

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5163655号
(P5163655)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 B 5/14 (2006.01)	HO 1 B 5/14 Z
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 5/14 B
C 2 3 C 18/40 (2006.01)	HO 1 B 13/00 5 0 3 Z
HO 5 K 3/10 (2006.01)	HO 1 B 13/00 5 0 3 D
HO 5 K 3/12 (2006.01)	C 2 3 C 18/40

請求項の数 27 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-546290 (P2009-546290)	(73) 特許権者 000004455 日立化成株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(86) (22) 出願日 平成20年12月17日(2008.12.17)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2008/073006	(74) 代理人 100083806 弁理士 三好 秀和
(87) 国際公開番号 W02009/078448	(72) 発明者 中子 偉夫 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
(87) 国際公開日 平成21年6月25日(2009.6.25)	
審査請求日 平成22年6月15日(2010.6.15)	(72) 発明者 山本 和徳 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2007-325863 (P2007-325863)	(72) 発明者 神代 恭 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
(32) 優先日 平成19年12月18日(2007.12.18)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-62964 (P2008-62964)	
(32) 優先日 平成20年3月12日(2008.3.12)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-62966 (P2008-62966)	
(32) 優先日 平成20年3月12日(2008.3.12)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅導体膜及びその製造方法、導電性基板及びその製造方法、銅導体配線及びその製造方法、並びに処理液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層を、一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理してなる銅導体膜であって、

前記銅系粒子含有層が、還元剤に対して触媒活性を有する金属を成分とする粒子、銅酸化物を成分とする粒子、及びコア部が還元剤に対して触媒活性を有する金属であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を任意の比率で混合した混合粒子を堆積した層であることを特徴とする銅導体膜。

【請求項2】

還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層を、一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理してなる銅導体膜であって、

前記銅系粒子含有層が、還元剤に対して触媒活性を有する金属を成分とする粒子が堆積してなる層上に、該層に接して銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上堆積してなる層であることを特徴とする銅導体膜。

【請求項3】

前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及び - ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種であるこ

とを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の銅導体膜。

【請求項 4】

前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ（II）化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の銅導体膜。

【請求項 5】

前記銅系粒子含有層に含まれる銅酸化物が、酸化第一銅及び / 又は酸化第二銅であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の銅導体膜。

10

【請求項 6】

還元剤に対して触媒活性を有する金属が、金属状の遷移金属又は遷移金属を少なくとも 1 成分含む合金であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の銅導体膜。

【請求項 7】

前記遷移金属又は前記合金が、Cu、Pd、Ag、Ru、Rh、Ni、Pt、及びAuからなる群より選択される金属又は該金属を含む合金であることを特徴とする請求項 6 に記載の銅導体膜。

【請求項 8】

基板上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層を形成する工程と、
該層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する銅粒子層を形成する工程と、
前記銅粒子層に対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、
を含むことを特徴とする導電性基板の製造方法。

20

【請求項 9】

前記コア/シェル構造を有する粒子（x）と、前記銅酸化物からなる粒子（y）との重量比率（x/y）が、1/1 ~ 1/19であることを特徴とする請求項 8 に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 10】

前記処理液中における薬剤（a）及び還元剤（b）のモル比（a/b）が 5000 未満であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の導電性基板の製造方法。

30

【請求項 11】

前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及びβ-ジケトンからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 12】

前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ（II）化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 から 11 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法。

40

【請求項 13】

前記還元剤に対して触媒活性を有する金属が、金属状の遷移金属又は遷移金属を少なくとも 1 成分含む合金であることを特徴とする請求項 8 から 12 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 14】

前記遷移金属、又は前記合金の少なくとも 1 成分が、Cu、Pd、Ag、Ru、Rh、Ni、Pt、及びAuからなる群より選択される金属であることを特徴とする請求項 13

50

に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 15】

請求項 8 から 14 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法により製造されてなる導電性基板。

【請求項 16】

基板上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層を形成する工程と、
該層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する塗布液を用いて任意の配線パターンを描画する工程と、

描画した塗布液による配線パターンに対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、

を含むことを特徴とする銅導体配線の製造方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の銅導体配線の製造方法により製造されてなる銅導体配線。

【請求項 18】

コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含む塗布液を基板上に塗布し塗膜を形成する工程と、

形成した塗膜に対して、該塗膜の表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減するように酸化処理を施す工程と、

酸化処理を施した塗膜に対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、

を有することを特徴とする導電性基板の製造方法。

【請求項 19】

前記酸化処理を、空気中において加熱することにより行うことを特徴とする請求項 18 に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 20】

前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及び -ジケトンからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 18 または 19 に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 21】

前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 18 から 20 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法。

【請求項 22】

請求項 18 から 21 のいずれか 1 項に記載の導電性基板の製造方法により製造されてなる導電性基板。

【請求項 23】

基板上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含む塗布液を用いて任意の配線パターンを描画する工程と、

描画した塗布液による配線パターンに対して、該配線パターンの表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減するように酸化処理を施す工程と、

酸化処理を施した配線パターンに対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、処理液を洗浄する工程を含むことを特徴とする銅導体配線の製造方法。

【請求項 24】

10

20

30

40

50

請求項 2 3 に記載の銅導体配線の製造方法により製造されてなる銅導体配線。

【請求項 2 5】

還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物を含有する層又は下記(1)若しくは(2)の態様の積層体を導体化する処理液であって、

前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅にする還元剤とを含むことを特徴とする処理液。

(1)還元剤に対して触媒活性を有する金属を成分とする粒子が堆積してなる層上に、該層に接して銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上堆積してなる層とする態様

(2)還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層上に銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上堆積してなる層とする態様

10

【請求項 2 6】

前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及び -ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項 2 5 に記載の処理液。

【請求項 2 7】

前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 に記載の処理液。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅導体膜及びその製造方法、導電性基板及びその製造方法、銅導体配線及びその製造方法、並びに処理液に関する。

【背景技術】

【0002】

低エネルギー、低コスト、高スループット、オンデマンド生産等の優位点から印刷法による配線パターン形成が有望視されている。この目的には、金属元素を含むインク・ペーストを用い印刷法によりパターン形成した後、印刷された配線パターンに金属導電性を付与することにより実現される。

30

【0003】

従来この目的には、フレーク状の銀又は銅を熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のバインダに有機溶剤、硬化剤、触媒等と共に混合したペーストが用いられてきた。このペーストの使用方法は、対象物にディスペンサやスクリーン印刷により塗布し、常温で乾燥するか、又は 150 程度に加熱してバインダ樹脂を硬化し、銅導体膜とすることで行われている。

【0004】

このようにして得られた銅導体膜の体積抵抗率は、製膜条件にもよるが、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \cdot m$ の範囲であり、金属銀や銅の体積抵抗率 $1.6 \times 10^{-8} \cdot m$ 、 $1.7 \times 10^{-8} \cdot m$ に比べて、10 ~ 100 倍の値となっており、金属銀や銅の導電性にはとうてい及ばない値となっている。

40

【0005】

このような従来の銀・銅ペーストからなる銅導体膜の導電性が低い理由は、銀・銅ペーストから得られた銅導体膜内では、金属粒子の一部のみが物理的に接触しており、接触点が多く、さらに接触点での接触抵抗があること、一部粒子の間にバインダが残存して粒子の直接的な接触を阻害していることによるものである。

【0006】

また、従来の銀ペーストでは、銀粒子が粒径 1 ~ 100 μm のフレーク状であるため、原理的にフレーク状銀粒子の粒径以下の線幅の配線を印刷することは不可能である。

50

また、配線の微細化やインクジェット法への適用からは、粒径が100nm以下の粒子を用いたインクが求められており、これらの点から従来のペーストは微細な配線パターン形成には不適である。

【0007】

これらの銀や銅ペーストの欠点を克服するものとして金属ナノ粒子を用いた配線パターン形成方法が検討されており、金又は銀ナノ粒子を用いる方法は確立されている（例えば、特許文献1、2参照）。具体的には、金又は銀ナノ粒子を含む分散液を利用した極めて微細な回路パターンの描画と、その後、金属ナノ粒子相互の焼結を施すことにより、得られる焼結体型配線層において、配線幅及び配線間スペースが5～50μm、体積固有抵抗率が $1 \times 10^{-7} \cdot m$ 以下の配線形成が可能となっている。

10

【0008】

しかしながら、金や銀といった貴金属ナノ粒子を用いる際には、材料自体が高価であるため、かかる超微細印刷用分散液の作製単価も高くなり、汎用品として幅広く普及する上での、大きな経済的障害となっている。

さらに、銀ナノ粒子では、配線幅及び配線間スペースが狭くなっていくにつれ、エレクトロマイグレーションに起因する回路間の絶縁低下という欠点が問題として浮上している。

【0009】

微細配線形成用の金属ナノ粒子分散液としては、エレクトロマイグレーションが少なく、金や銀と比較して材料自体の単価も相当に安価な銅の利用が期待されている。銅の粒子は貴金属と比較して酸化されやすい性質を持つため、表面処理剤には分散性の向上目的以外に酸化防止の作用を持つものが用いられる。このような目的には銅表面と相互作用する置換基を有する高分子や長鎖アルキル基を有する処理剤（例えば、特許文献3、4）が用いられている。

20

【0010】

従来、このような表面処理剤を有する銅粒子の導体化法は（i）銅粒子表面の保護基の脱離、（ii）還元雰囲気による表面酸化層の還元及び焼結中の酸化防止、（iii）粒子間接触部の融着、の3つのステップから成り立っている。これらのステップの中でも、（i）保護基の脱離と（iii）融着には大きなエネルギーを必要とし、200℃以上への加熱又はエネルギー線の併用が必須であり使用可能な基板が限られることが課題である。

30

【0011】

また、図1に示すように、融着温度によって粒子間の融合状態は大きく変化し、焼結後の銅導体膜物性に大きな影響を与える。図1は、平均粒径200nmの銅粒子（MDL-201、石原産業（株）製、商品名）塗工物の焼結状態を示す図であり、N₂気流下、300℃、1時間処理後、N₂/H₂=97/3気流下において各温度で焼成したものである。これらの焼成方法については、例えば、非特許文献1に記載されている。

【0012】

一般に300℃以下の温度での処理では、粒子間の融合ではなく接触部のみが部分的に結合するネッキングが主に起こるため、導電パスが長くなり銅導体膜は高抵抗となる。このような銅導体膜はポラスであるため耐酸化性や耐折性、ヒートショックに劣ることも問題である。

40

【0013】

【特許文献1】特開2004-273205号公報

【特許文献2】特開2003-203522号公報

【特許文献3】特許第3599950号公報

【特許文献4】特開2005-081501号公報

【非特許文献1】技術情報協会セミナー「銅ナノ粒子インキ・ペーストによるインクジェット微細配線形成技術」資料27ページ

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、以上の従来の問題点に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち、

本発明の目的は、比較的低温で製造できるとともに、導電性及び配線パターン形成に優れ、配線幅及び配線間スペースが狭くなっても、回路間の絶縁低下のない銅導体膜及びその製造方法並びにパターンニングされた銅導体配線を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、1つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて銅酸化物などを含有する層を処理し、銅を析出させる工程を含む導電性基板の製造方法であって、導電層の抵抗率が低く、所望の領域以外への銅の析出を抑えることができる導電性基板の製造方法、及び該製造方法により得られる導電性基板を提供することにある。

10

さらに、本発明の別の目的は、1つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて銅酸化物などを含有する塗布液による配線パターンを処理し、銅を析出させる工程を含む銅配線基板の製造方法であって、銅配線の抵抗率が低く、所望の領域以外への銅の析出を抑えることができる銅配線基板の製造方法、及び該製造方法により得られる銅配線基板を提供することにある。

さらに、本発明の別の目的は、銅導体膜を厚膜化及び緻密化することができ、かつ低抵抗化を実現し得る導電性基板、及びその製造方法を提供することにある。

20

さらに、本発明の別の目的は、銅配線が緻密で低抵抗の銅導体配線、及びその製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の別の目的は、銅酸化物などを含有する層を処理し、銅を析出させ該層を導体化する処理液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記問題の解決には、高温とすること以外の何らかの手法を用いて銅原子の一部を銅粒子間の隙間に移動させ緻密な銅導体膜にする必要があると考え、鋭意検討を行った結果、金属粒子堆積物に対し、一つの溶液中の金属酸化物をイオン又は錯体として溶かしだす成分（薬剤）と、イオン化又は錯体として遊離した銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤の両方を含む溶液で処理する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

30

すなわち、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

【0016】

(1) 還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層を、一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤とを含む処理液を用いて処理してなることを特徴とする銅導体膜。

ここで、本明細書において、前記「銅系粒子」とは、全体が酸化銅単一からなる粒子、又はシェル部が銅酸化物でコア部がそれ以外の材料からなる粒子をいう。

40

【0017】

(2) 前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ルイス酸、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及び β -ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする(1)に記載の銅導体膜。

【0018】

(3) 前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも1

50

種であることを特徴とする(1)または(2)に記載の銅導体膜。

【0019】

(4)前記銅系粒子含有層に含まれる銅酸化物が、酸化第一銅及び/又は酸化第二銅であることを特徴とする(1)から(3)のいずれかに記載の銅導体膜。

【0020】

(5)還元剤に対して触媒活性を有する金属が、金属状の遷移金属又は合金であることを特徴とする(1)から(4)のいずれかに記載の銅導体膜。

【0021】

(6)前記遷移金属又は合金が、Cu、Pd、Ag、Ru、Rh、Ni、Pt、及びAuからなる群より選択される金属又は該金属を含む合金であることを特徴とする(5)に記載の銅導体膜。

10

【0022】

(7)前記銅系粒子含有層において、還元剤に対して触媒活性を有する金属及び銅酸化物として、コア部が該金属であり、シェル部が該銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含むことを特徴とする(1)から(6)のいずれかに記載の銅導体膜。

【0023】

(8)前記銅系粒子含有層が、還元剤に対して触媒活性を有する金属を成分とする粒子と、銅酸化物を成分とする粒子とを任意の比率で混合した混合粒子を堆積した層であることを特徴とする(1)から(6)のいずれかに記載の銅導体膜。

【0024】

(9)前記銅系粒子含有層が、還元剤に対して触媒活性を有する金属を成分とする粒子、銅酸化物を成分とする粒子、及びコア部が還元剤に対して触媒活性を有する金属であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を任意の比率で混合した混合粒子を堆積した層であることを特徴とする(1)から(6)のいずれかに記載の銅導体膜。

20

【0025】

(10)前記銅系粒子含有層が、還元剤に対して触媒活性を有する金属を成分とする粒子が堆積してなる層上に、該層に接して銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上堆積してなる層であることを特徴とする(1)から(6)のいずれかに記載の銅導体膜。

【0026】

(11)前記銅系粒子含有層が、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層上に銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上積層してなる層であることを特徴とする(1)から(6)のいずれかに記載の銅導体膜。

30

【0027】

(12)一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤を含む処理液を用いて、還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層を処理する工程を含むことを特徴とする銅導体膜の製造方法。

【0028】

(13)還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層が印刷によりパターンニングされており、該パターンニングされた銅系粒子含有層を一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤を含む処理液を用いた処理方法により処理して得られることを特徴とするパターンニングされた銅導体配線。

40

【0029】

(14)銅系粒子含有層のパターンニングに用いる印刷法が、インクジェット、スクリーン印刷、転写印刷、オフセット印刷、ジェットプリンティング法、ディスペンサ、カンマコータ、スリットコータ、ダイコータ、及びグラビアコータからなる群より選択されるいずれか1種であることを特徴とする(13)に記載のパターンニングされた銅導体配線。

【0030】

(15)基板の上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層を形成する工程と、

50

該層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する銅粒子層を形成する工程と、

前記銅粒子層に対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を含むことを特徴とする導電性基板の製造方法。

【0031】

(16) 前記コア/シェル構造を有する粒子(x)と、前記銅酸化物からなる粒子(y)との重量比率(x/y)が、1/1~1/19であることを特徴とする前記(15)に記載の導電性基板の製造方法。

【0032】

(17) 前記処理液中における薬剤(a)及び還元剤(b)のモル比(a/b)が5000未満であることを特徴とする前記(15)または(16)に記載の導電性基板の製造方法。

【0033】

(18) 前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ルイス酸、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及びβ-ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(15)から(17)のいずれかに記載の導電性基板の製造方法。

【0034】

(19) 前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(15)から(18)のいずれか1項に記載の導電性基板の製造方法。

【0035】

(20) 前記還元剤に対して触媒活性を有する金属が、金属状の遷移金属又は合金であることを特徴とする前記(15)から(19)のいずれかに記載の導電性基板の製造方法。

【0036】

(21) 前記遷移金属、又は前記合金の少なくとも1成分が、Cu、Pd、Ag、Ru、Rh、Ni、Pt、及びAuからなる群より選択される金属であることを特徴とする前記(20)に記載の導電性基板の製造方法。

【0037】

(22) 前記(15)から(21)のいずれかに記載の導電性基板の製造方法により製造されてなる導電性基板。

【0038】

(23) 基板の上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層を形成する工程と、
該層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する塗布液を用いて任意の配線パターンを描画する工程と、

描画した塗布液による配線パターンに対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を含むことを特徴とする銅導体配線の製造方法。

【0039】

(24) 前記(23)に記載の銅導体配線の製造方法により製造されてなる銅導体配線。

【0040】

(25) コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含む塗布液を基板の上に塗布し塗膜を形成する工程と、

10

20

30

40

50

形成した塗膜に対して、該塗膜の表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減するように酸化処理を施す工程と、

酸化処理を施した塗膜に対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を有することを特徴とする導電性基板の製造方法。

【0041】

(26) 前記酸化処理を、空气中において加熱することにより行うことを特徴とする前記(25)に記載の導電性基板の製造方法。

【0042】

(27) 前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ルイス酸、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及びβ-ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(25)または(26)に記載の導電性基板の製造方法。

10

【0043】

(28) 前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(25)から(27)のいずれかに記載の導電性基板の製造方法。

20

【0044】

(29) 前記(25)から(28)のいずれかに記載の導電性基板の製造方法により製造されてなる導電性基板。

【0045】

(30) 基板上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含む塗布液を用いて任意の配線パターンを描画する工程と、

描画した塗布液による配線パターンに対して、該配線パターンの表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減するように酸化処理を施す工程と、

酸化処理を施した配線パターンに対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、処理液を洗浄する工程を含むことを特徴とする銅導体配線の製造方法。

30

【0046】

(31) 前記(30)に記載の銅導体配線の製造方法により製造されてなる銅導体配線。

【0047】

(32) 還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物を含有する層又は積層体を導体化する処理液であって、

前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅にする還元剤とを含むことを特徴とする処理液。

40

【0048】

(33) 前記銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤が、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ルイス酸、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及びβ-ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(32)に記載の処理液。

【0049】

(33) 前記銅イオン又は銅錯体を還元する還元剤が、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(32)または(33)に記載の処理液。

50

【発明の効果】

【0050】

本発明によれば、比較的低温で製造できるとともに、導電性及び配線パターン形成に優れ、配線幅及び配線間スペースが狭くなっても、回路間の絶縁低下のない銅導体膜及びその製造方法並びにパターンニングされた銅導体配線を提供することができる。

また、本発明によれば、1つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて銅酸化物などを含有する層を処理し、銅を析出させる工程を含む導電性基板の製造方法であって、導電層の抵抗率が低く、所望の領域以外への銅の析出を抑えることができる導電性基板の製造方法、及び該製造方法により得られる導電性基板を提供することができる。

10

さらに、本発明によれば、1つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて銅酸化物などを含有する塗布液による配線パターンを処理し、銅を析出させる工程を含む銅配線基板の製造方法であって、銅配線の抵抗率が低く、所望の領域以外への銅の析出を抑えることができる銅配線基板の製造方法、及び該製造方法により得られる銅配線基板を提供することができる。

さらに、本発明によれば、銅導体膜を厚膜化及び緻密化することができ、かつ低抵抗化を実現し得る導電性基板の製造方法を提供することができる。

さらに、本発明によれば、銅配線が緻密で低抵抗の銅導体配線、及びその製造方法を提供することができる。

20

さらに、本発明によれば、銅酸化物などを含有する層を処理し、銅を析出させ該層を導体化する処理液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】平均粒径200nmの銅粒子(MDL-201、石原産業(株)製、商品名)塗工物の焼結状態を示す顕微鏡写真である。

【図2】銅酸化物の溶出と金属イオンの還元析出を説明するための概略図である。

【図3】金属酸化物と金属成分の構成を示す概略図である。

【図4】銅パターンを有するポリイミド基板を示す概略図である。

【図5】実施例1の反応の経過を説明するための図面代用写真である。

30

【図6】実施例2～5の還元後の外観を示す図面代用写真である。

【図7】Pdシダー処理基板上に銅酸化物粒子を堆積した基板の還元処理を示す図面代用写真である。

【図8】インクジェット印刷された銅ナノ粒子堆積基板の処理状況を示す図面代用写真である。

【図9】比較例1～3の還元後の外観を示す図面代用写真である。

【図10】実施例10の銅粒子層のFIB加工断面のSIM像を示す図面代用写真である。

【図11】比較例7の銅粒子層の(A)FIB加工断面のSIM像、(B)断面のTEM像を示す図面代用写真である。

40

【図12】実施例11の銅粒子層のFIB加工断面のSIM像を示す図面代用写真である。

【図13】比較例10の銅粒子層のFIB加工断面のSIM像を示す図面代用写真である。

【図14】比較例12の銅粒子層の(A)FIB加工断面のSIM像、(B)断面のTEM像を示す図面代用写真である。

【符号の説明】

【0052】

10 基板

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 5 3 】

< 銅導体膜及びその製造方法 >

本発明の銅導体膜は、還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層を、一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤を含む処理液を用いて処理してなることを特徴としている。

また、本発明の銅導体膜の製造方法は、一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤を含む処理液を用いて、還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層を処理する工程を含むことを特徴としている。

ここで、本発明において「銅導体膜」とは、導体化された銅の膜を意味する。

以下に、本発明の銅導体膜及び本発明の銅導体膜の製造方法について、両者を交えて説明する。

【 0 0 5 4 】

本発明の銅導体膜は銅膜が緻密で低抵抗であることに特徴を有するが、まずその原理について説明する。本発明の銅導体膜の製造過程について、図2(A)、(B)に示す。図2(A)は、イオン化又は錯体化する薬剤により銅酸化物12が一部溶出された状態を示し、図2(B)は、(A)において得られた銅イオン又は銅錯体が触媒活性を有する金属14の表面において還元剤と反応して金属銅16として析出した状態を示す。つまり、製造において、大まかに以下の(1)、(2)の二つの反応により進行する。(1)一つの溶液中の銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤により、銅イオン又は銅錯体として溶液中に遊離させる(図2(A))。(2)遊離した銅イオン又は銅錯体を還元剤に対して触媒活性を有する金属表面において還元剤と反応させ金属銅として析出させる(図2(B))。この方法では、溶液中に銅原子が遊離するため比較的長距離を移動することができ、金属成分と銅酸化物成分の割合にもよるが、粒子間を銅酸化物由来の銅で埋めることができる。このようにして形成された銅膜は緻密な構造となり、バルクの銅に近い性質を示すことになる。

これに対して、従来の300以下の焼結では、表面エネルギーにより高いエネルギー状態にある粒子表面の銅原子のみが融着してネックングし、粒子間の隙間はそのまま残ることとなり、低抵抗とするには限度がある。

また、銅酸化物のみからなる粒子含有層を、本発明に係る処理液で処理した場合、塗布した銅酸化物の溶失や塗布部以外や溶液中への銅の析出が起り、効率的な導体化は進行しない。

【 0 0 5 5 】

一方、本発明のように、還元剤に対して触媒活性を有する金属が銅系粒子含有層の中又は近傍に存在する場合、その金属上に選択的に金属銅が析出することとなり、パターンニングされた粒子堆積部のみの選択的な導体化が可能となる。

以下、本発明の銅導体膜の各構成要素について説明する。

【 0 0 5 6 】

[銅系粒子含有層]

銅系粒子含有層は、還元剤に対して触媒活性を有する金属(以下、「触媒活性金属」と呼ぶ。)と、銅酸化物とを共に含有する。

【 0 0 5 7 】

(銅酸化物)

銅酸化物成分は、酸化第一銅及び/又は酸化第二銅が挙げられ、処理液中の薬剤と反応して銅イオン又は銅錯体を溶液に供給する。

本発明においては、銅酸化物は、該銅酸化物を成分として含む粒子(以下、銅酸化物粒子と呼ぶ。)として用いる態様と、後述する触媒活性金属の表面を銅酸化物が被覆する粒子、すなわちコア部が触媒活性金属で、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子(以下、「コア/シェル粒子」と呼ぶ。)として用いる態様とがある。以下にま

10

20

30

40

50

ず、銅酸化物粒子について説明する。

【0058】

～銅酸化物粒子～

銅酸化物粒子としては、酸化第一銅、酸化第二銅あるいはその混合物からなる球状あるいは塊状の粒子であり、例えば、シーアイ化成製の気相蒸発法により作成された酸化銅ナノ粒子や日清エンジニアリング製のプラズマ炎法により合成された酸化銅ナノ粒子のような市販品として入手可能なものを用いてもよい。

【0059】

本発明において、銅酸化物が粒子として使用される場合、アンモニアなど処理液中の薬剤との反応速度のコントロールという観点から、一次平均粒子径が10,000～1nm

10

であることが好ましく、1,000～10nmであることがより好ましく、500～10nmであることが好ましい。

【0060】

(触媒活性金属)

触媒活性金属としては、金属状の遷移金属又は合金が好ましく、具体的には、前記遷移金属、又は前記合金の少なくとも1成分が、Cu、Pd、Ag、Ru、Rh、Ni、Pt、及びAuからなる群より選択される金属又はこれらの金属を含む合金を用いることができ、その還元剤に対する触媒能により銅酸化物から供給された銅イオン又は銅錯体をその表面で還元し金属銅として析出させる。

【0061】

20

本発明においては、触媒活性金属は、粒子として用いる態様と、膜を形成して用いる態様とがある。各態様についての詳細は後述する。

【0062】

銅系粒子含有層において、前述の銅酸化物成分と触媒活性金属成分とは図3に示すように構成できる。具体的には、

(a) 触媒活性金属及び銅酸化物が、コア部が触媒活性金属であり、シェル部が該銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子の状態が存在する態様、すなわち触媒活性金属成分16の周りに銅酸化物成分18が存在する粒子を用いた態様であり、より具体的には、表面を積極的に修飾して銅酸化物シェルを持たせたものや、粒子の複合化技術を用いて触媒活性金属粒子の周りに銅酸化物を持たせたもの、意図せず表面が酸化されてできた酸化

30

物皮膜を有する粒子が使用できる。
(b) 触媒活性金属を成分とする粒子と、銅酸化物を成分とする粒子とを任意の比率で混合した混合粒子を堆積した層とする態様、すなわち触媒活性金属成分を含んでなる粒子20と銅酸化物成分を含んでなる粒子22とを混ぜて層を形成した態様である。

(c) 触媒活性金属を成分とする粒子が堆積してなる層上に、該層に接して銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上堆積してなる層とする態様、すなわち基板24上に触媒活性金属成分からなる粒子層26を一層設けその上に銅酸化物成分からなる粒子堆積層28を設けた態様である。

(d) 触媒活性金属を含む層上に銅酸化物からなる粒子を含む層を1層以上堆積してなる層とする態様、すなわち基板24上に触媒活性金属成分の膜30を設け、その上に銅酸化物成分からなる粒子堆積層32を設けた態様である。

40

さらには、(a)、(b)及び(c)のそれぞれを組み合わせた構成でもよい。例えば、(a)及び(b)を組み合わせた態様(「(e)の態様」と呼ぶ。)、すなわち、触媒活性金属を成分とする粒子、銅酸化物を成分とする粒子、及びコア部が触媒活性金属であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を任意の比率で混合した混合粒子を堆積した層とする態様が挙げられる。

【0063】

以下に、上記(a)～(e)の各態様における銅系粒子含有層の形成方法について説明する。

【0064】

50

前記(a)の態様の銅系粒子含有層は、以下のようにして得られるコア/シェル粒子を含む分散液を調製し、該分散液を塗布液として基板上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。

【0065】

～コア/シェル粒子～

コア部が触媒活性金属で、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル粒子は、触媒活性金属粒子と銅酸化物粒子の複合化、触媒活性金属粒子上に銅酸化物を析出させる、触媒活性金属粒子上に銅を析出させた後に銅層を酸化する、金属銅粒子を作成後その表面を除酸化して銅酸化物のシェルを形成させることにより作製することができる。

特に、コア部の触媒活性金属が銅である場合、すなわちコア部及びシェル部の双方に銅が含まれる場合には、例えば、還元作用を示さない有機溶剤中に分散させた原料金属化合物(銅化合物)にレーザー光を攪拌下で照射して作製することができる。また、不活性ガス中のプラズマ炎に原料金属化合物(銅化合物)を導入し、冷却用不活性ガスで急冷して製造することもできる。レーザー光を用いて得られるコア/シェル粒子の特性は、原料銅化合物の種類、原料銅化合物の粒子径、原料銅化合物の量、有機溶剤の種類、レーザー光の波長、レーザー光の出力、レーザー光の照射時間、温度、銅化合物の攪拌状態、有機溶剤中に導入する気体バブリングガスの種類、バブリングガスの量、添加物などの諸条件を適宜選択することによって制御される。

以下に詳細について説明する。

【0066】

A. 原料

原料は銅化合物であって、具体的には、酸化銅・亜酸化銅・硫化銅・オクチル酸銅・塩化銅などを用いることができる。

なお、原料の大きさは重要であり、同じエネルギー密度のレーザー光を照射する場合でも、原料の金属化合物粉体の粒径が小さいほど粒径の小さなコア/シェル粒子が効率よく得られる。また、形状は真球状、破碎状、板状、鱗片状、棒状など種々の形状の原料を用いることができる。

【0067】

B. レーザー光

レーザー光の波長は銅化合物の吸収係数になるべく大きくなるような波長とすることが好ましいが、ナノサイズの銅微粒子の結晶成長を抑制するためには、熱線としての効果が低い短波長のレーザー光を使用することが好ましい。

例えば、レーザー光は、Nd:YAGレーザー、エキシマレーザー、半導体レーザー、色素レーザーなどを用いることができる。また、高エネルギーのレーザーを同じ条件で多くの銅化合物に照射するためにはパルス照射が好ましい。

【0068】

C. 有機溶剤(粒子生成時の分散媒)

粒子生成の際の銅化合物の分散媒に用いる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤を使用することがナノサイズの粒子を得る際には好ましいが、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの極性溶剤やトルエン、テトラデカンなどの炭化水素系溶剤を用いることもできる。また、1種を単独で又は2種以上を組合わせて使用してもよい。なお、還元性を示す有機溶剤を用いると、銅粒子のシェルを形成する酸化皮膜を還元し、金属が露出することにより、凝集体を形成するために、粒子の分散安定性を損なうことになる。従って、還元作用を示さない有機溶剤を用いることが好ましい。

なお、以上のコア/シェル粒子の作製手法は一例であり、本発明はそれに限定されることはない。また、例えば、市販のものがあればそれを用いてもよい。

【0069】

本発明において使用されるコア/シェル粒子は、一次粒子の数平均粒子径が1～1,0

10

20

30

40

50

00 nmであることが好ましく、1 ~ 500 nmであることがより好ましく、10 ~ 100 nmであることがさらに好ましい。

【0070】

ここで、コア/シェル粒子を含む分散液を調製する際に用いる分散媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの極性溶剤やトルエン、テトラデカンなどの炭化水素系溶剤を用いることができる。

分散は、超音波分散機、ビーズミルなどのメディア分散機、ホモミキサーやシルバートン攪拌機などのキャビテーション攪拌装置、アルテマイザーなどの対向衝突法、クレアSS 5などの超薄膜高速回転式分散機、自転公転式ミキサなどを用いて行うことができる。

10

【0071】

前記分散液中のコア/シェル粒子の濃度は、塗布あるいは印刷手法に使用できる粘度、分散性から主に制約を受け、5 ~ 80重量%とすることが好ましく、10 ~ 60重量%とすることがより好ましく、10 ~ 50重量%とすることがさらに好ましい。

【0072】

前記(b)の態様の銅系粒子含有層は、触媒活性金属を成分とする粒子と、銅酸化物を成分とする粒子とを任意の比率で混合した分散液を調製し、該分散液を塗布液として基板上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。当該分散液の分散媒としては、前記(a)において示した分散媒と同様である。

20

なお、触媒活性金属を成分とする粒子とは、触媒活性金属の他に銅酸化物、触媒性を有さない金属、最終生成物の抵抗を上げない程度の量でかつ導体化する処理反応に関与しない絶縁性物質を含む粒子を意味し、銅酸化物を成分とする粒子とは、銅酸化物の他に、触媒性を有さない金属、最終生成物の抵抗を上げない程度の量でかつ導体化する処理反応に関与しない絶縁性物質を含む粒子を意味する。

触媒活性金属を成分とする粒子(x)、及び銅酸化物を成分とする粒子(y)の混合比率(x:y)としては、緻密で低抵抗な銅導体膜を得るという観点から、100:1~1:100000が好ましく、10:1~1:100000がより好ましく、1:1~1:10000がさらに好ましい。

【0073】

30

前記触媒活性金属は、本態様のように粒子として使用する場合、触媒活性を有する表面積が大きい方が好ましいことから、その数平均一次粒子径は、1 ~ 1000 nmとすることが好ましく、1 ~ 100 nmとすることがより好ましい。

【0074】

前記(c)の態様の銅系粒子含有層を形成するには、まず、前記触媒活性金属を成分とする粒子が堆積してなる層を形成するが、この層を形成する手法としては、例えば、金属粒子分散液の塗布、噴霧や印刷、酸性Pdシーダー処理、アルカリPdシーダー処理、金属粒子の静電的吸着等が挙げられる。

金属粒子分散液を塗布して層形成する場合、該分散液中の触媒活性金属粒子の濃度は、0.01 ~ 50重量%とすることが好ましく、0.05 ~ 10重量%とすることがより好ましく、0.1 ~ 5重量%とすることがさらに好ましい。

40

当該分散液の分散媒としては、前記(a)において示した分散媒と同様であり、触媒活性金属を成分とする粒子の数平均粒子径は前記(b)において示した数値と同様である。また、当該堆積層の層厚(乾燥後)は、1 ~ 500 nmとすることが好ましい。

【0075】

次いで、形成した触媒活性金属を成分とする粒子による堆積層上に、銅酸化物の粒子を分散させた分散液を塗布液として塗布し、乾燥することで得られる堆積層を1層以上積層する。当該堆積層を2層以上形成するには、塗布液の塗布・乾燥を繰り返す行えばよい。当該堆積層は、1 ~ 10層積層することが好ましい。

前記分散中の銅酸化物粒子の濃度は、塗布あるいは印刷手法に使用できる粘度、分散性

50

から主に制約を受け、5～80重量%とすることが好ましく、10～60重量%とすることがより好ましく、10～50重量%とすることがさらに好ましい。当該分散液の分散媒としては、前記(a)において示した分散媒と同様である。また、当該堆積層の層厚(乾燥後)は、0.1～100 μm とすることが好ましい。

【0076】

前記(d)の態様の銅系粒子含有層を形成するには、まず、前記触媒活性金属を含む層を形成するが、このような膜を形成する手法としては、金属箔の貼合せ、蒸着、スパッタリング、触媒活性金属を含む金属基板の使用、CVD、金属メッキ、金属粉塗布焼結膜が挙げられる。

次いで、形成した触媒活性金属を含む層上に、銅酸化物の粒子を分散させた分散液を塗布液として塗布し、乾燥することで得られる堆積層を1層以上積層する。当該堆積層を2層以上形成するには、塗布液の塗布・乾燥を繰り返し行えばよい。当該堆積層は、1～10層積層することが好ましい。

なお、銅酸化物の粒子を分散させた分散液としては、前記(c)で説明した分散液と同様である。

【0077】

前記(e)の態様の銅系粒子含有層は、既述の触媒活性金属を成分とする粒子と、銅酸化物を成分とする粒子と、コア/シェル粒子とを任意の比率で混合した分散液を調製し、当該分散液を塗布液として基板の上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。当該分散液の分散媒としては、前記(a)において示した分散媒と同様である。

触媒活性金属を成分とする粒子(x)、銅酸化物を成分とする粒子(y)の混合比率(x:y)としては、1:1～1:100000が好ましく、1:1～1:100000がより好ましく、1:10～1:10000がさらに好ましい。銅酸化物を成分とする粒子(y)、及びコア/シェル粒子(z)の混合比率(y:z)としては、100:1～1:100が好ましく、50:1～1:10がより好ましく、20:1～1:1がさらに好ましい。

【0078】

以上の銅系粒子含有層の層厚は、いずれの態様においても、0.1～100 μm とすることが好ましく、0.1～80 μm とすることがより好ましく、0.1～50 μm とすることがさらに好ましい。

【0079】

[基板]

本発明の銅導体膜は、基板の上に形成されることが好ましく、当該基板の材料としては、具体的には、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、繊維強化樹脂、無機粒子充填樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン、架橋ポリビニル樹脂、ガラス、セラミックス等からなるフィルム、シート、板が挙げられる。

なお、本発明においては、比較的低温での焼結を可能としているため、耐熱性が低い基板を使用することができるなど、使用する基板の制約が少ない。

【0080】

[処理液]

以上のように構成された銅系粒子含有層を処理し導体化するための処理液、すなわち本発明の処理液は、銅酸化物成分を銅イオンや銅錯体として溶出させる薬剤と、溶出された銅イオン又は銅錯体を還元し金属上に析出させる還元剤と、必要に応じてこれらを溶かす溶媒とを含む溶液である。当該処理液は、通常は銅イオンを含まない。

以下に、各成分について詳述する。

【0081】

(薬剤)

薬剤としては、銅酸化物をイオン化又は錯体化して溶かすものであればよく、塩基性含窒素化合物、塩基性含窒素化合物の塩、無機酸、無機酸塩、有機酸、有機酸塩、ルイス酸、ジオキシム、ジチゾン、ヒドロキシキノリン、EDTA、及びβ-ジケトンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

【0082】

以上の薬剤の中でも、還元剤の多くが塩基側で活性となることから、塩基性含窒素化合物が好ましく、特にアミン、アンモニアが好ましく、銅酸化物を溶かす能力が高いことから、1級アミン、アンモニアがより好ましい。

また、塩基性含窒素化合物の他の例として、第3級アミンとしては、エチレンジアミン4酢酸塩、トリエタノールアミン、トリイソパノールアミンが好ましい。

10

【0083】

有機酸、有機酸塩としては、カルボン酸、カルボン酸塩が挙げられ、中でも、多価カルボン酸、多価カルボン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸塩が好ましく、具体的には、酒石酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、サリチル酸、リンゴ酸、クエン酸及びこれらの塩などが好ましい。

【0084】

ジオキシムとしては、ジメチルグリオキシムやベンジルジグリオキシム、1,2-シクロヘキサジンジグリオキシムなどがあり、β-ジケトンとしてはアセチルアセトン、アミノ酢酸としてはグリシンなどのアミノ酸が挙げられる。

20

【0085】

銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤の濃度としては、0.001~30mol/Lが好ましく、0.01~15mol/Lがより好ましく、0.1~8mol/Lがさらに好ましい。0.001mol/L未満の場合、銅酸化物を十分な速度で溶かすことができないことがある。

【0086】

(還元剤)

還元剤は、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物、アルキルアミンボラン、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物、アスコルビン酸、アジピン酸、蟻酸、アルコール、スズ(II)化合物、金属スズ、及びヒドロキシアミン類からなる群より選択される少なくとも1種が好適に使用でき、特に、ジメチルアミンボラン(DMAB)、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等が好ましく、その他クエン酸等も好適に使用できる。

30

【0087】

処理液に用いる還元剤の濃度としては、0.001~30mol/Lが好ましく、0.01~15mol/Lがより好ましく、0.01~10mol/Lがさらに好ましい。還元剤濃度が0.001mol/L未満の場合、十分な速度で金属銅が生成しないことがある。

【0088】

また、銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤の濃度と還元剤の濃度のモル比が5,000以上では溶液中に遊離する銅イオン濃度が高くなり粒子堆積部以外への銅の析出が生じるため好ましくない。

40

【0089】

溶媒としては、上記の溶解剤、還元剤及び銅イオン又は銅錯体を溶かす必要から高極性の溶媒が好ましく、具体的には水、グリセリン、ホルムアミドを用いることができる。

本発明の処理は室温で進行するが、反応の加速、減速、生成する銅膜の状態を変える必要に応じて加熱又は冷却してもよい。また銅膜の均質性や反応速度、反応時の発泡を制御するため添加物の添加、攪拌や基板の動揺、超音波の付加を行ってもよい。

【0090】

<処理液による処理>

50

本発明においては、既述のようにして形成した銅系粒子含有層に対し、処理液を用いて処理する。具体的には、処理液が満たされた容器中に、銅系粒子含有層が形成された基板を浸漬することや、あるいは銅系粒子含有層に処理液を連続的に噴霧する、など挙げられる。いずれの場合であっても、銅系粒子含有層中の銅酸化物は処理液中の薬剤によりイオン化又は錯体化され、次いで還元剤により金属銅に還元され、粒子間を金属銅で埋めることができ、緻密な銅導体膜が形成される。

【0091】

処理液による処理時間は処理液の濃度や温度によって異なるから適宜設定するが、例えば、処理時間は0.5～6時間とし、温度は室温から90とすることができる。

【0092】

銅導体膜が形成された基板は、超純水等にさらした後、風乾、ホットプレート、温風乾燥、オープン等により乾燥する。この際、乾燥しやすくするために、アセトン、メタノール、エタノール等をかけて、水を溶媒に置換した後乾燥してもよい。

以上のようにして銅導体膜を製造することができる。

【0093】

<パターニングされた銅導体配線>

本発明のパターニングされた銅導体配線は、還元剤に対して触媒活性を有する金属と、銅酸化物とを共に含有してなる銅系粒子含有層が印刷によりパターニングされており、そのパターニングされた銅系粒子含有層を一つの溶液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元し金属銅にする還元剤を共に含む処理液を用いた処理方法により処理して得られることを特徴としている。

すなわち、本発明のパターニングされた銅導体配線は、本発明の銅導体膜において説明した銅系粒子含有層の形成に際し、銅系粒子含有層形成用の塗布液を配線パターン様に基板上に印刷して配線パターンとなる層を形成し、その配線パターンに対し、処理液を用いて処理し導体化するのである。

【0094】

前記銅系粒子含有層のパターニングに用いる印刷法は、インクジェット、スクリーン印刷、転写印刷、オフセット印刷、ジェットプリンティング法、ディスペンサ、カンマコータ、スリットコータ、ダイコータ、及びグラビアコータからなる群より選択されるいずれ2種を採用することが好ましい。

【0095】

本発明においては、銅系粒子含有層を印刷してパターンを形成するため、銅系粒子含有層の形成に使用する塗布液（分散液）に使用する銅酸化物粒子などの各粒子の分散時の数平均粒子径は、配線の微細化や各印刷装置への適用を考慮し、500nm以下のものを用いることが好ましい。

【0096】

また、前記塗布液中の前記粒子の濃度は、1～70重量%とすることが好ましく、10～60重量%とすることがより好ましく、10～50重量%とすることがさらに好ましい。

【0097】

本発明のパターニングされた銅導体配線において使用される基板の材質として、具体的には、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、繊維強化樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

なお、本発明の製造方法は、高温を要する焼結などの工程がないため、耐熱性はそれほど考慮せずに基板を選定することができる。

【0098】

以上のようにして配線パターンを描画した後は、既述の本発明の銅導体膜の製造方法と同様に処理をする。すなわち、必要に応じて乾燥させた後、形成された配線パターンに対

10

20

30

40

50

し、既述の処理液によって処理を施す。すると、既述の銅導体膜の製造方法と同様に、銅系粒子含有層において金属銅が析出し導体化し、しかも、粒子間や層の深部においても金属銅が析出するため、緻密な銅の導体配線が得られる。従って、原理的には既述の本発明の銅導体膜が緻密で低抵抗であるのと同様に、本発明のパターニングされた銅導体配線は緻密で低抵抗な配線である。

【0099】

<導電性基板及びその製造方法>

本発明の導電性基板の製造方法は、第1の態様によると、基板上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層を形成する工程と、該層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する銅粒子層を形成する工程と、前記銅粒子層に対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を含むことを特徴としている。

10

本態様の導電性基板の製造方法では、所望の領域以外への銅の析出を抑えつつ、導電層の抵抗率が低い導電性基板を製造することができる。

以下に、本発明の導電性基板の製造方法(第1の態様)の各工程について説明する。

【0100】

<基板上に金属を含む層を形成する工程>

本工程においては、基板上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層(以下、「金属蒔種層」と称する。)を形成する。

20

【0101】

[基板]

使用し得る基板としては、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した基板と同様である。また、本発明の銅導体膜と同様に、本発明の製造方法は、それ以上の高温を要する焼結の工程がないため、耐熱性はそれほど考慮せずに基板を選定することができる。

【0102】

[還元剤に対して触媒活性を有する金属]

還元剤に対する触媒活性を有する金属としては、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した触媒活性金属と同様である。

また、基板上に金属蒔種層を形成する手法としては、既述の本発明の銅導体膜の説明中の(c)の態様で示した手法と同様である。

30

【0103】

<銅粒子層を形成する工程>

形成した金属蒔種層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する銅粒子層を形成する。以下にまず、銅/銅酸化物コアシェル粒子について説明する。

【0104】

[銅/銅酸化物コアシェル粒子]

コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子(以下、「銅/銅酸化物コアシェル粒子」と称する。)は、既述の本発明の銅導体膜の説明中に示したコア/シェル粒子においてコア部が銅の場合と同様であり、好ましい形態も同様である。

40

【0105】

[銅酸化物粒子]

銅酸化物からなる粒子(以下、「銅酸化物粒子」と称する。)としては、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した銅酸化物粒子と同様であり、好ましい形態も同様である。

【0106】

[分散媒]

銅粒子層は、前記粒子を分散媒に分散させた分散液を調製し、該分散液を塗布液として

50

基板などに塗布し塗膜を形成することができる。ここで、前記粒子を含有する分散液を調製する際に用いる分散媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの極性溶剤やトルエン、テトラデカンなどの炭化水素系溶剤を用いることができる。

【0107】

前記粒子の分散は、超音波分散機、ビーズミルなどのメディア分散機、ホモミキサーやシルバーソン攪拌機などのキャピテーション攪拌装置、アルテマイザーなどの対向衝突法、クレアSS5などの超薄膜高速回転式分散機、自転公転式ミキサなどを用いて行うことができる。

10

【0108】

前記分散液中の前記全粒子の濃度は、分散液の印刷あるいは塗布方法に適切な粘度の点から1~70重量%とすることが好ましく、5~60重量%とすることがより好ましく、10~50重量%とすることがさらに好ましい。

また、銅/銅酸化物コアシェル粒子(x)と銅酸化物粒子(y)との重量比率(x/y)は、銅酸化物からの銅イオンの供給と銅コアへの銅の析出のバランスのため、1/1~1/19とすることが好ましく、1/1~1/15とすることがより好ましく、1/1~1/10とすることがさらに好ましい。

【0109】

銅粒子層の形成

銅粒子層の形成は、銅/銅酸化物コアシェル粒子及び銅酸化物粒子を含む既述の分散液を塗布液として基板表面に塗布し、得られた塗膜を乾燥することにより行うことができる。塗布液の塗布は、パーコーター、カンマコータ、ダイコータ、スリットコータ、グラビアコータなどを用いて行うことができる。塗布膜厚は、0.01~100 μ mとすることが好ましく、0.1~50 μ mとすることがより好ましく、0.1~20 μ mとすることがさらに好ましい。塗布膜の乾燥は、例えば、ホットプレート、オープン、赤外線加熱、マイクロ波加熱等により、50~200 $^{\circ}$ Cで、5~30分間載置することにより行うことができる。その他、周知の乾燥手段により乾燥することもできる。この際、銅/銅酸化物コアシェル粒子は表面が銅酸化物であるため金属銅粒子のように酸素を除いた雰囲気乾燥する必要はない。

20

30

【0110】

<処理液による処理>

次いで、形成した銅粒子層を処理液によって処理して、金属銅を析出させ、銅粒子層を導体化する。処理液については、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した処理液と同じであり、好ましい形態も同様である。

【0111】

処理液による処理

前記処理液に用いて、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した処理液による処理による処理と同様にして銅粒子層を処理する。

ここで、本発明においては、銅粒子層を処理液によって処理し、金属銅を析出させ導体化するが、このとき、基板上に蒔種した金属粒子を核として銅の析出が生じるため、銅粒子層の深部に銅が析出し、緻密な銅導体膜が得られる。また、銅粒子層に混ぜた金属銅のコアからも銅の析出が生じて未反応銅粒子の固定と、基板の金属粒子処理のみでは溶液中に拡散する余剰の銅イオンが銅コア上からの析出で消費されるため、銅粒子層のみに金属銅が析出し、それ以外の領域に銅が析出することがない。従って、抵抗率が低く、所望の領域以外に銅が析出することなく導電性基板を製造することができる。

40

【0112】

<導電性基板>

本発明の導電性基板は、上記本発明の導電性基板の製造方法(第1の態様)により製造される。従って、深層部まで緻密な銅から形成されているため抵抗率が低く、しかも厚膜

50

化した場合であっても深層部まで緻密な状態である。

【0113】

<銅導体配線の製造方法>

次に、本発明の銅導体配線の製造方法について説明する。

本発明の銅導体配線の製造方法は、第1の態様によると、基板上に、還元剤に対して触媒活性を有する金属を含む層を形成する工程と、該層上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する塗布液を用いて任意の配線パターンを描画する工程と、描画した塗布液による配線パターンに対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を含むことを特徴とする。

10

なお、本発明の銅導体配線の製造方法においては、銅/銅酸化物コアシェル粒子と、銅酸化物からなる粒子とを含有する塗布液を用いて配線パターンを描画する点、及び使用し得る基板において既述の本発明の銅導体膜の製造方法(第1の態様)と異なり、それ以外の構成は実質的に同じである。従って、以下に当該相違点についてのみ説明する。

【0114】

[塗布液]

銅/銅酸化物コアシェル粒子と、銅酸化物粒子とを含む塗布液は、これらの粒子を既述の分散媒に分散させることにより得ることができる。これらの粒子は、既述の本発明の導電性基板の製造方法(第1の態様)において使用する銅/銅酸化物コアシェル粒子、銅酸化物粒子と同様であるが、粒子の分散時の数平均粒子径は、配線の微細化や後述する各塗布装置への適用を考慮し、500nm以下のものを用いることが好ましい。

20

また、前記塗布液中の前記粒子の濃度は、1~70重量%とすることが好ましく、10~60重量%とすることがより好ましく、10~50重量%とすることがさらに好ましい。使用する銅/銅酸化物コアシェル粒子と、銅酸化物粒子との混合比(重量比)は既述の本発明の導電性基板の製造方法(第1の態様)と同様である。

【0115】

本発明の銅導体配線の製造方法(第1の態様)において使用される基板の材質として、具体的には、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、繊維強化樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

30

なお、本発明の製造方法は、高温を要する焼結などの工程がないため、耐熱性はそれほど考慮せずに基板を選定することができる。

【0116】

配線パターンの描画

前記塗布液を用い、基板上に任意の配線パターンを描画する手法としては、従来からインクを塗布するのに用いられている印刷あるいは塗工を利用することができる。配線パターンを描画するには、前記塗布液を用い、スクリーン印刷、ジェットプリンティング法、インクジェット印刷、転写印刷、オフセット印刷、ディスペンサを用いることができる。

40

【0117】

前記塗布液を用い、配線パターンの描画を終えた後、分散媒の揮発性に合わせた温度で乾燥を行う。この際、表面が銅酸化物であるため金属銅粒子のように酸素を除いた雰囲気乾燥する必要はない。

【0118】

以上のようにして配線パターンを描画した後の処理は、既述の本発明の銅導体膜の製造方法(第1の態様)と同様である。すなわち、必要に応じて乾燥させた後、形成された配線パターンに対し、既述の処理液によって処理を施す。すると、既述の銅導体膜の製造方法(第1の態様)と同様に、銅粒子層において金属銅が析出し導体化する。しかも、銅粒子層の深部においても金属銅が析出するため、緻密な銅の導体配線が得られる。

【0119】

50

< 銅導体配線 >

本発明の銅導体配線は、第1の態様によると、上記本発明の銅導体配線（第1の態様）の製造方法により製造される。従って、各銅配線が中心部まで緻密な銅から形成されているため抵抗率が低い。

【0120】

本発明の導電性基板の製造方法は、第2の態様によると、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含む塗布液を基板上に塗布し塗膜を形成する工程と、形成した塗膜に対し、該塗膜の表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減するように酸化処理を施す工程と、酸化処理を施した塗膜に対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を有することを特徴とする。

10

本態様の導電性基板の製造方法では、銅導体膜を厚膜化及び緻密化することができ、かつ低抵抗化を実現し得る導電性基板を製造することができる。

以下に、本発明の導電性基板の製造方法（第2の態様）の構成要素について順次説明する。

【0121】

[銅/銅酸化物コアシェル粒子]

コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子（以下、「銅/銅酸化物コアシェル粒子」と称する。）は、既述の本発明の銅導体膜の説明中に示したコア/シェル粒子においてコア部が銅の場合と同様であり、好ましい形態も同様である。

20

【0122】

[分散媒]

本発明の導電性基板の製造方法（第2の態様）において、前記粒子を分散媒に分散させた分散液を調製し、該分散液を塗布液として基板などに塗布し塗膜を形成する。ここで、前記粒子を含有する分散液を調製する際に用いる分散媒としては、既述の本発明の導電性基板の製造方法（第1の態様）の説明において示した分散媒と同様の分散媒を使用することができ、分散に用いる分散機、分散液中の粒子濃度も第1の態様と同様である。

【0123】

[基板]

本発明の導電性基板の製造方法（第2の態様）において使用される基板としては、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した基板と同様である。

30

なお、本発明の製造方法（第2の態様）は、後述する酸化処理時の加熱に耐え得る基板であればよく、それ以上の高温を要する焼結の工程がないため、耐熱性はそれほど考慮せずに基板を選定することができる。

【0124】

[処理液]

塗膜を処理し導体化するための処理液は、既述の本発明の銅導体膜の説明において示した処理液と同じである。

【0125】

次に、本発明の導電性基板の製造方法の手順、及び各工程における操作の詳細について順次説明する。

40

【0126】

塗膜の成膜

塗膜の成膜は、銅/銅酸化物コアシェル粒子を含む既述の分散液を塗布液として基板表面に塗布し、得られた塗膜を乾燥することにより行うことができる。塗布液の塗布は、パーコーター、カンマコータ、ダイコータ、スリットコータ、グラビアコータなどを用いて行うことができる。塗布膜厚は、0.01~100 μmとすることが好ましく、0.1~50 μmとすることがより好ましく、1~10 μmとすることがさらに好ましい。塗布膜の乾燥は、例えば、ホットプレート、オーブン、赤外線加熱等により、20~300 で

50

、1～30分間載置することにより行うことができる。その他、周知の乾燥手段により乾燥することもできる。この際、銅/銅酸化物コアシェル粒子は表面が銅酸化物であるため金属銅粒子のように酸素を除いた雰囲気乾燥する必要はない。

【0127】

酸化処理

次いで、乾燥した塗膜に対し酸化処理を行うが、当該酸化処理は、塗膜の表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減する状態となるように行う。

当該酸化処理の手法としては、例えば、空気中において所定の温度で加熱する、オゾン処理をする、酸化剤を含む溶液に浸漬する、などの手法が挙げられる。空気中で塗膜を加熱すれば、通常は表層部から酸化が始まり、経時的に深層部（基板側）に向けて進行するが、途中で加熱を止めて冷却したり、酸素を遮断したりすれば、酸化の進行はそこで停止し、表層部近傍のみが酸化された状態、又は表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減する状態とすることができる。

10

空気中において加熱する場合における温度としては、室温～800 が好ましく、60～300 がより好ましく、100～250 がさらに好ましい。また、加熱時間は、1～1200分とすることが好ましく、5～120分とすることがより好ましく、5～60分とすることがさらに好ましい。もっとも、加熱温度と加熱時間は、使用した粒子の一次粒径や、塗膜における酸化された部分の範囲や、塗膜の厚み等により変動するため、適宜設定することができる。

なお、加熱により酸化処理を施す場合には、上述した塗膜の乾燥も同時に行うことができるため、乾燥の工程を別途単独で設ける必要はない。

20

【0128】

処理液による処理

酸化処理後の塗膜を、既述の処理液に用いて処理する。具体的には、処理液が満たされた容器に酸化処理後の塗膜が形成された基板を浸漬させることや、処理液を噴霧する、などが挙げられる。

【0129】

処理液による処理時間は処理液の濃度や温度によって異なるから適宜設定するが、例えば、0.1～24時間とすることができる。また、処理液の温度は、室温～100 とすることが好ましい。

30

【0130】

ここで、前記塗膜に対する酸化処理の工程から処理液による処理の工程について説明する。

本発明においては、銅/銅酸化物コアシェル粒子を含む塗膜に対し、既述のように、表層部に対して部分的に酸化処理を施しているが、この状態では、銅酸化物成分は塗膜の表層部に最も多く分布し、基板側ほど少なくなっている。具体的には、深層部よりも表層部の方が、銅/銅酸化物コアシェル粒子のシェル部（銅酸化物）が厚い粒子が多く分布している。そして、このような塗膜に対し、前記処理液を用いて処理すると、まず、処理液中の薬剤により銅酸化物がイオン化又は錯体化されて溶出するが、塗膜の表層部よりも深層部の方がシェル部（銅酸化物）の厚い粒子の分布が少なく、深層部に存在する銅/銅酸化物コアシェル粒子の方が先に銅のコアを外部に露出するようになる。

40

ここで、一般に、銅イオンを還元して銅に戻すプロセスは金属表面でその触媒作用を受けて進行し、その金属表面に銅が析出する。このプロセスは銅酸化物のみの部分ではほとんど進行せず銅が析出しない。

従って、上述のように深層部において金属たる銅のコアが露出すれば、選択的にその銅のコア表面において銅イオンなどが還元されて銅の析出が進行する。つまり、深層部から銅の析出が始まって全体に広がっていくため、全体として緻密な銅導体膜を形成することができる。しかも、厚膜化した場合であっても、処理液が深層部にまで浸透することができるため、緻密な状態とすることができる。

【0131】

50

銅導体膜が形成された基板は、超純水等にさらした後、風乾、ホットプレート、温風乾燥機、恒温槽、乾燥室素気流、乾燥空気気流、赤外線加熱、電磁波加熱等により乾燥する。この際、乾燥しやすくするためにアセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等をかけて、水を溶媒に置換した後乾燥してもよい。

以上のようにして、低抵抗の導電性基板を製造することができる。

【0132】

<導電性基板>

本発明の導電性基板は、第2の態様によると、上記本発明の導電性基板の製造方法により製造される。従って、深層部まで緻密な銅から形成されているため抵抗率が低く、しかも厚膜化した場合であっても深層部まで緻密な状態である。また、緻密な銅で形成されるため、空気中での酸化や水分などによる腐食を受けにくい。

10

【0133】

<銅導体配線の製造方法>

次に、本発明の銅導体配線の製造方法について説明する。

本発明の銅導体配線の製造方法は、第2の態様によると、基板上に、コア部が銅であり、シェル部が銅酸化物であるコア/シェル構造を有する粒子を含む塗布液を用いて任意の配線パターンを描画する工程と、描画した塗布液による配線パターンに対して、該配線パターンの表層部から基板側にかけて銅酸化物成分の分布が漸減するように酸化処理を施す工程と、酸化処理を施した配線パターンに対し、銅酸化物をイオン化又は錯体化し得る薬剤と、銅イオン又は銅錯体を還元して金属銅とする還元剤とを含む処理液を用いて処理する工程と、を含むことを特徴としている。

20

なお、本発明の銅導体配線の製造方法(第2の態様)においては、銅/銅酸化物コアシェル粒子を含む塗布液を用いて配線パターンを描画する点、及び使用し得る基板において既述の本発明の導電性基板の製造方法(第2の態様)と異なり、それ以外の構成は実質的に同じである。従って、以下に当該相違点についてのみ説明する。

【0134】

[塗布液]

銅/銅酸化物コアシェル粒子を含む塗布液は、当該粒子を既述の分散媒に分散させることにより得ることができる。当該粒子は、既述の本発明の導電性基板の製造方法において使用する銅/銅酸化物コアシェル粒子と同様であるが、粒子の数平均一次粒子径は、配線の微細化や後述する各塗布装置への適用を考慮し、500nm以下のものを用いることが好ましい。

30

また、前記塗布液中の前記粒子の濃度は、1~70重量%とすることが好ましく、5~60重量%とすることがより好ましく、10~50重量%とすることがさらに好ましい。

【0135】

本発明の銅導体配線の製造方法において使用される基板の材質としては、既述の本発明の銅導体配線の製造方法の説明において示した基板と同様である。

【0136】

配線パターンの描画

前記塗布液を用い、基板上に任意の配線パターンを描画する手法としては、既述の本発明の銅導体配線の製造方法(第1の態様)の説明において示した描画手法と同様である。

40

【0137】

以上のようにして配線パターンを描画した後の処理は、既述の本発明の導電性基板の製造方法と同様である。すなわち、必要に応じて乾燥させた後、酸化処理を施し、その後、形成された配線パターンに対し、既述の処理液によって処理を施す。すると、既述の導電性基板の製造方法と同様に、配線パターンの深層部の銅/銅酸化物コアシェル粒子の銅酸化物コアが還元されて金属銅が露出して、その金属銅から銅の析出が始まり全体に広がり、緻密な銅導体配線が得られる。

【0138】

<銅導体配線>

50

本発明の銅導体配線は、上記本発明の銅導体配線の製造方法により製造される。従って、各銅配線が中心部まで緻密な銅から形成されているため抵抗率が低い。

【実施例】

【0139】

以下、実施例により本発明を説明する。

[実施例1]

銅ナノ粒子を堆積した基板として、図4の銅パターンを有するポリイミド基板(MCF-5000I、日立化成工業(株)製、商品名)上に、溶液中レーザーアブレーション法で作製した銅ナノ粒子(試作品、福田金属工業(株)製)5mass%のγ-ブチロラクトン分散液をアプリケーションにより塗布し、窒素雰囲気下100℃、乾燥を3度繰り返して得た銅ナノ粒子の堆積膜(銅系粒子含有層)を有する基板を用いた。

10

本粒子はオージェ分光法、STEM-EDX観察から金属銅の周りに銅酸化物層があるコア・シェル構造を有することが分かっている。

【0140】

処理液は表1の1に従って秤量し溶液とした。シャーレの底部に銅ナノ粒子堆積膜を有する基板を置き、端にガラスの小片を乗せて基板が浮かないようにして、処理液を注いで導体化処理を行った(図5)。図5において、(A)は、反応前の銅ナノ粒子塗布基板を示し、(B)は、反応中の様子(1時間後)を示し、(C)は、反応5時間後の様子を示す。室温(20℃)で処理を行った結果、当初[図5(A)]では黒色であった銅ナノ粒子の堆積膜は発泡を伴って徐々に銅色へと変化し[図5(B)]、5時間後には鮮やかな銅光沢を示した[図5(C)]。なお、図はいずれも白黒ではあるが、実際には上記のような色になっている。

20

【0141】

図5に示すように比較例3とは異なり、溶液の着色や銅酸化物ナノ粒子の堆積部分以外への銅の析出は見られず粒子堆積部のみが選択的に金属銅膜(銅導体膜)となった。5時間処理後、基板を純水で洗浄した後、室温で風乾した。

【0142】

その後、図4の同心円上の銅パターンの中心と外周の銅パターン間をテスター(CD800a、三和電気計器(株)製)で抵抗を測定して導通を確認した。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが1mm、2mm及び5mmにおいて、それぞれ2.0Ω、2.1Ω及び1.0Ωと低い抵抗を示した。この処理後の金属銅膜(銅導体膜)をFIB/SEMによりトレンチ加工し断面を観察したところ、膜厚は8μmであった。この膜厚を用いて計算した体積抵抗はそれぞれ $2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 、 $2.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 及び $1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ であった。

30

【0143】

【表 1】

No.1	1	2	3	4
錯化剤1 濃度 (mol/L) 配合量 (ml)	28%アンモニア水 1 27.37	28%アンモニア水 1 27.37	エチレンジアミン 1 6.01	n-ブチルアミン 1 14.63
錯化剤2 濃度 (mol/L) 配合量 (ml)	2,2'ビピリジル 0.01 0.70	なし	2,2'ビピリジル 0.01 0.16	2,2'ビピリジル 0.01 0.31
錯化剤3 濃度 (mol/L) 配合量 (ml)	EDTA 0.01 1.32	なし	EDTA 0.01 0.29	EDTA 0.01 0.59
還元剤 濃度 (mol/L) 配合量 (ml)	ジメチルアミンボラン 0.1 2.65	ジメチルアミンボラン 0.1 2.65	ジメチルアミンボラン 0.1 0.59	ジメチルアミンボラン 0.1 1.18
溶媒 配合量 (ml)	純水 422.63	純水 422.63	純水 94.00	純水 185.37
全量 (g)	450	450	100	200

【0144】

[実施例 2]

実施例 1 で用いた銅ナノ粒子の堆積膜（銅系粒子含有層）を有する基板を配合表（表 1 の 2）に従って調製した、2, 2' ビピリジルと EDTA を含まない導体化処理液（処理液）により、実施例 1 と同様に処理を行った。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが 1 mm、2 mm 及び 5 mm おいて、それぞれ 25、28 及び 238 と高い導電性を示した。

【0145】

[実施例 3]

実施例 1 で用いた銅ナノ粒子の堆積膜（銅系粒子含有層）を有する基板を配合表（表 1 の 3）に従って調製した、アンモニアではなくエチレンジアミンを用いた導体化処理液（処理液）により、実施例 1 と同様に処理を行った。その結果、同心円状の銅パターンのギ

10

20

30

40

50

ギャップが1 mm、2 mm及び5 mmにおいて、それぞれ9.8 MΩ、及び131 Ωと導電性を示した。

【0146】

[実施例4]

実施例1で用いた銅ナノ粒子の堆積膜(銅系粒子含有層)を有する基板を配合表(表1の4)に従って調製した、アンモニアではなくn-ブチルアミンを用いた導体化処理液(処理液)により、実施例1と同様に処理を行った。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが1 mm、2 mm及び5 mmにおいて、それぞれ1.7 MΩ、1.5 kΩ及び1 Ωと導電性を示した。

【0147】

[実施例5]

実施例1の銅ナノ粒子と銅酸化物ナノ粒子(ナノテックCuO、シーアイ化成(株)製)を粒子の重量で、1:1で混ぜた分散液を実施例1と同様の方法で基板に塗布し、配合表(表1の1)に従って調製した導体化処理液(処理液)により、実施例1と同様に処理を行った。

その結果、同心円状の銅パターンのギャップが1 mm、2 mm及び5 mmにおいて、抵抗を4探針法微小抵抗測定装置(LorestamCP-T610、三菱化学(株)製)で測定した結果、それぞれ0.17 Ω、0.99 Ω及び0.9 Ωと高い導電性を示した。

図6に、実施例2~5の還元後の外観を示す。図6において、(A)は実施例2を示し、(B)は実施例3を示し、(C)は実施例4を示し、(D)は実施例5を示す。

【0148】

[実施例6]

銅/銅酸化物コアシェル粒子(平均粒径41 nm)、日清エンジニアリング製)をn-ブチロラクトンに懸濁し超音波洗浄機で20分処理して調製した10 mass%分散液を実施例1と同様に基板に塗布・乾燥した後、実施例1と同様に処理を行った。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが1 mm、2 mm及び5 mmにおいて、それぞれ0.9 Ω、1.2 Ω及び26 Ωと高い導電性を示した。

【0149】

[実施例7]

銅ナノ粒子の30 mass%トルエン分散液(Cu1T、アルバック社製)を実施例1と同様に基板に塗布し、実施例1と同様に処理を行った。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが1 mm、2 mm及び5 mmにおいて、それぞれ5.2 kΩ、107 Ω及び1 Ωと導電性を示した。

【0150】

以上の実施例1~7の銅導体膜の詳細を表2に示す。

【0151】

10

20

30

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
基板	ポリイミド基板	ポリイミド基板	ポリイミド基板	ポリイミド基板	ポリイミド基板	ポリイミド基板	ポリイミド基板
粒子	コア/シェル粒子 -	コア/シェル粒子 -	コア/シェル粒子 -	コア/シェル粒子 -	銅ナノ粒子 酸化銅ナノ粒子	銅ナノ粒子 -	銅ナノ粒子 -
処理液	1	2	3	4	1	1	1
抵抗値	2.0Ω	25Ω	9.8MΩ	1.7MΩ	0.17Ω	0.9Ω	5.2kΩ
	2.1Ω	28Ω	∞	1.5kΩ	0.99Ω	1.2Ω	107Ω
	1.0Ω	238Ω	131Ω	∞	0.9Ω	26Ω	11Ω

10

20

30

40

【 0 1 5 2 】

【 実施例 8 】

実施例 1 で用いている基板を酸性パラジウムシーダ溶液（日立化成工業（株）製、商品名：PD301 250 g/L、日立化成工業（株）製、商品名：HS202B 30 mL/L）に室温で10分間浸漬後、1 M硫酸水溶液で1分間処理した後室温で乾燥し、基板表面にPd粒子を蒔種した基板を得た。

50

【 0 1 5 3 】

この基板に酸化銅ナノ粒子（ナノテックCuO、シーアイ化成製、商品名）10mass%のγ-ブチロラクトン分散液を実施例1と同様に基板に塗布し、配合表（表1の1）に従って調製した導体化処理液（処理液）により、実施例1と同様に処理を行った。

処理液による処理中～処理後の基板の様子を図7に示す。図7において、（A）は、反応開始直後の様子を示し、（B）は、反応停止時を示し、（C）は、表面をピンセットで削った様子を示す。

図7（A）及び図7（B）に見られるように処理の間、比較例3とは異なり、溶液の着色や酸化銅ナノ粒子堆積部分以外への銅の析出は見られなかった。処理の結果、粒子堆積部分の表面はつやの無いくすんだ銅色をしているが、尖ったピンセットなどで表面を削ると銅光沢が見られ、深部まで金属銅になっていることが確認できた〔図7（C）〕。

10

【 0 1 5 4 】

同心円状の銅パターンのギャップが2mm及び5mmにおいて、抵抗を4探針法微小抵抗測定装置（Loresta MCP-T610、三菱化学（株）製、商品名）で測定した結果、それぞれ0.035及び0.171であった。この処理後の粒子堆積層をFIB/SEMによりトレンチ加工し断面を観察したところ、膜厚は2μmであった。この膜厚を用いて計算した体積抵抗はそれぞれ $8.9 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}$ 及び $4.5 \times 10^{-7} \cdot \text{cm}$ と高い導電性を示した。

【 0 1 5 5 】

[実施例 9]

実施例1で用いた銅ナノ粒子の12mass%分散液をインクジェット印刷装置でインクジェット印刷を行い、銅ナノ粒子塗布膜を矩形にパターンニングした試料を得た。図8（A）は、インクジェット印刷された銅ナノ粒子の外観を示す。この、インクジェット印刷法により作製された銅粒子塗布基板を実施例1と同様の方法で3時間処理した結果、処理前は黒色であった粒子塗布物は銅色となった。図8（B）は、反応中（10分後）の様子を示し、（C）は反応終了後の様子を示す。

20

【 0 1 5 6 】

処理後の粒子塗布基板において銅箔電極間の抵抗をテスター（CD800a、三和電気計器（株）製、商品名）で測ったところ、間隔5mmと20mmそれぞれにおいて12M及び28Mであった。なお還元前の測定では、電極間の抵抗はいずれも測定限界以上、すなわち導通は無かった。なお、図はいずれも白黒ではあるが、実際には上記のような色になっている。

30

【 0 1 5 7 】

[比較例 1]

実施例1と同様の銅ナノ粒子の堆積膜を有する基板をアミン成分の無いジメチルアミンボランのみの水溶液（0.1mol/L）で処理を行った。処理中の溶液は、透明のまま進行した実施例1の場合と異なり茶褐色に着色した。その様子を図9（A）に示す。処理の結果、同心円状の1mm、2mm及び5mmのギャップを有するすべての銅パターン間で、導通が見られなかった。

【 0 1 5 8 】

[比較例 2]

実施例1と同様の銅ナノ粒子の堆積膜を有する基板に対し、還元剤のジメチルアミンボランを含まないアンモニア、ピピリジル、EDTAの水溶液で処理を行った。処理中の溶液は、透明のまま進行した実施例1の場合と異なり青色に着色し、酸化銅が銅アンミン錯体として溶液中に溶解出した。着色した様子を図9（B）に示す。処理の結果、処理基板は黒色のまま変化せず、同心円状の1mm、2mm及び5mmのギャップを有するすべての銅パターン間で、導通が見られなかった。

40

【 0 1 5 9 】

[比較例 3]

酸化銅ナノ粒子（ナノテックCuO、シーアイ化成（株）製、商品名）10mass%

50

の - ブチロラクトン分散液を実施例 1 同様に基板に塗布し、配合表 (表 1 の 1) に従って調製した導体化処理液により、実施例 1 と同様に処理を行った。処理の結果、処理基板に塗布した酸化銅粒子は大半が溶失し、銅が銅パターン上やガラスの器壁に析出した。その様子を図 9 (C) に示す。同心円状の 1 mm、2 mm 及び 5 mm のギャップを有するすべての銅パターン間で、導電性が見られなかった。

【 0 1 6 0 】

[比較例 4]

実施例 1 で得た銅ナノ粒子の堆積膜 (銅系粒子含有層) を有する基板を用い、処理液による処理の代わりに、水素下、1 気圧、200 °C において、1 時間加熱処理し導体化を試みた。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが 1 mm、2 mm において、導通は見られなかった。

10

【 0 1 6 1 】

[比較例 5]

実施例 5 で得た銅ナノ粒子の堆積膜 (銅系粒子含有層) を有する基板を用い、比較例 4 と同様に処理した。その結果、同心円状の銅パターンのギャップが 1 mm、2 mm においてそれぞれ、 2.3×10^7 Ω および導通なしであった。

【 0 1 6 2 】

実施例 1 ~ 7 においては、表 1 に示すように、いずれも処理液中に銅酸化物をイオン化又は錯体化する薬剤及び還元剤を含むことで、銅酸化物が最終的に銅に還元され、その銅が銅粒子の間隙を埋めるといった効果が得られ、低抵抗を示しているが、比較例 1 は還元剤を含むが薬剤は含まず、比較例 2 は薬剤を含むが還元剤を含まず、いずれの比較例も欠落した成分の作用がなく、金属銅の生成にまで至らなかった。

20

また、実施例 1 ~ 7 においてはいずれも触媒活性金属を使用しており、還元された銅の析出が触媒活性金属の周囲で選択的に起きたことから、塗布層でのみ銅の析出が見られた。これに対し、比較例 3 においては触媒活性金属を使用していないため、酸化銅を含む塗布層の大半が溶質するとともに、塗布層以外への銅の析出が見られた。

一方、焼結による導体化を試みた比較例 4 及び 5 においては、高抵抗あるいは導通が見られず、導電性に問題があった。

【 0 1 6 3 】

[実施例 10]

(Pd シーダー蒔種基板の作製 ~ 銅粒子層の形成)

まず、図 4 に示す銅箔 (F0WS、古河電工製) パターン (図 4 においてハッチング部分) を有するエポキシ基板 (MCL-679FB、日立化成工業製) 10 を、酸性パラジウムシーダ溶液 (HS202B (日立化成工業製) と PD301 (日立化成工業製) の水溶液) に 25 ~ 5 分間浸漬した後、密着促進処理剤 (ADP601、日立化成工業製) の水溶液に 5 分間浸漬して基板上に Pd 粒子を蒔種した (金属蒔種層)。銅 / 銅酸化物コアシェル粒子 (数平均粒径 41 nm、日清エンジニアリング製) と銅酸化物ナノ粒子 (数平均粒径 50 nm、シーアイ化成製) を重量比で 1 : 9 で混合して、- ブチロラクトンに 20 重量% となるように添加し、超音波洗浄機にかけて分散し分散液を得た。この分散液を上記基板上にパーコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で窒素気流下、100 ~ 10 分の条件で塗布膜を乾燥して銅粒子の堆積膜を有する基板を作製した。

40

【 0 1 6 4 】

(銅粒子層の作製)

次に、表 1 の 1 に記載の各成分を秤量して、混合して処理液 A を得た。この処理液 A 中の薬剤 (a) 及び還元剤 (b) のモル比 (a / b) は 10.2 であった。シャーレの底部に銅ナノ粒子堆積膜を有する基板を置き、端にガラスの小片を載せて基板が浮かばないようにして、処理液 A を注いで 5 時間処理 (反応) を行ったところ、器壁などに銅が析出することなく、銅系粒子塗布部のみが選択的に変色して処理が進行した。この処理により銅粒子層はくすんだ銅色に変色した。処理終了後、超純水に浸して洗浄を行った後、空气中で乾燥した。図 4 の 1 mm、5 mm それぞれのギャップを有する電極間における抵抗を 4

50

探針法微小抵抗測定装置 (Loresta MCP - T610、三菱化学 (株) 製) にて測定し、FIB/SIM断面観察で求めた膜厚 $9.3 \mu\text{m}$ を用いて体積抵抗率を求め、それぞれ $2.3 \times 10^{-7} \cdot \text{m}$ 、 $1.0 \times 10^{-6} \cdot \text{m}$ であった。図 10 に示すように、FIB/SIM断面観察から、原料である銅ナノ粒子からなる構造は見られなくなり、ミクロンオーダーの銅の構造が生成していた。

【 0165】

[比較例 6]

実施例 10 の Pd を蒔種したエポキシ基板上に、銅 / 銅酸化物コアシェル粒子 (数平均粒径 41 nm 、日清エンジニアリング製) を γ -ブチロラクトンに 20 重量 % となるように添加して得られた分散液をバーコーターにて塗布、ホットプレート上で窒素気流下、100 10 分乾燥して銅粒子層を有する基板を作製した。次いで、該基板を実施例 10 と同様に処理した。この処理中、銅粒子塗布部のみが選択的に銅色に変色して処理が進行した。また、処理中一部の銅粒子が基板より剥離した。次いで、実施例 10 と同様に乾燥した。図 4 の 1 mm 、 2 mm 、 5 mm それぞれのギャップを有する電極間における抵抗は、 130 k 、 1.9 、 1.0 となり、実施例 10 と比較してやや高い抵抗を示した。

【 0166】

[比較例 7]

ポリイミド基板 (MCF - 50001) 上に、溶液中レーザーアブレーション法で作製した銅 / 銅酸化物コアシェル粒子 (試作品、福田金属工業製) 5 重量 % の γ -ブチロラクトン分散液をバーコーターにて塗布、ホットプレート上で窒素気流下、100 10 分乾燥、この塗布と乾燥を 3 回繰り返して銅粒子層を有する基板を作製した。該基板を実施例 10 と同様に処理したところ、この処理中、銅粒子層のみが選択的に銅色に変色して処理が進行した。実施例 10 と同様に乾燥後、体積抵抗率を求め、それぞれ $2.0 \times 10^{-5} \cdot \text{m}$ 、 $1.1 \times 10^{-5} \cdot \text{m}$ であり、実施例 10 と比較して高い体積抵抗率であった。

図 11 に示すように、銅粒子層の表面に緻密で薄い膜状の構造が生成し、膜状構造の下には銅ナノ粒子からなる構造が見られた。

【 0167】

[比較例 8]

銅 / 銅酸化物コアシェル粒子 (数平均粒径 41 nm 、日清エンジニアリング製) と銅酸化物ナノ粒子 (数平均粒径 50 nm 、シーアイ化成製) とを重量比で 1 : 9 で混合して、 γ -ブチロラクトンに 20 重量 % となるように添加し、超音波洗浄機にかけて分散し分散液を得た。この分散液を、図 4 に示す銅箔 (FOWS、古河電工製) パターンを有するエポキシ基板 (MCL - 679FB、日立化成工業製) 上にバーコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で窒素気流下、100 10 分の条件で塗布膜を乾燥して銅粒子層を有する基板を作製した。該基板を実施例 10 と同様に処理、洗浄した。本実施例では、銅粒子層以外にも銅の析出が見られた。また、図 4 の 1 mm 、 2 mm 、 5 mm それぞれのギャップを有する電極間における抵抗は、 0.2 、 0.4 、 3.0 となり、実施例 10 と比較してやや高い抵抗を示した。

【 0168】

[比較例 9]

実施例 10 の Pd を蒔種したエポキシ基板上に、酸化銅ナノ粒子 (数平均 50 nm 、シーアイ化成製) 20 重量 % の γ -ブチロラクトン分散液をバーコーターにて塗布、ホットプレート上で窒素気流下、100 10 分乾燥して酸化銅粒子の堆積膜を有する基板を作製した。該基板を実施例 10 と同様に処理したところ、この処理中、銅粒子塗布部以外にも多量の銅が析出した。その後、実施例 10 と同様に、洗浄、乾燥した。図 4 の 1 mm 、 2 mm 、 5 mm それぞれのギャップを有する電極間における抵抗は、 0 、 0 、 0.1 と、テスターの測定下限以下となった。

【 0169】

以上の実施例・比較例の結果を表 3 に示す。

【 0 1 7 0 】

【 表 3 】

	実施例10	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
基板	Pd蒔種基板	Pd蒔種基板	ポリイミド基板	エポキシ基板	Pd蒔種基板
粒子	銅／酸化銅コアシェル粒子 酸化銅粒子	銅／酸化銅コアシェル粒子 -	銅／酸化銅コアシェル粒子 -	銅／酸化銅コアシェル粒子 酸化銅粒子	- 酸化銅粒子
処理液	処理液A	処理液A	処理液A	処理液A	処理液A
体積抵抗率 (1mmギヤップ)	$2.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$	-	$2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$	-	-
体積抵抗率 (5mmギヤップ)	$1.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$	-	$1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$	-	-
抵抗値	1mmギヤップ	130k Ω	3.2 Ω	0.2 Ω	0 Ω
	2mmギヤップ	<0.1 Ω	0.9 Ω	0.4 Ω	0 Ω
	5mmギヤップ	0.11 Ω	1.7 Ω	3.0 Ω	0.1 Ω
銅粒子層以外への銅の析出	なし	なし	なし	あり	あり

【 0 1 7 1 】

表3より、実施例10では、低抵抗であり、かつ銅導体膜以外の領域に銅の析出がなかった。これに対して、比較例6～9は、高抵抗であるか、あるいは低抵抗ではあるものの銅導体膜以外の領域に銅の析出が見られたなど、満足できる結果が得られなかった。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

[実施例 1 1]

(基板の作製 ~ 酸化処理)

銅 / 銅酸化物コアシェル粒子 (平均粒径 4 1 n m 、 日清エンジニアリング製) を - ブチロラクトンに 2 0 重量 % となるように混合し、超音波洗浄機にかけて分散し分散液を得た。この分散液を、図 4 に示す銅箔パターン (図 4 においてハッチング部分) を有するポリイミド基板 (日立化成工業 (株) 製、M C F - 5 0 0 0 1) 1 0 上にパーコーターを用いて塗布した。次いで、ホットプレート上で窒素気流下、1 0 0 1 0 分の条件で塗膜を乾燥して銅粒子の塗膜を有する基板を作製した。該基板を 2 0 0 のホットプレート上で空気中 1 0 分間加熱処理することで酸化処理を施し、これにより塗膜の表面は濃い茶色から緑がかった黒色に変化した。

10

【 0 1 7 3 】

(処理液による処理)

次に、実施例 1 で示した表 1 の 1 に記載の各成分を秤量して、混合し処理液 A を得た。塗膜が形成された基板をシャーレの底部に置き、端にガラスの小片を載せて基板が浮かばないようにして処理液 A を注いで 5 時間処理を行った。この処理により、銅粒子塗布膜はくすんだ銅色に変化した。処理終了後、超純水に浸して洗浄を行った後、空気中で乾燥した。次いで、図 4 の 1 m m 、 5 m m それぞれのギャップを有する電極間に関し、4 探針法微小抵抗測定装置 (L o r e s t a M C P - T 6 1 0 、三菱化学 (株) 製) を用いて抵抗を測定し、F I B / S I M 断面観察で求めた膜厚 8 . 3 μ m から体積抵抗率を求めたところ、それぞれ、 4.0×10^{-7} \cdot m、 5.7×10^{-7} \cdot m であった。図 1 2 に示したように F I B / S I M 断面観察から基板付近の銅の構造が成長し粗大化していた。

20

【 0 1 7 4 】

[実施例 1 2]

2 0 0 のホットプレート上で空気中 2 0 分間加熱処理したこと以外は実施例 1 1 と同様に処理、洗浄を行った。抵抗をテスターで測定したところ、いずれも 0 を示し測定下限以下であった。そこで、1 m m 、 5 m m ギャップを有する電極間に関し、4 探針法微小抵抗測定装置 (L o r e s t a M C P - T 6 1 0 、三菱化学 (株) 製) を用いて抵抗を測定したところ、それぞれ、0 . 1 2 9 、 0 . 0 6 0 であった。

30

【 0 1 7 5 】

[比較例 1 0]

実施例 1 1 と同様に作製した銅ナノ粒子塗布基板を、2 0 0 のホットプレート上で空気中 1 0 分間加熱処理せずに (酸化処理をせずに) 、実施例 1 1 と同様に液相処理、洗浄を行った。次いで、図 4 の 1 m m 、 5 m m それぞれのギャップを有する電極間に関し、4 探針法微小抵抗測定装置 (L o r e s t a M C P - T 6 1 0 、三菱化学 (株) 製) を用いて抵抗を測定し、F I B / S I M 断面観察で求めた膜厚 9 . 7 μ m から体積抵抗率を求めたところ、それぞれ、 4.2×10^{-6} \cdot m、 1.3×10^{-6} \cdot m であった。

図 1 3 に示すように、図 1 2 のような基板付近での銅構造の粗大化は見られなかった。

【 0 1 7 6 】

[比較例 1 1]

2 0 0 のホットプレート上で空気中 3 0 秒間加熱処理したこと以外は実施例 1 1 と同様に処理、洗浄を行った。抵抗をテスターで測定したところ、それぞれ、0.041 、 0.06 1 であった。

40

【 0 1 7 7 】

[比較例 1 2]

ポリイミド基板 (M C F - 5 0 0 0 1) 上に、溶液中レーザーアブレーション法で作製した銅 / 銅酸化物コアシェル粒子 (試作品、福田金属工業製) 5 重量 % の - ブチロラクトン分散液をパーコーターにて塗布、ホットプレート上で窒素気流下、1 0 0 1 0 分乾燥、この塗布と乾燥を 3 回繰り返して銅系粒子の塗膜を有する基板を作製した。該基板を実施例 1 1 と同様にして処理液 A による処理を施した。この処理中、銅粒子塗布部のみが

50

選択的に銅色に変色して処理が進行した。実施例 11 と同様に乾燥後、体積抵抗率を求め、それぞれ $2.0 \times 10^{-5} \cdot \text{m}$ 、 $1.1 \times 10^{-5} \cdot \text{m}$ であり、実施例 11 と比較して高い体積抵抗率であった。

図 14 に示すように、銅系粒子層の表面に緻密で薄い膜状の構造が生成し、膜状構造の下には銅ナノ粒子からなる構造が見られた。

【0178】

以上の実施例 11 ~ 12、及び比較例 10 ~ 12 の結果を表 4 に示す。

【0179】

【表 4】

	実施例 11	実施例 12	比較例 10	比較例 11	比較例 12
粒子	銅/酸化銅 コアシェル粒子	銅/酸化銅 コアシェル粒子	銅/酸化銅 コアシェル粒子	銅/酸化銅 コアシェル粒子	銅/酸化銅 コアシェル粒子 (レーザーアブレーション法による)
酸化処理	200°C 10分	200°C 20分	なし	200°C 30秒	なし
処理液	処理液A	処理液A	処理液A	処理液A	処理液A
抵抗	1mmギャップ	$4.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ $8.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$	$4.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ $1.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$	$4.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ $7.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$	$2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ $1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$
	5mmギャップ	$5.7 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ $4.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$			

10

20

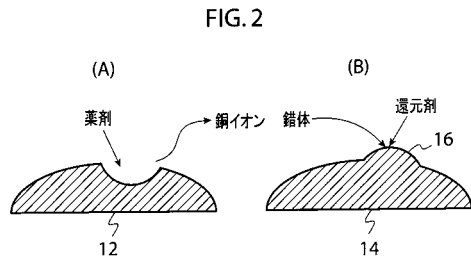
30

40

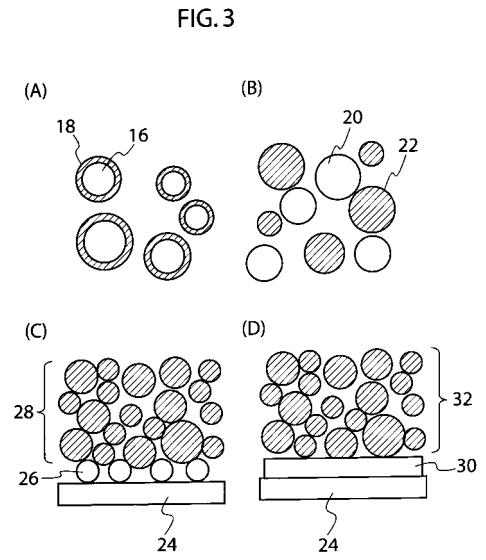
【0180】

表 4 より、実施例 11、12 においては、比較例 10 ~ 12 と比較して、低抵抗の銅導体膜が得られたことが分かる。これは、実施例では、表層部のみならず、深層部にまで緻密な銅の膜が形成されたことに起因すると推察される。

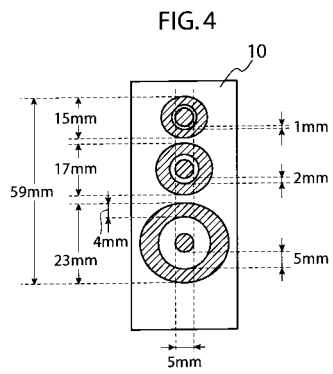
【 図 2 】



【 図 3 】

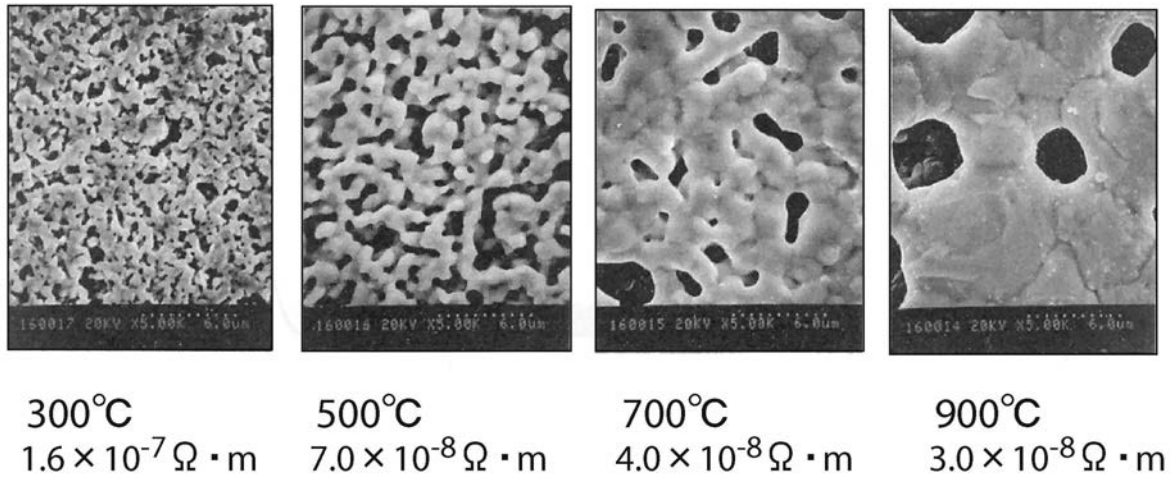


【 図 4 】



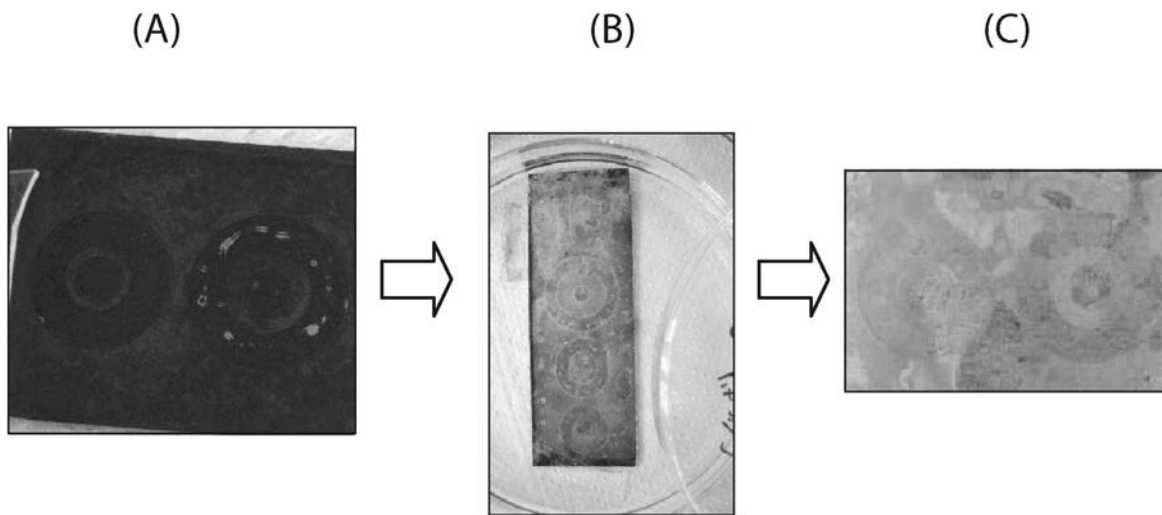
【 図 1 】

FIG. 1



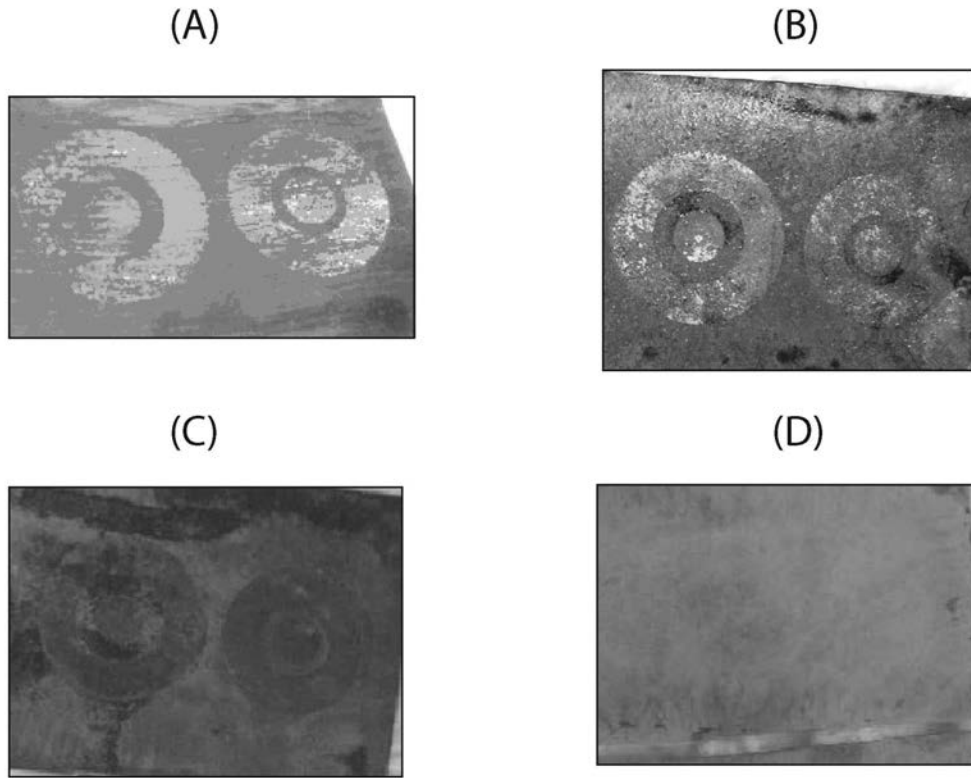
【 図 5 】

FIG. 5



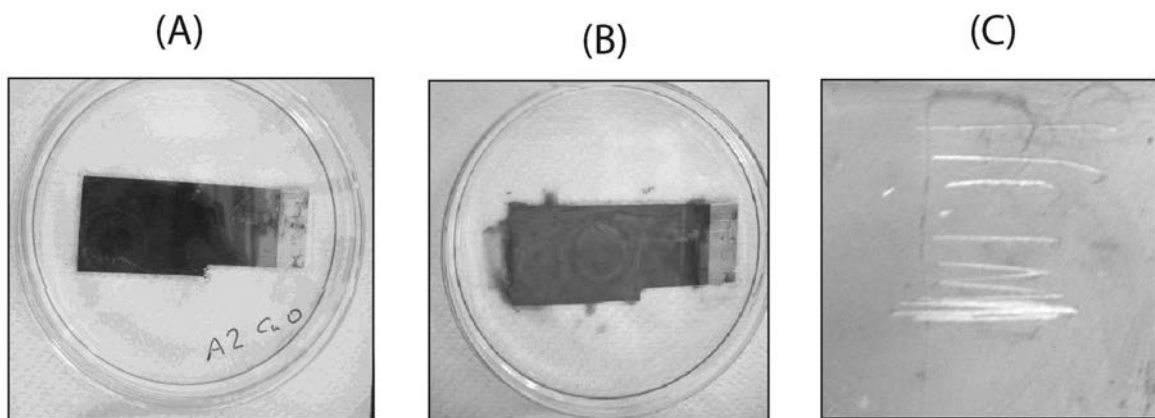
【 図 6 】

FIG. 6



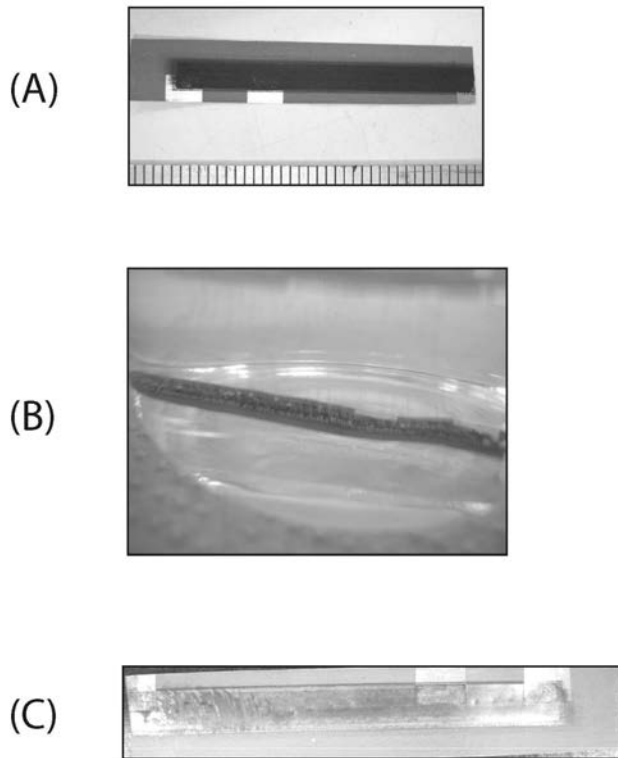
【 図 7 】

FIG. 7



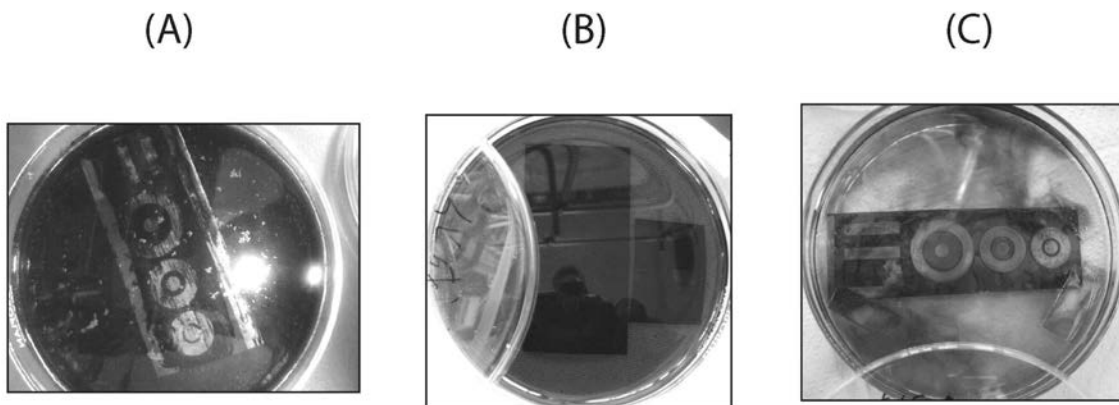
【 図 8 】

FIG. 8



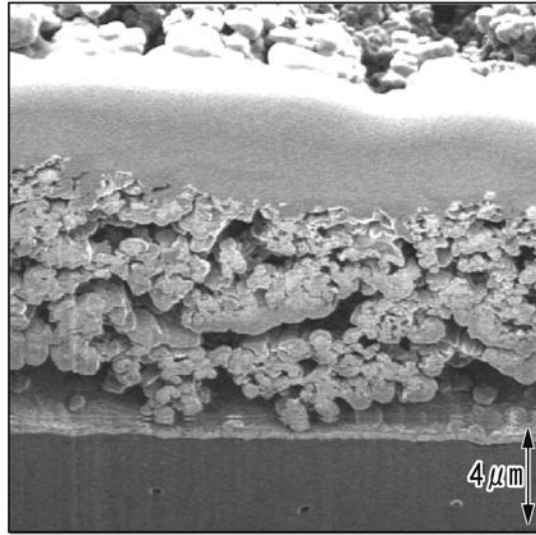
【 図 9 】

FIG. 9



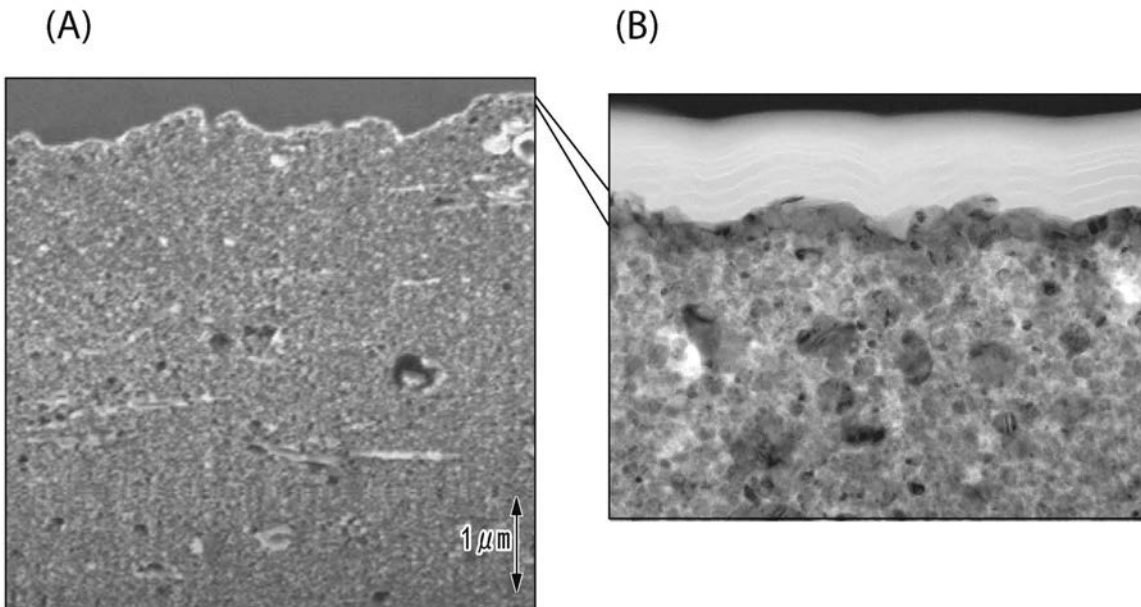
【 10 】

FIG. 10



【 11 】

FIG. 11




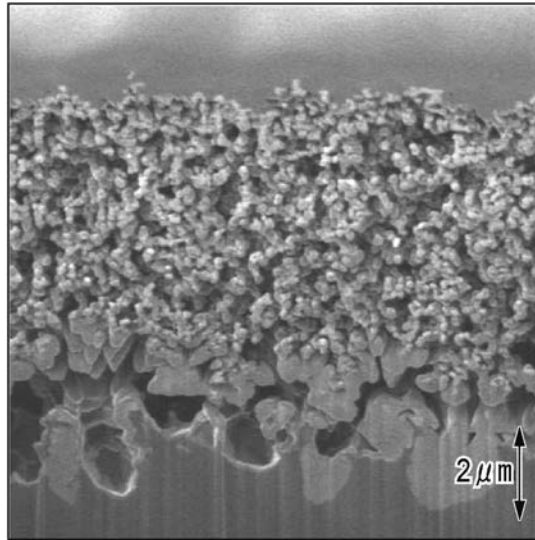
【 1 2】

FIG. 12




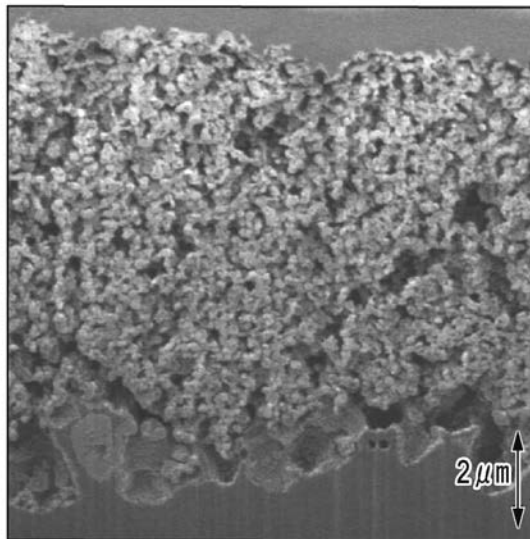
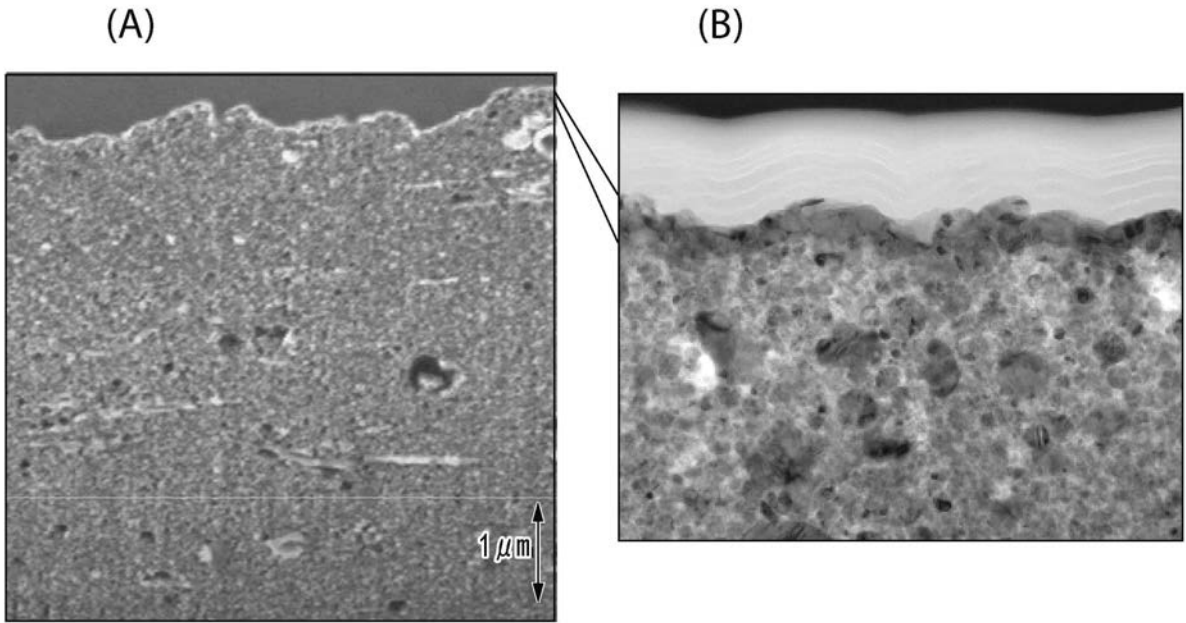
【 1 3】

FIG. 13



【 図 14 】

FIG. 14



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/10 D
H 0 5 K 3/12 6 1 0 B
H 0 5 K 3/12 6 3 0 Z

(31)優先権主張番号 特願2008-97349(P2008-97349)

(32)優先日 平成20年4月3日(2008.4.3)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 町井 洋一
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 横澤 舜哉
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 江尻 芳則
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 増田 克之
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社内

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開昭61-279531(JP,A)

特開2004-225159(JP,A)

特開平07-197266(JP,A)

特開2005-272961(JP,A)

特開2006-124814(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01B 5/14

C23C 18/40

H01B 13/00

H01L 21/60

H05K 3/10

H05K 3/12

H05K 3/18