜。
- [請求項23] V I I I 族金属触媒の含有率が 0. 0 1 重量％～5 0 重量％である

請求項 2 1 に記載の金属銅膜。

[請求項24] バインダー樹脂硬化物の含有率が 0. 0 1 重量%～3 0 重量%である請求項 2 1 に記載の金属銅膜。

[請求項25] V I I I 族金属触媒が、トリルテニウムドデカカルボニルである請求項 2 1 から 2 4 のいずれかに記載の金属銅膜。

[請求項26] バインダー樹脂硬化物が、エポキシ樹脂とバインダー樹脂硬化剤との反応物である請求項 2 1 から 2 5 のいずれかに記載の金属銅膜。

[請求項27] バインダー樹脂硬化物が、エポキシ樹脂とナイロン樹脂とバインダー樹脂硬化剤との反応物である請求項 2 1 から 2 6 のいずれかに記載の金属銅膜。

[請求項28] バインダー樹脂硬化剤がテトラヒドロメチル無水フタル酸または 2-エチル-4-メチルイミダゾールである請求項 2 7 に記載の金属銅膜。

[請求項29] 銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類と、V I I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、を含有する銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を、不活性ガス、水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを特徴とする金属銅膜の製造方法。

[請求項30] 銅無機化合物と、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類と、V I I I 族金属触媒と、バインダー樹脂と、バインダー樹脂硬化剤と、銅有機錯体と、レオロジー調整剤と、を含有する銅含有組成物を塗工して銅含有組成物からなる被膜を形成し、さらに該被膜を、不活性ガス、水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを特徴とする金属銅膜の製造方法。

[請求項31] レオロジー調整剤が、ポリエステルである請求項 3 0 に記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項32] 銅含有組成物中の銅無機化合物の含有率が 2 0 重量%～9 5 重量%

である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項33] 銅含有組成物中の直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類の含有率が 0.5 重量%～80 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項34] 銅含有組成物中の V I I I 族金属触媒の含有率が 0.01 重量%～50 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項35] 銅含有組成物中のバインダー樹脂の含有率が 0.05 重量%～10 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項36] 銅含有組成物中のバインダー樹脂硬化剤の含有率が 0.005 重量%～0.1 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項37] 銅含有組成物中の銅有機錯体の含有率が 0.01 重量%～1 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項38] 銅含有組成物中のレオロジー調整剤の含有率が 0.05 重量%～10 重量%である請求項 30 または 31 に記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項39] バインダー樹脂硬化剤が、テトラヒドロメチル無水フタル酸または 2-エチル-4-メチルイミダゾールである請求項 29 から 38 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項40] 銅無機化合物が、酸化銅 (I) または酸化銅 (II) である請求項 29 から 39 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項41] 銅無機化合物が、金属銅粒子を被覆した酸化銅 (I) または酸化銅 (II) である請求項 29 から 40 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項42] 直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類が、1, 3-ブタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-プロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオ

ール、1, 4-シクロヘキサンジオールまたはグリセリンである請求項29から41のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項43] 直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類が、1, 3-ブタンジオールである請求項29から42のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項44] V I I I 族金属触媒が、カルボニル錯体である請求項29から43のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項45] V I I I 族金属触媒が、トリルテニウムドデカルボニルである請求項29から44のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項46] バインダー樹脂が、エポキシ樹脂である請求項29から45のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

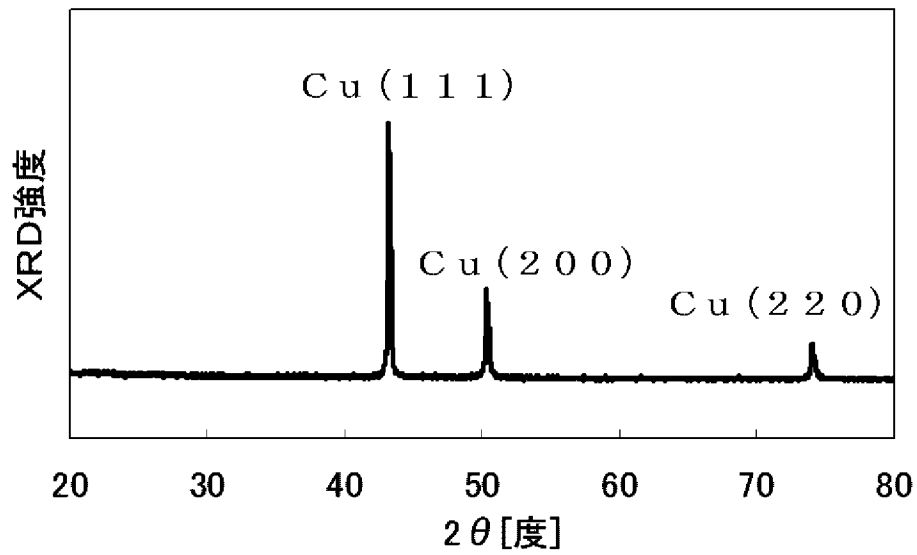
[請求項47] バインダー樹脂が、エポキシ樹脂とナイロン樹脂の混合物である請求項29から46のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項48] 銅有機錯体が、銅(I) (1-ブタンチオレート) である請求項29から47のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

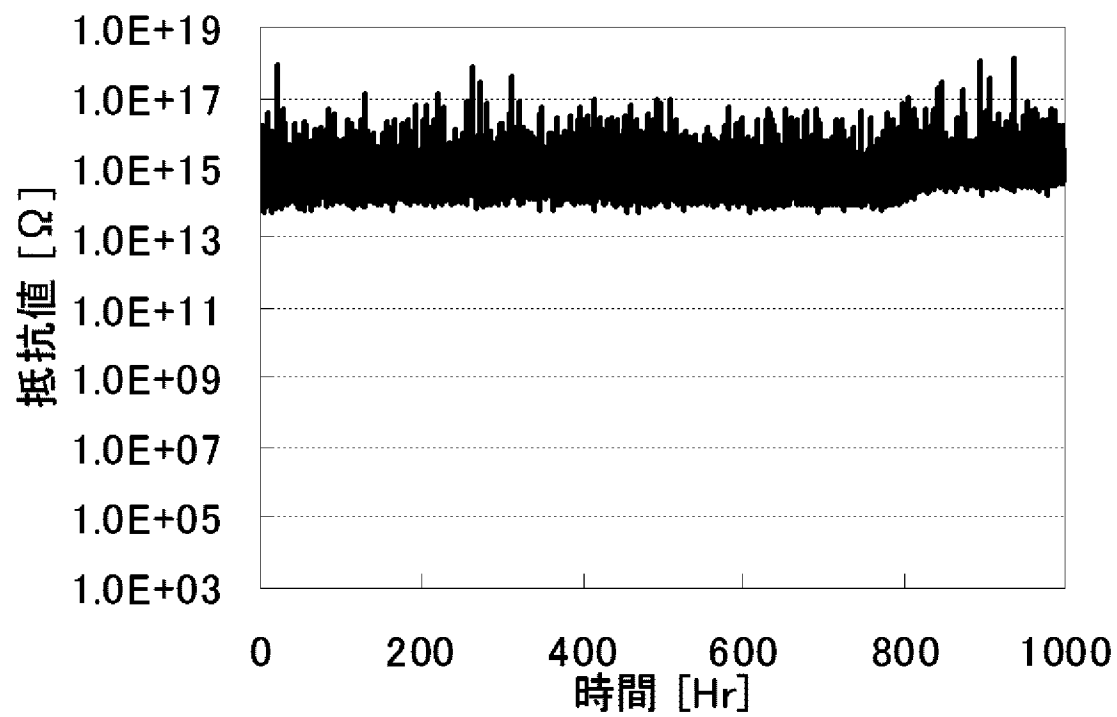
[請求項49] 不活性ガスが、窒素である請求項29から48に記載の金属銅膜の製造方法。

[請求項50] 150℃から250℃の間の選ばれた温度で加熱することを特徴とする請求項29から49に記載の金属銅膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/20(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/20, H01B1/00, H01B1/22, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-121206 A (Tosoh Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), claims; paragraphs [0061], [0062]; examples & EP 2339594 A1 & WO 2010/047350 A1	21-28 1-20, 29-50
A	JP 2008-130301 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), claims (Family: none)	1-50
A	JP 10-87994 A (Polymatech Co., Ltd.), 07 April 1998 (07.04.1998), claims (Family: none)	1-50

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2012 (18.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079925

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/085052 A1 (Fujikura Ltd.) , 16 October 2003 (16.10.2003) , claims & JP 3949658 B & US 2005/0116203 A1 & EP 1493780 A1 & EP 1972660 A1	1-50

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/20(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/20, H01B1/00, H01B1/22, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-121206 A (東ソー株式会社) 2010.06.03, 特許請求の範囲, 【0061】、【0062】、実施例 & EP 2339594 A1 & WO 2010/047350 A1	2 1 - 2 8 1 - 2 0, 2 9 - 5 0
A	JP 2008-130301 A (住友ベークライト株式会社) 2008.06.05, 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 5 0
A	JP 10-87994 A (ポリマテックス株式会社) 1998.04.07, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1 - 5 0

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油 科 壮一

4 K

9 3 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	W0 03/085052 A1 (株式会社フジクラ) 2003. 10. 16, 特許請求の範囲 & JP 3949658 B & US 2005/0116203 A1 & EP 1493780 A1 & EP 1972660 A1	1 - 5 0