

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6901549号
(P6901549)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月21日 (2021.6.21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/52 (2014.01)
C O 9 D 11/102 (2014.01)
H O 1 B 1/22 (2006.01)
H O 1 B 13/00 (2006.01)
H O 1 B 5/14 (2006.01)

C O 9 D 11/52
C O 9 D 11/102
H O 1 B 1/22 A
H O 1 B 13/00 5 O 3 C
H O 1 B 5/14 Z

請求項の数 10 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-504746 (P2019-504746)
(86) (22) 出願日 平成29年7月19日 (2017.7.19)
(65) 公表番号 特表2019-529599 (P2019-529599A)
(43) 公表日 令和1年10月17日 (2019.10.17)
(86) 国際出願番号 PCT/CA2017/050870
(87) 国際公開番号 W02018/018136
(87) 国際公開日 平成30年2月1日 (2018.2.1)
審査請求日 令和2年7月10日 (2020.7.10)
(31) 優先権主張番号 62/367,810
(32) 優先日 平成28年7月28日 (2016.7.28)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(73) 特許権者 500276482
ナショナル リサーチ カウンシル オブ
カナダ
カナダ国 ケー1エー Oアール6 オン
タリオ、オタワ、モントリオール ロ
ード 1200
(74) 代理人 110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者 デオール、バーヴァナ
カナダ国、オンタリオ、オタワ、ボテラー
ストリート 209-110
(72) 発明者 パケ、シャンタル
カナダ国、オンタリオ、オタワ、マクラー
レン ストリート 206-207

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅インク及びそれから製造された導電性のはんだ付け可能な銅トレース

(57) 【特許請求の範囲】

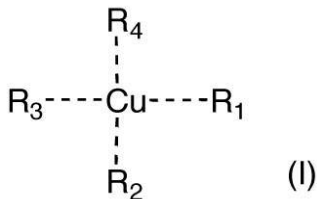
【請求項 1】

(a) 銅ナノ粒子と、
(b) 銅 - アミンジオール錯体を含む銅前駆体分子と、
(c) ポリマー結合剤であって、ヒドロキシル及びノ又はカルボキシル末端ポリエステ
ルを含む前記ポリマー結合剤と、
の混合物を含む、インク。

【請求項 2】

前記銅 - アミンジオール錯体が式 (I) の化合物を含む、請求項 1 に記載のインク。

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は同じ又は異なり、そして、 NR_5R_6 ($R' (OH)_2$) 又は $O - (CO) - R''$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも1つは、 NR_5R_6 ($R' (OH)_2$) であり、ここで、 R_5 及び R_6 は、独立して H、C

C_{1-8} 直鎖、分岐鎖、もしくは環状アルキル、 C_{2-8} 直鎖、分岐鎖、もしくは環状アルケニル、又は C_{2-8} 直鎖、分岐鎖、もしくは環状アルキニルであり； R' は、 C_{2-8} 直鎖、分岐鎖、もしくは環状アルキルであり、 R'' は、 H 又は C_{1-8} 直鎖、分岐鎖、もしくは環状アルキルである。）

【請求項 3】

R_1 、 R_2 、 R_3 、又は R_4 のうちの 2 つが NR_5R_6 ($R'(OH)_2$) で、 R_5 及び R_6 が独立して H 又は C_{1-4} 直鎖アルキルであり、 R'' が H 又は C_{1-4} 直鎖アルキルであり、 R' 置換基上の前記 OH 基が同じ炭素原子に結合していない、請求項 2 に記載のインク。

【請求項 4】

前記銅前駆体分子が、銅 (II) ギ酸無水物：3 - ジメチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール ($CuF : DMA PD$)、銅 (II) ギ酸無水物：3 - ジエチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール ($CuF : DEA PD$)、ギ酸銅 (II) 無水物：3 - メチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール ($CuF : MAP D$)、ギ酸銅 (II) 無水物：3 - アミノ - 1, 2 - プロパンジオール ($CuF : AP D$)、 $Cu(OH)_2$ ：エタノールアミン、 $Cu(OH)_2$ ：ジエタノールアミン、又は $Cu(OH)_2$ ：トリエタノールアミンを含む、請求項 1 に記載のインク。

【請求項 5】

前記銅ナノ粒子が、インクの総重量に基づいて、約 0.25 ~ 5 重量% の範囲で存在し、前記ポリマー結合剤が、インクの総重量に基づいて、約 0.25 ~ 1 重量% の範囲で存在し、そして、前記銅前駆体化合物が、インクの総重量に基づいて、約 8.4 重量% 以上の範囲で存在する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインク。

【請求項 6】

基板上に導電性のはんだ付け可能な銅トレースを製造するプロセスであって、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のインクを基板上に堆積すること、及びそのインクを前記基板上に焼結して導電性のはんだ付け可能な銅トレースを前記基板上に製造することを含む、プロセス。

【請求項 7】

前記堆積することが、前記インクを前記基板上に印刷することを含む、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載のプロセスによって製造された導電性のはんだ付け可能な銅トレースを含む基板。

【請求項 9】

ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリオレフィン、ポリジメチルシロキサン (PDMS)、ポリスチレン、ポリカーボナート、ポリイミド、シリコーン膜、布地、熱可塑性ポリウレタン、紙、ガラス、金属、又は誘電体コーティングを含む、請求項 8 に記載の基板。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の基板を備える電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、その全内容が参照により本明細書に組み入れられる、2016年7月28日に出願された米国仮特許出願 US SN 第 62 / 367, 810 号の利益を主張する。

【0002】

本出願は、インク、特に印刷可能な銅インクに関する。

【背景技術】

【0003】

10

20

30

40

50

現在我々が知っている付加的なプロセスはなく、それは、従来の鉛フリーはんだを使用して直接はんだ付けすることができる印刷された銅トレース (t r a c e) の形成を可能にする。エンドユーザーが求める所望の電気的特性、機械的特性、及びはんだぬれ性を提供する銅インクは市場に出ていない。

【 0 0 0 4 】

銅トレースへの鉛フリーはんだ付け中の失敗の主な原因は、シート抵抗が高いこと、接着強度が低いこと、及び銅トレースの表面が酸化されることによる湿潤性の低下である。また、良好な湿潤性は、不均一性 (銅金属と空隙との混合物) 、高い表面粗さ、及び劣った機械的強度のために制限される。

【 0 0 0 5 】

最新技術によれば、銀コートされた銅フレーク、有機又は無機結合剤 (例えばポリマー、金属酸化物) 、及び適切な湿潤剤を含む導電性厚膜を使用して、はんだ付けに適した導電性銅トレースを得る。金属酸化物結合剤を有する厚膜の欠点は、500 を超えるより高い処理温度に対する要求である。金属フレーク及び有機ポリマーから調製された厚膜は、はんだ付けに対して常に安定しているわけではなく、一般に250 ~ 300 の温度で、鉛フリーではんだ付けするのは困難である。

【 0 0 0 6 】

さらに、大部分の銅インクは、フレーク/ナノ粒子又は金属有機化合物 (M O D) のいずれかから作製されており、これら両方のタイプのインクには限界がある。従来のフレーク/ナノ粒子インクに対するMODインクの主な利点は、MOD化合物が低温焼結で滑らかな膜を可能にして小さな特徴を提供することである。しかしながら、これらのインクは、金属塩と有機成分との混合物であり、インク配合物中の銅の配合量は少なく、印刷トレースの導電率が低くなる可能性がある。また、銅トレースの大気中の酸素に対する反応性 (すなわち、酸化) が遅いと経時的にトレースの導電性が低下する。

【 0 0 0 7 】

米国特許第4,248,921号は、回路基板などのための導電性のはんだ付け可能な構造を製造するためのペースト組成物を記載している。組成物は、金属粒子、金属塩、及びポリマー結合剤を含む。ペーストは、スクリーン印刷によって基板に塗布するのが好ましい。

【 0 0 0 8 】

米国特許第7,211,205号は、反応性有機媒体、金属粉末、及び接着促進添加剤を含む導電性インク組成物を記載している。反応性有機媒体は、金属-有機分解化合物であり得る。接着促進添加剤は、ポリマーであり得る。金属粉末は、銅金属であり得る。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

直接的なはんだぬれ性を可能にするために、導電性、機械的強度及び表面湿潤性、ならびに印刷などの付加的なプロセスから得られる銅トレースの酸化防止特性を向上させる必要性が依然として存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

一態様において、銅ナノ粒子と、銅前駆体分子と、ポリマー結合剤であって、ジオールと相溶性及び/又はジオール中で可溶性にする表面官能基を有する、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、又はそれらの任意の混合物を含む前記ポリマー結合剤との混合物を含むインクが提供される。

【 0 0 1 1 】

別の態様では、基板上に導電性のはんだ付け可能な銅トレースを製造するプロセスであって、基板上にインクを堆積させること、及び基板上にインクを焼結させて基板上に導電性のはんだ付け可能な銅トレースを製造することを含む、プロセスが提供される。

【 0 0 1 2 】

別の態様では、本プロセスによって製造された導電性のはんだ付け可能な銅トレースを含む基板が提供される。

【0013】

別の態様では、基板を備える電子デバイスが提供される。

【0014】

さらなる特徴は、以下の詳細な説明の過程で説明されるか、又は明らかになるであろう。本明細書に記載される各特徴は、他の記載される特徴のうちの任意の1つ以上との任意の組み合わせで利用され得、各特徴は、当業者に明らかな場合を除いて必ずしも別の特徴の存在に頼らないことを理解すべきである。

【0015】

より明確に理解するために、添付の図面を参照しながら、好ましい実施形態を例として詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】銅前駆体分子を含有するインクから形成されたはんだ付け前後の銅トレースの光学顕微鏡写真である。Aは、銅ナノ粒子無しでポリマー結合剤無し；Bは、0.4重量%の銅ナノ粒子を含み、ポリマー結合剤を含まない；Cは、銅ナノ粒子を含まず、0.3重量%のRokrapol（商標）7075ポリエステル結合剤を含む；及びDは、0.4重量%の銅ナノ粒子を含み、0.3重量%のRokrapol（商標）7075ポリエステル結合剤を含む。ここで、すべての重量%はインクの総重量に基づく。

【図2】図1に示したはんだ付けされていない銅トレースの形態を、20 μm 、10 μm 、及び6 μm のスケールで示す走査型電子顕微鏡写真（SEM）である（上段から下段）。

【図3】分子インクDから製造された図1に示したはんだ付けされた銅トレースの形態を示す走査型電子顕微鏡写真（SEM）である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

インクは、銅ナノ粒子と、銅前駆体分子と、ポリマー結合剤であって、ジオールと相溶性及び/又はジオール中で可溶性にする表面官能基を有する、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、又はそれらの任意の混合物を含む前記ポリマー結合剤との混合物を含む。

【0018】

銅ナノ粒子（CuNP）は、最長寸法に沿って約1～1000nm、好ましくは約1～500nm、より好ましくは約1～100nmの範囲の平均サイズを有する銅粒子である。銅ナノ粒子は、フレーク、ワイヤ、針、実質的に球形、又は他の任意の形状であり得る。銅ナノ粒子は、天然プロセスによって又は化学合成によって形成することができ、一般に市販されている。銅ナノ粒子は、インクの総重量に基づいて、インク中に約0.04～7重量%の量で存在するのが好ましい。より好ましくは、銅ナノ粒子の量は、約0.1～6重量%、又は約0.25～5重量%、又は約0.4～4重量%などの範囲である。

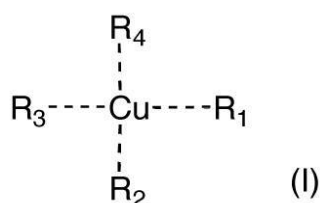
【0019】

銅前駆体分子は、焼結条件下で分解して導電性銅トレース中でさらなる銅ナノ粒子を製造する銅含有化合物である。銅前駆体分子は、無機化合物（例えば、 CuSO_4 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ）、銅の有機金属化合物（銅-MOD）、又はそれらの混合物であり得る。銅-MODとしては、例えば、カルボン酸銅（例えば、ギ酸銅、酢酸銅、プロパン酸銅、ブタン酸銅、デカン酸銅、ネオデカン酸銅などの C_1 - C_{12} アルカン酸の銅塩）、銅アミン（例えば、ビス（2-エチル-1-ヘキシルアミン）銅（II）ホルマー、ビス（オクチルアミン）銅（II）ホルマー、トリス（オクチルアミン）銅（II）ホルマーなど）、銅ケトン錯体（例えば、銅（アセチルアセトン）、銅（トリフルオロアセチルアセトン）、銅（ヘキサフルオロアセチルアセトン）、銅（ジピバロイルメタン）など、水酸化銅（II）-アルカノールアミン錯体（例えば、 Cu （

OH)₂ : エタノールアミン、Cu(OH)₂ : ジエタノールアミン、Cu(OH)₂ : トリエタノールアミンなど)、ギ酸銅(II) - アルカノールアミン錯体及び銅 : アミンジオール錯体 (例えば、3 - ジエチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール (DEAPD)、3 (ジメチルアミノ) - 1, 2 - プロパンジオール (DMAPD)、3 - メチルアミノ - 1 - 2 - プロパンジオール (MPD)、3 - アミノ - 1, 2 - プロパンジオール (APD)、3 - モルホリノ - 1, 2 - プロパンジオールなど) が挙げられる。

【0020】

銅 : アミンジオール錯体が特に好ましい銅前駆体分子である。多くの銅 : アミンジオール錯体は、周囲温度で液体であり、銅前駆体分子及び溶媒の両方として作用することができる。さらに、銅 : アミンジオール錯体は、ポリマー結合剤と有利に相互作用し、導電性、機械的強度、及びはんだぬれ性に関して優れた導電性銅トレースをもたらす。特に好ましい銅 : アミンジオール錯体は、ギ酸銅 : アミンジオール錯体である。一実施形態では、銅 : アミンジオール錯体は、式(I)の化合物を含む：



式中、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、同じ又は異なり、そして、NR₅R₆(R'(OH)₂)又は-O-(CO)-R''であり、R₁、R₂、R₃、又はR₄の少なくとも1つは、NR₅R₆(R'(OH)₂)であり、ここで、R₅及びR₆は、独立してH、C₁-₈直鎖、分岐鎖、若しくは環状アルキル、C₂-₈直鎖、分岐鎖、若しくは環状アルケニル、又はC₂-₈直鎖、分岐鎖、若しくは環状アルキニルであり、R'は、C₂-₈直鎖、分岐鎖、若しくは環状アルキルであり、R''は、H又はC₁-₈直鎖、分岐鎖、若しくは環状アルキルである。

【0021】

式(I)の化合物において、NR₅R₆(R'(OH)₂)は、NR₅R₆(R'(OH)₂)の窒素原子を介して銅原子に配位している。一方、-O-(CO)-R''は、酸素原子を介して銅原子に共有結合している。好ましくは、R₁、R₂、R₃、又はR₄のうちの1つ又は2つは、NR₅R₆(R'(OH)₂)であり、より好ましくはR₁、R₂、R₃、又はR₄のうちの2つは、NR₅R₆(R'(OH)₂)である。

【0022】

好ましくは、R₅及びR₆は、独立してH又はC₁-₈直鎖、分岐鎖、もしくは環状アルキル、より好ましくはH又はC₁-₈直鎖もしくは分岐鎖アルキル、さらにより好ましくはH又はC₁-₄直鎖もしくは分岐鎖アルキルである。C₁-₄直鎖又は分岐鎖アルキルの例は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、及びt-ブチルである。特に好ましい実施形態では、R₅及びR₆は、H、メチル、又はエチルである。

【0023】

好ましくは、R'は、C₂-₈直鎖又は分岐鎖アルキル、より好ましくはC₂-₅直鎖又は分岐鎖アルキルである。R'は、好ましくは直鎖アルキルである。特に好ましい実施形態では、R'はプロピルである。所与のR'置換基において、OH基は、好ましくは同じ炭素原子に結合していない。

【0024】

好ましくはR''は、H又はC₁-₄直鎖アルキル、より好ましくはHである。

【0025】

銅前駆体化合物は、銅ナノ粒子、ポリマー結合剤、及びインク中の他のあらゆる含有物

を考慮した後に、インクの重量のバランスをとる。銅前駆体化合物は、インクの総重量に基づいて、約35重量%以上の量でインク中に存在するのが好ましい。銅前駆体化合物の量は、約45重量%以上、又は約50重量%以上、又は約55重量%以上、又は約60重量%以上、又は約65重量%以上、又は約70重量%以上、又は約75重量%以上、又は約80重量%以上、又は約84重量%以上であり得る。一実施形態では、銅前駆体の量は約84重量%である。

【0026】

ポリマー結合剤は、ポリマー結合剤をジオールと相溶性及び/又はジオール中に可溶性にする表面官能基を有するポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、又はそれらの任意の混合物を含む。好ましくは、表面官能基は、水素結合に参与することができる極性基を含む。表面官能基は、好ましくは、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ及びスルホニル基のうちの1つ以上を含む。ポリマー結合剤は、任意の好適な量でインク中に存在してもよい。好ましくは、ポリマー結合剤は、インクの総重量に基づいて、約0.04~0.8重量%の量でインク中に存在する。より好ましくは、ポリマー結合剤の量は、約0.08~0.6重量%、さらにより好ましくは約0.25~1重量%、またさらにより好ましくは約0.25~0.4重量%、例えば約0.3重量%の範囲である。

【0027】

ポリマー結合剤は、好ましくはポリエステルを含む。好適なポリエステルは、市販されているか、又はポリアルコールとポリカルボン酸及びそれぞれのそれらの無水物との縮合によって製造してもよい。好ましいポリエステルは、ヒドロキシル及び/又はカルボキシル官能化されている。ポリエステルは、直鎖状でも分岐状でもよい。固体又は液体ポリエステル、及び多様な溶液形態を利用し得る。特に好ましい実施形態では、ポリマー結合剤は、ヒドロキシル及び/又はカルボキシル末端ポリエステル、例えばRokrapol(商標)7075を含む。

【0028】

本明細書に記載のポリマー結合剤、特に表面官能化ポリエステルは、ヒドロキシセルロース、ポリフェノール、及びポリビニルピロリドンのような他のポリマー結合剤と比較して、ジオールへの良好な溶解性及び良好な機械的強度を提供する。したがって、銅：アミンジオール錯体が銅前駆体化合物及び溶媒として利用される場合、本明細書に記載のポリマー結合剤は、銅：アミンジオール錯体と組み合わせて特に有用である。本明細書で特定されるポリマー結合剤と銅：アミンジオール錯体と銅ナノ粒子との間の相互作用は、特に改善された導電性、機械的強度、及びはんだぬれ性を有する導電性銅トレースをもたらす。

【0029】

特に好ましい実施形態では、銅ナノ粒子、ギ酸銅：アミンジオール錯体、ならびにヒドロキシル及び/又はカルボキシル末端ポリエステル結合剤を含むスクリーン印刷可能な銅インクは、特に改善された導電性、機械的強度、及びはんだぬれ性を有する導電性銅トレースを提供する。ギ酸銅：アミンジオール錯体は、最大500ppmの酸素の存在下で焼結を可能にするための頑強性も提供する。得られた焼結導電性銅トレースは、改善された空気安定性及び鉛フリーはんだ付けに対するより大きな安定性を有する。

【0030】

インクは、銅ナノ粒子、銅前駆体分子、及びポリマー結合剤と一緒に混合することによって配合され得る。混合は、追加の溶媒を用いて又は用いずに実施し得る。好ましくは、銅前駆体分子は、液体であり、銅金属形成の前駆体であることに加えて溶媒として作用することができる。しかしながら、いくつかの実施形態では、追加の溶媒が望ましくなり得る。追加の溶媒は、少なくとも1つの水性溶媒、少なくとも1つの芳香族有機溶媒、少なくとも1つの非芳香族有機溶媒又はそれらの任意の混合物、例えば水、トルエン、キシレン、アニソール、ジエチルベンゼン、アルコール(例えばメタノール、エタノール)、ジオール(例えばエチレングリコール)、トリオール(例えばグリセロール)、又はそれらの任意の混合物を含み得る。追加の溶媒は、インクの総重量に基づいて約0.5~50重

10

20

30

40

50

量%、より好ましくは約1～20重量%のインクを含み得る。

【0031】

好ましい実施形態では、銅前駆体分子は、液体の形態の、銅：アミンジオール錯体である。そのように、銅：アミンジオール錯体は、溶媒としても銅前駆体分子としても作用する。前述のように、銅前駆体分子及び溶媒の両方として、銅：アミンジオール錯体を使用することは、ポリマー結合剤と銅：アミンジオール錯体との間の相互作用が特に改善された導電性銅トレースをもたらすので特に好ましい。しかしながら、いくつかの実施形態では、追加の溶媒、例えばジオール又はトリオールをインクに添加することが依然として望ましくなり得る。追加のジオール又はトリオールは、例えば、メタンジオール、エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、グリセロール、又はそれらの任意の混合物を含み得る。追加の溶媒が望まれる場合、グリセロールが好ましい。銅：アミンジオール錯体に加えて使用されるジオール又はトリオールの量は、好ましくは、インクの総重量に基づいて約0.1～5重量%の範囲、より好ましくは約0.5～3重量%、例えば約1.25重量%である。

10

【0032】

インクは、あらゆる種類の堆積用に配合されてもよいが、インクは、スクリーン印刷に特に適している。これに関して、インクは、好ましくは約1,500cP以上、より好ましくは約1,500～10,000cP又は4,000～8,000cP、例えば約6,000cPの粘度を有する。

【0033】

インクを基板上に堆積、例えば印刷して、基板上にインクのトレースを形成し得る。導電性のはんだ付け可能な銅トレースを形成するためのトレース内のインクの乾燥及び銅前駆体分子の分解は、トレースが堆積される基板のタイプによってその技術及び条件が導かれる任意の好適な技術によって達成され得る。例えば、インクの乾燥及び銅前駆体分子の分解は、加熱及び/又はフォトリソグラフィ焼結によって達成され得る。

20

【0034】

一技術では、基板を加熱することによりトレースを乾燥及び焼結させて導電性銅トレースを形成する。焼結は、銅前駆体分子を分解して銅の導電性ナノ粒子を形成し、これは元のインク中に存在していた銅ナノ粒子に加えて銅トレース中に存在する。加熱は、好ましくは約110～250の範囲の温度、例えば約130～230で実施される。加熱は、好ましくは約2時間以下、より好ましくは約15分以下の時間、例えば約1～15分、又は約2～15分の範囲内の時間、特に約3～10分間実施される。加熱は、導電性銅トレースを形成するために基板上にトレースを焼結させるのに十分な温度と時間とのバランスで実施される。加熱装置のタイプはまた、焼結に必要な温度及び時間を考慮に入れる。焼結は、不活性雰囲気（例えば、窒素及び/もしくはアルゴンガス）又は還元雰囲気（例えば、水素ガス）下で基板を用いて実施されてもよい。しかしながら、本発明の銅系インクは、比較用の銅系インクよりも酸化剤の存在に対して頑強であり、したがって酸化剤（例えば空気及び/又は酸素ガス）の存在下で焼結し得ることが特に注目になる。一実施形態では、焼結雰囲気の酸素含有量は、最大約500ppmであり得る。加えて、焼結銅トレースは、改善された空気安定性を示す。

30

40

【0035】

別の技術では、フォトリソグラフィ焼結システムは、広帯域スペクトルの光を送達する高強度ランプ（例えばパルスキセノンランプ）を特徴とし得る。ランプは、トレースに約5～20J/cm²のエネルギーを供給し得る。パルス幅は、好ましくは約0.58～1.5msの範囲である。駆動電圧は、好ましくは約2.0～2.8kVの範囲である。フォトリソグラフィ焼結は、周囲条件下（例えば空気中）で実施され得る。フォトリソグラフィ焼結は、銅有機化合物を含むが銅ナノ粒子を含まない銅インクと比較した場合、より穏やかな条件を使用して実施し得る。フォトリソグラフィ焼結は、ポリエチレンテレフタレート及びポリイミド基板に特に適しているが、これらに限定されない。

【0036】

50

インクは、任意の好適な方法、例えば印刷によって基板上に堆積させ得る。印刷は、例えばスクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷（例えばスタンプ）、グラビア印刷、オフセット印刷、エアブラシ、エアゾール印刷、植字、又は他の任意の方法を含む。堆積後、例えば、周囲条件でインクを乾燥させること、及び／又は適切に長時間インクを加熱することによって、インクを乾燥及び／又は焼結させ得る。本発明のインクは、スクリーン印刷に特に適している。インクの粘度を適切に調整することによって、インクは他の印刷方法で使用されてもよい。

【0037】

基板は、任意の好適な表面、特に任意の印刷可能な表面であり得る。印刷可能な表面としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）（例えば、Melinex（商標））、ポリオレフィン（例えば、シリカ充填ポリオレフィン（Teslin（商標））、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、ポリスチレン、ポリカーボナート、ポリエーテルイミド（例えば、Ultem（商標））、ポリイミド（例えば、Kapton（商標））、シリコン膜、プリント配線板基板（例えば、エポキシ樹脂結合剤を含む織物繊維布（FR4））、繊維製品（例えば、セルロース繊維製品）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、紙、ガラス、金属、誘電コーティングなどが挙げられ得る。可撓性基板が好ましい。基板は、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリイミドを含む。

【0038】

本発明のインクから製造される導電性銅トレースは、好ましくは約250ミリオーム／平方／ミル以下、より好ましくは約100ミリオーム／平方／ミル以下、さらにより好ましくは約80ミリオーム／平方／ミル以下、さらにより好ましくは約65ミリオーム／平方／ミル以下、またさらにより好ましくは約35ミリオーム／平方／ミル以下のシート抵抗率を有する。本発明のインクから製造された導電性銅トレースのシート抵抗率は、同等の従来のインクから製造された導電性銅トレースのシート抵抗率よりも10%以上低くてもよい。場合によっては、シート抵抗率は、15%以上、又はさらには20%以上低くてもよい。

【0039】

本発明のインクから製造された導電性銅トレースは、高い導電性を維持しながら、柔軟性についての標準的なASTM曲げ及びしわ試験（ASTM F1683-02）において良好に機能する。最適な実施形態では、導電性トレースは、ASTM試験F1683-02に準拠した10回の圧縮フレックス（compressive flex）又は10回の引張フレックス（tensile flex）サイクル後、約15%以下、好ましくは約10%以下、より好ましくは約5%以下、さらにより好ましくは約3%以下の変化で抵抗率（導電率）を維持することができる。別の最適な実施形態では、導電性トレースは、ASTM試験F1683-02に準拠した1回の圧縮しわ（compressive crease）又は1回の引張しわ（tensile crease）サイクル後、約20%以下、好ましくは約15%以下、より好ましくは約10%以下、さらにより好ましくは約5%以下の変化で抵抗率（導電率）を維持することができる。

【0040】

導電性銅トレースは、好ましくは約4ミクロン以下、好ましくは約2ミクロン以下の厚さを有する。導電性銅トレースは、好ましくは約2ミル以上、より好ましくは約3ミル以上、さらにより好ましくは約5ミル以上の公称線幅を有する。好ましくは、公称線幅は、約20ミル以下である。線の太さ／幅とシート抵抗／機械的強度／はんだぬれ性との間にはトレードオフが存在し得る。より薄い、及び／又はより狭い銅トレースは、場合によっては、より高いシート抵抗率、より低い機械的強度、及び／又はより低いはんだぬれ性をもたらす得る。

【0041】

一般に、所与の線の太さ／幅に対して、本発明のインクから製造された導電性銅トレースは、比較用のインクから製造された導電性銅トレースよりも低いシート抵抗率、より良好な機械的強度、及び／又はより良好なはんだぬれ性を有する。一実施形態では、優れた

10

20

30

40

50

解像度で約 5 ～ 20 ミルの範囲の公称線幅を有するスクリーン印刷された導電性銅トレースについて、約 20 ～ 30 ミリオーム / 平方 / ミルの範囲のシート抵抗率を得ることができる。

【0042】

導電性のはんだ付け可能な銅トレースをその上に有する基板は、電子デバイス、例えば電気回路、導電性バスバー（例えば太陽電池用）、センサー（例えばタッチセンサー、センサーアレイ）、アンテナ（例えばRFIDアンテナ）、薄膜トランジスタ、ダイオード、及びスマートパッケージング（例えばスマートドラッグパッケージング）に組み込まれ得る。

【0043】

焼結銅トレースは、導電性及びはんだぬれ性の両方である。銅トレースは、導電性及び熱伝導性の両方であってもよい。電子用途に使用するためには、銅トレースは、少なくとも導電性であることが望ましい。焼結銅トレースは、基板上的電子部品間に電氣的接続を形成するために鉛含有はんだを使用せずに直接はんだ付け可能であることが有利である。銅トレースは、少なくとも部分的には、優れた湿潤性のために、鉛フリーはんだではんだ付けされ得ると考えられている。はんだ付けされた銅トレースは、比較用の銅インクから形成された銅トレースと比較して、より良好な接着強度及び同等又はそれ以上の導電性を有する。さらに、本銅系インクは、焼結銅トレースの導電性を高め得るだけでなく、驚くべきことに優れた耐酸化性をもたらし得る。したがって、本銅系インクは、予想外にも、導電性及び機械的強度を向上させながら、直接的なはんだぬれ性及び長期保存安定性の両方を有する導電性銅トレースを提供し得る。

【0044】

実施例

例 1 : CuF : DEAPD 及び Rokrapol (商標) 7075 結合剤を用いて配合されたインクから調製された銅 (Cu) トレースの導電性に対する銅ナノ粒子 (CuNP) の効果

分子インクを、CuF : DEAPD (1 : 1 モル当量の CuF : DEAPD) 中の 0 重量%又は 0.4 重量%の CuNP (Advanced Material Inc. 製の TEKNA (商標)) 及び 0.3 重量%のカルボキシル末端ポリエステル結合剤 (Kramer 製の Rokrapol (商標) 7075) を混合し、追加の溶媒として、(モル CuF : DEAPD に基づいて) 3 モル当量の水 (H₂O) 及び 1.25 重量%のグリセロールを含むことによって配合した。CuF : DEAPD は、ギ酸銅水和物 (STREM Chemicals, Inc.) 及び 3 - (ジエチルアミノ) - 1 - 2 - プロパンジオール (Aldrich) から形成した。インクを Kaptan (商標) フィルム上にスクリーン印刷して、表 1 及び表 2 に示すように同じ長さ (10 cm) 及び様々な公称線幅のインクトレースを製造した。500 ppm の酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、インクトレースを 110 で 30 分間、次いで 210 で 5 分間、次いで 230 で 5 分間 (基板温度) 焼結した。

【0045】

【表 1】

表1

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/□	シート抵抗率 (mΩ/□/ミル)	体積抵抗率 (μΩ・cm)
2	4.19	1.10	106.43	0.98	10800	11.49	307.71	781
3	6.85	1.93	173.99	0.65	3420	5.95	152.28	386
5	7.40	1.20	187.96	0.96	1500	2.82	106.56	270
10	10.91	0.46	277.11	1.20	667	1.85	87.32	221
15	12.32	-1.34	312.93	1.20	562	1.76	83.09	211
20	17.07	-1.47	433.58	1.10	434	1.88	81.49	206

0重量%のCuNP

【 0 0 4 6 】

【表 2】

表2

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	3.09	0.55	78.49	0.35	8000	6.28	86.52	219
3	4.10	0.55	104.14	0.65	2100	2.19	55.97	142
5	6.02	0.51	152.91	1.00	963	1.47	57.97	147
10	10.80	0.40	274.32	1.25	421	1.15	56.84	144
15	15.40	0.20	391.16	1.20	322	1.26	59.51	151
20	20.09	0.04	510.29	1.20	245	1.25	59.06	150

0.4重量%のCuNP

【 0 0 4 7 】

表1及び表2から明らかなように、ギ酸銅(II)無水物(copper(II) formate anhydrate): 3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール(CuF:DEAPD)、銅ナノ粒子(CuNP)、及びRokrapol(商標)7075ポリエステル結合剤の組み合わせと配合したインクが、スクリーン印刷された銅トレースに優れたライン分解能及び高い導電性(低抵抗率)を提供する。

【 0 0 4 8 】

例2:ギ酸銅(II)無水物:3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール(CuF:DEAPD)と配合したインク中の銅ナノ粒子(CuNP)配合量の効果

分子インクを、CuF:DEAPD(1:1モル当量Cu:DEAPD)中に、インクの総重量に基づいて0、0.4、0.8、又は4.1重量%の銅ナノ粒子を混合し、追加の溶媒として、(モルCuF:DEAPDに基づいて)2.5モル当量の水(H_2O)及び1.25重量%のグリセロールを含むことによって配合した。テープマスク技術を使用してインクをKapton(商標)フィルム上に印刷して、公称線幅が約20~40ミルの範囲で同じ長さ(10cm)のインクトレースを製造した。500ppmの酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、インクトレースを130℃で5分間、次いで190℃で5分間、次いで210℃で5分間(基板温度)焼結した。表3から明らかなように、銅ナノ粒子を添加すると、比較的低い配合量で焼結銅トレースの導電率が増加する(抵抗率が減少する)。さらに、銅ナノ粒子の配合量が約4.1重量%に増加するにつれて、銅トレースは、基板への接着が不十分になり、結合剤の必要性を示す。

【 0 0 4 9 】

【表 3】

表3

CuNP(重量%)	抵抗(Ω)
0	43-49
0.4	13-17
0.8	17-19
4.1	47-67

【 0 0 5 0 】

例3:CuF:DEAPDと配合し、異なる基板上にスクリーン印刷したインクから調製したCuトレースの導電率に対する銅ナノ粒子(CuNP)の効果

Kapton(商標)について

分子インクを、CuF:DEAPD(1:1モル当量のCu:DEAPD)中に0重量%、0.4重量%、又は0.6重量%の銅ナノ粒子を混合し、追加の溶媒として、(モルCuF:DEAPDに基づいて)2.5又は3モル当量の水(H_2O)及び1.25重量%のグリセロールを含むことによって配合した。インクをKapton(商標)フィルム

上にスクリーン印刷して、表4、表5、表6、表7、及び表8に示すように同じ長さ（10 cm）及び様々な公称線幅のインクトレースを製造した。500 ppmの酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、インクトレースを130 で3分間又は30分間、次いで190 又は210 で5分間、次いで230 で5分間（基板温度）焼結した。

【0051】

【表4】

表4

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3								
5								
10								
15	17.00	1.00	431.80	1.44	450	1.94	110.16	280
20	20.36	0.18	517.14	1.75	228	1.18	81.24	206

0重量%のCuNP、2.5当量の H_2O 、130°Cで3分間、次いで210°Cで5分間、次いで230°Cで5分間

【0052】

【表5】

表5

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3								
5	6.24	0.62	158.50	0.79	650	1.03	32.04	81
10	11.46	0.73	291.08	1.70	160	0.47	31.17	79
15	16.21	0.61	411.73	1.85	89	0.37	26.69	67
20	20.80	0.40	528.32	1.85	59	0.31	22.70	57

0.6重量%のCuNP、2.5当量の H_2O 、130°Cで3分間、次いで210°Cで5分間、次いで230°Cで5分間

【0053】

インクへの銅ナノ粒子の添加は、表4及び表5に示すように、導電率が増加したスクリーン印刷された高解像度銅トレースを製造するのに役立つ。また、銅ナノ粒子の添加は、時間の関数として焼結銅トレースについての向上した耐酸化性を示した。銅ナノ粒子を含まないインクでは、1ヶ月で比抵抗が200%増加した一方、銅ナノ粒子を含むインクでは、1ヶ月にわたって比抵抗が20%増加した。

【0054】

【表6】

表6

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3								
5	6.05	0.53	153.67	0.90	3400	5.22	185.13	470
10	10.57	0.29	268.48	1.39	203	0.55	29.83	75
15	15.46	0.23	392.68	1.40	132	0.52	28.57	72
20	20.76	0.38	527.30	1.40	104	0.55	30.23	76

0.4重量%のCuNP、3当量の H_2O 、130°Cで3分間、次いで210°Cで5分間、次いで230°Cで5分間

【0055】

【表 7】

表7

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	3.20	0.60	81.28	0.55	14000	11.38	246.40	625
3	3.72	0.36	94.49	0.67	4000	3.78	99.70	253
5	5.98	0.49	151.89	0.90	980	1.49	52.74	133
10	10.72	0.36	272.29	1.50	314	0.85	50.49	128
15	14.90	-0.05	378.46	1.70	180	0.68	45.59	115
20	19.48	-0.26	494.79	1.76	103	0.51	35.31	89

0.4重量%のCuNP、3当量の H_2O 、130℃で30分間、次いで210℃で5分間、次いで230℃で5分間

【 0 0 5 6 】

【表 8】

表8

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	2.70	0.35	68.58	0.45	4000	2.74	48.60	123
3	4.20	0.60	106.68	0.55	1700	1.81	39.27	99
5	6.09	0.54	154.56	0.91	872	1.35	48.29	122
10	10.47	0.24	265.94	1.43	267	0.71	39.98	101
15	15.89	0.45	403.61	1.70	144	0.58	38.90	98
20	20.70	0.35	525.78	1.36	115	0.60	32.37	82

0.4重量%のCuNP、3当量の H_2O 、130℃で30分間、次いで190℃で5分間、次いで230℃で5分間

【 0 0 5 7 】

表 6、表 7、及び表 8 から明らかなように、2 ～ 20 ミルの範囲の公称幅を有する線に対して優れた解像度及びさらに高い導電性を有する K a p t o n (商標) 上の焼結銅トレースを提供するために焼結条件を最適化し得る。

【 0 0 5 8 】

M e l i n e x (商標) について

K a p t o n (商標) ではなく M e l i n e x (商標) を基板として用いて同様の実験を行った。M e l i n e x (商標) は、低温基板なので、焼結条件は、穏やかであった。したがって、分子インクを、C u F : D E A P D (1 : 1 モル当量の C u : D E A P D) 中に 0 重量% 又は 0 . 4 重量% の銅ナノ粒子を混合し、追加の溶媒として、(モル C u F : D E A P D に基づいて) 2 . 5 モル当量の水 (H_2O) 及び 1 . 2 5 重量% のグリセロールを含むことによって配合した。インクを M e l i n e x (商標) フィルム上にスクリーン印刷して、表 9 及び表 10 に示すように同じ長さ (10 cm) 及び様々な公称線幅のインクトレースを製造した。500 ppm の酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、インクトレースを 130 で 60 分間、次いで 145 で 10 分間 (基板温度) 焼結した。

【 0 0 5 9 】

【表 9】

表9

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	3.4	0.69	86	0.68	6400	5.50	147	374
3	3.8	0.39	96	1.10	2400	2.30	99	253
5	6.3	0.67	161	1.10	1300	2.09	91	230
10	11.3	0.65	287	1.30	946	2.72	139	352
15	15.8	0.39	401	1.40	540	2.17	119	303
20	20.7	0.35	526	1.38	476	2.50	136	345

0重量%のCuNP

【0060】

【表 10】

表10

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3	4.00	0.50	101.60	0.80	5100	5.18	163.20	414
5	6.10	0.55	154.94	1.00	1800	2.79	109.80	278
10	10.36	0.18	263.14	1.60	390	1.03	64.65	164
15	13.51	-0.75	343.15	1.50	227	0.78	46.00	116
20	18.21	-0.90	462.53	1.80	160	0.74	52.44	133

0.4重量%のCuNP

【0061】

表 9 及び表 10 から明らかなように、導電性トレースは、Melinex（商標）上に優れた解像度でスクリーン印刷され得、銅ナノ粒子を添加すると導電性が向上する。

【0062】

例 4：銅ナノ粒子（CuNP）及び Rokrapol（商標）7075 結合剤を含む又は含まない CuF：DEAPD と配合されたインクから調製された、スクリーン印刷された Cuトレースに対する光焼結の効果

分子インクを、CuF：DEAPD（1：1モル当量の Cu：DEAPD）中で 0 重量%又は 0.4 重量%の銅ナノ粒子及び 0 重量%又は 0.3 重量%のカルボキシル末端ポリエステル結合剤（Rokrapol（商標）7075）を混合し、追加の溶媒として、（モル CuF：DEAPD に基づいて）3モル当量の水（ H_2O ）及び 1.25 重量%のグリセロールを含めることによって配合した。インクを Kaption（商標）フィルム上にスクリーン印刷して、表 11、表 12、及び表 13 に示すように同じ長さ（10cm）及び様々な公称線幅のインクトレースを製造した。インクトレースを、PFN2 で 2.6 eV 又は 2.4 eV で、空气中で光焼結した。PFN2 は、パルス幅、パルス形成ネットワーク段 2（pulse forming network stage 2）である。4 つの PFN 段があり、これらの異なる段に接続すると、異なるパルス幅及び 1 パルスあたりのエネルギーが構成可能になる。

【0063】

10

20

30

40

【表 1 1】

表11

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	6.69	2.35	170	0.17	7130	12.12	81.12	206
3	8.27	2.63	210	0.14	5325	11.18	61.64	156
5	10.63	2.81	270	0.08	2184	5.90	18.57	47
10	14.17	2.09	360	0.42	724	2.61	42.58	108
15	18.50	1.75	470	0.38	472	2.22	32.74	83
20	20.47	0.24	520	0.49	386	2.01	38.69	98

0重量%のCuNP、0重量%のRokrapol(商標)7075、2.5eV

【0064】

【表 1 2】

表12

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	6.69	2.35	170	0.11	3665	6.23	25.76	65
3	7.87	2.44	200	0.06	4162	8.32	18.02	45
5	10.24	2.62	260	0.25	2126	5.53	54.41	138
10	15.35	2.68	390	0.32	811	3.16	39.22	99
15	16.54	0.77	420	0.38	517	2.17	32.50	82
20	20.08	0.04	510	0.47	333	1.70	31.17	79

0重量%のCuNP、0重量%のRokrapol(商標)7075、2.6eV

【0065】

【表 1 3】

表13

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	5.12	1.56	130	0.26	3840	4.99	50.12	127
3	7.48	2.24	190	0.21	2140	4.07	33.62	85
5	11.81	3.41	300	0.32	821	2.46	31.03	78
10	16.14	3.07	410	0.51	381	1.56	31.06	78
15	18.70	1.85	475	0.59	263	1.25	29.02	73
20	21.85	0.93	555	0.56	224	1.24	27.16	68

0.4重量%のCuNP、3.75重量%のRokrapol(商標)7075、2.4eV

【0066】

【表 1 4】

表14

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	6.10	2.05	155	0.26	2100	3.26	33.32	84
3	7.68	2.34	195	0.27	1286	2.51	26.66	67
5	11.22	3.11	285	0.29	538	1.53	17.51	44
10	16.34	3.17	415	0.54	246	1.02	21.70	55
15	16.50	0.75	419	0.66	181	0.76	19.56	49
20	23.23	1.61	590	0.93	138	0.81	29.81	75

0.6重量%のCuNP、3.75重量%のRokrapol(商標)7075、2.4eV

【0067】

表11～表14から明らかなように、Cuトレースの抵抗は、銅ナノ粒子の添加と共に著しく減少し、またトレースは、より穏やかな光焼結条件で焼結することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

例 5：インクから調製したスクリーン印刷された銅トレースの機械的性質

分子インクを、 $\text{CuF}:\text{DEAPD}$ (1:1モル当量の $\text{Cu}:\text{DEAPD}$) 中に 0.6 重量%の銅ナノ粒子及び 0.3 重量%のカルボキシル末端ポリエステル結合剤 (Rokrapol (商標) 7075) を混合し、追加の溶媒として、3モル当量の水 (H_2O) (モル $\text{CuF}:\text{DEAPD}$ に基づく) 及び 1.25 重量%のグリセロールを含むことによって配合した。インクをKaptan (商標) フィルム上にスクリーン印刷して、表 15 及び表 16 に示すように同じ長さ (10 cm) 及び様々な公称線幅のインクトレースを製造した。表 15 のインクトレースは、PFN2 において 2.4 eV で空気中で光焼結した。表 16 のインクトレースを、500 ppm の酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、110 で 30 分間、次いで 210 で 5 分間、次いで 230 で 5 分間 (基板温度) で熱焼結した。表 15 及び表 16 は、それぞれ光焼結銅トレース及び熱焼結銅トレースの機械的性質を提供する。

【 0 0 6 9 】

表 15 から明らかなように、 CuNP 、 $\text{CuF}:\text{DEAPD}$ 、及びポリエステル結合剤を用いて作製した光焼結銅トレースは、すべての機械的試験に合格し、トレースを物理的に破壊することなく、すなわちオープン不良なしに許容限度内に抵抗率 (R) を維持する。表 16 に示すように、公称線幅 20 ミル ~ 3 ミルを有する熱焼結された銅トレースは、引張フレックスを除いてすべての機械的試験に合格し、オープン不良なしに抵抗率 (R) を許容限度内に維持する。公称 2 ミルの線幅を有する熱焼結された銅トレースは、すべての機械的試験に不合格であり、光焼結が、公称線幅が 3 ミル未満の銅トレースにとって好ましい焼結方法であることを示している。

【 0 0 7 0 】

【表 15】

表15

ASTM F1683-02		公称線幅					
		2ミル	3ミル	5ミル	10ミル	15ミル	20ミル
引張フレックス	Rの変化率	10.5	9.0±1.6	9.4±1.2	9.6±0.9	8.6±1.2	7.7±1.8
	オープン不良	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
圧縮フレックス	Rの変化率	0.9	2.9±0.4	2.4±0.3	4.5±0.8	3.5±0.8	3±1.2
	オープン不良	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
引張しわ	Rの変化率	3.6	5.7±0.7	4.1±2	4.3±1	4.1±1.4	4.5±1
	オープン不良	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
圧縮しわ	Rの変化率	4.95	2.9±1.3	1.7±1.6	1.1±0.3	1±0.3	1.7±1.2
	オープン不良	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

0.6重量%の CuNP 、3.75重量%のRokrapol (商標) 7075

【 0 0 7 1 】

【表 16】

表16

ASTM F1683-02		公称線幅					
		2ミル	3ミル	5ミル	10ミル	15ミル	20ミル
引張フレックス	Rの変化率	F	91±26	81±16	91±7	99±11	100±2
	オープン不良	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
圧縮フレックス	Rの変化率	F	2.7±7	1.5±5	1.5±6	1.4±7	1.1±6
	オープン不良	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
引張しわ	Rの変化率	F	11±13	15±2	18±3	17±5	16±6
	オープン不良	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
圧縮しわ	Rの変化率	F	9±1.3	19±3	16±0.6	20±3	20±4
	オープン不良	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

0.6重量%のCuNP、3.75重量%のRokrapol(商標)7075

【0072】

銅ナノ粒子を含む/含まないインク及び結合剤(Rokrapol(登録商標)7075)を含まないインクを使用して調製した光焼結トレースは、すべてのASTM標準機械試験に不合格であった。しかしながら、ナノ粒子を含まないインク中の結合剤の添加は、表17に示すようにASTM標準機械試験に合格した。これらの結果は、結合剤を含むことが良好な機械的性質を提供することを示唆している。

【0073】

【表 17】

表17

ASTM F1683-02		公称線幅					
		2ミル	3ミル	5ミル	10ミル	15ミル	20ミル
引張フレックス	Rの変化率	13.9±4	14.3±4	16.4±2	14.7±4	14.3±2	16.4±5
	オープン不良	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
圧縮フレックス	Rの変化率	2.8±5	5.5±6	5.9±7	7.7±6	8.0±4	8.2±5
	オープン不良	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
引張しわ	Rの変化率	7.8±5	7.7±6	3.4±7	4.0±6	7.7±4	8.2±5
	オープン不良	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
圧縮しわ	Rの変化率	7.9±8	1.6±6	2.7±6	4.2±7	3.7±3	4.4±5
	オープン不良	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3

0.0重量%のCuNP、3.75重量%のRokrapol(商標)7075

【0074】

例6：インクから調製したスクリーン印刷された銅トレースのはんだぬれ性

以下のように、分子インクを、(モルCuF:DEAPDに基づいて)3モル当量の水(H_2O)及び3重量%のグリセロールを含むCuF:DEAPD(1:1モル当量のCu:DEAPD)中に配合した：

A. 0重量%の銅ナノ粒子及び0重量%のRokrapol(商標)7075を含む。

B. 0.4重量%の銅ナノ粒子を含む。

C. 0.3重量%のRokrapol(商標)7075を含む。

D. 0.4重量%の銅ナノ粒子及び0.3重量%のRokrapol(商標)7075を含む。

【0075】

テープマスク技術を使用してインクをKaption(商標)フィルム上に印刷して、約20~40ミルの範囲の幅を有する同じ長さ(10cm)のインクトレースを製造した。500ppmの酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、インクトレースを130で30分間、次いで210で5分間、次いで230で5分間(基板温度)焼結した。

【0076】

はんだ付けは、鉛フリーはんだワイヤ97SC/SAC305(96.5%のSn、3%のAg、0.5%のCu、融点217)を使用して手持ち式はんだごてで実施した。はんだごての先端温度は、約330 であった。フラックスペースト(MG chemicals 8341)を使用して銅トレースを洗浄した。

【0077】

図1に例示するように、分子インクA、B、及びCから製造された銅トレースは、直接はんだ付けすることができない。分子インクA及びBから製造された銅トレースの場合、はんだは、銅トレースに溶解し、銅トレースの表面を湿潤させない。分子インクA及びBから製造された銅トレースの抵抗は、それぞれ43~49 及び13~17 である。分子インクCから製造された銅トレースの場合、はんだは、トレースの表面を湿潤させるが接着しない。さらに、分子インクCから製造されたトレースの抵抗は、200~250 である。

10

【0078】

しかしながら、図1に例示するように、分子インクDから製造された銅トレースは、直接はんだ付けすることができる。図1のD1、D2、D3、及びD4を参照すると、はんだは、トレースの表面を湿潤させてよく接着し(D1及びD2)、銅を溶解せず(D3)、かつ強力な銅はんだ接合部(D4)を形成する。

【0079】

図2は、図1に示されたはんだ付けされていない銅トレースの形態をさらに例示する。図2から明らかなように、分子インクDから製造された銅トレースは、分子インクA、B、及びCから製造された銅トレースと比較して、滑らかで頑強な表面を有する。さらに、図3から明らかなように、分子インクDから製造された銅トレース上のはんだ付けされた接合部は強く、銅トレースの破損、剥離(peel off)、及び剥げ落ち(flake off)は見られない。

20

【0080】

例7：他のポリマー結合剤

銅ナノ粒子(CuNP)及びギ酸銅(II)無水物：3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール(CuF:DEAPD)を含む比較用インクを他のポリマー結合剤と配合して、比較用インクの性能を評価した。以下に例示する結果から明らかなように、ポリマー結合剤の選択は、直接的なはんだぬれ性及び長期保存安定性の両方を有し、導電性及び機械的強度が向上した導電性銅トレースを製造することができるインクの配合にとって重要である。

30

【0081】

Phenallloy(商標)2870

Phenallloy(商標)2870(DynaChem製)は、2000cpsの粘度及び70%の固形分を有する、エタノール溶液中のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂である。

【0082】

分子量インクを、CuF:DEAPD(1:1モル当量のCu:DEAPD)中に0.4重量%のCuNP及び0.3重量%のPhenallloy(商標)2870を混合し、追加の溶媒として、(モルCuF:DEAPDに基づいて)3モル当量の水(H₂O)及び1.25重量%のグリセロールを含むことによって上記と同様に配合した。インクをKaptan(商標)フィルム上にスクリーン印刷して、表16に示すように同じ長さ(10cm)及び様々な公称線幅のインクトレースを製造した。500ppmの酸素ガスを含有する窒素ガス雰囲気下で、インクトレースを110 で30分間、次いで230 で5分間、次いで250 で5分間(基板温度)焼結した。表18に示すように、Phenallloy(商標)2870を使用して調製した銅トレースは、Rokrapol(商標)7075から製造したトレースと同様の導電率を有する。

40

【0083】

50

しかしながら、Phenallloy（登録商標）2870から製造された焼結銅トレースは、より速く酸化し、すなわちほとんど瞬時に）目に見えて黒く変色し、柔軟性についての標準ASTM曲げ及び折り目試験（ASTM F1683-02）のすべてに合格しなかった。

【0084】

【表18】

表18

公称線幅 (ミル)	測定線幅 (ミル)	Δ (ミル)	測定線幅 (μm)	線の太さ (μm)	Ω	Ω/\square	シート抵抗率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{ミル}$)	体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	3.93	0.97	99	0.59	4000	3.99	92.75	235
3	4.79	0.90	121	0.90	1200	1.46	51.73	131
5	6.02	0.51	152	1.20	513	0.78	37.06	94
10	11.99	1.00	304	1.60	213	0.65	40.86	103
15	16.15	0.57	410	1.79	143	0.59	41.34	105
20	21.43	0.72	544	1.78	101	0.55	38.53	97

10

【0085】

ポリ（ビニルアルコール）

ポリ（ビニルアルコール）を本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。ポリマーは、アミンジオール（3 - （ジエチルアミノ） - 1 - 2 - プロパンジオール（DEAPD））に可溶性であったが、混合物中にギ酸銅水和物を含めると沈殿物が生じた。0.12重量%のポリマーと配合した対応する銅インクは、焼結したときに基板上に銅トレースを製造しなかった。

20

【0086】

ポリ（スチレンスルホン酸）

ポリ（スチレンスルホン酸）を本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。しかしながら、ポリマーは、アミンジオール（3 - （ジエチルアミノ） - 1 - 2 - プロパンジオール（DEAPD））に不溶性であり、かつギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に不溶性であることが見出された。0.12重量%のポリマーと配合した対応する銅インクは、焼結したときに基板上に銅トレースを製造しなかった。

30

【0087】

キトサン

キトサンを本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。しかしながら、ポリマーは、アミンジオール（3 - （ジエチルアミノ） - 1 - 2 - プロパンジオール（DEAPD））に不溶性であり、かつギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に不溶性であることが見出された。0.12重量%のポリマーと配合した対応する銅インクは、焼結したときに基板上に銅トレースを製造しなかった。

【0088】

ポリ（エチレングリコール）MN200

ポリ（エチレングリコール）MN200を本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。ポリマーは、アミンジオール（3 - （ジエチルアミノ） - 1 - 2 - プロパンジオール（DEAPD））及びギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に可溶性であったが、0.12重量%のポリマーのみを配合した対応する銅インクは、210～250で焼結した場合、基板上に不連続性を持つ非導電性銅トレースを製造した。

40

【0089】

PEG__シラン

シリル化ポリエチレングリコール（PEG__シラン）を本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。ポリマーは、アミンジオール（3 - （ジエチルアミノ） - 1 - 2 - プロパンジオール（DEAPD））及びギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に可溶性であったが、0.12重量%のポリマーのみを配合した対応する銅インクは、2

50

10 ~ 250 で焼結した場合、基板上に不連続性を持つ非導電性銅トレースを製造した。

【0090】

ポリ(アクリル酸)ナトリウム塩

ポリ(アクリル酸)ナトリウム塩を本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。ポリマーは、アミンジオール(3-(ジエチルアミノ)-1-2-プロパンジオール(DEAPD))及びギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に可溶性であったが、0.12重量%のポリマーのみを配合した対応する銅インクは、210~250 で焼結した場合、基板上に不連続性を持つ非導電性銅トレースを製造した。さらに、銅トレースは、基板への乏しい接着性を示した。

10

【0091】

ポリ(メタクリル酸)ナトリウム塩及びポリ(ビニルブチラール)

ポリ(メタクリル酸)ナトリウム塩とポリ(ビニルブチラール)との組み合わせを、本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。ポリマーは、アミンジオール(3-(ジエチルアミノ)-1-2-プロパンジオール(DEAPD))及びギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に可溶性であった。0.12重量%のポリマーを配合した対応する銅インクは、導電性銅トレースを製造したが、トレースは、基板にあまり接着しなかった。

【0092】

リグニン

リグニンを本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。しかしながら、ポリマーは、アミンジオール(3-(ジエチルアミノ)-1-2-プロパンジオール(DEAPD))に不溶性であり、かつギ酸銅水和物とアミンジオールとの混合物に不溶性であることが見出された。0.12重量%のポリマーと配合した対応する銅インクは、焼結したときに基板上に銅トレースを製造しなかった。

20

【0093】

リグニンにグラフトしたポリアニリン長鎖

リグニンにグラフトしたポリアニリン長鎖を、本発明のインク配合物用のポリマー結合剤として試験した。ポリマーは、アミンジオール(3-(ジエチルアミノ)-1-2-プロパンジオール(DEAPD))に可溶性であったが、混合物中にギ酸銅水和物を含めると沈殿物が生じた。0.12重量%のポリマーと配合した対応する銅インクは、焼結したときに基板上に銅トレースを製造しなかった。

30

【0094】

参考文献：それぞれの全体の内容は、この参照により組み込まれる。

Chen W, Deng D, Cheng Y, Xiao F. J. (2015) Electronics Materials. 44(7), 2479.

Chung W, Hwang H, Kim H. (2015) Thin Solid Films. 580, 61-70.

Curtis C, Rivkin T, Miedaner A, Alleman J, Perkins J, Smith L, Ginley D. (2001) NREL/CP-520-31020.

40

Dang Z-M, Zhang B, Li J, Zha J-W, Hu G-H. (2012) J. Applied Polymer Science. 126, 815.

Farraj Y, Grouchko M, Magdassi S. (2015) Chem. Commun. 51, 1587.

Hu Y, An B, Niu C, Lv W, Wu Y. (2014) International Conference on Electronic Packaging Technology. 1565.

Lee B, Kim Y, Yang S, Jeong I, Moon J. (2009) Current Applied Physics. 9, e157-e160.

50

Pham LQ, Sohn JH, Kim CW, Park JH, Kang HS, Lee BC, Kang YS. (2012) J. Colloid and Interface Science. 365, 103 - 109.

Schulz DL, Curtis CJ, Ginley DS. (2001) Electrochemical and Solid State Letters. 4(8), C58 - C61.

Shin D-H, Woo S, Yem H, Cha M, Cho S, Kang M, Jeong S, Kim Y, Kang K, Piao Y. (2014) ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, 3312.

Szeremeta J, Nyk M, Chyla A, Streck W, Samoc M. (2011) Optical Materials. 33, 1372 - 1376.

Tsai C-Y, Chang W-C, Chen G-L, Chung C-H, Liang J-X, Ma W-Y, Yang T-N. (2015) Nanoscale Research Letters. 10, 357.

Yabuki A, Tanaka S. (2012) Mater. Res. Bull. 47, 4107.

Yabuki A, Tachibana Y, Fathona IW. (2014) Mater. Chem. & Phys. 148, 299.

U.S. Patent 4,248,921 issued February 3, 1981.

U.S. Patent 4,396,666 issued August 2, 1983.

U.S. Patent 4,687,597 issued August 18, 1987.

U.S. Patent 5,045,236 issued September 3, 1991.

U.S. Patent 5,248,451 issued September 28, 1993.

U.S. Patent 6,036,889 issued March 14, 2000.

U.S. Patent 7,211,205 issued May 1, 2007.

U.S. Patent 7,731,812 issued June 8, 2010.

U.S. Patent 9,145,503 issued September 29, 2015.

U.S. Patent Publication 2008/0108218 published May 8, 2008.

U.S. Patent Publication 2015/0257279 published September 10, 2015.

Korean Patent 101350507 issued January 17, 2014.

Korean Patent Publication Abstract 2012/0132424 published December 5, 2012.

Korean Patent Publication Abstract 2015/0045605 published April 29, 2015.

Korean Patent Publication Abstract 2015/0077676 published July 8, 2015.

Korean Patent Publication Abstract 2015/0082133 published July 15, 2015.

1981年2月3日に発行された米国特許第4,248,921号。

10

20

30

40

50

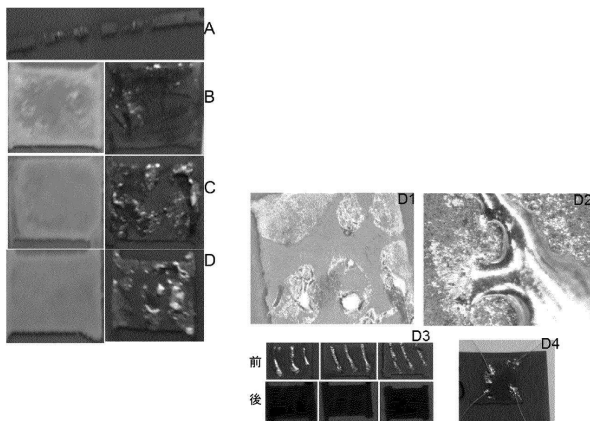
1983年8月2日に発行された米国特許第4,396,666号。
 1987年8月18日に発行された米国特許第4,687,597号。
 1991年9月3日に発行された米国特許第5,045,236号。
 1993年9月28日に発行された米国特許第5,248,451号。
 2000年3月14日に発行された米国特許第6,036,889号。
 2007年5月1日に発行された米国特許第7,211,205号。
 2010年6月8日に発行された米国特許第7,731,812号。
 2015年9月29日に発行された米国特許第9,145,503号。
 2008年5月8日に公開された米国特許公開第2008/0108218号。
 2015年9月10日に公開された米国特許公開第2015/0257279号。
 2014年1月17日に発行された韓国特許第101350507号。
 2012年12月5日に公開された韓国特許公開抄録2012/0132424。
 2015年4月29日に公開された韓国特許公開抄録2015/0045605。
 2015年7月8日に公開された韓国特許公開抄録2015/0077676。
 2015年7月15日に公開された韓国特許公開抄録2015/0082133。

10

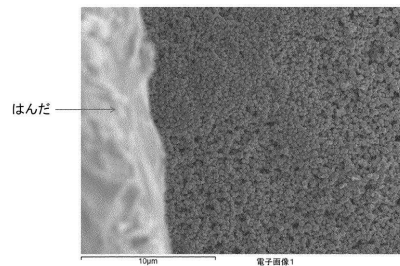
【0095】

新規な特徴は、説明を検討すると当業者には明らかになるであろう。しかしながら、特許請求の範囲は実施形態によって限定されるべきではないが、特許請求の範囲の文言及び明細書全体と一致する最も広い解釈を与えられるべきであることを理解されたい。

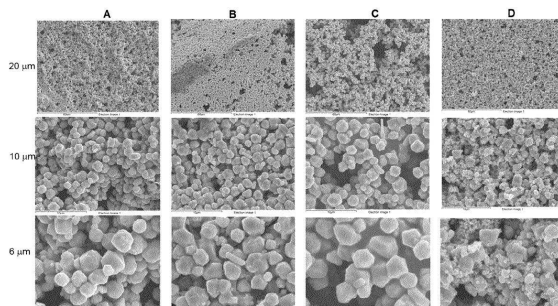
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	L
B 2 2 F	9/00	(2006.01)	B 2 2 F	9/00	B
B 2 2 F	7/04	(2006.01)	B 2 2 F	7/04	D
H 0 5 K	1/09	(2006.01)	H 0 5 K	1/09	D
H 0 5 K	3/12	(2006.01)	H 0 5 K	3/12	6 1 0 B

- (72)発明者 リュー、シャン ヤン
カナダ国、オンタリオ、オタワ、サセックス ドライブ 1 0 0
- (72)発明者 マレファン、パトリック
カナダ国、オンタリオ、オタワ、オーククレスト ウェイ 3 0 4

審査官 青鹿 喜芳

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 7 8 6 9 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 1 8 2 9 1 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 5 6 3 2 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 2 1 6 5 3 3 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 2 9 6 3 8 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 0 5 5 3 5 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 6 8 8 6 7 (J P , A)
YABUKI Akihiro et al , Synthesis of copper conductive film by low-temperature thermal decomposition of copper-aminediol complexes under an air atmosphere , Materials Chemistry and Physics , 2 0 1 4 年 , 148(2014) , pp.299-304

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| C 0 9 D | 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4 |
| H 0 5 K | 1 / 0 0 - 1 / 1 8 |
| H 0 5 K | 3 / 0 0 - 3 / 4 6 |
| H 0 1 B | 1 3 / 0 0 |
| H 0 1 B | 1 / 2 2 |