

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-151093

(P2012-151093A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 1/20 (2006.01)	H O 1 B 1/20 Z	4 J O 3 8
C 2 3 C 18/08 (2006.01)	C 2 3 C 18/08	4 K O 2 2
H O 1 B 1/00 (2006.01)	H O 1 B 1/00 D	4 M 1 0 4
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B 5/14 Z	5 F O 3 3
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 O 3 Z	5 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 50 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-260254 (P2011-260254)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成23年11月29日 (2011.11.29)		山口県周南市開成町4560番地
(31) 優先権主張番号	特願2010-292582 (P2010-292582)	(71) 出願人	000173762 公益財団法人相模中央化学研究所
(32) 優先日	平成22年12月28日 (2010.12.28)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	木下 智之 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ ー株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	大島 憲昭 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ ー株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	川畑 貴裕 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ ー株式会社東京研究センター内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅含有組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜

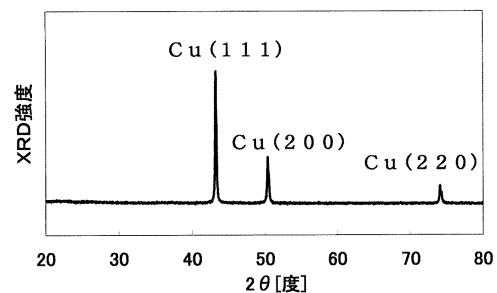
(57) 【要約】

【課題】銅の高原子価化合物から金属銅膜を製造する組成物、金属銅膜の製造方法、および金属銅膜を提供する。

【解決手段】銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類；V I I I 族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤および銅錯体から成る銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱して金属銅膜を製造する。

また、銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類；V I I I 族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤；銅錯体およびレオロジー調整剤から成る銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱して金属銅膜を製造する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類；V I I I 族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤および銅錯体から成ることを特徴とする銅含有組成物。

【請求項 2】

銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類；V I I I 族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤；銅錯体およびレオロジー調整剤から成ることを特徴とする銅含有組成物。

【請求項 3】

レオロジー調整剤が、ポリエステルである請求項 2 に記載の銅含有組成物。

【請求項 4】

銅化合物の含有率が 20 重量％～95 重量％である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 5】

直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 18 のアルコール類の含有率が 0.5 重量％～80 重量％である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 6】

V I I I 族金属触媒の含有率が 0.01 重量％～50 重量％である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 7】

バインダー樹脂の含有率が 0.05 重量％～10 重量％である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 8】

バインダー樹脂硬化剤の含有率が 0.005 重量％～0.1 重量％である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 9】

銅錯体の含有率が 0.01 重量％～1 重量％である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 10】

レオロジー調整剤の含有率が 0.05 重量％～10 重量％である請求項 2 または 3 に記載の銅含有組成物。

【請求項 11】

バインダー樹脂硬化剤が、テトラヒドロメチル無水フタル酸または 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールである請求項 1 から 10 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 12】

銅化合物が、酸化銅 (I) または酸化銅 (I I) である請求項 1 から 11 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 13】

銅化合物が、金属銅粒子を被覆した酸化銅 (I) または酸化銅 (I I) である請求項 1 から 12 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 14】

アルコール類が、1, 3 - ブタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、2 - プロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオールまたはグリセリンである請求項 1 から 13 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 15】

アルコール類が、1, 3 - ブタンジオールである請求項 1 から 14 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

V I I I 族金属触媒が、カルボニル錯体である請求項 1 から 1 5 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 1 7】

V I I I 族金属触媒が、トリルテニウムドデカルボニルである請求項 1 から 1 6 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 1 8】

バインダー樹脂が、エポキシ樹脂である請求項 1 から 1 7 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 1 9】

バインダー樹脂が、エポキシ樹脂とナイロン樹脂の混合物である請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載の銅含有組成物。

10

【請求項 2 0】

銅錯体が、銅 (I) (1 - ブタンチオレート) である請求項 1 から 1 9 のいずれかに記載の銅含有組成物。

【請求項 2 1】

銅；V I I I 族金属触媒；およびバインダー樹脂硬化物から成ることを特徴とする金属銅膜。

【請求項 2 2】

銅の含有率が 6 0 重量 % ~ 9 9 重量 % である請求項 2 1 に記載の金属銅膜。

【請求項 2 3】

V I I I 族金属触媒の含有率が 0 . 0 1 重量 % ~ 5 0 重量 % である請求項 2 1 に記載の金属銅膜。

20

【請求項 2 4】

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

【請求項 2 5】

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

【請求項 2 6】

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

30

【請求項 2 7】

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

【請求項 2 8】

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

【請求項 2 9】

銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類；V I I I 族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤および銅錯体から成る銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを特徴とする金属銅膜の製造方法。

40

【請求項 3 0】

銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数 1 から 1 8 のアルコール類；V I I I 族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤；銅錯体およびレオロジー調整剤から成る銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを特徴とする金属銅膜の製造方法。

【請求項 3 1】

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

【請求項 3 2】

50

銅化合物の含有率が 20 重量% ~ 95 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項 33】

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

【請求項 34】

VIII 族金属触媒の含有率が 0.01 重量% ~ 50 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項 35】

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

【請求項 36】

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

【請求項 37】

銅錯体の含有率が 0.01 重量% ~ 1 重量%である請求項 29 から 31 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項 38】

レオロジー調整剤の含有率が 0.05 重量% ~ 10 重量%である請求項 30 または 31 に記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項 39】

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

【請求項 40】

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

【請求項 41】

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

【請求項 42】

アルコール類が、1, 3 - ブタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、2 - プロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオールまたはグリセリンである請求項 29 から 41 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項 43】

アルコール類が、1, 3 - ブタンジオールである請求項 29 から 42 のいずれかに記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項 44】

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

【請求項 45】

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

【請求項 46】

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

【請求項 47】

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

【請求項 48】

10

20

30

40

50

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

【請求項４９】

不活性ガスが、窒素である請求項２９から４８に記載の金属銅膜の製造方法。

【請求項５０】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

10

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

【背景技術】

【０００２】

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

【０００３】

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

20

【０００４】

30

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１０－１２１２０６号公報。

【非特許文献】

40

【０００６】

【非特許文献１】「導電性ナノフィラーと応用製品」、シーエムシー出版、２００５年、９９－１０６頁。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

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

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類；V I I I族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤および銅錯体から成ることを特徴とする銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することにより、低抵抗率の金属銅膜が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類；V I I I族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤および銅錯体から成ることを特徴とする銅含有組成物に関するものである。また本発明は、本銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを中心とする金属銅膜の製造方法に関するものである。また、本発明は、銅；V I I I族金属触媒；およびバインダー樹脂硬化物から成ることを特徴とする金属銅膜に関するものである。

10

【0009】

また本発明は、銅化合物；直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類；V I I I族金属触媒；バインダー樹脂；バインダー樹脂硬化剤；銅錯体およびレオロジー調整剤から成ることを特徴とする銅含有組成物に関するものである。また本発明は、本銅含有組成物を被膜とし、不活性ガス；水素、または、不活性ガスと水素の混合ガス中で、加熱することを中心とする金属銅膜の製造方法に関するものである。

20

以下、本発明について詳細に述べる。

【0010】

まず、本発明の銅含有組成物について説明する。

【0011】

本発明の銅含有組成物に用いることのできる銅化合物としては、具体的には、酸化銅(I)、酸化銅(II)、窒化銅(I)、炭酸銅(II)、水酸化銅(II)または硝酸銅(II)等の銅化合物を例示することができる。金属銅膜製造が容易な点で、酸化銅(I)または酸化銅(II)が好ましい。また、これらの酸化物は金属銅粒子を被覆していてもよい。金属銅膜製造が容易な点で、金属銅粒子を被覆した酸化銅(I)または酸化銅(II)がさらに好ましい。

30

【0012】

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

【0013】

本組成物中の銅化合物の含有率は、金属銅膜製造が容易な点で、20重量%～95重量%が好ましく、40重量%～90重量%がさらに好ましい。

【0014】

本発明の銅含有組成物に用いることのできるアルコールとしては、直鎖、分岐または環状の炭素数1から18のアルコール類を例示することができ、更に具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、アリルアルコール、ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、シクロヘプタノール、オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、シクロオクタノール、ノナノール、2-ノナノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-メチル-3-オクタノール、3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、デカノール、2-デカノール、3, 7-ジメチル-1-オクタノール、3, 7-ジメチル-3-オクタノール、ウンデカノール、ドデカノール

40

50

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

10

20

【0015】

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

【0016】

本組成物中のアルコール類の含有率は、金属銅膜製造が容易な点で、0.5重量% ~ 80重量%が好ましく、1重量% ~ 50重量%がさらに好ましい。

30

【0017】

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

【0018】

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

40

【0019】

VII族金属錯体としては具体的には、トリルテニウムドデカカルボニル、テトラヒドリドテトラルテニウムドデカカルボニル、テトラロジウムドデカカルボニル、ヘキサロジウムヘキサデカカルボニル、テトライリジウムドデカカルボニル、ヘキサイリジウムドデカカルボニル等のカルボニル錯体、ジエチレン(アセチルアセトナト)ロジウム等のオレフィン錯体、アセトニトリル(シクロオクタジエン)ロジウム、ビス(1, 5 - シクロ

50

オクタジエン)白金、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル等のジエン錯体、クロロ(-アリル)パラジウムダイマー、クロロ(-アリル)トリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム等の-アリル錯体、アセトニトリルペンタキス(トリクロロスタナト)ルテネート、クロロペンタキス(トリクロロスタナト)ロデート、cis,trans-ジクロロテトラキス(トリクロロスタナト)イリデート、ペンタキス(トリクロロスタナト)パラデート、ペンタキス(トリクロロスタナト)プラチネート等のトリクロロスタナト錯体、トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム、ジエチル(2,2'-ビピリジル)パラジウム等のビピリジル錯体、フェロセン、ルテノセン、テトラヒドリドビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルテニウム等のシクロペンタジエニル錯体、ジ(ベンザルアセトン)パラジウム、トリ(ベンザルアセトン)ジパラジウム等のベンザルアセトン錯体等が例示できる。

10

【0020】

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

【0021】

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

【0022】

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

20

30

【0023】

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

【0024】

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

【0025】

本組成物中のVII族金属触媒の含有率は、金属銅膜製造が効率よく行える点で、0.01重量%~50重量%が好ましく、0.01重量%~10重量%がさらに好ましい。

40

【0026】

本発明の銅含有組成物で用いることのできるバインダー樹脂としては、エポキシ系樹脂、ナイロン樹脂、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエチレンオキシデート、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸塩共重合体、アクリル酸エステル系ゴム、ポリビニルブチラール、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、ポリブタジエン、エチルセルロース、ポリエステル、ポリアミド、天然ゴム、シリコン系ゴム、ポリクロロブレン、ポリビニルエーテル、メタクリル酸樹脂、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ウレタン樹脂、環化ゴム、ブチルゴム、炭化水素樹脂、-メチルスチレン-アクリロニトリ

50

ル共重合体、ポリエステルイミド、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリオレフィン、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、多価カルボン酸の不飽和エステル等が例示できる。金属銅膜製造が効率よく行える点で、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂と他のバインダー樹脂を混合することが、さらに好ましく、他のバインダー樹脂としてはナイロン樹脂が好ましい。

【0027】

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

【0028】

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

【0029】

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

【0030】

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

【0031】

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

【0032】

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

【0033】

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

【0034】

次に、本発明の金属銅膜の製造方法について説明する。

【0035】

本発明の銅含有組成物で被膜する基板に特に制限はなく、セラミックス、ガラス、プラ

10

20

30

40

50

スティック等を用いることができる。また、基板上に被膜する方法として、スクリーン印刷法、スピンコート法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法、スプレー法等を例示することができる。

【0036】

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

10

20

【0037】

本発明の製造方法は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス、または、水素雰囲気中で行うことが必須である。また、これらの不活性ガスと水素の混合ガス雰囲気中で行ってもよい。低抵抗率の金属銅膜が得られる点で、窒素、または、窒素と水素の混合ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

【0038】

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

30

【0039】

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

【0040】

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

40

【0041】

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

【0042】

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

50

【 0 0 4 3 】

本発明の金属銅膜は、銅の含有率が60重量%～99重量%であることが好ましく、80～99重量%であることがさらに好ましい。本発明の金属銅膜は、V I I I族金属触媒の含有率が0.01重量%～50重量%であることが好ましく、0.01～20重量%であることがさらに好ましい。本発明の金属銅膜は、バインダー樹脂硬化物の含有率が0.01重量%～30重量%であることが好ましく、0.01～10重量%であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 4 】

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

10

【 発明の効果 】

【 0 0 4 5 】

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

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 6 】

20

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

【 図 2 】 実施例 8 の絶縁抵抗の経時変化を示す図である。

【 実施例 】

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

[実施例 1]

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

30

[実施例 2]

実施例 1 で得られた銅含有組成物 A をポリイミド基板上の 15 mm × 15 mm の範囲にスクリーン印刷法により印刷した。次いで窒素雰囲気中、100 / min で 200 まで昇温後、200 で 1 時間加熱した。得られた金属銅膜の膜厚は 8 μ m であり、抵抗率は 11 μ c m であった。得られた膜の X 線回折パターンを測定したところ、図 1 に示すような金属銅に由来する回折ピークを確認した。

40

【 0 0 4 9 】

[比較例 1]

トリルテニウムドデカカルボニル 0.09 g を 1, 3 - ブタンジオール 20.0 mL に溶解した溶液 (A) を調製した。また、銅 (I) 1 - ブタンチオレート 0.5 g を 1, 3 - ブタンジオール 3.0 mL に溶解した溶液 (B) を調製した。この溶液 (A) 0.066 g と溶液 (B) 0.01 g と銅ナノ粒子 (日清エンジニアリング製：平均粒径 100 nm、平均表面酸化層 10 nm (T E M にて観察・測定)) 0.25 g とエポキシ系樹脂 (東亜合成製、グレード：B X - 60 B A) 0.043 g を混合してポリイミド基板上にス

50

クリーン印刷法により印刷した。印刷された膜を覆うようにガラスの蓋をし、次いで窒素雰囲気中、 $100 / \text{min}$ で 200 まで昇温後、 200 で1時間加熱した。得られた膜の膜厚は $8 \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $20 \mu\text{cm}$ であった。

[比較例 2]

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

[実施例 3]

250 で加熱した以外は、全て実施例 2 と同じ操作を行った。得られた金属銅膜の膜厚は $15 \mu\text{m}$ であり、抵抗率は $11 \mu\text{cm}$ であった。

【 0 0 5 0 】

10

[実施例 4]

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

[実施例 5]

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

[実施例 6]

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

20

【 0 0 5 1 】

[実施例 7]

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

[実施例 8]

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

[実施例 9]

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

30

[実施例 10]

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

[実施例 11]

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

[実施例 12]

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

40

【 0 0 5 2 】

[実施例 13]

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

50

されなかった。

【 0 0 5 3 】

[実施例 1 4]

トリルテニウムドデカカルボニル 0 . 0 9 g を 1 , 3 - ブタンジオール 2 0 . 0 m L に溶解した溶液 (A) を調製した。また、銅 (I) 1 - ブタンチオレート 0 . 5 g を 1 , 3 - ブタンジオール 3 . 0 m L に溶解した溶液 (B) を調製した。溶液 (A) 0 . 0 4 4 g、溶液 (B) 0 . 0 0 7 5 g、酸化銅 (I) からなる表層を有する金属銅粒子 (藤野金属製 : 平均粒径 2 0 0 n m、平均表面酸化層 1 0 n m) 0 . 2 5 g、エポキシ系樹脂とナイロン樹脂の混合物からなるバインダー樹脂 (東亜合成製、グレード : B X - 6 0 B A) 0 . 0 3 5 g、テトラヒドロメチル無水フタル酸 (大日本インキ製、グレード : E P L I C L O N B - 5 7 0 H) 0 . 1 7 m g、およびポリエステルレオロジー調整剤 (日本ルーブリゾール製、グレード : S O L S P E R S E - 3 2 0 0 0) 0 . 0 1 4 g を混合し、銅含有組成物 F を得た。

10

【 0 0 5 4 】

[実施例 1 5]

実施例 1 4 で得られた銅含有組成物 F を用い、実施例 2 と同様の操作を行ったところ、得られた金属銅膜の膜厚は 1 0 μ m であり、抵抗率は 1 3 μ c m であった。

[実施例 1 6]

実施例 1 4 で得られた銅含有組成物 F をガラス基板上にライン & スペース = 1 0 0 μ m / 1 0 0 μ m の印刷版を用いて、スクリーン印刷法により櫛型電極膜を印刷した。次いで窒素雰囲気中、1 0 0 / m i n で 2 0 0 まで昇温後、2 0 0 で 1 時間加熱し、ライン & スペース = 1 0 0 μ m / 1 0 0 μ m の金属銅膜を形成した。

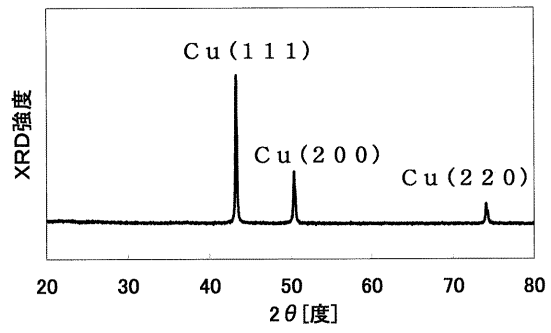
20

【 0 0 5 5 】

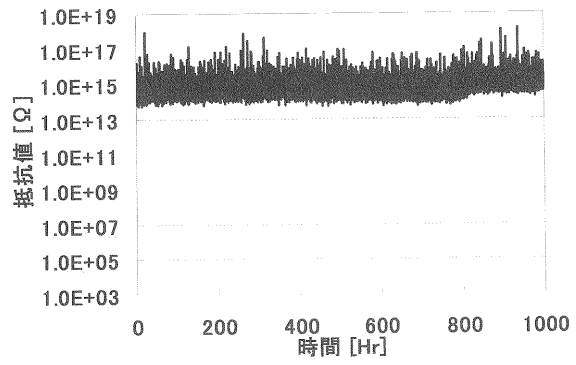
[実施例 1 7]

実施例 2 で得られた金属銅膜の組成を蛍光 X 線分析、及び、燃焼 - 赤外線吸収法により測定したところ、銅 9 7 . 3 重量 %、トリルテニウムドデカカルボニル 0 . 1 重量 %、バインダー樹脂硬化物 2 . 6 重量 % であった。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/24 (2006.01)	C 0 9 D 5/24	5 G 3 0 7
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	5 G 3 2 3
C 0 9 D 163/00 (2006.01)	C 0 9 D 163/00	
C 0 9 D 177/06 (2006.01)	C 0 9 D 177/06	
H 0 1 L 21/288 (2006.01)	H 0 1 L 21/288	Z
H 0 1 L 21/28 (2006.01)	H 0 1 L 21/28	3 0 1 R
H 0 1 L 21/3205 (2006.01)	H 0 1 L 21/88	M
H 0 1 L 23/532 (2006.01)		
H 0 1 L 21/768 (2006.01)		

(72)発明者 山川 哲

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 公益財団法人相模中央化学研究所内

F ターム(参考) 4J038 DB001 DH011 DH031 HA066 JA19 JA20 JA42 JC38 KA03 KA06
 NA20 PA19
 4K022 AA03 AA04 AA13 AA15 AA31 AA32 AA41 BA08 BA35 DA06
 DB01 DB24 DB29 DB30 EA01
 4M104 BB04 DD51 DD79 HH16
 5F033 HH11 PP26 QQ73 WW03 WW04 XX10
 5G301 DA22 DA43 DA46 DA51 DA53 DA55 DA57 DA59 DD02
 5G307 GA02 GC02
 5G323 AA03