



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년03월26일  
(11) 등록번호 10-1247431  
(24) 등록일자 2013년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 1/02 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)  
H05K 3/10 (2006.01) C23C 18/40 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-7013643  
(22) 출원일자(국제) 2008년12월17일  
심사청구일자 2010년06월21일  
(85) 번역문제출일자 2010년06월21일  
(65) 공개번호 10-2010-0084698  
(43) 공개일자 2010년07월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/073006  
(87) 국제공개번호 WO 2009/078448  
국제공개일자 2009년06월25일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2007-325863 2007년12월18일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004225159 A  
전체 청구항 수 : 총 30 항

(73) 특허권자  
히타치가세이가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고  
(72) 발명자  
나카코 히데오  
일본국 이바라기켄 츠클바시 와다이 48 히타치가세고교 가부시끼가이샤나이  
야마모토 카즈노리  
일본국 이바라기켄 츠클바시 와다이 48 히타치가세고교 가부시끼가이샤나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 원전

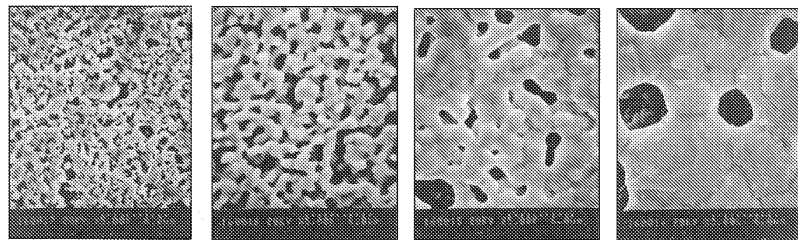
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 구리 도체막 및 그 제조방법, 도전성 기판 및 그 제조방법, 구리 도체 배선 및 그 제조방법, 및 처리액

**(57) 요약**

도전성 및 배선 패턴 형성이 뛰어나고, 배선평 및 배선간 스페이스가 좁아져도, 회로간의 절연 저하가 없는 구리 도체막 및 그 제조방법 및 패터닝된 구리 도체 배선을 제공한다. 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을, 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하여 이루어지는 구리 도체막 및 그 제조방법 및 구리계 입자 함유층이 인쇄에 의해 패터닝되어 있고, 그 패터닝된 입자 함유층을 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 함께 포함하는 용액을 이용한 처리방법에 의해 처리하여 얻어지는 패터닝된 구리 도체 배선이다.

**대표도** - 도1



300°C  $1.6 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$     500°C  $7.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$     700°C  $4.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$     900°C  $3.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$

(72) 발명자

**쿠마시로 야스시**

일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치가세  
고교 가부시끼가이샤나이

**마치이 요우이치**

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반  
1고 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이

**요코자와 슌야**

일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2쵸메 1반 1고  
히다치가세고교 가부시끼가이샤나이

**에지리 요시노리**

일본국 이바라기켄 치쿠세이시 오가와 1500반치 히  
다치가세고교 가부시끼가이샤나이

**마스다 카츠유키**

일본국 이바라기켄 치쿠세이시 오가와 1500반치 히  
다치가세고교 가부시끼가이샤나이

(30) 우선권주장

JP-P-2008-062964 2008년03월12일 일본(JP)

JP-P-2008-062966 2008년03월12일 일본(JP)

JP-P-2008-097349 2008년04월03일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을, 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및  $\beta$ -디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리계 입자 함유층에 포함되는 구리 산화물이, 산화 제1구리 및 산화 제2구리, 혹은 산화 제1구리 또는 산화 제2구리인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이, 금속상의 전이금속 또는 합금인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 전이금속 또는 합금이, Cu, Pd, Ag, Ru, Rh, Ni, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 또는 그 금속을 포함하는 합금인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리계 입자 함유층에 있어서, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속 및 구리 산화물로서, 코어부가 상기 금속이며, 셸부가 상기 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자와, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자를 100:1~1:100000의 중량비로 혼합한 혼합 입자를 퇴적한 층인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

### 청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자, 및 코어부가 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를, 환원제에 대하여 촉매활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자, 및 구리 산화물을 성분으로 하는 입자의 중량비의 혼합 비율을 1:1~1:100000으로 하고, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자, 및 코어부가 환원제에 대하여 촉매 활성을 가지는 금속이고, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자의 중량비의 혼합 비율을 100:1~1:100으로 하여 혼합한 혼합 입자를 퇴적한 층인 것을 특

징으로 하는 구리 도체막.

**청구항 10**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자가 퇴적하여 이루어지는 층상에, 상기 층에 접하여 구리 산화물로 이루어지는 입자를 포함하는 층을 1층 이상 퇴적하여 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

**청구항 11**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층상에 구리 산화물로 이루어지는 입자를 포함하는 층을 1층 이상 적층하여 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 구리 도체막.

**청구항 12**

하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을 처리하는 것을 특징으로 하는 구리 도체막의 제조방법.

**청구항 13**

환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층이 인쇄에 의해 패터닝되어 있고, 상기 패터닝된 구리계 입자 함유층을 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용한 처리방법에 의해 처리하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 패터닝된 구리 도체 배선.

**청구항 14**

제 13항에 있어서, 구리계 입자 함유층의 패터닝에 이용하는 인쇄법이, 잉크젯, 스크린 인쇄, 전사 인쇄, 오프셋 인쇄, 제트 프린팅법, 디스펜서, 캄마 코터, 슬릿 코터, 다이 코터, 및 그라비아 코터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종인 것을 특징으로 하는 패터닝된 구리 도체 배선.

**청구항 15**

기관상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정과,  
 상기 층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 구리 입자층을 형성하는 공정과,  
 상기 구리 입자층에 대해서, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 기관의 제조방법.

**청구항 16**

제 15항에 있어서, 상기 코어/셸 구조를 가지는 입자(x)와, 상기 구리 산화물로 이루어지는 입자(y)와의 중량 비율(x/y)이, 1/1~1/19인 것을 특징으로 하는 도전성 기관의 제조방법.

**청구항 17**

제 15항 또는 제 16항에 있어서, 상기 처리액 중에 있어서의 약제(a) 및 환원제(b)의 몰비(a/b)가 5000 미만인 것을 특징으로 하는 도전성 기관의 제조방법.

**청구항 18**

제 15항 또는 제 16항에 있어서, 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 합질소 화합물, 염기성 합질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및 β-디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 도전성 기관의 제조방법.

**청구항 19**

제 15항 또는 제 16항에 있어서, 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

**청구항 20**

제 15항 또는 제 16항에 있어서, 상기 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이, 금속상의 전이금속 또는 합금인 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

**청구항 21**

제 20항에 있어서, 상기 전이금속, 또는 상기 합금의 적어도 1 성분이, Cu, Pd, Ag, Ru, Rh, Ni, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속인 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

기판상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정과,  
 상기 층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 도포액을 이용하여 배선 패턴을 묘화하는 공정과,  
 묘화한 도포액에 의한 배선 패턴에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 도체 배선의 제조방법.

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 도포액을 기판상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과,  
 형성한 도막에 대해서, 그 도막의 표층부로부터 기판측에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하도록 산화 처리를 실시하는 공정과,  
 산화 처리를 실시한 도막에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

**청구항 26**

제 25항에 있어서, 상기 산화 처리를, 공기중에 있어서 가열하는 것에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

**청구항 27**

제 25항 또는 제 26항에 있어서, 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및 β-디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

**청구항 28**

제 25항 또는 제 26항에 있어서, 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 도전성 기관의 제조방법.

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

기관상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 도포액을 이용하여 배선 패턴을 묘화하는 공정과,

묘화한 도포액에 의한 배선 패턴에 대해서, 그 배선 패턴의 표층부로부터 기관측에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하도록 산화 처리를 실시하는 공정과,

산화 처리를 실시한 배선 패턴에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정과, 처리액을 세정하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 도체 배선의 제조방법.

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함유하는 층 또는 적층체를 도체화하는 처리액으로서,

상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 것을 특징으로 하는 처리액.

**청구항 33**

제 32항에 있어서, 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및  $\beta$ -디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 처리액.

**청구항 34**

제 32항 또는 제 33항에 있어서, 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 처리액.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 구리 도체막 및 그 제조방법, 도전성 기관 및 그 제조방법, 구리 도체 배선 및 그 제조방법, 및 처리액에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 저에너지, 저비용, 고쓰루풋(throughput), 온디맨드(ON DEMAND) 생산 등의 우위점(優位点)에서 인쇄법에 의한

배선 패턴의 형성이 유망시되고 있다. 이 목적으로는, 금속 원소를 포함하는 잉크·페이스트를 이용하여 인쇄법에 의해 패턴 형성한 후, 인쇄된 배선 패턴에 금속 도전성을 부여하는 것에 의해 실현된다.

- [0003] 종래 이 목적으로는, 플레이크상의 은 또는 구리를 열가소성 수지나 열경화성 수지의 바인더에 유기용제, 경화제, 촉매 등과 함께 혼합한 페이스트가 이용되어 왔다. 이 페이스트의 사용 방법은, 대상물에 디스펜서나 스크린 인쇄에 의해 도포하고, 상온에서 건조하거나, 또는 150℃ 정도로 가열하여 바인더 수지를 경화하고, 구리 도체막으로 함으로써 행해지고 있다.
- [0004] 이와 같이 하여 얻어진 구리 도체막의 체적 저항율은, 제막조건에도 의하지만,  $10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega \cdot m$ 의 범위이며, 금속 은이나 구리의 체적 저항율  $1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ,  $1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 에 비해, 10~100배의 값으로 되어 있고, 금속은이나 구리의 도전성에는 도저히 미치지 않는 값으로 되어 있다.
- [0005] 이와 같은 종래의 은·구리 페이스트로 이루어지는 구리 도체막의 도전성이 낮은 이유는, 은·구리 페이스트로부터 얻어진 구리 도체막 내에서는, 금속 입자의 일부만이 물리적으로 접촉하고 있어, 접촉점이 적고, 또한 접촉점에서의 접촉 저항이 있는 것, 일부 입자의 사이에 바인더가 잔존하여 입자의 직접적인 접촉을 저해하고 있는 것에 의한 것이다.
- [0006] 또한, 종래의 은페이스트에서는, 은입자가 입경 1~100 $\mu m$ 의 플레이크상이기 때문에, 원리적으로 플레이크상 은 입자의 입경 이하의 선폭의 배선을 인쇄하는 것은 불가능하다.
- [0007] 또한, 배선의 미세화나 잉크젯법예의 적용에서는, 입경이 100nm 이하의 입자를 이용한 잉크가 요구되고 있고, 이러한 점에서 종래의 페이스트는 미세한 배선 패턴 형성에는 부적절하다.
- [0008] 이들의 은이나 구리 페이스트의 결점을 극복하는 것으로서 금속 나노 입자를 이용한 배선 패턴 형성 방법이 검토되고 있고, 금 또는 은나노 입자를 이용하는 방법은 확립되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 2 참조). 구체적으로는, 금 또는 은나노 입자를 포함하는 분산액을 이용한 극히 미세한 회로 패턴의 묘화와, 그 후, 금속 나노 입자 상호의 소결을 실시하는 것에 의해, 얻어지는 소결체형 배선층에 있어서, 배선폭 및 배선간 스페이스가 5~50 $\mu m$ , 체적 고유 저항율이  $1 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$  이하의 배선 형성이 가능해지고 있다.
- [0009] 그러나, 금이나 은과 같은 귀금속 나노 입자를 이용할 때에는, 재료 자체가 고가이기 때문에, 이러한 초미세 인쇄용 분산액의 제작 단가도 높아지게 되어, 범용품으로서 폭넓게 보급하는데 있어서의, 큰 경제적 장애가 되고 있다.
- [0010] 더욱이, 은나노 입자에서는, 배선폭 및 배선간 스페이스가 좁게 되어 가는 것에 따라, 일렉트로마이그레이션에 기인하는 회로간의 절연 저하라는 결점이 문제로서 부상하고 있다.
- [0011] 미세 배선 형성용의 금속 나노 입자 분산액으로서, 일렉트로마이그레이션이 적고, 금이나 은과 비교하여 재료 자체의 단가도 상당히 저렴한 구리의 이용이 기대되고 있다. 구리의 입자는 귀금속과 비교하여 산화되기 쉬운 성질을 가지기 때문에, 표면 처리제로는 분산성의 향상 목적 이외에 산화 방지의 작용을 가지는 것이 이용된다. 이와 같은 목적으로는 구리 표면과 상호작용하는 치환기를 가지는 고분자나 장쇄 알킬기를 가지는 처리제(예를 들면, 특허문헌 3, 4)가 이용되고 있다.
- [0012] 종래, 이와 같은 표면 처리제를 가지는 구리 입자의 도체화법은 (i) 구리 입자 표면의 보호기의 탈리, (ii) 환원 분위기에 의한 표면 산화층의 환원 및 소결중의 산화 방지, (iii) 입자간 접촉부의 용착의 3개의 스텝으로 성립되어 있다. 이들의 스텝 중에서도, (i) 보호기의 탈리와 (iii) 용착에는 큰 에너지를 필요로 하고, 200℃ 이상에의 가열 또는 에너지선의 병용이 필수이며 사용 가능한 기관이 한정되는 것이 과제이다.
- [0013] 또한, 도 1에 나타낸 바와 같이, 용착 온도에 의해서 입자간의 융합 상태는 크게 변화하여, 소결 후의 구리 도체막 물성에 큰 영향을 준다. 도 1은, 평균 입경 200nm의 구리 입자(MDL-201, 이시하라산업(주)제, 상품명) 도공물의 소결 상태를 나타내는 도면이며, N<sub>2</sub>기류하, 300℃, 1시간 처리 후, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=97/3 기류하에 있어서 각 온도에서 소성한 것이다. 이들의 소성방법에 관해서는, 예를 들면, 비특허문헌 1에 기재되어 있다.
- [0014] 일반적으로 300℃ 이하의 온도에서의 처리에서는, 입자간의 융합은 아니고 접촉부만이 부분적으로 결합하는 네킹이 주로 일어나기 때문에, 도전 패스가 길어지게 되어 구리 도체막은 고저항으로 된다. 이와 같은 구리 도체막은 포러스이기 때문에 내산화성이나 내결성, 히트쇼크에 열세한 것도 문제이다.
- [0015] 특허문헌 1 : 일본 특허공개공보 2004-273205호

- [0016] 특허문헌 2 : 일본 특허공개고공보 2003-203522호
- [0017] 특허문헌 3 : 일본 특허공보 제 3599950호
- [0018] 특허문헌 4 : 일본 특허공개고공보 2005-081501호
- [0019] 비특허문헌 1 : 기술정보협회세미나 「구리 나노 입자 잉크·페이스트에 의한 잉크젯 미세 배선 형성 기술」 자료 27페이지

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0020] 본 발명은, 이상의 종래의 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 즉,
- [0021] 본 발명의 목적은, 비교적 저온에서 제조할 수 있음과 동시에, 도전성 및 배선 패턴 형성이 뛰어나고, 배선편 및 배선간 스페이스가 좁아지게 되어도, 회로간의 절연 저하가 없는 구리 도체막 및 그 제조방법 및 패턴닝된 구리 도체 배선을 제공하는 것에 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 1개의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 구리 산화물 등을 함유하는 층을 처리하여, 구리를 석출시키는 공정을 포함하는 도전성 기판의 제조방법으로서, 도전층의 저항율이 낮고, 소망한 영역 이외에의 구리의 석출을 억제할 수 있는 도전성 기판의 제조방법, 및 그 제조방법에 의해 얻어지는 도전성 기판을 제공하는 것에 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 1개의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 구리 산화물 등을 함유하는 도포액에 의한 배선 패턴을 처리하여, 구리를 석출시키는 공정을 포함하는 구리 배선 기판의 제조방법으로서, 구리 배선의 저항율이 낮고, 소망한 영역 이외에의 구리의 석출을 억제할 수 있는 구리 배선 기판의 제조방법, 및 그 제조방법에 의해 얻어지는 구리 배선 기판을 제공하는 것에 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 구리 도체막을 후막화(厚膜化) 및 치밀화할 수 있고, 또한 저저항화를 실현할 수 있는 도전성 기판, 및 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 구리 배선이 치밀하고 저저항의 구리 도체 배선, 및 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 구리 산화물 등을 함유하는 층을 처리하여, 구리를 석출시켜 상기 층을 도체화하는 처리액을 제공하는 것에 있다.
- [0027] **과제를 해결하기 위한 수단**
- [0028] 본 발명자 등은, 상기 문제의 해결에는, 고온으로 하는 것 이외의 어떠한 수법을 이용하여 구리 원자의 일부를 구리 입자간의 극간으로 이동시켜 치밀한 구리 도체막으로 할 필요가 있다고 생각하여, 예의 검토를 행한 결과, 금속 입자 퇴적물에 대해서, 하나의 용액 중의 금속 산화물을 이온 또는 착체로서 용해하는 성분(약제)과, 이온화 또는 착체로서 유리한 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제의 양쪽을 포함하는 용액으로 처리하는 방법을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0029] 즉, 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 동일하다.
- [0030] (1) 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을, 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 도체막.
- [0031] 여기에서, 본 명세서에 있어서, 상기 「구리계 입자」란, 전체가 산화구리 단일로 이루어지는 입자, 또는 셀부가 구리 산화물이고 코어부가 그 이외의 재료로 이루어지는 입자를 말한다.
- [0032] (2) 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및  $\beta$ -디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 구리 도체막.



- [0033] (3) 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬 아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 구리 도체막.
- [0034] (4) 상기 구리계 입자 함유층에 포함되는 구리 산화물이, 산화 제1구리 및/또는 산화 제2구리인 것을 특징으로 하는 (1)부터 (3)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0035] (5) 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이, 금속상의 전이금속 또는 합금인 것을 특징으로 하는 (1)부터 (4)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0036] (6) 상기 전이금속 또는 합금이, Cu, Pd, Ag, Ru, Rh, Ni, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 또는 그 금속을 포함하는 합금인 것을 특징으로 하는 (5)에 기재된 구리 도체막.
- [0037] (7) 상기 구리계 입자 함유층에 있어서, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속 및 구리 산화물로서, 코어부가 상기 금속이며, 셸부가 상기 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 (1)부터 (6)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0038] (8) 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자와, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자를 임의의 비율로 혼합한 혼합 입자를 퇴적한 층인 것을 특징으로 하는 (1)부터 (6)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0039] (9) 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자, 및 코어부가 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 임의의 비율로 혼합한 혼합 입자를 퇴적한 층인 것을 특징으로 하는 (1)부터 (6)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0040] (10) 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 성분으로 하는 입자가 퇴적하여 이루어지는 층상에, 상기 층에 접하여 구리 산화물로 이루어지는 입자를 포함하는 층을 1층 이상 퇴적하여 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 (1)부터 (6)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0041] (11) 상기 구리계 입자 함유층이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층상에 구리 산화물로 이루어지는 입자를 포함하는 층을 1층 이상 적층하여 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 (1)부터 (6)의 어느 하나에 기재된 구리 도체막.
- [0042] (12) 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 도체막의 제조방법.
- [0043] (13) 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층이 인쇄에 의해 패터닝되어 있고, 상기 패터닝된 구리계 입자 함유층을 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용한 처리방법에 의해 처리하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 패터닝된 구리 도체 배선.
- [0044] (14) 구리계 입자 함유층의 패터닝에 이용하는 인쇄법이, 잉크젯, 스크린 인쇄, 전사 인쇄, 오프셋 인쇄, 제트 프린팅법, 디스펜서, 감마 코터, 슬릿 코터, 다이 코터, 및 그라비아 코터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종인 것을 특징으로 하는 (13)에 기재된 패터닝된 구리 도체 배선.
- [0045] (15) 기관상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정과,
- [0046] 상기 층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 구리 입자층을 형성하는 공정과,
- [0047] 상기 구리 입자층에 대해서, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정
- [0048] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 기관의 제조방법.
- [0049] (16) 상기 코어/셸 구조를 가지는 입자(x)와, 상기 구리 산화물로 이루어지는 입자(y)와의 중량 비율(x/y)이,

1/1~1/19인 것을 특징으로 하는 상기 (15)에 기재된 도전성 기판의 제조방법.

- [0050] (17) 상기 처리액 중에 있어서의 약제(a) 및 환원제(b)의 몰비(a/b)가 5000 미만인 것을 특징으로 하는 상기 (15) 또는 (16)에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0051] (18) 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및 β-디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (15)부터 (17)의 어느 하나에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0052] (19) 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (15)부터 (18)의 어느 1항에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0053] (20) 상기 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이, 금속상의 전이금속 또는 합금인 것을 특징으로 하는 상기 (15)부터 (19)의 어느 하나에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0054] (21) 상기 전이금속, 또는 상기 합금의 적어도 1 성분이, Cu, Pd, Ag, Ru, Rh, Ni, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속인 것을 특징으로 하는 상기 (20)에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0055] (22) 상기 (15)부터 (21)의 어느 하나에 기재된 도전성 기판의 제조방법에 의해 제조되어 이루어지는 도전성 기판.
- [0056] (23) 기판상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정과,
- [0057] 상기 층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 도포액을 이용하여 입자의 배선 패턴을 묘화하는 공정과,
- [0058] 묘화한 도포액에 의한 배선 패턴에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정
- [0059] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 도체 배선의 제조방법.
- [0060] (24) 상기 (23)에 기재된 구리 도체 배선의 제조방법에 의해 제조되어 이루어지는 구리 도체 배선.
- [0061] (25) 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 도포액을 기판상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과,
- [0062] 형성한 도막에 대해서, 그 도막의 표층부로부터 기판측에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하도록 산화 처리를 실시하는 공정과,
- [0063] 산화 처리를 실시한 도막에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정
- [0064] 을 가지는 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.
- [0065] (26) 상기 산화 처리를, 공기중에 있어서 가열하는 것에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 상기 (25)에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0066] (27) 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및 β-디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (25) 또는 (26)에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0067] (28) 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (25)부터 (27)의 어느 하나에 기재된 도전성 기판의 제조방법.
- [0068] (29) 상기 (25)부터 (28)의 어느 하나에 기재된 도전성 기판의 제조방법에 의해 제조되어 이루어지는 도전성 기판.

- [0069] (30) 기관상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 도포액을 이용하여 입자의 배선 패턴을 묘화하는 공정과,
- [0070] 묘화한 도포액에 의한 배선 패턴에 대해서, 그 배선 패턴의 표층부로부터 기관층에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하도록 산화 처리를 실시하는 공정과,
- [0071] 산화 처리를 실시한 배선 패턴에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정과, 처리액을 세정하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 도체 배선의 제조방법.
- [0072] (31) 상기 (30)에 기재된 구리 도체 배선의 제조방법에 의해 제조되어 이루어지는 구리 도체 배선.
- [0073] (32) 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함유하는 층 또는 적층체를 도체화하는 처리액으로서,
- [0074] 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 것을 특징으로 하는 처리액.
- [0075] (33) 상기 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제가, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및  $\beta$ -디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (32)에 기재된 처리액.
- [0076] (33) 상기 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하는 환원제가, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (32) 또는 (33)에 기재된 처리액.

**과제의 해결 수단**

- [0077] <구리 도체막 및 그 제조방법>
- [0078] 본 발명의 구리 도체막은, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을, 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하여 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 구리 도체막의 제조방법은, 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층을 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0080] 여기에서, 본 발명에 있어서 「구리 도체막」이란, 도체화된 구리의 막을 의미한다.
- [0081] 이하에, 본 발명의 구리 도체막 및 본 발명의 구리 도체막의 제조방법에 관해서, 양자를 섞어 설명한다.
- [0082] 본 발명의 구리 도체막은 구리막이 치밀하고 저저항인 것에 특징을 가지지만, 우선 그 원리에 관하여 설명한다. 본 발명의 구리 도체막의 제조 과정에 관하여, 도 2(A), (B)에 나타낸다. 도 2(A)는, 이온화 또는 착체화하는 약제에 의해 구리 산화물(12)이 일부 용출된 상태를 나타내고, 도 2(B)는, (A)에 있어서 얻어진 구리 이온 또는 구리 착체가 촉매 활성을 가지는 금속(14)의 표면에 있어서 환원제와 반응하여 금속구리(16)로서 석출한 상태를 나타낸다. 즉, 제조에 있어서, 대략적으로 이하의 (1), (2)의 두 개의 반응에 의해 진행된다.
- [0083] (1) 하나의 용액 중의 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제에 의해, 구리 이온 또는 구리 착체로서 용액 중에 유리시킨다(도 2(A)). (2) 유리한 구리 이온 또는 구리 착체를 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속 표면에 있어서 환원제와 반응시켜 금속구리로서 석출시킨다(도 2(B)). 이 방법에서는, 용액 중에 구리 원자가 유리하기 때문에 비교적 장거리를 이동할 수 있어, 금속 성분과 구리 산화물 성분의 비율에도 의하지만, 입자간을 구리 산화물 유래의 구리로 메울 수 있다. 이와 같이 하여 형성된 구리막은 치밀한 구조로 되어, 벌크한 구리에 가까운 성질을 나타내게 된다.
- [0084] 이것에 대해서, 종래의 300℃ 이하의 소결에서는, 표면 에너지에 의해 높은 에너지 상태에 있는 입자 표면의 구

리 원자만이 용착하여 네킹하고, 입자간의 극간은 그대로 남게 되어, 저저항으로 하려면 한도가 있다.

- [0085] 또한, 구리 산화물만으로 이루어지는 입자 함유층을, 본 발명에 관련되는 처리액으로 처리했을 경우, 도포한 구리 산화물의 용실(溶失)이나 도포부 이외나 용액 중의 구리의 석출이 일어나서, 효율적인 도체화는 진행하지 않는다.
- [0086] 한편, 본 발명과 같이, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속이 구리계 입자 함유층 중 또는 근방에 존재하는 경우, 그 금속상에 선택적으로 금속구리가 석출하게 되어, 패터닝된 입자 퇴적부만의 선택적인 도체화가 가능해진다.
- [0087] 이하, 본 발명의 구리 도체막의 각 구성요소에 관하여 설명한다.
- [0088] [구리계 입자 함유층]
- [0089] 구리계 입자 함유층은, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속(이하, 「촉매 활성 금속」이라고 부른다.)과 구리 산화물을 함께 함유한다.
- [0090] (구리 산화물)
- [0091] 구리 산화물 성분은, 산화 제1구리 및/또는 산화 제2구리를 들 수 있고, 처리액 중의 약제와 반응하여 구리 이온 또는 구리 착체를 용액에 공급한다.
- [0092] 본 발명에 있어서는, 구리 산화물은, 그 구리 산화물을 성분으로서 포함하는 입자(이하, 구리 산화물 입자라고 부른다.)로서 이용하는 태양과, 후술하는 촉매 활성 금속의 표면을 구리 산화물이 피복하는 입자, 즉 코어부가 촉매 활성 금속이고, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자(이하, 「코어/셸 입자」라고 부른다.)로서 이용하는 태양이 있다. 이하에 우선, 구리 산화물 입자에 관하여 설명한다.
- [0093] ~구리 산화물 입자~
- [0094] 구리 산화물 입자로서는, 산화 제1구리, 산화 제2구리 혹은 그 혼합물로 이루어지는 구상 혹은 피상의 입자이며, 예를 들면, 씨아이카세이제의 기상 증발법에 의해 작성된 산화구리 나노 입자나 닷세이엔지니어링제의 플라즈마염법에 의해 합성된 산화구리 나노 입자와 같은 시판품으로서 입수 가능한 것을 이용해도 된다.
- [0095] 본 발명에 있어서, 구리 산화물이 입자로서 사용되는 경우, 암모니아 등 처리액 중의 약제와의 반응속도의 컨트롤이라는 관점에서, 1차 평균 입자경이 10,000~1nm인 것이 바람직하고, 1,000~10nm인 것이 보다 바람직하고, 500~10nm인 것이 바람직하다.
- [0096] (촉매 활성 금속)
- [0097] 촉매 활성 금속으로서, 금속상의 전이금속 또는 합금이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 전이금속, 또는 상기 합금의 적어도 1 성분이, Cu, Pd, Ag, Ru, Rh, Ni, Pt, 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 또는 이들의 금속을 포함하는 합금을 이용할 수 있고, 그 환원제에 대한 촉매능에 의해 구리 산화물로부터 공급된 구리 이온 또는 구리 착체를 그 표면에서 환원하여 금속구리로서 석출시킨다.
- [0098] 본 발명에 있어서는, 촉매 활성 금속은, 입자로서 이용하는 태양과, 막을 형성하여 이용하는 태양이 있다. 각 태양에 관한 상세는 후술한다.
- [0099] 구리계 입자 함유층에 있어서, 전술한 구리 산화물 성분과 촉매 활성 금속 성분은 도 3에 나타낸 바와 같이 구성할 수 있다. 구체적으로는,
- [0100] (a) 촉매 활성 금속 및 구리 산화물이, 코어부가 촉매 활성 금속이며, 셸부가 그 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자 상태로 존재하는 태양, 즉 촉매 활성 금속 성분(16)의 주위에 구리 산화물 성분(18)이 존재하는 입자를 이용한 태양이며, 보다 구체적으로는, 표면을 적극적으로 수식하여 구리 산화물 셸을 갖게 한 것이나, 입자의 복합화 기술을 이용하여 촉매 활성 금속 입자의 주위에 구리 산화물을 갖게한 것, 의도하지 않고 표면이 산화되어 생긴 산화물 피막을 가지는 입자를 사용할 수 있다.
- [0101] (b) 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자와, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자를 임의의 비율로 혼합한 혼합 입자를 퇴적한 층으로 하는 태양, 즉 촉매 활성 금속 성분을 포함하여 이루어지는 입자(20)와 구리 산화물 성분을 포함하여 이루어지는 입자(22)를 혼합하여 층을 형성한 태양이다.
- [0102] (c) 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자가 퇴적하여 이루어지는 층상에, 그 층에 접하여 구리 산화물로 이루어

어지는 입자를 포함하는 층을 1층 이상 퇴적하여 이루어지는 층으로 하는 태양, 즉 기관(24)상에 촉매 활성 금속 성분으로 이루어지는 입자층(26)을 1층 설치하고 그 위에 구리 산화물 성분으로 이루어지는 입자 퇴적층(28)을 설치한 태양이다.

[0103] (d) 촉매 활성 금속을 포함하는 층상에 구리 산화물로 이루어지는 입자를 포함하는 층을 1층 이상 퇴적하여 이루어지는 층으로 하는 태양, 즉 기관(24)상에 촉매 활성 금속 성분의 막(30)을 설치하고, 그 위에 구리 산화물 성분으로 이루어지는 입자 퇴적층(32)을 설치한 태양이다.

[0104] 또한, (a), (b) 및 (c)의 각각을 조합한 구성이라도 된다. 예를 들면, (a) 및 (b)를 조합한 태양(「(e)의 태양」이라고 부른다.), 즉, 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자, 및 코어부가 촉매 활성 금속이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 임의의 비율로 혼합한 혼합 입자를 퇴적한 층으로 하는 태양을 들 수 있다.

[0105] 이하에, 상기 (a)~(e)의 각 태양에 있어서의 구리계 입자 함유층의 형성 방법에 관하여 설명한다.

[0106] 상기 (a)의 태양의 구리계 입자 함유층은, 이하와 같이 하여 얻어지는 코어/셸 입자를 포함하는 분산액을 조제하고, 그 분산액을 도포액으로서 기관상에 도포하여, 건조하는 것에 의해 형성할 수 있다.

[0107] ~코어/셸 입자~

[0108] 코어부가 촉매 활성 금속이고, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 입자는, 촉매 활성 금속 입자와 구리 산화물 입자의 복합화, 촉매 활성 금속 입자상에 구리 산화물을 석출시키는, 촉매 활성 금속 입자상에 구리를 석출시킨 후에 구리층을 산화하는, 금속구리 입자를 작성 후 그 표면을 제산화하여 구리 산화물의 셸을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다.

[0109] 특히, 코어부의 촉매 활성 금속이 구리인 경우, 즉 코어부 및 셸부의 쌍방에 구리가 포함되는 경우에는, 예를 들면, 환원 작용을 나타내지 않는 유기용제 중에 분산시킨 원료 금속 화합물(구리 화합물)에 레이저광을 교반하에서 조사하여 제작할 수 있다. 또한, 불활성 가스 중의 플라즈마염에 원료 금속 화합물(구리 화합물)을 도입하여, 냉각용 불활성 가스로 급냉하여 제조할 수도 있다. 레이저광을 이용하여 얻어지는 코어/셸 입자의 특성은, 원료구리 화합물의 종류, 원료구리 화합물의 입자경, 원료구리 화합물의 양, 유기용제의 종류, 레이저광의 파장, 레이저광의 출력, 레이저광의 조사 시간, 온도, 구리 화합물의 교반상태, 유기용제 중에 도입하는 기체 버블링 가스의 종류, 버블링 가스의 양, 첨가물 등의 제조조건을 적절히 선택하는 것에 의해서 제어된다.

[0110] 이하에 상세한 것에 관하여 설명한다.

[0111] A. 원료

[0112] 원료는 구리 화합물로서, 구체적으로는, 산화구리·아산화구리·황화구리·옥틸산구리·염화구리 등을 이용할 수 있다.

[0113] 또한, 원료의 크기는 중요하고, 동일한 에너지 밀도의 레이저광을 조사하는 경우에서도, 원료의 금속 화합물 분체의 입경이 작을수록 입경이 작은 코어/셸 입자가 효율 좋게 얻어진다. 또한, 형상은 진구상, 파쇄상, 판상, 비늘편상, 봉상 등 여러 가지의 형상의 원료를 이용할 수 있다.

[0114] B. 레이저광

[0115] 레이저광의 파장은 구리 화합물의 흡수 계수가 가능한 한 커지게 되는 파장으로 하는 것이 바람직하지만, 나노 사이즈의 구리 미립자의 결정 성장을 억제하기 위해서는, 열선으로서의 효과가 낮은 단파장의 레이저광을 사용하는 것이 바람직하다.

[0116] 예를 들면, 레이저광은, Nd:YAG 레이저, 엑시머 레이저(excimer laser), 반도체 레이저, 색소 레이저 등을 이용할 수 있다. 또한, 고에너지의 레이저를 동일한 조건에서 많은 구리 화합물에 조사하기 위해서는 펄스 조사가 바람직하다.

[0117] C. 유기용제(입자 생성시의 분산매)

[0118] 입자 생성시의 구리 화합물의 분산매에 이용하는 유기용제로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제를 사용하는 것이 나노 사이즈의 입자를 얻을 때에는 바람직하지만, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 극성 용제나 톨루엔, 테트라데칸 등의 탄화수소계 용제를 이용할 수도 있다. 또한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 환원성을 나

타내는 유기용제를 이용하면, 구리 입자의 쉘을 형성하는 산화 피막을 환원하여, 금속이 노출하는 것에 의해, 응집체를 형성하기 때문에, 입자의 분산 안정성을 손상하게 된다. 따라서, 환원 작용을 나타내지 않는 유기용제를 이용하는 것이 바람직하다.

- [0119] 또한, 이상의 코어/쉘 입자의 제작 수법은 일레이며, 본 발명은 그것에 한정되는 경우는 없다. 또한, 예를 들면, 시판의 것이 있으면 그것을 이용해도 된다.
- [0120] 본 발명에 있어서 사용되는 코어/쉘 입자는, 1차 입자의 수평균 입자경이 1~1,000nm인 것이 바람직하고, 1~500nm인 것이 보다 바람직하고, 10~100nm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0121] 여기에서, 코어/쉘 입자를 포함하는 분산액을 조제할 때에 이용하는 분산매로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용제, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 등의 극성 용제나 톨루엔, 테트라에칸 등의 탄화수소계 용제를 이용할 수 있다.
- [0122] 분산은, 초음파 분산기, 비즈 밀 등의 미디어 분산기, 호모 믹서나 실버손 교반기 등의 캐비테이션 교반장치, 알테마이저 등의 대향 충돌법, 쿠레아 SS5 등의 초박막 고속 회전식 분산기, 자전 공전식 믹서 등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0123] 상기 분산액 중의 코어/쉘 입자의 농도는, 도포 혹은 인쇄 수법에 사용할 수 있는 점도, 분산성으로부터 주로 제약을 받아, 5~80중량%로 하는 것이 바람직하고, 10~60중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~50중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0124] 상기 (b)의 태양의 구리계 입자 함유층은, 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자와, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자를 임의의 비율로 혼합한 분산액을 조제하고, 그 분산액을 도포액으로서 기판상에 도포하고, 건조하는 것에 의해 형성할 수 있다. 당해 분산액의 분산매로서는, 상기 (a)에 있어서 나타낸 분산매와 동일하다.
- [0125] 또한, 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자란, 촉매 활성 금속 외에 구리 산화물, 촉매성을 갖지 않는 금속, 최종 생성물의 저항을 올리지 않을 정도의 양이고 또한 도체화하는 처리 반응에 관여하지 않는 절연성 물질을 포함하는 입자를 의미하고, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자란, 구리 산화물 외에, 촉매성을 갖지 않는 금속, 최종 생성물의 저항을 올리지 않을 정도의 양이고 또한 도체화하는 처리 반응에 관여하지 않는 절연성 물질을 포함하는 입자를 의미한다.
- [0126] 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자(x), 및 구리 산화물을 성분으로 하는 입자(y)의 중량비의 혼합 비율(x : y)로서는, 치밀하고 저저항인 구리 도체막을 얻는다고 하는 관점에서, 100 : 1~1 : 100000이 바람직하고, 10 : 1~1 : 100000이 보다 바람직하고, 1 : 1~1 : 10000이 더욱 바람직하다.
- [0127] 상기 촉매 활성 금속은, 본 태양과 같이 입자로서 사용하는 경우, 촉매 활성을 가지는 표면적이 큰 것이 바람직하기 때문에, 그 수평균 1차 입자경은, 1~1000nm로 하는 것이 바람직하고, 1~100nm로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0128] 상기 (c)의 태양의 구리계 입자 함유층을 형성하려면, 우선, 상기 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자가 퇴적하여 이루어지는 층을 형성하지만, 이 층을 형성하는 수법으로서는, 예를 들면, 금속 입자 분산액의 도포, 분무나 인쇄, 산성 Pd 시더 처리, 알칼리 Pd 시더 처리, 금속 입자의 정전적 흡착 등을 들 수 있다.
- [0129] 금속 입자 분산액을 도포하여 층을 형성하는 경우, 그 분산액 중의 촉매 활성 금속 입자의 농도는, 0.01~50중량%로 하는 것이 바람직하고, 0.05~10중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1~5중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0130] 당해 분산액의 분산매로서는, 상기 (a)에 있어서 나타낸 분산매와 동일하고, 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자의 수평균 입자경은 상기 (b)에 있어서 나타낸 수치와 동일하다. 또한, 당해 퇴적층의 층두께(건조 후)는, 1~500nm로 하는 것이 바람직하다.
- [0131] 뒤이어, 형성한 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자에 의한 퇴적층상에, 구리 산화물의 입자를 분산시킨 분산액을 도포액으로서 도포하고, 건조함으로써 얻어지는 퇴적층을 1층 이상 적층한다. 당해 퇴적층을 2층 이상 형성하려면, 도포액의 도포·건조를 반복하여 행하면 된다. 당해 퇴적층은, 1~10층 적층하는 것이 바람직하다.
- [0132] 상기 분산액의 구리 산화물 입자의 농도는, 도포 혹은 인쇄 수법으로 사용할 수 있는 점도, 분산성으로부터 주로 제약을 받아 5~80중량%로 하는 것이 바람직하고, 10~60중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~50중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 당해 분산액의 분산매로서는, 상기 (a)에 있어서 나타낸 분산매와 동일하다. 또한,

당해 퇴적층의 층두께(건조 후)는, 0.1~100 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하다.

- [0133] 상기 (d)의 태양의 구리계 입자 함유층을 형성하려면, 우선, 상기 촉매 활성 금속을 포함하는 층을 형성하지만, 이와 같은 막을 형성하는 수법으로서, 금속막의 접합, 증착, 스페터링, 촉매 활성 금속을 포함하는 금속 기판의 사용, CVD, 금속 도금, 금속분 도포 소결막을 들 수 있다.
- [0134] 뒤이어, 형성한 촉매 활성 금속을 포함하는 층상에, 구리 산화물의 입자를 분산시킨 분산액을 도포액으로서 도포하고, 건조함으로써 얻어지는 퇴적층을 1층 이상 적층한다. 당해 퇴적층을 2층 이상 형성하려면, 도포액의 도포·건조를 반복하여 행하면 된다. 당해 퇴적층은, 1~10층 적층하는 것이 바람직하다.
- [0135] 또한, 구리 산화물의 입자를 분산시킨 분산액으로서, 상기 (c)에서 설명한 분산액과 동일하다.
- [0136] 상기 (e)의 태양의 구리계 입자 함유층은, 기술한 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자와, 구리 산화물을 성분으로 하는 입자와, 코어/셸 입자를 임의의 비율로 혼합한 분산액을 조제하고, 그 분산액을 도포액으로서 기판상에 도포하고, 건조하는 것에 의해 형성할 수 있다. 당해 분산액의 분산매로서는, 상기 (a)에 있어서 나타낸 분산매와 동일하다.
- [0137] 촉매 활성 금속을 성분으로 하는 입자(x), 구리 산화물을 성분으로 하는 입자(y)의 중량비의 혼합 비율(x:y)로서는, 1:1~1:100000이 바람직하고, 1:1~1:100000이 보다 바람직하고, 1:10~1:10000이 더욱 바람직하다. 구리 산화물을 성분으로 하는 입자(y), 및 코어/셸 입자(z)의 중량비의 혼합 비율(y:z)로서는, 100:1~1:100이 바람직하고, 50:1~1:10이 보다 바람직하고, 20:1~1:1이 더욱 바람직하다.
- [0138] 이상의 구리계 입자 함유층의 층두께는, 어느 태양에 있어서도, 0.1~100 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하고, 0.1~80 $\mu$ m로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1~50 $\mu$ m로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0139] [기판]
- [0140] 본 발명의 구리 도체막은, 기판상에 형성되는 것이 바람직하고, 당해 기판의 재료로서는, 구체적으로는, 폴리이미드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리카보네이트, 액정 폴리머, 에폭시 수지, 페놀 수지, 시아네이트에스테르 수지, 섬유 강화 수지, 무기 입자 충전 수지, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리페닐렌설피드, 폴리프로필렌, 가교 폴리비닐 수지, 유리, 세라믹스 등으로 이루어지는 필름, 시트, 판을 들 수 있다.
- [0141] 또한, 본 발명에 있어서는, 비교적 저온에서의 소결을 가능하게 하고 있기 때문에, 내열성이 낮은 기판을 사용할 수 있는 등, 사용하는 기판의 제약이 적다.
- [0142] [처리액]
- [0143] 이상과 같이 구성된 구리계 입자 함유층을 처리하여 도체화하기 위한 처리액, 즉 본 발명의 처리액은, 구리 산화물 성분을 구리 이온이나 구리 착체로서 용출시키는 약제와, 용출된 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속상으로 석출시키는 환원제와, 필요에 따라서 이것을 용해하는 용매를 포함하는 용액이다. 당해 처리액은, 통상은 구리 이온을 포함하지 않는다.
- [0144] 이하에, 각 성분에 관하여 상술한다.
- [0145] (약제)
- [0146] 약제로서는, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하여 용해하는 것이면 되고, 염기성 함질소 화합물, 염기성 함질소 화합물의 염, 무기산, 무기산염, 유기산, 유기산염, 루이스산, 디옥심, 디티존, 히드록시퀴놀린, EDTA, 및  $\beta$ -디케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0147] 이상의 약제 중에서도, 환원제의 대부분이 염기측에서 활성으로 되기 때문에, 염기성 함질소 화합물이 바람직하고, 특히 아민, 암모니아가 바람직하고, 구리 산화물을 용해하는 능력이 높기 때문에, 1급 아민, 암모니아가 보다 바람직하다.
- [0148] 또한, 염기성 함질소 화합물의 다른 예로서, 제3급 아민으로서, 에틸렌디아민4아세트산염, 트리에탄올아민, 트리아소파놀아민이 바람직하다.
- [0149] 유기산, 유기산염으로서, 카르복실산, 카르복실산염을 들 수 있고, 그 중에서도, 다가 카르복실산, 다가 카르복실산염, 방향족 카르복실산, 방향족 카르복실산염, 히드록시카르복실산, 히드록시카르복실산염이 바람직하고, 구체적으로는, 주석산, 프탈산, 말레산, 숙신산, 푸마르산, 살리실산, 말산, 시트르산 및 이들의 염 등이 바람

직하다.

- [0150] 디옥심으로서, 디메틸글리옥심이나 벤질디글리옥심, 1,2-시클로헥산디온디글리옥심 등이 있고, β-디케톤으로서 아세틸아세톤, 아미노아세트산으로서는 글리신 등의 아미노산을 들 수 있다.
- [0151] 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제의 농도로서는, 0.001~30mol/L가 바람직하고, 0.01~15mol/L가 보다 바람직하고, 0.1~8mol/L가 더욱 바람직하다. 0.001mol/L 미만의 경우, 구리 산화물을 충분한 속도로 용해할 수 없는 경우가 있다.
- [0152] (환원제)
- [0153] 환원제는, 수소화 붕소 화합물, 수소화 알루미늄 화합물, 알킬아민보란, 히드라진 화합물, 알데히드 화합물, 아인산 화합물, 차아인산 화합물, 아스코르빈산, 아디핀산, 포름산, 알코올, 주석(II) 화합물, 금속 주석, 및 히드록시 아민류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 적절하게 사용될 수 있고, 특히, 디메틸아민보란(DMAB), 히드라진, 포름알데히드, 아스코르빈산 등이 바람직하고, 그 외 시트르산 등도 적절하게 사용할 수 있다.
- [0154] 처리액에 이용하는 환원제의 농도로서는, 0.001~30mol/L가 바람직하고, 0.01~15mol/L가 보다 바람직하고, 0.01~10mol/L가 더욱 바람직하다. 환원제 농도가 0.001mol/L 미만의 경우, 충분한 속도로 금속구리가 생성하지 않는 경우가 있다.
- [0155] 또한, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제의 농도와 환원제의 농도의 몰비가 5,000 이상에서는 용액 중에 유리하는 구리 이온 농도가 높아져서 입자 퇴적부 이외의 구리의 석출이 생기기 때문에 바람직하지 않다.
- [0156] 용매로서는, 상기의 용해제, 환원제 및 구리 이온 또는 구리 착체를 용해할 필요 때문에 고극성의 용매가 바람직하고, 구체적으로는 물, 글리세린, 포름아미드를 이용할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 처리는 실온에서 진행하지만, 반응의 가속, 감속, 생성하는 구리막의 상태를 변경할 필요에 따라서 가열 또는 냉각해도 된다. 또한 구리막의 균질성이나 반응속도, 반응시의 발포를 제어하기 위하여, 첨가물의 첨가, 교반이나 기관의 동요, 초음파의 부가를 행해도 된다.
- [0158] <처리액에 의한 처리>
- [0159] 본 발명에 있어서는, 기술과 같이 하여 형성한 구리계 입자 함유층에 대해서, 처리액을 이용하여 처리한다. 구체적으로는, 처리액이 채워진 용기 중에, 구리계 입자 함유층이 형성된 기관을 침지하는 것이나, 혹은 구리계 입자 함유층에 처리액을 연속적으로 분무하는 등을 들 수 있다. 어느 경우라도, 구리계 입자 함유층 중의 구리 산화물은 처리액 중의 약제에 의해 이온화 또는 착체화되고, 뒤이어 환원제에 의해 금속구리로 환원되고, 입자 간을 금속구리로 메울 수 있어, 치밀한 구리 도체막이 형성된다.
- [0160] 처리액에 의한 처리 시간은 처리액의 농도나 온도에 따라서 다르기 때문에 적절히 설정하지만, 예를 들면, 처리 시간은 0.5~6시간으로 하고, 온도는 실온에서부터 90℃로 할 수 있다.
- [0161] 구리 도체막이 형성된 기관은, 초순수 등으로 쥘 후, 풍건, 핫플레이트, 온풍 건조, 오븐 등에 의해 건조한다. 이 때, 건조하기 쉽게 하기 위해서, 아세톤, 메탄올, 에탄올 등을 가하여, 물을 용매로 치환한 후 건조해도 된다.
- [0162] 이상과 같이 하여 구리 도체막을 제조할 수 있다.
- [0163] <패터닝된 구리 도체 배선>
- [0164] 본 발명의 패터닝된 구리 도체 배선은, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속과, 구리 산화물을 함께 함유하여 이루어지는 구리계 입자 함유층이 인쇄에 의해 패터닝되어 있고, 그 패터닝된 구리계 입자 함유층을 하나의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 함께 포함하는 처리액을 이용한 처리방법에 의해 처리하여 얻어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0165] 즉, 본 발명의 패터닝된 구리 도체 배선은, 본 발명의 구리 도체막에 있어서 설명한 구리계 입자 함유층의 형성할 때에, 구리계 입자 함유층 형성용의 도포액을 배선 패턴 모양으로 기관상에 인쇄하여 배선 패턴이 되는 층을 형성하고, 그 배선 패턴에 대해서, 처리액을 이용하여 처리하여 도체화하는 것이다.
- [0166] 상기 구리계 입자 함유층의 패터닝에 이용하는 인쇄법은, 잉크젯, 스크린 인쇄, 전사 인쇄, 오프셋 인쇄, 제트프린팅법, 디스펜서, 캄마 코터, 슬릿 코터, 다이 코터, 및 그라비아 코터로 이루어지는 군으로부터 선택되는



어느 2종을 채용하는 것이 바람직하다.

- [0167] 본 발명에 있어서는, 구리계 입자 함유층을 인쇄하여 패턴을 형성하기 때문에, 구리계 입자 함유층의 형성에 사용하는 도포액(분산액)에 사용하는 구리 산화물 입자 등의 각 입자의 분산시의 수평균 입자경은, 배선의 미세화나 각 인쇄 장치에의 적용을 고려하여, 500nm 이하의 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0168] 또한, 상기 도포액 중의 상기 입자의 농도는, 1~70중량%로 하는 것이 바람직하고, 10~60중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~50중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0169] 본 발명의 패턴닝된 구리 도체 배선에 있어서 사용되는 기관의 재질로서, 구체적으로는, 폴리이미드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리카보네이트, 액정 폴리머, 에폭시 수지, 페놀 수지, 시아네이트에스테르 수지, 섬유 강화 수지, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리페닐렌설피드 등을 들 수 있다.
- [0170] 또한, 본 발명의 제조방법은, 고온을 필요로 하는 소결등의 공정이 없기 때문에, 내열성은 그다지 고려하지 않고 기관을 선정할 수 있다.
- [0171] 이상과 같이 하여 배선 패턴을 묘화한 후는, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 제조방법과 동일하게 처리를 한다. 즉, 필요에 따라서 건조시킨 후, 형성된 배선 패턴에 대해서, 기술한 처리액에 의해서 처리를 실시한다. 그러면, 기술한 구리 도체막의 제조방법과 동일하게, 구리계 입자 함유층에 있어서 금속구리가 석출하여 도체화하고, 더구나, 입자간이나 층의 심부에 있어서도 금속구리가 석출하기 때문에, 치밀한 구리의 도체 배선이 얻어진다. 따라서, 원리적으로는 기술한 본 발명의 구리 도체막이 치밀하고 저저항인 것과 동일하게, 본 발명의 패턴닝된 구리 도체 배선은 치밀하고 저저항인 배선이다.
- [0172] <도전성 기관 및 그 제조방법>
- [0173] 본 발명의 도전성 기관의 제조방법은, 제1의 태양에 의하면, 기관상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정과, 그 층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 구리 입자층을 형성하는 공정과, 상기 구리 입자층에 대해서, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0174] 본 태양의 도전성 기관의 제조방법에서는, 소망한 영역 이외의 구리의 석출을 억제하면서, 도전층의 저항율이 낮은 도전성 기관을 제조할 수 있다.
- [0175] 이하에, 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제1의 태양)의 각 공정에 관하여 설명한다.
- [0176] <기관상에 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정>
- [0177] 본 공정에 있어서는, 기관상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층(이하, 「금속시중층(蒔種層)」이라고 칭한다.)을 형성한다.
- [0178] [기관]
- [0179] 사용할 수 있는 기관으로서, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 기관과 동일하다. 또한, 본 발명의 구리 도체막과 동일하게, 본 발명의 제조방법은, 그 이상의 고온을 필요로 하는 소결의 공정이 없기 때문에, 내열성은 그다지 고려하지 않고 기관을 선정할 수 있다.
- [0180] [환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속]
- [0181] 환원제에 대한 촉매 활성을 가지는 금속으로서, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 촉매 활성 금속과 동일하다.
- [0182] 또한, 기관상에 금속시중층을 형성하는 수법으로서, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명 중의 (c)의 태양에서 나타난 수법과 동일하다.
- [0183] <구리 입자층을 형성하는 공정>
- [0184] 형성한 금속시중층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 구리 입자층을 형성한다. 이하에 우선, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자에 관하여 설명한다.

- [0185] [구리/구리 산화물 코어 셸 입자]
- [0186] 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자(이하, 「구리/구리 산화물 코어 셸 입자」라고 칭한다.)는, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명중에 나타난 코어/셸 입자에 있어서 코어부가 구리의 경우와 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0187] [구리 산화물 입자]
- [0188] 구리 산화물로 이루어지는 입자(이하, 「구리 산화물 입자」라고 칭한다.)로서는, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 구리 산화물 입자와 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0189] [분산매]
- [0190] 구리 입자층은, 상기 입자를 분산매에 분산시킨 분산액을 조제하고, 그 분산액을 도포액으로서 기관 등에 도포하여 도막을 형성할 수 있다. 여기에서, 상기 입자를 함유하는 분산액을 조제할 때에 이용하는 분산매로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 극성 용제나 톨루엔, 테트라하이드란 등의 탄화수소계 용제를 이용할 수 있다.
- [0191] 상기 입자의 분산은, 초음파 분산기, 비즈 밀 등의 미디어 분산기, 호모 믹서나 실버손 교반기 등의 캐비테이션 교반장치, 알테마이저 등의 대향 충돌법, 쿠레아 SS5 등의 초박막 고속 회전식 분산기, 자전 공전식 믹서 등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0192] 상기 분산액 중의 상기 전체 입자의 농도는, 분산액의 인쇄 혹은 도포 방법으로 적절한 점도의 점에서 1~70중량%로 하는 것이 바람직하고, 5~60중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~50중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0193] 또한, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(x)와 구리 산화물 입자(y)와의 중량 비율(x/y)은, 구리 산화물로부터의 구리 이온의 공급과 구리 코어에의 구리의 석출의 밸런스 때문에, 1/1~1/19로 하는 것이 바람직하고, 1/1~1/15로 하는 것이 보다 바람직하고, 1/1~1/10으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0194] <구리 입자층의 형성>
- [0195] 구리 입자층의 형성은, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자 및 구리 산화물 입자를 포함하는 기술한 분산액을 도포액으로 하여 기관 표면에 도포하고, 얻어진 도막을 건조하는 것에 의해 행할 수 있다. 도포액의 도포는, 바 코터, 캄마 코터, 다이 코터, 슬릿 코터, 그라비아 코터 등을 이용하여 행할 수 있다. 도포막 두께는, 0.01~100  $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하고, 0.1~50  $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1~20  $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 더욱 바람직하다. 도포막의 건조는, 예를 들면, 핫플레이트, 오븐, 적외선 가열, 마이크로파 가열 등에 의해, 50~200℃에서, 5~30분간 재치하는 것에 의해 행할 수 있다. 그 외, 주지한 건조 수단에 의해 건조할 수도 있다. 이 때, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자는 표면이 구리 산화물이기 때문에 금속구리 입자와 같이 산소를 제거한 분위기에서 건조할 필요는 없다.
- [0196] <처리액에 의한 처리>
- [0197] 뒤이어, 형성한 구리 입자층을 처리액에 의해서 처리하고, 금속구리를 석출시켜, 구리 입자층을 도체화한다. 처리액에 관해서는, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 처리액과 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0198] <처리액에 의한 처리>
- [0199] 상기 처리액으로 이용하여, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 처리액에 의한 처리에 의한 처리와 동일하게 하여 구리 입자층을 처리한다.
- [0200] 여기에서, 본 발명에 있어서는, 구리 입자층을 처리액에 의해서 처리하여, 금속구리를 석출시켜 도체화하지만, 이 때, 기관상에 시종한 금속 입자를 핵으로 하여 구리의 석출이 생기기 때문에, 구리 입자층의 심부에 구리가 석출하여, 치밀한 구리 도체막이 얻어진다. 또한, 구리 입자층에 혼합한 금속구리의 코어로부터도 구리의 석출이 생겨 미반응 구리 입자의 고정과, 기관의 금속 입자 처리만으로는 용액 중에 확산하는 잉여의 구리 이온이 구리 코어상으로부터의 석출로 소비되기 때문에, 구리 입자층에만 금속구리가 석출하고, 그 이외의 영역에 구리가 석출하는 경우가 없다. 따라서, 저항율이 낮고, 소망한 영역 이외에 구리가 석출하는 경우 없이 도전성 기관

을 제조할 수 있다.

- [0201] <도전성 기관>
- [0202] 본 발명의 도전성 기관은, 상기 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제1의 태양)에 의해 제조된다. 따라서, 심층부까지 치밀한 구리로 형성되어 있기 때문에 저항율이 낮고, 더구나 후막화했을 경우이어도 심층부까지 치밀한 상태이다.
- [0203] <구리 도체 배선의 제조방법>
- [0204] 다음에, 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법에 관하여 설명한다.
- [0205] 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법은, 제1의 태양에 의하면, 기관상에, 환원제에 대해서 촉매 활성을 가지는 금속을 포함하는 층을 형성하는 공정과, 그 층상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 도포액을 이용하여 임의의 배선 패턴을 묘화하는 공정과, 묘화한 도포액에 의한 배선 패턴에 대해, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0206] 또한, 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법에 있어서는, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자와, 구리 산화물로 이루어지는 입자를 함유하는 도포액을 이용하여 배선 패턴을 묘화하는 점, 및 사용할 수 있는 기관에 있어서 기술한 본 발명의 구리 도체막의 제조방법(제1의 태양)과 다르고, 그 이외의 구성은 실질적으로 동일하다. 따라서, 이하에 당해 상위점에 관해서만 설명한다.
- [0207] [도포액]
- [0208] 구리/구리 산화물 코어 셸 입자와, 구리 산화물 입자를 포함하는 도포액은, 이들의 입자를 기술한 분산매에 분산시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 이들의 입자는, 기술한 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제1의 태양)에 있어서 사용하는 구리/구리 산화물 코어 셸 입자, 구리 산화물 입자와 동일하지만, 입자의 분산시의 수평균 입자경은, 배선의 미세화나 후술하는 각 도포 장치에의 적용을 고려하여, 500nm 이하의 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0209] 또한, 상기 도포액 중의 상기 입자의 농도는, 1~70중량%로 하는 것이 바람직하고, 10~60중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~50중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 사용하는 구리/구리 산화물 코어 셸 입자와, 구리 산화물 입자와의 혼합비(중량비)는 기술한 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제1의 태양)과 동일하다.
- [0210] 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법(제1의 태양)에 있어서 사용되는 기관의 재질로서, 구체적으로는, 폴리이미드, 폴리에틸렌타프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리카보네이트, 액정 폴리머, 에폭시 수지, 페놀 수지, 시아네이트에스테르 수지, 섬유 강화 수지, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리페닐렌설피드 등을 들 수 있다.
- [0211] 또한, 본 발명의 제조방법은, 고온을 필요로 하는 소결 등의 공정이 없기 때문에, 내열성은 그다지 고려하지 않고 기관을 선정할 수 있다.
- [0212] <배선 패턴의 묘화>
- [0213] 상기 도포액을 이용하여, 기관상에 임의의 배선 패턴을 묘화하는 수법으로서는, 종래부터 잉크를 도포하는데 이용되고 있는 인쇄 혹은 도공을 이용할 수 있다.
- [0214] 배선 패턴을 묘화하려면, 상기 도포액을 이용하고, 스크린 인쇄, 제트 프린팅법, 잉크젯 인쇄, 전사 인쇄, 오프셋 인쇄, 디스펜서를 이용할 수 있다.
- [0215] 상기 도포액을 이용하고, 배선 패턴의 묘화를 끝낸 후, 분산매의 휘발성에 맞춘 온도에서 건조를 행한다. 이때, 표면이 구리 산화물이기 때문에, 금속구리 입자와 같이 산소를 제거한 분위기에서 건조할 필요는 없다.
- [0216] 이상과 같이 하여 배선 패턴을 묘화한 후의 처리는, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 제조방법(제1의 태양)과 동일하다. 즉, 필요에 따라서 건조시킨 후, 형성된 배선 패턴에 대해서, 기술한 처리액에 의해서 처리를 실시한다. 그러면, 기술한 구리 도체막의 제조방법(제1의 태양)과 동일하게, 구리 입자층에 있어서 금속구리가 석출하여 도체화한다. 더구나, 구리 입자층의 심부에 있어서도 금속구리가 석출하기 때문에, 치밀한 구리의 도체 배선이 얻어진다.

- [0217] <구리 도체 배선>
- [0218] 본 발명의 구리 도체 배선은, 제1의 태양에 의하면, 상기 본 발명의 구리 도체 배선(제1의 태양)의 제조방법에 의해 제조된다. 따라서, 각 구리 배선이 중심부까지 치밀한 구리로 형성되어 있기 때문에 저항율이 낮다.
- [0219] 본 발명의 도전성 기관의 제조방법은, 제2의 태양에 의하면, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 도포액을 기관상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 형성한 도막에 대해서, 그 도막의 표층부로부터 기관측에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감(漸減)하도록 산화 처리를 실시하는 공정과, 산화 처리를 실시한 도막에 대해서, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0220] 본 태양의 도전성 기관의 제조방법에서는, 구리 도체막을 후막화 및 치밀화할 수 있고, 또한 저저항화를 실현할 수 있는 도전성 기관을 제조할 수 있다.
- [0221] 이하에, 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제2의 태양)의 구성요소에 관하여 순차 설명한다.
- [0222] [구리/구리 산화물 코어 셸 입자]
- [0223] 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자(이하, 「구리/구리 산화물 코어 셸 입자」라고 칭한다.)는, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명중에 나타난 코어/셸 입자에 있어서 코어부가 구리의 경우와 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0224] [분산매]
- [0225] 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제2의 태양)에 있어서, 상기 입자를 분산매에 분산시킨 분산액을 조제하고, 그 분산액을 도포액으로 하여 기관 등에 도포하여 도막을 형성한다. 여기에서, 상기 입자를 함유하는 분산액을 조제할 때에 이용하는 분산매로서는, 기술한 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제1의 태양)의 설명에 있어서 나타난 분산매와 동일한 분산매를 사용할 수 있고, 분산에 이용하는 분산기, 분산액 중의 입자 농도도 제1의 태양과 동일하다.
- [0226] [기관]
- [0227] 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제2의 태양)에 있어서 사용되는 기관으로서, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 기관과 동일하다.
- [0228] 또한, 본 발명의 제조방법(제2의 태양)은, 후술하는 산화 처리시의 가열에 견딜 수 있는 기관이면 되고, 그 이상의 고온을 필요로 하는 소결의 공정이 없기 때문에, 내열성은 그다지 고려하지 않고 기관을 선정할 수 있다.
- [0229] [처리액]
- [0230] 도막을 처리하여 도체화하기 위한 처리액은, 기술한 본 발명의 구리 도체막의 설명에 있어서 나타난 처리액과 동일하다.
- [0231] 다음에, 본 발명의 도전성 기관의 제조방법의 순서, 및 각 공정에 있어서의 조작의 상세한 것에 관하여 순차 설명한다.
- [0232] <도막의 성막>
- [0233] 도막의 성막은, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자를 포함하는 기술한 분산액을 도포액으로 하여 기관 표면에 도포하고, 얻어진 도막을 건조하는 것에 의해 행할 수 있다. 도포액의 도포는, 바 코터, 캄마 코터, 다이 코터, 슬릿 코터, 그라비아 코터 등을 이용하여 행할 수 있다. 도포막 두께는, 0.01~100 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하고, 0.1~50 $\mu$ m로 하는 것이 보다 바람직하고, 1~10 $\mu$ m로 하는 것이 더욱 바람직하다. 도포막의 건조는, 예를 들면, 핫플레이트, 오븐, 적외선 가열 등에 의해, 20~300℃에서, 1~30분간 재치하는 것에 의해 행할 수 있다. 그 외, 주지의 건조 수단에 의해 건조할 수도 있다. 이 때, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자는 표면이 구리 산화물이기 때문에 금속구리 입자와 같이 산소를 제거한 분위기에서 건조할 필요는 없다.
- [0234] <산화 처리>
- [0235] 뒤이어, 건조한 도막에 대해 산화 처리를 실시하지만, 당해 산화 처리는, 도막의 표층부로부터 기관측에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하는 상태로 되도록 행한다.

- [0236] 당해 산화 처리의 수법으로서, 예를 들면, 공기중에 있어서 소정의 온도에서 가열하는, 오존 처리를 하는, 산화제를 포함하는 용액에 침지하는 등의 수법을 들 수 있다. 공기 중에서 도막을 가열하면, 통상은 표층부로부터 산화가 시작되어, 경시적으로 심층부(기관층)로 향해서 진행하지만, 도중에 가열을 멈추어 냉각하거나, 산소를 차단하거나 하면, 산화의 진행은 거기에서 정지하고, 표층부 근방만이 산화된 상태, 또는 표층부로부터 기관층에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하는 상태로 할 수 있다.
- [0237] 공기중에 있어서 가열하는 경우에 있어서의 온도로서는, 실온~800℃가 바람직하고, 60~300℃가 보다 바람직하고, 100~250℃가 더욱 바람직하다. 또한, 가열시간은, 1~1200분으로 하는 것이 바람직하고, 5~120분으로 하는 것이 보다 바람직하고, 5~60분으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 무엇보다, 가열 온도와 가열 시간은, 사용한 입자의 1차 입경이나, 도막에 있어서의 산화된 부분의 범위나, 도막의 두께 등에 따라 변동하기 때문에, 적절히 설정할 수 있다.
- [0238] 또한, 가열에 의해 산화 처리를 실시하는 경우에는, 상술한 도막의 건조도 동시에 행할 수 있기 때문에, 건조의 공정을 별도 단독으로 설치할 필요는 없다.
- [0239] <처리액에 의한 처리>
- [0240] 산화 처리 후의 도막을, 기술한 처리액으로 이용하여 처리한다. 구체적으로는, 처리액이 채워진 용기에 산화 처리 후의 도막이 형성된 기관을 침지시키는 것이나, 처리액을 분무하는 것 등을 들 수 있다.
- [0241] 처리액에 의한 처리 시간은 처리액의 농도나 온도에 따라서 다르기 때문에 적절히 설정하지만, 예를 들면, 0.1~24시간으로 할 수 있다. 또한, 처리액의 온도는, 실온~100℃으로 하는 것이 바람직하다.
- [0242] 여기에서, 상기 도막에 대한 산화 처리의 공정으로부터 처리액에 의한 처리의 공정에 관하여 설명한다.
- [0243] 본 발명에 있어서는, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자를 포함하는 도막에 대해서, 기술한 바와 같이, 표층부에 대해서 부분적으로 산화 처리를 실시하고 있지만, 이 상태에서는, 구리 산화물 성분은 도막의 표층부에 가장 많이 분포하고, 기관층만큼 적게 되어 있다. 구체적으로는, 심층부보다도 표층부의 쪽이, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자의 셸부(구리 산화물)가 두꺼운 입자가 많이 분포하고 있다. 그리고, 이와 같은 도막에 대해, 상기 처리액을 이용하여 처리하면, 우선, 처리액중의 약제에 의해 구리 산화물이 이온화 또는 착체화되어 용출하지만, 도막의 표층부보다도 심층부의 쪽이 셸부(구리 산화물)의 두꺼운 입자의 분포가 적고, 심층부에 존재하는 구리/구리 산화물 코어 셸 입자의 쪽이 먼저 구리의 코어를 외부로 노출하게 된다.
- [0244] 여기에서, 일반적으로, 구리 이온을 환원하여 구리로 되돌리는 프로세스는 금속 표면에서 그 촉매 작용을 받아 진행하고, 그 금속 표면에 구리가 석출한다. 이 프로세스는 구리 산화물만의 부분에서는 거의 진행하지 않고 구리가 석출하지 않는다.
- [0245] 따라서, 상술한 바와 같이 심층부에 있어서 금속인 구리의 코어가 노출하면, 선택적으로 그 구리의 코어 표면에 있어서 구리 이온 등이 환원되어 구리의 석출이 진행된다. 즉, 심층부로부터 구리의 석출이 시작되어 전체로 퍼져가기 때문에, 전체로서 치밀한 구리 도체막을 형성할 수 있다. 더구나, 후막화했을 경우라도, 처리액이 심층부까지 침투할 수 있기 때문에, 치밀한 상태로 할 수 있다.
- [0246] 구리 도체막이 형성된 기관은, 초순수 등을 맞게 둔 후, 풍건, 핫플레이트, 온풍 건조기, 항온조, 건조 질소 기류, 건조 공기 기류, 적외선 가열, 전자파 가열 등에 의해 건조한다. 이 때, 건조하기 쉽게 하기 위해서 아세톤, 메탄올, 에탄올, 메틸에틸케톤 등을 가해서, 물을 용매로 치환한 후 건조해도 된다.
- [0247] 이상과 같이 하여, 저저항의 도전성 기관을 제조할 수 있다.
- [0248] <도전성 기관>
- [0249] 본 발명의 도전성 기관은, 제2의 태양에 의하면, 상기 본 발명의 도전성 기관의 제조방법에 의해 제조된다. 따라서, 심층부까지 치밀한 구리로 형성되어 있기 때문에 저항율이 낮고, 더구나 후막화했을 경우라도 심층부까지 치밀한 상태이다. 또한, 치밀한 구리로 형성되기 때문에, 공기중에서의 산화나 수분 등에 의한 부식을 받기 어렵다.
- [0250] <구리 도체 배선의 제조방법>
- [0251] 다음에, 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법에 관하여 설명한다.
- [0252] 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법은, 제2의 태양에 의하면, 기관상에, 코어부가 구리이며, 셸부가 구리 산

화물인 코어/셸 구조를 가지는 입자를 포함하는 도포액을 이용하여 임의의 배선 패턴을 묘화하는 공정과, 묘화한 도포액에 의한 배선 패턴에 대해서, 그 배선 패턴의 표층부로부터 기관층에 걸쳐 구리 산화물 성분의 분포가 점감하도록 산화 처리를 실시하는 공정과, 산화 처리를 실시한 배선 패턴에 대해서, 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0253] 또한, 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법(제2의 태양)에 있어서는, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자를 포함하는 도포액을 이용하여 배선 패턴을 묘화하는 점, 및 사용할 수 있는 기관에 있어서 기술한 본 발명의 도전성 기관의 제조방법(제2의 태양)과 다르고, 그 이외의 구성은 실질적으로 동일하다. 따라서, 이하에 대해 상위점에 관하여만 설명한다.

[0254] [도포액]

[0255] 구리/구리 산화물 코어 셸 입자를 포함하는 도포액은, 당해 입자를 기술한 분산매에 분산시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 당해 입자는, 기술한 본 발명의 도전성 기관의 제조방법에 있어서 사용하는 구리/구리 산화물 코어 셸 입자와 동일하지만, 입자의 수평균 1차 입자경은, 배선의 미세화나 후술하는 각 도포 장치에의 적용을 고려하여, 500nm 이하의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0256] 또한, 상기 도포액 중의 상기 입자의 농도는, 1~70중량%로 하는 것이 바람직하고, 5~60중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~50중량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0257] 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법에 있어서 사용되는 기관의 재질로서는, 기술한 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법의 설명에 있어서 나타낸 기관과 동일하다.

[0258] <배선 패턴의 묘화>

[0259] 상기 도포액을 이용하여, 기관상에 임의의 배선 패턴을 묘화하는 수법으로서, 기술한 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법(제1의 태양)의 설명에 있어서 나타낸 묘화 수법과 동일하다.

[0260] 이상과 같이 하여 배선 패턴을 묘화한 후의 처리는, 기술한 본 발명의 도전성 기관의 제조방법과 동일하다. 즉, 필요에 따라서 건조시킨 후, 산화 처리를 실시하고, 그 후, 형성된 배선 패턴에 대해서, 기술한 처리액에 의해서 처리를 실시한다. 그러면, 기술한 도전성 기관의 제조방법과 동일하게, 배선 패턴의 심층부의 구리/구리 산화물 코어 셸 입자의 구리 산화물 코어가 환원되어 금속구리가 노출하고, 그 금속구리로부터 구리의 석출이 시작되어 전체로 퍼져, 치밀한 구리 도체 배선이 얻어진다.

[0261] <구리 도체 배선>

[0262] 본 발명의 구리 도체 배선은, 상기 본 발명의 구리 도체 배선의 제조방법에 의해 제조된다. 따라서, 각 구리 배선이 중심부까지 치밀한 구리로 형성되어 있기 때문에 저항율이 낮다.

### 발명의 효과

[0263] 본 발명에 의하면, 비교적 저온에서 제조할 수 있음과 동시에, 도전성 및 배선 패턴 형성이 뛰어나고, 배선편 및 배선간 스페이스가 좁아져도, 회로간의 절연 저하가 없는 구리 도체막 및 그 제조방법 및 패턴링된 구리 도체 배선을 제공할 수 있다.

[0264] 또한, 본 발명에 의하면, 1개의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 구리 산화물 등을 함유하는 층을 처리하여, 구리를 석출시키는 공정을 포함하는 도전성 기관의 제조방법으로서, 도전층의 저항율이 낮고, 소망한 영역 이외에의 구리의 석출을 억제할 수 있는 도전성 기관의 제조방법, 및 그 제조방법에 의해 얻어지는 도전성 기관을 제공할 수 있다.

[0265] 또한, 본 발명에 의하면, 1개의 용액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제와, 구리 이온 또는 구리 착체를 환원하여 금속구리로 하는 환원제를 포함하는 처리액을 이용하여 구리 산화물 등을 함유하는 도포액에 의한 배선 패턴을 처리하여, 구리를 석출시키는 공정을 포함하는 구리 배선 기관의 제조방법으로서, 구리 배선의 저항율이 낮고, 소망한 영역 이외에의 구리의 석출을 억제할 수 있는 구리 배선 기관의 제조방법, 및 그 제조방법에 의해 얻어지는 구리 배선 기관을 제공할 수 있다.

[0266] 또한, 본 발명에 의하면, 구리 도체막을 후막화 및 치밀화할 수 있고, 또한 저저항화를 실현할 수 있는 도전성

기판의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0267] 또한, 본 발명에 의하면, 구리 배선이 치밀하고 저저항의 구리 도체 배선, 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0268] 또한, 본 발명에 의하면, 구리 산화물 등을 함유하는 층을 처리하여, 구리를 석출시켜 상기 층을 도체화하는 처리액을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0269] 도 1은 평균 입경 200nm의 구리 입자(MDL-201, 이시하라산업(주)제, 상품명) 도공물의 소결 상태를 나타내는 현미경 사진이다.

도 2는 구리 산화물의 용출과 금속 이온의 환원 석출을 설명하기 위한 개략도이다.

도 3은 금속 산화물과 금속 성분의 구성을 나타내는 개략도이다.

도 4는 구리 패턴을 가지는 폴리이미드 기판을 나타내는 개략도이다.

도 5는 실시예 1의 반응의 경과를 설명하기 위한 도면 대응 사진이다.

도 6은 실시예 2~5의 환원 후의 외관을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 7은 Pd 시더 처리 기판상에 구리 산화물 입자를 퇴적한 기판의 환원 처리를 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 8은 잉크젯 인쇄된 구리 나노 입자 퇴적 기판의 처리 상황을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 9는 비교예 1~3의 환원 후의 외관을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 10은 실시예 10의 구리 입자층의 FIB 가공 단면의 SIM상을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 11은 비교예 7의 구리 입자층의 (A) FIB 가공 단면의 SIM상, (B) 단면의 TEM상을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 12는 실시예 11의 구리 입자층의 FIB 가공 단면의 SIM상을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 13은 비교예 10의 구리 입자층의 FIB 가공 단면의 SIM상을 나타내는 도면 대응 사진이다.

도 14는 비교예 12의 구리 입자층의 (A) FIB 가공 단면의 SIM상, (B) 단면의 TEM상을 나타내는 도면 대응 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0270] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명한다.

[0271] [실시예 1]

[0272] 구리 나노 입자를 퇴적한 기판으로서, 도 4의 구리 패턴을 가지는 폴리이미드 기판(MCF-5000I, 히타치카세이고교(주)제, 상품명)상에, 용액 중 레이저어블레이션법으로 제작한 구리 나노 입자(시작품, 후쿠다금속공업(주)제) 5mass%의  $\gamma$ -부티로락톤 분산액을 어플리케이션에 의해 도포하고, 질소 분위기하 100℃, 건조를 3번 반복하여 얻은 구리 나노 입자의 퇴적막(구리계 입자 함유층)을 가지는 기판을 이용했다.

[0273] 본 입자는 오제분광법, STEM-EDX 관찰로부터 금속구리의 주위에 구리 산화물층이 있는 코어·셸 구조를 가지는 것을 알고 있다.

[0274] 처리액은 표 1의 1에 따라서 칭량하여 용액으로 했다. 살레의 저부에 구리 나노 입자 퇴적막을 가지는 기판을 두고, 가장자리에 유리의 소편을 얹어 기판이 뜨지 않도록 하여, 처리액을 주입하여 도체화 처리를 행했다(도 5). 도 5에 있어서, (A)는, 반응전의 구리 나노 입자 도포 기판을 나타내고, (B)는, 반응중의 모습(1시간 후)을 나타내고, (C)는, 반응 5시간 후의 모습을 나타낸다. 실온(20℃)에서 처리를 행한 결과, 당초[도 5(A)]에서는 흑색이었던 구리 나노 입자의 퇴적막은 발포를 수반하여 서서히 구리색으로 변화하고[도 5(B)], 5시간 후에는 선명한 구리광택을 나타내었다[도 5(C)]. 또한, 도면은 모두 흑백이지만, 실제로는 상기와 같은 색으로 되어 있다.

[0275] 도 5에 나타낸 바와 같이 비교예 3과는 다르고, 용액의 착색이나 구리 산화물 나노 입자의 퇴적 부분 이외의 구리의 석출은 볼 수 없고 입자 퇴적부만이 선택적으로 금속 구리막(구리 도체막)으로 되었다. 5시간 처리 후,

기관을 순수로 세정한 후, 실온에서 풍건했다.

[0276] 그 후, 도 4의 동심원상의 구리 패턴의 중심과 외주의 구리 패턴간을 테스터(CD800a, 산와덴기계기(주)제)로 저항을 측정하여 도통을 확인했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 각각 2.0Ω, 2.1Ω 및 1.0Ω으로 낮은 저항을 나타냈다. 이 처리 후의 금속 구리막(구리 도체막)을 FIB/SIMS에 의해 트렌치 가공하여 단면을 관찰한 바, 막두께는 8μm이었다. 이 막두께를 이용하여 계산한 체적 저항은 각각  $2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ,  $2.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$  및  $1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 이었다.

표 1

No.1	1	2	3	4
착화제 1 농도 (mol/L) 배합량(ml)	28% 암모니아수 1 27.37	28% 암모니아수 1 27.37	에틸렌디아민 1 6.01	n-부틸아민 1 14.63
착화제 2 농도 (mol/L) 배합량(ml)	2,2' 비피리딜 0.01 0.70	없음	2,2' 비피리딜 0.01 0.16	2,2' 비피리딜 0.01 0.31
착화제 3 농도 (mol/L) 배합량(ml)	EDTA 0.01 1.32	없음	EDTA 0.01 0.29	EDTA 0.01 0.59
환원제 농도 (mol/L) 배합량(ml)	디메틸아민보란 0.1 2.65	디메틸아민보란 0.1 2.65	디메틸아민보란 0.1 0.59	디메틸아민보란 0.1 1.18
용매 배합량(ml)	순수 422.63	순수 422.63	순수 94.00	순수 185.37
전량(g)	450	450	100	200

[0277]

[실시예 2]

[0279] 실시예 1에서 이용한 구리 나노 입자의 퇴적막(구리계 입자 함유층)을 가지는 기관을 배합표(표 1의 2)에 따라서 조제한, 2,2' 비피리딜과 EDTA를 포함하지 않는 도체화 처리액(처리액)에 의해, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 각각 25Ω, 28Ω 및 238Ω으로 높은 도전성을 나타냈다.

[0280] [실시예 3]

[0281] 실시예 1에서 이용한 구리 나노 입자의 퇴적막(구리계 입자 함유층)을 가지는 기관을 배합표(표 1의 3)에 따라서 조제한, 암모니아는 아니고 에틸렌디아민을 이용한 도체화 처리액(처리액)에 의해, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 각각 9.8MΩ, ∞ 및 131Ω으로 도전성을 나타냈다.

[0282] [실시예 4]

[0283] 실시예 1에서 이용한 구리 나노 입자의 퇴적막(구리계 입자 함유층)을 가지는 기관을 배합표(표 1의 4)에 따라서 조제한, 암모니아는 아니고 n-부틸아민을 이용한 도체화 처리액(처리액)에 의해, 실시예 1과 동일하게 처리



를 행했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 각각 1.7M $\Omega$ , 1.5k $\Omega$  및  $\infty$ 로 도전성을 나타냈다.

[0284] [실시예 5]

[0285] 실시예 1의 구리 나노 입자와 구리 산화물 나노 입자(나노테크 CuO, 씨아이화성(주)제)를 입자의 중량으로, 1:1로 혼합한 분산액을 실시예 1과 동일한 방법으로 기판에 도포하고, 배합표(표 1의 1)에 따라서 조제한 도체화 처리액(처리액)에 의해, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다.

[0286] 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 저항을 4탐침법 미소 저항 측정 장치(LorestaMCP-T610, 미츠비시화학(주)제)에서 측정한 결과, 각각 0.17 $\Omega$  0.99 $\Omega$  및 0.9 $\Omega$ 으로 높은 도전성을 나타냈다.

[0287] 도 6에, 실시예 2~5의 환원 후의 외관을 나타낸다. 도 6에 있어서, (A)는 실시예 2를 나타내고, (B)는 실시예 3을 나타내고, (C)는 실시예 4를 나타내고, (D)는 실시예 5를 나타낸다.

[0288] [실시예 6]

[0289] 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(평균 입경 41nm), 닷세이엔지니어링제)를  $\gamma$ -부티로락톤으로 현탁하여 초음파 세척기로 20분 처리하여 조제한 10mass% 분산액을 실시예 1과 동일하게 기판에 도포·건조한 후, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 각각 0.9 $\Omega$ , 1.2 $\Omega$  및 26 $\Omega$ 으로 높은 도전성을 나타냈다.

[0290] [실시예 7]

[0291] 구리 나노 입자의 30mass% 톨루엔 분산액(CuIT, 알백사제)을 실시예 1과 동일하게 기판에 도포하고, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 갭이 1mm, 2mm 및 5mm에 있어서, 각각 5.2k $\Omega$ , 107 $\Omega$  및 11 $\Omega$ 으로 도전성을 나타냈다.

[0292] 이상의 실시예 1~7의 구리 도체막의 상세를 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7
기관	폴리이미드 기관	폴리이미드 기관	폴리이미드 기관	폴리이미드 기관	폴리이미드 기관	폴리이미드 기관	폴리이미드 기관
입자	코어/셸 입자	코어/셸 입자	코어/셸 입자	코어/셸 입자	구리 나노입자	구리 나노입자	구리 나노입자
처리액	1	2	3	4	1	1	1
저항	2.0Ω	25Ω	9.8MΩ	1.7MΩ	0.17Ω	0.9Ω	5.2kΩ
치	2.1Ω	28Ω	∞	1.5kΩ	0.99Ω	1.2Ω	107Ω
치	1.0Ω	238Ω	131Ω	∞	0.9Ω	26Ω	11Ω

[0293]

[0294] [실시예 8]

[0295] 실시예 1에서 이용하고 있는 기관을 삼성 팔라듐 시다 용액(히타치카세이고교(주)제, 상품명 : PD301 250g/L, 히타치카세이고교(주)제, 상품명 : HS202B 30mL/L)으로 실온으로 10분간 침지 후, 1M 황산 수용액으로 1분간 처리한 후 실온에서 건조하여, 기관 표면에 Pd입자를 시종한 기관을 얻었다.

[0296] 이 기관에 산화구리 나노 입자(나노테크 CuO, 씨아이카세이제, 상품명) 10mass%의 γ-부티로락톤 분산액을 실시예 1과 동일하게 기관에 도포하고, 배합표(표 1의 1)에 따라서 조제한 도체화 처리액(처리액)에 의해, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다.

[0297] 처리액에 의한 처리중~처리 후의 기관의 모습을 도 7에 나타낸다. 도 7에 있어서, (A)는, 반응 개시 직후의 모습을 나타내고, (B)는, 반응 정지시를 나타내고, (C)는, 표면을 핀셋으로 짚은 모습을 나타낸다.

[0298] 도 7(A) 및 도 7(B)에서 볼 수 있듯이 처리하는 동안, 비교예 3과는 다르고, 용액의 착색이나 산화구리 나노 입자 퇴적 부분 이외의 구리의 석출은 볼 수 없었다. 처리의 결과, 입자 퇴적 부분의 표면은 윤기가 없는 생기 없는 구리색을 하고 있지만, 날카로운 핀셋 등으로 표면을 짚으면 구리 광택을 볼 수 있고, 심부까지 금속구리로 되어 있는 것을 확인할 수 있었다[도 7(C)].

[0299] 동심원상의 구리 패턴의 갭이 2mm 및 5mm에 있어서, 저항을 4탐침법 미소 저항 측정 장치(Loresta MCP-T610, 미츠비시화학(주)제, 상품명)에서 측정한 결과, 각각 0.035Ω 및 0.171Ω이었다. 이 처리 후의 입자 퇴적층을 FIB/SIMS에 의해 트렌치 가공하여 단면을 관찰한 바, 막두께는 2μm이었다. 이 막두께를 이용하여 계산한 체적

저항은 각각  $8.9 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$  및  $4.5 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 높은 도전성을 나타냈다.

- [0300] [실시예 9]
- [0301] 실시예 1에서 이용한 구리 나노 입자의 12mass% 분산액을 잉크젯 인쇄 장치로 잉크젯 인쇄를 행하여, 구리 나노 입자 도포막을 구형으로 패터닝한 시료를 얻었다. 도 8(A)은, 잉크젯 인쇄된 구리 나노 입자의 외관을 나타낸다. 이, 잉크젯 인쇄법에 의해 제작된 구리 입자 도포 기판을 실시예 1과 동일한 방법으로 3시간 처리한 결과, 처리전은 흑색이었던 입자 도포물은 구리색으로 되었다. 도 8(B)는, 반응 중(10분 후)의 모습을 나타내고, (C)는 반응 종료후의 모습을 나타낸다.
- [0302] 처리 후의 입자 도포 기판에 있어서 구리박 전극간의 저항을 테스터(CD800a, 산와덴기계기(주)제, 상품명)로 측정한 바, 간격 5mm와 20mm 각각에 있어서 12M $\Omega$  및 28M $\Omega$ 이었다. 또한 환원 전의 측정에서는, 전극간의 저항은 모두 측정 한계 이상, 즉 도통은 없었다. 또한, 도면은 모두 흑백이지만, 실제로는 상기와 같은 색으로 되어 있다.
- [0303] [비교예 1]
- [0304] 실시예 1과 동일한 구리 나노 입자의 퇴적막을 가지는 기판을 아민 성분이 없는 디메틸아민보란만의 수용액(0.1mol/L)으로 처리를 행했다. 처리 중의 용액은, 투명한 그대로 진행한 실시예 1의 경우와 달리 다갈색으로 착색했다. 그 모습을 도 9(A)에 나타낸다. 처리의 결과, 동심원상의 1mm, 2mm 및 5mm의 겹을 가지는 모든 구리 패턴간에서, 도통을 볼 수 없었다.
- [0305] [비교예 2]
- [0306] 실시예 1과 동일한 구리 나노 입자의 퇴적막을 가지는 기판에 대해서, 환원제의 디메틸아민보란을 포함하지 않은 암모니아, 비피리딜, EDTA의 수용액으로 처리를 행했다. 처리중의 용액은, 투명한 그대로 진행한 실시예 1의 경우와 달리 청색으로 착색하고, 산화구리가 구리암민 착체로서 용액 중에 용출했다. 착색한 모습을 도 9(B)에 나타낸다. 처리의 결과, 처리 기판은 흑색인 그대로 변화하지 않고, 동심원상의 1mm, 2mm 및 5mm의 겹을 가지는 모든 구리 패턴간에서, 도통을 볼 수 없었다.
- [0307] [비교예 3]
- [0308] 산화구리 나노 입자(나노테크 CuO, 씨아이화성(주)제, 상품명) 10mass%의  $\gamma$ -부티로락톤 분산액을 실시예 1과 동일하게 기판에 도포하고, 배합표(표 1의 1)에 따라서 조제한 도체화 처리액에 의해, 실시예 1과 동일하게 처리를 행했다. 처리의 결과, 처리 기판에 도포한 산화구리 입자는 대부분이 용실(溶失)하고, 구리가 구리 패턴상이나 유리의 기벽에 석출했다. 그 모습을 도 9(C)에 나타낸다. 동심원상의 1mm, 2mm 및 5mm의 겹을 가지는 모든 구리 패턴간에서, 도전성을 볼 수 없었다.
- [0309] [비교예 4]
- [0310] 실시예 1에서 얻은 구리 나노 입자의 퇴적막(구리계 입자 함유층)을 가지는 기판을 이용하고, 처리액에 의한 처리 대신에, 수소화, 1기압, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 1시간 가열 처리하여 도체화를 시도했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 겹이 1mm, 2mm에 있어서, 도통은 볼 수 없었다.
- [0311] [비교예 5]
- [0312] 실시예 5에서 얻은 구리 나노 입자의 퇴적막(구리계 입자 함유층)을 가지는 기판을 이용하여, 비교예 4와 동일하게 처리했다. 그 결과, 동심원상의 구리 패턴의 겹이 1mm, 2mm에 있어서 각각,  $2.3 \times 10^7 \Omega$  및 도통이 없었다.
- [0313] 실시예 1~7에 있어서는, 표 1에 나타낸 바와 같이, 모두 처리액 중에 구리 산화물을 이온화 또는 착체화하는 약제 및 환원제를 포함함으로써, 구리 산화물이 최종적으로 구리로 환원되고, 그 구리가 구리 입자의 간극을 메운다고 하는 효과가 얻어지고, 저저항을 나타내고 있지만, 비교예 1은 환원제를 포함하나 약제는 포함하지 않고, 비교예 2는 약제를 포함하나 환원제를 포함하지 않고, 어느 비교예도 결핍한 성분의 작용이 없고, 금속구리의 생성에까지 도달하지 않았다.
- [0314] 또한, 실시예 1~7에 있어서는 모두 촉매 활성 금속을 사용하고 있고, 환원된 구리의 석출이 촉매 활성 금속의 주위에서 선택적으로 일어났기 때문에, 도포층에서만 구리의 석출을 볼 수 있었다. 이에 대해서, 비교예 3에 있어서는 촉매 활성 금속을 사용하고 있지 않기 때문에, 산화구리를 포함하는 도포층의 대부분이 용질함과

동시에, 도포층 이외의 구리의 석출을 볼 수 있었다.

- [0315] 한편, 소결에 의한 도체화를 시도한 비교예 4 및 5에 있어서는, 고저항 혹은 도통을 볼 수 없고, 도전성에 문제가 있었다.
- [0316] [실시예 10]
- [0317] (Pd 시더 시종 기관의 제작~구리 입자층의 형성)
- [0318] 우선, 도 4에 나타내는 구리박(FOWS, 후루카와덴코제) 패턴(도 4에 있어서 해칭 부분)을 가지는 에폭시 기관(MCL-679 FB, 히타치카세이고교제)(10)을, 산성 팔라듐 시다 용액(HS202B(히타치카세이고교제)과 PD301(히타치카세이고교제)의 수용액)에 25℃ 5분간 침지한 후, 밀착 촉진 처리제(ADP601, 히타치카세이고교제)의 수용액에 5분간 침지하여 기관상에 Pd입자를 시종했다(금속 시종층). 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(수평균 입경 41nm, 닛세이엔지니어링제)와 구리 산화물 나노 입자(수평균 입경 50nm, 씨아이카세이제)를 중량비로 1:9로 혼합하여,  $\gamma$ -부티로락톤에 20중량%로 되도록 첨가하여, 초음파 세척기에 걸어 분산하여 분산액을 얻었다. 이 분산액을 상기 기관상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트상에서 질소 기류하, 100℃ 10분의 조건에서 도포막을 건조하여 구리 입자의 퇴적막을 가지는 기관을 제작했다.
- [0319] (구리 입자층의 제작)
- [0320] 다음에, 표 1의 1에 기재된 각 성분을 칭량하여, 혼합하여 처리액 A를 얻었다. 이 처리액 A 중의 약제(a) 및 환원제(b)의 몰비(a/b)는 10.2이었다. 살레의 저부에 구리 나노 입자 퇴적막을 가지는 기관을 두고, 가장자리에 유리의 소편을 얹어 기관이 떠오르지 않도록 하여, 처리액 A를 주입하여 5시간 처리(반응)를 행한 바, 기벽 등에 구리가 석출하지 않고, 구리계 입자 도포부만이 선택적으로 변색하여 처리가 진행했다. 이 처리에 의해 구리 입자층은 생기 않은 구리색으로 변색했다. 처리 종료후, 초순수에 침지하여 세정을 행한 후, 공기중에서 건조했다. 도 4의 1mm, 5mm 각각의 갭을 가지는 전극간에 있어서의 저항을 4탐침법 미소저항측정장치(Loresta MCP-T610, 미츠비화학(주)제)로 측정하고, FIB/SIM 단면 관찰로 구한 막두께 9.3 $\mu$ m를 이용하여 체적 저항율을 구하고, 각각  $2.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ,  $1.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 이었다. 도 10에 나타낸 바와 같이, FIB/SIM 단면 관찰에서, 원료인 구리 나노 입자로 이루어지는 구조는 볼 수 없게 되고, 마이크론 오더의 동의 구조가 생성하고 있었다.
- [0321] [비교예 6]
- [0322] 실시예 10의 Pd를 시종한 에폭시 기관상에, 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(수평균 입경 41nm, 닛세이엔지니어링제)를  $\gamma$ -부티로락톤에 20중량%로 되도록 첨가하여 얻어진 분산액을 바 코터로 도포, 핫플레이트상에서 질소 기류하, 100℃ 10분 건조하여 구리 입자층을 가지는 기관을 제작했다. 뒤이어, 그 기관을 실시예 10과 동일하게 처리했다. 이 처리 중, 구리 입자 도포부만이 선택적으로 구리색으로 변색하여 처리가 진행했다. 또한, 처리 중 일부의 구리 입자가 기관으로부터 박리했다. 뒤이어, 실시예 10과 동일하게 건조했다. 도 4의 1mm, 2mm, 5mm 각각의 갭을 가지는 전극간에 있어서의 저항은, 130k $\Omega$  1.9 $\Omega$  1.0 $\Omega$ 으로 되고, 실시예 10과 비교하여 약간 높은 저항을 나타냈다.
- [0323] [비교예 7]
- [0324] 폴리이미드 기관(MCF-5000I)상에, 용액 중 레이저 어블레이션법으로 제작한 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(시작품, 후쿠다금속공업제) 5중량%의  $\gamma$ -부티로락톤 분산액을 바 코터로 도포, 핫플레이트상에서 질소 기류하, 100℃ 10분 건조, 이 도포와 건조를 3회 반복하여 구리 입자층을 가지는 기관을 제작했다. 그 기관을 실시예 10과 동일하게 처리한 바, 이 처리 중, 구리 입자층만이 선택적으로 구리색으로 변색하여 처리가 진행했다. 실시예 10과 동일하게 건조 후, 체적 저항율을 구하고, 각각  $2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ,  $1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 이며, 실시예 10과 비교하여 높은 체적 저항율이었다.
- [0325] 도 11에 나타낸 바와 같이, 구리 입자층의 표면에 치밀하고 얇은 막상의 구조가 생성하고, 막상 구조의 아래에는 구리 나노 입자로 이루어지는 구조를 볼 수 있었다.
- [0326] [비교예 8]
- [0327] 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(수평균 입경 41nm, 닛세이엔지니어링제)와 구리 산화물 나노 입자(수평균 입경 50nm, 씨아이카세이제)를 중량비로 1:9로 혼합하고,  $\gamma$ -부티로락톤에 20중량%가 되도록 첨가하여, 초음파 세척기에 걸어 분산하여 분산액을 얻었다. 이 분산액을, 도 4에 나타내는 구리박(FOWS, 후루카와덴코제) 패턴을 가지는 에폭시 기관(MCL-679 FB, 히타치카세이고교제)상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트상에서 질소

기류하, 100℃ 10분의 조건에서 도포막을 건조하여 구리 입자층을 가지는 기판을 제작했다. 그 기판을 실시예 10과 동일하게 처리, 세정했다. 본 실시예에서는, 구리 입자층 이외에도 구리의 석출을 볼 수 있었다. 또한, 도 4의 1mm, 2mm, 5mm 각각의 갭을 가지는 전극간에 있어서의 저항은, 0.2Ω 0.4Ω, 3.0Ω으로 되고, 실시예 10과 비교하여 약간 높은 저항을 나타냈다.

[0328] [비교예 9]

[0329] 실시예 10의 Pd를 시종한 에폭시 기판상에, 산화구리 나노 입자(수평균 50nm, 씨아이카세이제) 20중량%의 γ-부티로락톤 분산액을 바 코터로 도포, 핫플레이트상에서 질소 기류하, 100℃ 10분 건조하여 산화구리 입자의 퇴적막을 가지는 기판을 제작했다. 그 기판을 실시예 10과 동일하게 처리한 바, 이 처리중, 구리 입자 도포부 이외에도 다량의 구리가 석출했다. 그 후, 실시예 10과 동일하게, 세정, 건조했다. 도 4의 1mm, 2mm, 5mm 각각의 갭을 가지는 전극간에 있어서의 저항은, 0Ω, 0Ω, 0.1Ω으로, 테스트의 측정 하한 이하로 되었다.

[0330] 이상의 실시예·비교예의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

기판 입자	실시예10		비교예6		비교예7		비교예8		비교예9	
	Pd시종기판 구리/산화구리 코어 쉘 입자 산화구리 입자	처리액A	Pd시종기판 구리/산화구리 코어 쉘 입자	처리액A	폴리이미드 기판 구리/산화구리 코어 쉘 입자	처리액A	에폭시 기판 구리/산화구리 코어 쉘 입자 산화구리 입자	처리액A	Pd시종기판 산화구리 입자	처리액A
처리액	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A	처리액A
체적저항율 (1mm 갭)	$2.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$	-	-	$2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$	-	-	-	-	-	-
체적저항율 (5mm 갭)	$1.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$	-	-	$1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$	-	-	-	-	-	-
지	0.019Ω	130kΩ	32Ω	0.2Ω	0Ω	0Ω	0Ω	0Ω	0Ω	0Ω
항	<0.1Ω	1.9Ω	0.9Ω	0.4Ω	0Ω	0Ω	0Ω	0Ω	0Ω	0Ω
치	0.11Ω	1.0Ω	1.7Ω	3.0Ω	0.1Ω	0.1Ω	0.1Ω	0.1Ω	0.1Ω	0.1Ω
구리 입자층 이외 에의 구리의 석출	없음	없음	없음	있음	없음	없음	있음	있음	있음	있음

[0331]

[0332] 표 3으로부터, 실시예 10에서는, 저저항이며, 또한 구리 도체막 이외의 영역에 구리의 석출이 없었다. 이에 대해서, 비교예 6~9는, 고저항이거나, 혹은 저저항이지만 구리 도체막 이외의 영역에 구리의 석출을 볼 수 있는 등, 만족할 수 있는 결과가 얻어지지 않았다.

[0333] [실시예 11]

- [0334] (기판의 제작~산화 처리)
- [0335] 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(평균 입경 41nm, 닛세이엔지니어링제)를  $\gamma$ -부티로락톤에 20중량%로 되도록 혼합하여, 초음파 세척기에 걸어 분산하여 분산액을 얻었다. 이 분산액을, 도 4에 나타내는 구리박 패턴(도 4에 있어서 헛칭 부분)을 가지는 폴리이미드 기판(히타치카세이이고교(주)제, MCF-5000I)(10)상에 바 코터를 이용하여 도포했다. 뒤이어, 핫플레이트상에서 질소 기류하, 100℃ 10분의 조건에서 도막을 건조하여 구리 입자의 도막을 가지는 기판을 제작했다. 그 기판을 200℃의 핫플레이트상에서 공기중 10분간 가열 처리함으로써 산화 처리를 실시하고, 이것에 의해 도막의 표면은 진한 다색으로부터 초록빛을 띤 흑색으로 변화했다.
- [0336] (처리액에 의한 처리)
- [0337] 다음에, 실시예 1에서 나타난 표 1의 1에 기재된 각 성분을 칭량하여, 혼합하여 처리액 A를 얻었다. 도막이 형성된 기판을 살레의 저부에 두고, 가장자리에 유리의 소편을 얹어 기판이 떠오르지 않도록 하여 처리액 A를 주입하여 5시간 처리를 행했다. 이 처리에 의해, 구리 입자 도포막은 생기 잃은 구리색으로 변화했다. 처리 종료 후, 초순수에 침지하여 세정을 행한 후, 공기 중에서 건조했다. 뒤이어, 도 4의 1mm, 5mm 각각의 갭을 가지는 전극간에 관하여, 4탐침법 미소 저항 측정 장치(Loresta MCP-T610, 미즈비시화학(주)제)를 이용하여 저항을 측정하고, FIB/SIM 단면 관찰로 구한 막두께 8.3 $\mu$ m로부터 체적 저항율을 구한 바, 각각,  $4.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ,  $5.7 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ 이었다.
- [0338] 도 12에 나타낸 바와 같이 FIB/SIM 단면 관찰에서 기판 부근의 구리의 구조가 성장하여 조대화(粗大化)하고 있었다.
- [0339] [실시예 12]
- [0340] 200℃의 핫플레이트상에서 공기중 20분간 가열 처리한 것 이외는 실시예 11과 동일하게 처리, 세정을 행했다. 저항을 테스터로 측정한 바, 모두 0 $\Omega$ 을 나타내고 측정 하한 이하이었다. 따라서, 1mm, 5mm 갭을 가지는 전극간에 관하여, 4탐침법 미소 저항 측정 장치(Loresta MCP-T610, 미즈비시화학(주)제)를 이용하여 저항을 측정한 바, 각각, 0.129 $\Omega$ , 0.060 $\Omega$ 이었다.
- [0341] [비교예 10]
- [0342] 실시예 11과 동일하게 제작한 구리 나노 입자 도포 기판을, 200℃의 핫플레이트상에서 공기 중 10분간 가열 처리하지 않고(산화 처리를 하지 않고), 실시예 11과 동일하게 액상처리, 세정을 행했다. 뒤이어, 도 4의 1mm, 5mm 각각의 갭을 가지는 전극간에 관하여, 4탐침법 미소 저항 측정 장치(Loresta MCP-T610, 미즈비시화학(주)제)를 이용하여 저항을 측정하고, FIB/SIM 단면 관찰로 구한 막두께 9.7 $\mu$ m로부터 체적 저항율을 구한 바, 각각,  $4.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ ,  $1.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 이었다.
- [0343] 도 13에 나타낸 바와 같이, 도 12와 같은 기판 부근에서의 구리 구조의 조대화는 볼 수 없었다.
- [0344] [비교예 11]
- [0345] 200℃의 핫플레이트상에서 공기중 30초간 가열 처리한 것 이외는 실시예 11과 동일하게 처리, 세정을 행했다. 저항을 테스터로 측정한 바, 각각, 0.041 $\Omega$ , 0.061 $\Omega$ 이었다.
- [0346] [비교예 12]
- [0347] 폴리이미드 기판(MCF-5000I)상에, 용액 중 레이저어블레이션법으로 제작한 구리/구리 산화물 코어 셸 입자(시작품, 후쿠다금속공업제) 5중량%의  $\gamma$ -부티로락톤 분산액을 바 코터로 도포, 핫플레이트상에서 질소 기류하, 100℃ 10분 건조, 이 도포와 건조를 3회 반복하여 구리계 입자의 도막을 가지는 기판을 제작했다. 그 기판을 실시예 11과 동일하게 하여 처리액 A에 의한 처리를 실시했다. 이 처리 중, 구리 입자 도포부만이 선택적으로 구리색으로 변색하여 처리가 진행했다. 실시예 11과 동일하게 건조 후, 체적 저항율을 구하고, 각각  $2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ,  $1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 이며, 실시예 11과 비교하여 높은 체적 저항율이었다.
- [0348] 도 14에 나타낸 바와 같이, 구리계 입자층의 표면에 치밀하고 얇은 막상의 구조가 생성하고, 막상 구조의 아래에는 구리 나노 입자로 이루어지는 구조를 볼 수 있었다.
- [0349] 이상의 실시예 11~12, 및 비교예 10~12의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

인자	실시예11	실시예12	비교예10	비교예11	비교예12
산화처리	구리/산화구리 코어 셀 입자	구리/산화구리 코어 셀 입자	구리/산화구리 코어 셀 입자	구리/산화구리 코어 셀 입자	구리/산화구리 코어 셀 입자 (레이저어블레 이션법에 의한)
처리액	200°C 10분 처리액A	200°C 20분 처리액A	없음	200°C 30초 처리액A	없음
저항	4.0 × 10 <sup>-7</sup> Ω · m 5.7 × 10 <sup>-7</sup> Ω · m	8.0 × 10 <sup>-7</sup> Ω · m 4.0 × 10 <sup>-7</sup> Ω · m	4.2 × 10 <sup>-6</sup> Ω · m 1.3 × 10 <sup>-6</sup> Ω · m	4.6 × 10 <sup>-6</sup> Ω · m 7.2 × 10 <sup>-7</sup> Ω · m	2.0 × 10 <sup>-5</sup> Ω · m 1.1 × 10 <sup>-5</sup> Ω · m

[0350]

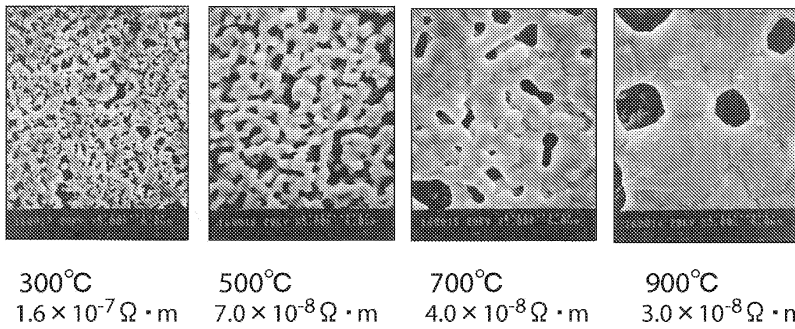
[0351] 표 4로부터, 실시예 11, 12에 있어서는, 비교예 10~12와 비교하여, 저저항의 구리 도체막을 얻어진 것을 알 수 있다. 이것은, 실시예에서는, 표층부 뿐만 아니라, 심층부에까지 치밀한 구리의 막이 형성되었던 것에 기인한다고 추측된다.

부호의 설명

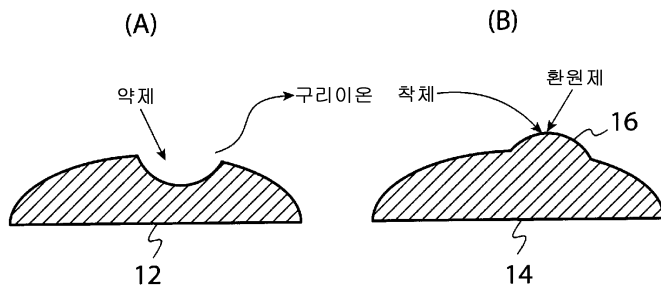
[0352] 10 기관

도면

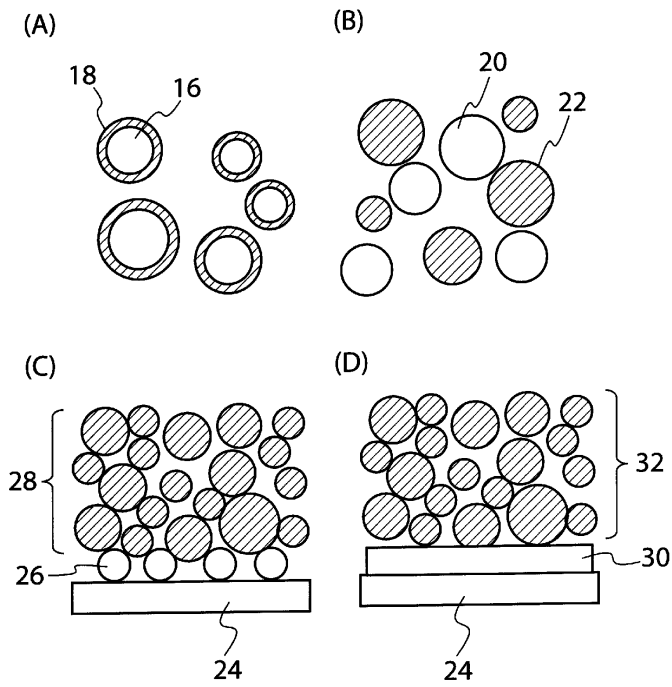
도면1



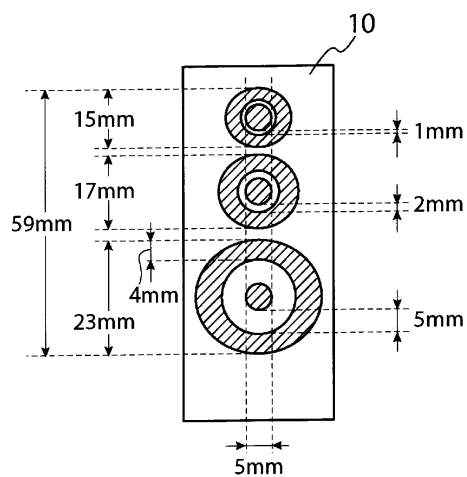
도면2



도면3

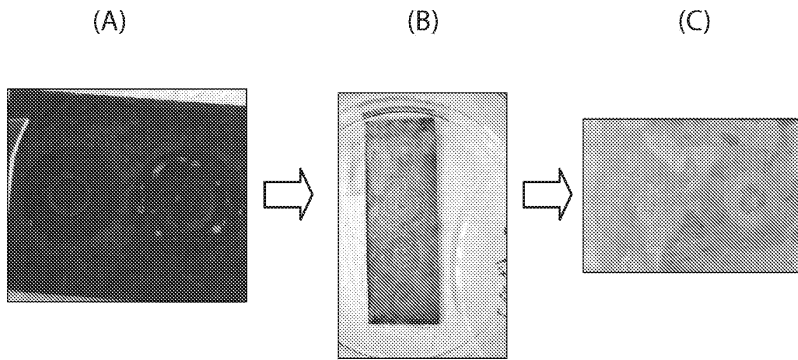


도면4

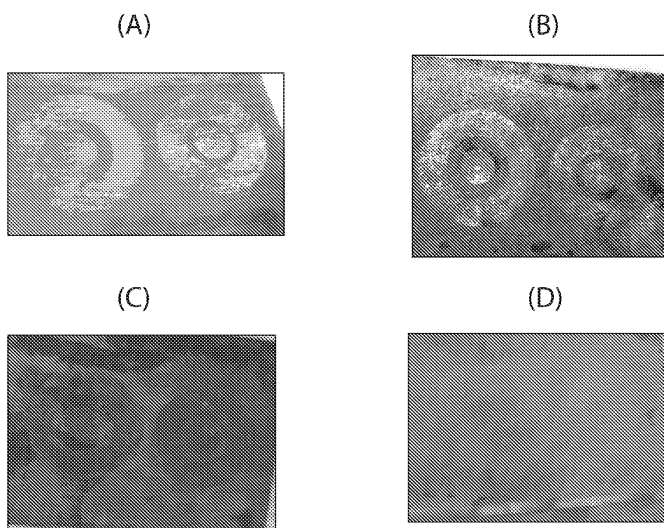




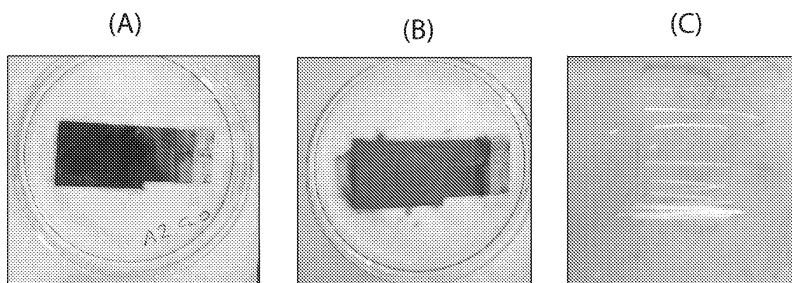
도면5



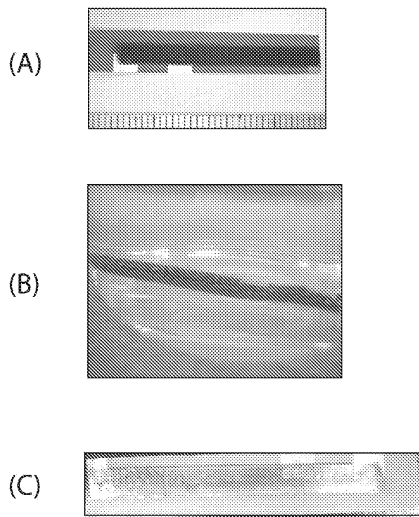
도면6



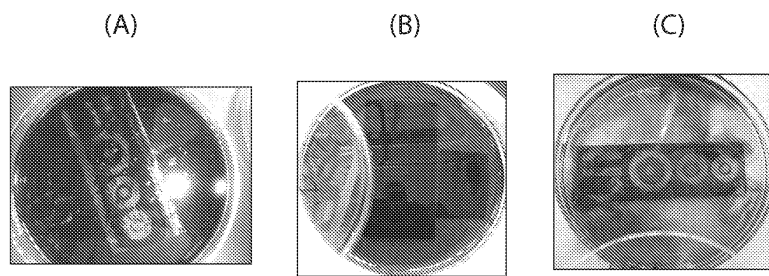
도면7



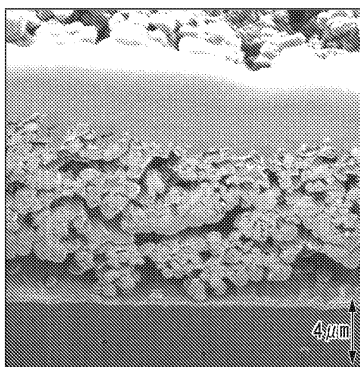
도면8



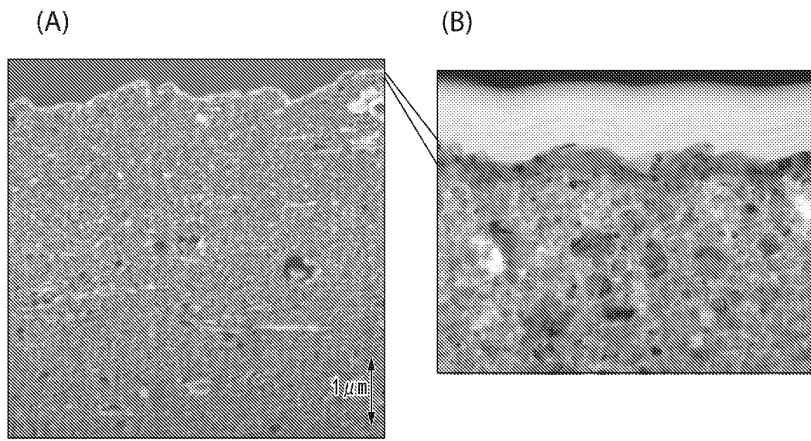
도면9



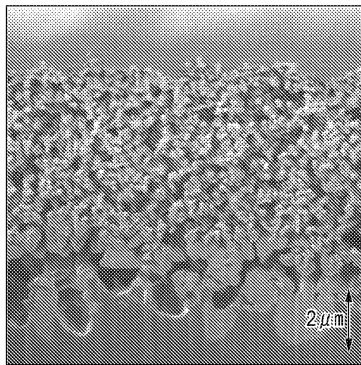
도면10



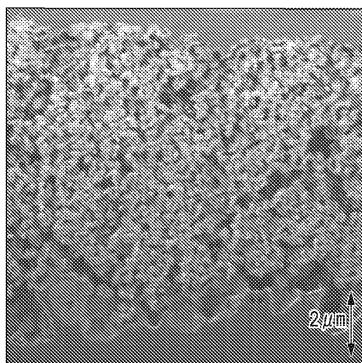
도면11



도면12



도면13



도면14

