



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201343810 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102109949

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C09D11/00 (2006.01)**

**H05K3/10 (2006.01)**

**B22F9/24 (2006.01)**

(30)優先權：2012/03/28 日本

2012-074552

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：保田貴康 YASUDA, TAKAYASU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

(57)摘要

本發明提供一種空隙少，導電性良好，且與基材的密接性良好的金屬膜。本發明還提供一種液狀組成物，其包含：(a)(i)有機金屬化合物與(ii)選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中(i)與(ii)的含有莫耳比(ii)/(i)為 0.9~1.2；(b)金屬氧化物粒子；以及(c)溶劑。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201343810 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102109949

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C09D11/00 (2006.01)**

**H05K3/10 (2006.01)**

**B22F9/24 (2006.01)**

(30)優先權：2012/03/28 日本

2012-074552

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：保田貴康 YASUDA, TAKAYASU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

(57)摘要

本發明提供一種空隙少，導電性良好，且與基材的密接性良好的金屬膜。本發明還提供一種液狀組成物，其包含：(a)(i)有機金屬化合物與(ii)選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中(i)與(ii)的含有莫耳比(ii)/(i)為 0.9~1.2；(b)金屬氧化物粒子；以及(c)溶劑。

## 發明摘要

※ 申請案號：102109949

C09D 11/00 (2006.01)

※ 申請日：102.3.21

※IPC 分類：H05K 3/00 (2006.01)

B22F 9/26 (2006.01)

【發明名稱】液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

## 【中文】

本發明提供一種空隙少，導電性良好，且與基材的密接性良好的金屬膜。本發明還提供一種液狀組成物，其包含：(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；(b) 金屬氧化物粒子；以及 (c) 溶劑。

## 【英文】

A metallic film which has few voids, good electric conductivity and good adhesion with substrate is provided. The invention also provides a liquid composition including: (a) a mixture of (i) an organometallic compound and (ii) at least one of compound selected from a group consisting of fatty-amine and fatty-mercaptan groups, wherein a mole ratio (ii)/(i) of the (i) and (ii) in the mixture ranges from 0.9 to 1.2; (b) a metal oxide particle; and (c) a solvent.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

## **【技術領域】**

**【0001】** 本發明是有關於一種作為形成內部中空隙少且導電性優異的金屬膜的材料而適宜的液狀組成物、使用該液狀組成物而獲得的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。

## **【先前技術】**

**【0002】** 於基材上形成金屬膜的方法已知有如下技術：利用印刷法將金屬粒子或金屬氧化物粒子的分散體塗佈於基材上並乾燥，進行加熱處理而使其燒結，藉此形成金屬膜或電路基板中的配線等的電性導通部位。

與現有的藉由高熱、真空製程（濺鍍）或鍍敷處理的配線製作法相比，上述方法簡便、省能量且省資源，因此於下一代電子開發中受到熱切期待。

但是，即便金屬粒子彼此燒結，仍某種程度地殘存空隙（孔隙（void）），因此由電阻值上升引起的導電性下降成為問題。

**【0003】** 例如，專利文獻 1 中記載有使金屬粉末或者金屬氧化物粉末、與為了提高導體的膜密度的金屬鹽或者金屬氧化物分散而

成的導電性油墨。

專利文獻 2 中記載有導電膜形成用膏，其包含使有機金屬化合物溶解於反應性有機溶劑中而得的溶液與金屬粉末。

專利文獻 3 中記載有導電性油墨組成物，其含有甲酸銅等包含具有還原力的羧酸與銅離子的銅鹽的微粒子，及烷烴硫醇、脂肪族胺等配位性化合物。

另外，專利文獻 4 中記載有光燒結法，其藉由對包含銅奈米粒子的膜進行曝光而使曝光部分具有導電性。

**【0004】** [先前技術文獻]

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開 2006-210301 號公報

專利文獻 2：日本專利特表 2010-505230 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2011-241309 號公報

專利文獻 4：日本專利特表 2010-528428 號公報

**【0005】** 然而，專利文獻 1～專利文獻 4 中記載的導電性油墨組成物中，存在所得金屬膜的空隙率高，導電性差的問題。

**【發明內容】**

**【0006】** 本發明是著眼於上述情況而形成，其目的在於提供一種可形成具有空隙少的緻密的微細結構且導電性良好的金屬膜的液狀組成物、使用該液狀組成物而形成的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。

**【0007】** 本發明者進行積極研究，結果發現，能夠藉由包含以下

成分的液狀組成物來解決上述課題：(a)(i) 有機金屬化合物、與(ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中(i) 與(ii) 的含有莫耳比在特定範圍內；(b) 金屬氧化物粒子；以及(c) 溶劑；從而完成發明。具體而言藉由以下手段來達成上述課題。

**【0008】** [1] 一種液狀組成物，其包含：

(a)(i) 有機金屬化合物與(ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中(i) 與(ii) 的含有莫耳比(ii) / (i) 為 0.9~1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑。

[2] 如[1]所述的液狀組成物，其中有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。

[3] 如[2]所述的液狀組成物，其中脂肪酸金屬鹽為檸檬酸(citric acid)的金屬鹽、乙二酸(oxalic acid)的金屬鹽、甲酸(formic acid)的金屬鹽或者順丁烯二酸(maleic acid)的金屬鹽。

[4] 如[2]或[3]所述的液狀組成物，其中脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。

[5] 如[1]至[4]中任一項所述的液狀組成物，其中選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺(monoethanolamine)、二乙醇胺(diethanolamine)、三乙醇胺(triethanolamine)及碳數 5~14 的直

鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。

[6] 如[1]至[5]中任一項所述的液狀組成物，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。

[7] 如[1]至[6]中任一項所述的液狀組成物，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

[8] 如[1]至[7]中任一項所述的液狀組成物，其中金屬氧化物粒子為氧化銅 (II) 粒子。

[9] 如[1]至[8]中任一項所述的液狀組成物，其中溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇的烷基醚及源自具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

[10] 如[1]至[9]中任一項所述的液狀組成物，其中包含 0.1 質量%～20 質量%的有機金屬化合物。

[11] 如[1]至[10]中任一項所述的液狀組成物，其中黏度為 1 cP～50 cP。

[12] 一種金屬膜，其是利用如[1]至[11]中任一項所述的液狀組成物而獲得，且孔隙率為 25%以下。

[13] 一種導體配線，其是利用如[1]至[11]中任一項所述的液狀組成物或者如[12]所述的金屬膜而獲得。

[14] 一種金屬膜的製造方法，包括：

於基板上提供液狀組成物，上述液狀組成物包括：

(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺以及脂

肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑；

對所提供的液狀組成物的至少一部分進行光照射。

[15] 如[14]所述的金屬膜的製造方法，其中有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。

[16] 如[15]所述的金屬膜的製造方法，其中脂肪酸金屬鹽為檸檬酸的金屬鹽、乙二酸的金屬鹽、甲酸的金屬鹽或者順丁烯二酸的金屬鹽。

[17] 如[15]或[16]所述的金屬膜的製造方法，其中脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。

[18] 如[14]至[17]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及碳數 5~14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。

[19] 如[14]至[18]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。

[20] 如[14]至[19]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

[21] 如[14]至[20]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中金

屬氧化物粒子為氧化銅（II）粒子。

[22] 如[14]至[21]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中溶劑為選自由水、具有1元～3元羥基的脂肪族醇、源自具有1元～3元羥基的脂肪族醇的烷基醚及源自具有1元～3元羥基的脂肪族醇的烷基酯所組成的組群中的至少1種。

[23] 如[14]至[22]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中液狀組成物中包含0.1質量%～20質量%的有機金屬化合物。

[24] 如[14]至[23]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中液狀組成物的黏度為1 cP～50 cP。

[25] 如[14]至[24]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中光照射為藉由閃光燈的光照射。

#### [發明的效果]

**【0009】** 依據本發明，能夠提供一種可形成具有空隙少的緻密的微細結構且導電性良好的金屬膜的液狀組成物、使用該液狀組成物而形成的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。另外，依據本發明的金屬膜的製造方法，由於藉由光照射而燒結，故而基材的劣化少，可獲得與基材的密接性良好的金屬膜。進而，於在樹脂基材上使用本發明的液狀組成物來形成金屬膜的情況下，可提供除了導電性及密接性以外，亦表現出優異的耐彎曲性的導電性材料。

#### **【圖式簡單說明】**

**【0010】**

無

### 【實施方式】

【0011】 以下，基於本發明的代表性實施形態來記載，但只要不超出本發明的主旨，則本發明並不限定於所記載的實施形態。

此外，本說明書中，使用「 $\sim$ 」來表示的數值範圍是指包含「 $\sim$ 」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

### 【0012】 〈液狀組成物〉

本發明的液狀組成物包含：

(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9 $\sim$ 1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑。

【0013】 (a)：以特定的比包含有機金屬化合物與選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物

(i) 有機金屬化合物

本發明的液狀組成物包含有機金屬化合物。

有機金屬化合物是當將後述金屬氧化物粒子燒結時，利用熱而分解成為金屬的化合物，可藉由填埋金屬粒子燒結時所產生的金屬膜內部的空隙（孔隙）來減少空隙。

【0014】 有機金屬化合物的金屬成分可列舉：銅 (Cu)、銀 (Ag)、鈦 (Ti)、釩 (V)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、釷 (Y)、鋯 (Zr)、鈮 (Nb)、

鉬 (Mo)、銦 (In)、錫 (Sn)、鉭 (Ta)、或者鎢 (W)，銅、銀、鎳、鋅由於為低電阻而較佳，更佳為銅或者銀，就可廉價獲得的方面而言，尤佳為銅。

另外，就防止電蝕的觀點而言，有機金屬化合物較佳為使用與後述 (b) 金屬氧化物粒子相同的金屬種類。

【0015】 有機金屬化合物較佳為脂肪酸金屬鹽，更佳為脂肪酸銅、脂肪酸銀，尤佳為脂肪酸銅。

【0016】 就不包含存在腐蝕或有害性的擔憂的硫或磷等元素的金屬鹽的觀點而言，有機金屬化合物較佳為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽，更佳為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的碳數 1~12 的脂肪酸金屬鹽。此處所示的所謂碳數是指包含源自羧基的碳的數量。

具體而言，較佳為檸檬酸、乙二酸、甲酸、順丁烯二酸、油酸、乙酸、葡萄糖酸 (gluconic acid)、環烷酸 (naphthenic acid)、丁二酸 (succinic acid)、蘋果酸、己二烯酸 (sorbic acid)、新癸酸等的金屬鹽，更佳為檸檬酸、乙二酸、甲酸、或者順丁烯二酸的金屬鹽。

【0017】 本發明的液狀組成物中，有機金屬化合物較佳為以相對於後述金屬氧化物粒子而成為 1 質量%~30 質量%的方式來使用，更佳為 1 質量%~20 質量%，尤佳為 1 質量%~10 質量%。若為 1 質量%以上，則容易獲得抑制孔隙的效果，若為 30 質量%以下，則液狀組成物中的金屬氧化物粒子的比率不會變小，所得金

屬膜的膜厚變得充分。

液狀組成物中的有機金屬化合物的含量較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.3 質量%~18 質量%，尤佳為 0.5 質量%~15 質量%。

**【0018】** (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物

本發明的液狀組成物包含選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物（以下亦稱為 (ii) 成分）。

選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的化合物被認為是藉由與上述有機金屬化合物的混合，而對有機金屬化合物中的金屬離子進行配位，從而形成錯合物者。即，認為 (ii) 成分發揮作為錯化劑的功能。本發明中所謂的 (i) 與 (ii) 的混合物是指 (i) 與 (ii) 進行錯合物形成 (complex formation) 而得者。藉由錯合物形成，可降低有機金屬化合物的熱分解溫度，帶來良好的熱分解性。

**【0019】** 本發明中 (ii) 成分需要以上述 (i) 有機金屬化合物與 (ii) 成分的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2 的方式進行混合。

於 (ii) / (i) 小於 0.9 的情況下，與有機金屬化合物的錯合物形成不充分，有機金屬化合物未充分溶解，故而難以產生熱分解，無法發揮補充孔隙的功能，因此欠佳。於 (ii) / (i) 大於 1.2 的情況下，由燒結後亦殘存的 (ii) 成分所獲得的金屬膜的導電性下降，因此欠佳。

(ii) / (i) 較佳為 0.95~1.1，更佳為 0.95~1.05。

【0020】 此處，只要液狀組成物中產生由兩者引起的錯合物形成，則有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合可以任一種方式混合，但較佳為使有機金屬化合物溶解於 (ii) 成分中之後，與金屬氧化物粒子及溶劑混合來製成液狀組成物。

【0021】 就沸點降低而於燒結後難以殘存的觀點而言，(ii) 成分較佳為碳數 1~6 的脂肪族胺、或者碳數 1~16 的脂肪族硫醇，更佳為碳數 1~5 的脂肪族胺、或者碳數 5~14 的脂肪族硫醇，尤佳為碳數 2~5 的脂肪族胺、或者碳數 8~12 的脂肪族硫醇。

【0022】 具體而言，脂肪族胺可例示：甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第三丁胺 (t-butylamine)、正戊胺、正己胺、環己胺、正庚胺、正辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷基胺 (n-undecylamine)、正十二烷基胺、正十三烷基胺、正十四烷基胺、正十五烷基胺、正十六烷基胺、N-甲基乙胺、N-甲基-正丙胺、N-甲基-異丙胺、N-甲基-正丁胺、N-甲基-異丁胺、N-甲基-第三丁胺、N-甲基-正戊胺、N-甲基-正己胺、N-甲基環己胺、N-甲基-正庚胺、N-甲基-正辛胺、N-甲基-2-乙基己胺、N-甲基-正壬胺、N-甲基-正癸胺、N-甲基-正十一烷基胺、N-甲基-正十二烷基胺、N-甲基-正十三烷基胺、N-甲基-正十四烷基胺、N-甲基-正十五烷基胺、N-甲基-正十六烷基胺、單乙醇胺、三乙醇胺、吡咯啉 (pyrrolidine)、哌啉 (piperidine)、六亞甲基亞胺 (hexamethylene imine)、哌嗪 (piperazine)、N-甲基哌嗪、N-乙基

哌嗪、及高哌嗪 (homopiperazine) 等。

【0023】 具體而言，脂肪族硫醇可例示：乙硫醇 (ethanethiol)、正丙硫醇、異丙硫醇、正丁硫醇、異丁硫醇、第三丁硫醇、正戊硫醇、正己硫醇、環己硫醇、正庚硫醇、正辛硫醇、2-乙基己硫醇、正十二烷基硫醇 (n-dodecylmercaptan) 等。

【0024】 就低沸點且可廉價獲取的方面而言，(ii) 成分更佳為：甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或者碳數 5~14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇。

【0025】 相對於液狀組成物總量，(ii) 成分的含量較佳為 0.1 質量%~25 質量%，尤佳為 0.3 質量%~15 質量%。

【0026】 (b) 金屬氧化物粒子

本發明的液狀組成物包含金屬氧化物粒子。

【0027】 本發明中的所謂「金屬氧化物」，是指實質上不包含未經氧化的金屬的化合物，具體而言，是指於藉由 X 射線繞射的晶體分析中，檢測出源自經氧化的金屬的峰值，且未檢測出源自金屬的峰值的化合物。所謂實質上不包含未經氧化的金屬，並無限定，是指相對於金屬氧化物粒子，未經氧化的金屬的含量為 1 質量%以下。

【0028】 金屬氧化物可列舉：銅 (Cu)、銀 (Ag)、鎳 (Ni)、金 (Au)、鉑 (Pt)、鈀 (Pd)、銦 (In)、或者錫 (Sn) 等的氧化物。金屬氧化物種類可為 1 種，亦可為 2 種以上的混合。

金屬氧化物較佳為銅、銀、鎳、錫的氧化物，更佳為銅或者

銀的氧化物，尤佳為銅的氧化物。銅的氧化物較佳為氧化銅（I）或者氧化銅（II），就可廉價獲取的方面而言，尤佳為氧化銅（II）。

**【0029】** 金屬氧化物粒子的平均粒徑較佳為小於 1  $\mu\text{m}$ ，更佳為小於 200 nm。另外，金屬氧化物粒子的平均粒徑較佳為 1 nm 以上。金屬氧化物粒子的平均粒徑的測定方法並無限定，例如可利用掃描型電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）來測定金屬氧化物粒子的一次平均粒徑。

若粒徑為 1 nm 以上，則粒子表面的活性不會過度提高，於液狀組成物中不會溶解，因此較佳。另外，若小於 1  $\mu\text{m}$ ，則容易使用液狀組成物作為噴墨用油墨組成物，利用印刷法來進行配線等圖案形成，當將液狀組成物導體化時，對金屬的還原變得充分，所得導體的導電性良好，因此較佳。

**【0030】** 液狀組成物中的金屬氧化物粒子的含量較佳為 5 質量%～60 質量%。若為 5 質量%以上，則所得金屬膜的膜厚變得充分。另外，若為 60 質量%以下，則液狀組成物的黏度不會提高，可將該組成物作為噴墨用油墨組成物來使用。

就噴墨噴出適性的觀點而言，液狀組成物的黏度較佳為 1 cP～50 cP，更佳為 1 cP～40 cP。

液狀組成物中的金屬氧化物粒子的含量更佳為 5 質量%～50 質量%，尤佳為 10 質量%～30 質量%。

**【0031】** （c）溶劑

本發明的液狀組成物包含溶劑。該溶劑可作為金屬氧化物粒

子的分散媒來發揮功能。

溶劑可廣泛使用水、醇類、醚類、酯類等有機溶劑，是和有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合物具有相容性 (compatibility) 的溶劑，只要可製備成規定的黏度，則不需要特別限定，就上述相容性的觀點而言，較佳為使用水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自上述醇的烷基醚、源自上述醇的烷基酯、或者它們的混合物。

【0032】 於使用水作為溶劑的情況下，較佳為具有離子交換水的水準的純度者。

【0033】 具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、環己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、縮水甘油 (glycidol)、甲基環己醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、異丙醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、2-辛醇、萜品醇 (terpineol)、二氫萜品醇 (dihydroterpineol)、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-正丁氧基乙醇、卡必醇 (carbitol)、乙基卡必醇、正丁基卡必醇、二丙酮醇、乙二醇 (ethylene glycol)、二乙二醇 (diethylene glycol)、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇 (propylene glycol)、三亞甲基二醇 (trimethylene glycol)、二伸丙甘醇 (dipropylene glycol)、三伸丙甘醇 (tripropylene glycol)、1,2-丁二醇 (1, 2-butylene glycol)、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇 (pentamethylene glycol)、己二醇 (hexylene glycol)、甘油 (glycerin) 等。

其中，具有 1 元～3 元羥基的碳數 1～6 的脂肪族醇由於沸點不會過高，燒結後難以殘存，並且為高極性而容易和有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合物獲得相容性，故而更佳。具體而言，較佳為甲醇、乙二醇、甘油、2-甲氧基乙醇、二乙二醇。

**【0034】** 醚類可列舉源自上述醇的烷基醚，可例示：二乙醚 (diethyl ether)、二異丁醚 (diisobutyl ether)、二丁醚、甲基-第三丁醚 (methyl-t-butyl ether)、甲基環己醚、二乙二醇二甲醚 (diethylene glycol dimethyl ether)、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、四氫吡喃 (tetrahydropyran)、1,4-二噁烷 (1,4-dioxane) 等。其中，較佳為由具有 1 元～3 元羥基的碳數 1～4 的脂肪族醇而來的碳數 2～8 的烷基醚，具體而言較佳為二乙醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃。

**【0035】** 酯類可列舉源自上述醇的烷基酯，可例示：甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、 $\gamma$ -丁內酯 ( $\gamma$ -butyrolactone) 等。其中較佳為由具有 1 元～3 元羥基的碳數 1～4 的脂肪族醇而來的碳數 2～8 的烷基酯，具體而言較佳為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯。

**【0036】** 上述溶劑中，由於沸點不會過高，並且為高極性，故可使有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合物均勻溶解，因此特佳為使用水作為主溶劑。所謂主溶劑，是指溶劑中含有率最多的溶劑。

本發明的金屬膜可藉由以後述方式，於基材上塗佈該液狀組成物後，進行乾燥，然後進行焙燒而獲得。若溶劑的沸點為 300℃

以下，則乾燥時容易揮發，於焙燒步驟中不會氣化膨脹而產生微小的龜裂或空隙，因此導體與基材的密接性變得良好，導電性變得良好，故而較佳。

**【0037】** 相對於液狀組成物總量，本發明中包含的溶劑較佳為 5 質量%~95 質量%，尤佳為 10 質量%~90 質量%，特佳為 15 質量%~80 質量%。

**【0038】** 本發明的液狀組成物藉由包含 (a) 成分、(b) 成分及 (c) 成分，而具有良好的導電性、與基材的密接性及優異的耐彎曲性。其機制並不明確，但推測如下。此外，本發明並不限定於下述推測的機制。

於 (b) 成分的金屬氧化物粒子伴隨還原而燒結時，(a) 成分的有機金屬化合物利用熱而分解成為金屬，可藉由填埋金屬粒子於燒結時所產生的金屬膜內部的空隙 (孔隙) 來減少空隙。此時，(a) 成分中的 (ii) 成分可藉由與有機金屬化合物形成錯合物，來降低熱分解溫度，而高效率地發生分解。藉由空隙減少，不僅導電性變得良好，而且施加內部、外部應力時難以產生龜裂，可賦予良好的耐彎曲性、與基板的密接性。

此外，焙燒有藉由光照射的燒結 (光燒結) 或藉由加熱的燒結 (熱燒結)，但本發明中較佳為光燒結。

**【0039】** (其他成分)

除此以外，液狀組成物中亦可包含高分子化合物作為黏合劑成分。高分子化合物可為天然高分子、合成高分子或者它們的混

合物中的任一種，例如適宜列舉乙烯基系聚合物、聚醚、丙烯酸系聚合物、環氧樹脂、胺基甲酸酯（urethane）樹脂、松香調配物等。於包含其他成分的情況下，相對於液狀組成物總量，其他成分的添加量較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.5 質量%~15 質量%，尤佳為 1 質量%~13 質量%。

**【0040】** 〈金屬膜〉

本發明亦有關於一種由上述液狀組成物獲得的金屬膜。本發明的金屬膜藉由使用上述液狀組成物，而成為空隙少的緻密的微細結構，導電性變得良好。另外，於金屬膜的製造中藉由以後述光照射來進行燒結，而成為與基材的密接性高的金屬膜。

**【0041】** 金屬膜的空隙率（孔隙率）例如可使用掃描型電子顯微鏡（SEM）拍攝的剖面觀察照片，藉由數位處理而進行白、黑二值化，並根據白與黑的點數比來算出。孔隙率較佳為 25%以下，更佳為 15%以下，尤佳為 10%以下。於孔隙率大於 25%的情況下，因引起金屬膜與基材的密接性的下降、導電率的下降，因此欠佳。

**【0042】** 金屬膜的體積電阻值較佳為  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  以下，更佳為  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  以下，尤佳為  $1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  以下。體積電阻值可利用四探針法來測定金屬膜的表面電阻值後，藉由將所得的表面電阻值與膜厚相乘等來算出。

**【0043】** 液狀組成物的燒結方法可列舉加熱燒結、光燒結，就基材的劣化少、金屬膜與基材的密接性不下降的觀點而言，較佳為光燒結。光燒結如後述。

於加熱燒結的情況下的加熱溫度較佳為 50°C ~ 250°C，更佳為 80°C ~ 200°C。

**【0044】** 〈金屬膜的製造方法〉

本發明亦有關於一種使用上述液狀組成物的金屬膜的製造方法。具體而言，本發明的金屬膜的製造方法是於基板上賦予包含以下成分的液狀組成物：(a) (i) 有機金屬化合物、與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9 ~ 1.2；(b) 金屬氧化物粒子；以及 (c) 溶劑；然後對該賦予的液狀組成物的至少一部分進行光照射。藉由該光照射，可使曝光部分具有導電性。

**【0045】** (基材)

本發明的製造方法中，基材可使用已知的基材，並無特別限定，例如可列舉包含樹脂、紙、玻璃、矽系半導體、化合物半導體、金屬氧化物、金屬氮化物、木材等的一種或者兩種以上、或者兩種以上的複合基材。

**【0046】** 具體而言可列舉：低密度聚乙烯樹脂、高密度聚乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (acrylonitrile butadiene styrene, ABS) 樹脂 (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合合成樹脂)、丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、聚酯樹脂 (聚對苯二甲酸乙二酯, polyethylene terephthalate)、聚縮醛樹脂、聚矽樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚酮樹脂、纖維素衍生物等樹脂基材；非塗佈印刷用紙、

微塗佈印刷用紙、塗佈印刷用紙(銅版紙(art paper)、塗被紙(coated paper))、特殊印刷用紙、複印用紙(普通紙複印機(plain paper copier, PPC)用紙)、未漂白包裝紙(unbleached wrapping paper)(重型袋用啞光牛皮紙(heavy-duty sack unglazed kraft paper)、啞光牛皮紙(unglazed kraft paper))、漂白包裝紙(bleached wrapping paper)(漂白牛皮紙(bleached kraft paper)、純白卷紙(pure white roll paper))、塗佈紙板(coated board)、粗紙板(chipboard)、紙板(cardboard)等紙基材；鈉玻璃、硼矽玻璃、二氧化矽玻璃、石英玻璃等玻璃基材；非晶矽(amorphous silicon)、多晶矽(polysilicon)等矽系半導體；CdS、CdTe、GaAs等化合物半導體；銅板、鐵板、鋁板等金屬基材；氧化鋁、藍寶石、氧化鋯、氧化鈦、氧化釷、氧化銮、銮錫氧化物(indium tin oxide, ITO)、銮鋅氧化物(indium zinc oxide, IZO)、奈塞(NESA)(氧化錫)、摻銻的氧化錫(antimony-doped tin oxide, ATO)、摻氟的氧化錫、氧化鋅、摻鋁的氧化鋅(aluminum-doped zinc oxide, AZO)、摻鎘的氧化鋅、氮化鋁基材、碳化矽等其他無機基材；紙-酚樹脂、紙-環氧樹脂、紙-聚酯樹脂等紙-樹脂複合物，玻璃布-環氧樹脂、玻璃布-聚醯亞胺系樹脂、玻璃布-氟樹脂等玻璃-樹脂複合物等複合基材等。該些基材中，較佳為使用聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、紙基材、玻璃基材。

**【0047】** (液狀組成物)

本發明的製造方法中，較佳為可使用已述的本發明的液狀組

成物。只要包含上述 (a) ~ (c) 的各成分，且液狀組成物中產生由有機金屬化合物與 (ii) 成分引起的錯合物形成，則液狀組成物的製備可以任一種方式製備，但較佳為使有機金屬化合物溶解於 (ii) 成分中後與其他成分混合，來製成液狀組成物。

**【0048】** (液狀組成物於基材上的賦予)

本發明的製造方法中，將本發明的液狀組成物賦予至基材上的方法較佳為塗佈法。塗佈法並無特別限定，例如可列舉：網版印刷法 (screen printing)、浸漬塗佈法 (dip coating)、噴射塗佈法 (spray coating)、旋轉塗佈法 (spin coating)、噴墨法 (inkjet)、利用分配器 (dispenser) 的塗佈法等。塗佈的形狀可為平面狀，亦可為點狀，並無問題，且無特別限定。將液狀組成物塗佈於基材上的塗佈量只要根據所需的電性導通部位的膜厚來適當調整即可，通常，只要以乾燥後的液狀組成物的膜厚為  $0.01\ \mu\text{m} \sim 5000\ \mu\text{m}$  的範圍、較佳為  $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$  的範圍的方式來塗佈即可。

**【0049】** (乾燥)

本發明的製造方法中，液狀組成物較理想為塗佈於基材上後進行乾燥，製成於使其光燒結之前不存在液體成分者。若不殘存液體成分，則焙燒步驟中不存在液體成分進行氣化膨脹而產生微小的龜裂或空隙的情況，因此就導體與基材的密接性、導電率的觀點而言較佳。

**【0050】** (光照射)

本發明的製造方法中，藉由在基材上賦予上述液狀組成物，

對該賦予的液狀組成物的至少一部分進行光照射，使曝光部分具有導電性，來製造金屬膜。

藉由照射光，將液狀組成物中的金屬氧化物粒子還原為金屬，進而使其燒結而製成金屬膜。

光燒結與藉由加熱的燒結不同，可藉由在室溫下對被賦予液狀組成物成的部分進行短時間的光照射而燒結，不會產生由長時間加熱引起的基材劣化，金屬膜與基材的密接性變得良好。

【0051】 光源例如有：水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、化學燈、碳弧燈等。放射線有：電子束、X 射線、離子束、遠紅外線等。另外，亦使用 g 射線、i 射線、深紫外線 ( deep ultraviolet, Deep-UV ) 光、高密度能量束 ( 雷射束 ( laser beam ) )。

具體態樣適宜列舉：藉由紅外線雷射的掃描曝光、氙放電燈等的高照度閃光曝光、紅外線燈曝光等。

【0052】 光照射較佳為藉由閃光燈的光照射，更佳為藉由閃光燈的脈衝光照射。其原因在於：高能量的脈衝光的照射可以極短的時間對被賦予液狀組成物的部分的表面集中加熱，因此可極度減小熱對基材的影響。

【0053】 脈衝光的照射能量的較佳範圍為  $1 \text{ J/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ ，脈衝寬度較佳為  $1 \mu \text{ 秒} \sim 100 \text{ m 秒}$ 。

【0054】 脈衝光的照射時間較佳為  $1 \text{ m 秒} \sim 100 \text{ m 秒}$ ，更佳為  $1 \text{ m 秒} \sim 50 \text{ m 秒}$ ，尤佳為  $1 \text{ m 秒} \sim 20 \text{ m 秒}$ 。光照射能量較佳為  $1 \text{ J/cm}^2 \sim 30 \text{ J/cm}^2$ ，更佳為  $3 \text{ J/cm}^2 \sim 25 \text{ J/cm}^2$ ，尤佳為  $5 \text{ J/cm}^2 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ 。

**【0055】** 〈導體配線〉

本發明亦有關於一種由上述液狀組成物獲得的導體配線。

導體配線可藉由將上述液狀組成物印刷成圖案狀的方法，或將由上述液狀組成物獲得的金屬膜蝕刻為圖案狀等來獲得。

**【0056】** （蝕刻步驟）

本步驟是將上述金屬膜蝕刻為圖案狀的步驟。即，本步驟中，可藉由蝕刻，將形成於基材表面整體的金屬膜的不需要部分去除，來形成所需的金屬圖案。

形成該金屬圖案時，任意方法均可使用，具體而言是使用通常已知的減數法（subtractive method）、半加成法（semi-additive method）。

**【0057】** 所謂減數法，是指如下方法：於所形成的金屬膜上設置乾式膜抗蝕（dry film resist）層，藉由圖案曝光、顯影而形成與金屬圖案部相同的圖案，將乾式膜抗蝕劑圖案作為遮罩，利用蝕刻液來去除金屬膜，從而形成金屬圖案。乾式膜抗蝕劑可使用任意的材料，可使用負型、正型、液狀、膜狀的材料。另外，蝕刻方法可使用印刷配線基板的製造時使用的方法中的任一種，可使用濕式蝕刻、乾式蝕刻等，只要任意選擇即可。於作業的操作上，就裝置等的簡便性方面而言，較佳為濕式蝕刻。蝕刻液例如可使用氯化銅、氯化鐵等的水溶液。

**【0058】** 另外，所謂半加成法，是指如下方法：於所形成的金屬膜上設置乾式膜抗蝕劑層，藉由圖案曝光、顯影而形成與非金屬

圖案部相同的圖案，將乾式膜抗蝕劑圖案作為遮罩來進行電鍍，將乾式膜抗蝕劑圖案去除後實施快速蝕刻（quick etching），將金屬膜去除為圖案狀，藉此形成金屬圖案。乾式膜抗蝕劑、蝕刻液等可使用與減數法相同的材料。另外，電鍍方法可使用上述記載的方法。

藉由經過以上步驟，來製造具有所需金屬圖案的導體配線。

**【0059】** 另一方面，亦可藉由將上述液狀組成物形成為圖案狀，對圖案狀的液狀組成物進行曝光，然後進行光燒結，來製造導體配線。

具體而言，只要藉由利用噴墨方式於基材上將液狀組成物噴出為圖案狀，並對該液狀組成物成形部分進行曝光而使其導體化即可。

**【0060】** 本發明的導體配線與本發明的金屬膜同樣，成為空隙少的緻密的微細結構，導電性變得良好。另外，藉由利用上述光照射來進行燒結，而成為基材密接性高的導體配線。

於將本發明中的導體配線構成為多層配線基板的情況下，可於金屬圖案材料的表面進而積層絕緣層（絕緣樹脂層、層間絕緣膜、阻焊劑（solder resist）），而於其表面形成進一步的配線（金屬圖案）。

**【0061】** 本發明中使用絕緣膜的材料可列舉：環氧樹脂、聚芳醯胺（aramid）樹脂、結晶性聚烯烴（polyolefin）樹脂、非晶性聚烯烴樹脂、含氟樹脂（聚四氟乙烯、全氟化聚醯亞胺、全氟化非

晶樹脂等)、聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂 (polyphenylene sulfide)、聚醚醚酮樹脂、液晶樹脂等。

該些材料中，就密接性、尺寸穩定性、耐熱性、電氣絕緣性等觀點而言，較佳為含有環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、或者液晶樹脂的材料，更佳為環氧樹脂。具體而言可列舉味之素精細化學 (Ajinomoto Fine-Techno) (股) 製造的 ABF GX-13 等。

**【0062】** 另外，用於配線保護的絕緣層的材料的一種即阻焊劑例如詳細記載於日本專利特開平 10-204150 號公報、或日本專利特開 2003-222993 號公報等中，亦可將其中記載的材料視需要而應用於本發明中。阻焊劑可使用市售品，具體而言，例如可列舉：太陽油墨製造 (TAIYO INK MFG) (股) 製造的 PFR800、PSR4000 (商品名)，日立化成工業 (股) 製造的 SR7200G 等。

**【0063】 實施例**

以下，對本發明的實施例進行說明，但本發明不受該些實施例的任何限定。此外，實施例中作為含有率的「%」、及「份」均為基於質量基準的單位。

**【0064】 (有機金屬化合物的製備)**

將 50 mmol 的脂肪酸 (甲酸、乙二酸、檸檬酸、或者順丁烯二酸) 溶解於 50 mL 的甲醇中，緩慢添加 1 N 的 NaOH 水溶液 50 mL，製成脂肪酸鈉。於該溶液中添加 1 N 的硝酸銅水溶液 50 mL，藉由過濾來採集沈澱物，以水及甲醇清洗後，於室溫下乾燥，藉此獲得脂肪酸銅。

**【0065】** 〈實施例 1〉

（有機金屬化合物溶液的製備）

將上述方式獲得的甲酸銅 0.1 mol 與乙胺 0.1 mol 混合，使甲酸銅溶解於乙胺中後，以總質量成爲 50 g 的方式與甲醇混合，攪拌 30 分鐘，藉此獲得有機金屬化合物溶液（甲酸銅溶液）。

**【0066】** （液狀組成物的製備）

將上述甲酸銅溶液 1 g、氧化銅（II）粒子（關東化學製造；平均一次粒徑爲 60 nm）24 g、水 68 g、乙二醇 4 g、甘油 3 g 混合，利用超音波均質機處理 5 分鐘，製成液狀組成物。此外，平均一次粒徑是利用掃描型電子顯微鏡（SEM：日立高科技（Hitachi High-Technologies）製造，S-5500）進行測定來確認。

此外，雖對所使用的氧化銅（II）粒子進行 X 射線繞射測定，但未檢測出源自銅的峰值。

**【0067】** （於基板上的塗佈、乾燥）

於載玻片（預洗水磨邊（松浪（MATSUNAMI）製造））上，利用噴墨（inkjet，IJ）印刷裝置（DMP2831（Dimatix 製造）），將上述液狀組成物印刷爲 1 cm 見方的面狀，利用溫風乾燥機進行 120°C、30 分鐘的乾燥。乾燥後的膜厚爲 0.8  $\mu\text{m}$ 。

**【0068】** （光照射）

於使液狀組成物塗佈、乾燥而成的部分，照射 Xe 閃光燈（Sinteron2000（Xenon 製造），設定電壓爲 3 kV，照射能量爲 7 J/cm<sup>2</sup>，脈衝寬度爲 2 m 秒.），使其燒結，獲得金屬銅膜。

**【0069】** 〈實施例 2～實施例 10〉

除了將所使用的基板種類、有機金屬化合物種類、脂肪族胺或者脂肪族硫醇種類、及各成分的添加量變更爲如表 1 所記載以外，以與實施例 1 相同的方式獲得金屬銅膜。PET 基板是使用帝人製造的特多龍 (Tetoron)。此外，實施例 1 以後的實施例及比較例中使用的溶劑的各成分的組成比設爲與實施例 1 相同。

**【0070】** 〈實施例 11〉

除了將所使用的金屬氧化物粒子變更爲氧化銅 (II) 粒子 (美國元素 (American Elements) 製造；平均一次粒徑爲 550 nm) 以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0071】** 〈實施例 12〉

除了將所使用的金屬氧化物粒子變更爲氧化銅 (II) 粒子 (高純度化學研究所製造；平均一次粒徑爲 1.2  $\mu\text{m}$ ) 以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0072】** 〈實施例 13～實施例 15〉

除了將光照射中的 Xe 閃光燈的照射能量變更爲如表 1 所記載以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0073】** 〈實施例 16〉

除了不進行光照射，且將燒結方法設爲於氮氣下進行 200°C、2 小時加熱的熱燒結來代替光燒結以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0074】** 〈實施例 17〉

除了不進行光照射，且將燒結方法設為於氮氣下進行 200℃、2 小時加熱的熱燒結來代替光燒結以外，以與實施例 5 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0075】** 〈比較例 1〉

除了不使用有機金屬化合物溶液，且將氧化銅微粒子的添加量變更為如表 1 所示以外，以與實施例 1 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0076】** 〈比較例 2〉

除了不進行光照射，且將燒結方法設為於氮氣下進行 200℃、2 小時加熱的熱燒結來代替光燒結以外，以與比較例 1 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0077】** 〈比較例 3、比較例 4〉

除了將各成分的添加量變更為如表 1 所記載以外，以與實施例 5 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0078】** [評價]

以下述方法對所得的各金屬銅膜進行評價。將結果示於表 1 中。

(體積電阻率)

使用 Loresta EP MCP-T360 (三菱化學分析技術 (Mitsubishi Chemical Analytech) 製造)，利用四探針法來測定金屬銅膜的表面電阻值。將所得的表面電阻值與膜厚相乘來算出體積電阻率。

**【0079】** (孔隙率)

利用聚焦離子束（focused ion beam，FIB，SMI3050R（SII 奈米科技（SII NanoTechnology）製造）對金屬銅膜進行剖面加工，使用掃描型電子顯微鏡（SEM：日立高新科技製造，S-5500）來拍攝剖面觀察照片。此處，所謂剖面觀察照片中的剖面，是指與基材垂直的方向的剖面。對於所得的剖面觀察照片，利用影像軟體（奧多比系統公司（Adobe Systems, Inc.）製造，「Adobe Photoshop」）來調整臨界值，於存在銅的白區域、及存在空隙的黑區域進行二值化，利用下述式子來算出黑區域（空隙）的面積相對於剖面整體的面積的比例，將其作為孔隙率。

$$\text{孔隙率 (\%)} = (\text{黑區域的面積} / \text{剖面整體的面積}) \times 100$$

#### 【0080】（膠帶剝離試驗）

對於金屬銅膜，基於 JIS K5600-5-6 進行試驗，以如下基準進行評價。

A：試驗後亦完全無異常的金屬銅膜

B：試驗時看到剝落的金屬銅膜

【0081】 [表 1]

實施例	有機金屬化合物 (添加率： 相對於金屬氧化 物粒子)	胺或硫醇 (胺或硫醇/有 機金屬化合物 含有莫耳比)	有機金屬化合物 胺或硫醇 混合物 添加量	金屬氧化 物粒子 平均粒徑	金屬氧 化物粒 子 添加量	溶劑 添加量	基板	燒結法	光照射 能量 [J/cm <sup>2</sup> ]	體積電阻 率 [Ω·cm]	孔隙 率 [%]	膠帶剝 離試驗
實施例 1	甲酸銅 (1 質量%)	乙胺 (1.0)	0.4 g	60 nm	24 g	75.6 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$5 \times 10^{-4}$	22	A
實施例 2	甲酸銅 (3 質量%)	乙胺 (1.1)	0.81 g	60 nm	23 g	76.19 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$7 \times 10^{-5}$	15	A
實施例 3	甲酸銅 (3 質量%)	乙胺 (1.18)	0.83 g	60 nm	23 g	76.17 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$8 \times 10^{-5}$	16	A
實施例 4	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$9 \times 10^{-6}$	10	A
實施例 5	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	$8 \times 10^{-6}$	8	A
實施例 6	乙二酸酐 (6 質量%)	異丙胺 (1.05)	1.71 g	60 nm	21 g	77.29 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$8 \times 10^{-8}$	9	A
實施例 7	乙二酸酐 (6 質量%)	單乙醇胺 (1.0)	1.7 g	60 nm	21 g	77.3 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	$8 \times 10^{-6}$	8	A

【0082】 [表 1(續)]

	有機金屬化合物 (添加率： 相對於金屬氧化 物粒子)	胺或硫醇 (胺或硫醇/有 機金屬化合物 含有莫耳比)	有機金屬化合物 胺或硫醇 混合物 添加量	金屬氧化 物粒子 平均粒徑	金屬氧 化物粒 子 添加量	溶劑 添加量	基板	燒結法	光照射 能量 [J/cm <sup>2</sup> ]	體積電阻 率 [Ω·cm]	孔隙 率 [%]	膠帶剝 離試驗
實施例 8	檸檬酸銅 (10 質量%)	正十二烷基硫 醇 (0.95)	3 g	60 nm	23 g	74 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$9 \times 10^{-5}$	10	A
實施例 9	檸檬酸銅 (10 質量%)	胺 (1.0)	2.4 g	60 nm	23 g	74.6 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	$1 \times 10^{-5}$	11	A
實施例 10	順丁烯二酸銅 (7 質量%)	三乙醇胺 (1.05)	2.67 g	60 nm	21 g	76.33 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	$9 \times 10^{-5}$	10	A
實施例 11	甲酸銅 (6 質量%)	胺 (1.0)	1.59 g	550 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$8 \times 10^{-5}$	18	A
實施例 12	甲酸銅 (6 質量%)	胺 (1.0)	1.59 g	1.2 μm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	$4 \times 10^{-4}$	22	A
實施例 13	甲酸銅 (6 質量%)	胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	0.5	$8 \times 10^{-4}$	24	A
實施例 14	甲酸銅 (6 質量%)	胺 (1.0)	1.59	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	26	$8 \times 10^{-6}$	8	A

【0083】 [表 1(續)]

	有機金屬化合物 (添加率： 相對於金屬氧化 物粒子)	胺或硫醇 (胺或硫醇/有 機金屬化合物 含有莫耳比)	有機金屬化合物 胺或硫醇 混合物 添加量	金屬氧化 物粒子 平均粒徑	金屬氧 化物粒 子 添加量	溶劑 添加量	基板	燒結法	光照射 能量 [J/cm <sup>2</sup> ]	體積電阻 率 [Ω·cm]	孔隙 率 [%]	膠帶剝 離試驗
實施例 15	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	40	5×10 <sup>-5</sup>	13	A
實施例 16	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	加熱燒結	-	1×10 <sup>-5</sup>	13	B
實施例 17	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	PET	加熱燒結	-	2×10 <sup>-5</sup>	14	B
比較例 1	未添加	未添加	0 g	60 nm	25 g	75 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	4×10 <sup>-3</sup>	38	A
比較例 2	未添加	未添加	0 g	60 nm	25 g	75 g	玻璃	加熱燒結	-	6×10 <sup>-3</sup>	39	B
比較例 3	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (0.8)	1.52 g	60 nm	21 g	77.48 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	2×10 <sup>-3</sup>	35	A
比較例 4	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.4)	1.73 g	60 nm	21 g	77.27 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	1×10 <sup>-3</sup>	33	A

【0084】 液狀組成物中未使用有機金屬化合物的比較例 1 及比較例 2、以及脂肪族胺或者脂肪族硫醇的添加量在本發明的範圍外的比較例 3 及比較例 4 的金屬銅膜由於孔隙率提高，體積電阻率提高，故而未獲得充分的導電性。與此相對，使用本發明的液狀組成物的實施例中，孔隙率均低，導電性變得良好。進而，於進行本發明製造方法的光燒結的情況下，與進行加熱燒結的情況相比，膠帶剝離性的結果變得良好。其被認為，藉由以低溫短時間來進行燒結，能夠防止基板的劣化，因此基材密接性提高。

【0085】 進而，對使用 PET 作為基板來進行光燒結的實施例，進行彎曲性試驗。將具有燒結後的金屬銅膜的 PET 基板彎折為大致直角，以目視觀察基板，結果可確認，均完全無異常，藉由燒結，基板未劣化。

[產業上之可利用性]

【0086】 依據本發明，可提供一種可形成具有空隙少的緻密的微細結構且導電性良好的金屬膜的液狀組成物、使用該液狀組成物來形成的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。另外，依據本發明的金屬膜的製造方法，由於藉由光照射而使其燒結，故而基材的劣化少，可獲得與基材的密接性良好的金屬膜。進而，於在樹脂基材上使用本發明的液狀組成物來形成金屬膜的情況下，可提供除了導電性及密接性以外，亦表現出優異的耐彎曲性的導電性材料。

【0087】 已參照詳細且特定的實施方式對本發明進行說明，但本

領域技術人員明白，只要不脫離本發明的精神及範圍，則可添加多種變更或修正。

本申請案基於 2012 年 3 月 28 日提出申請的日本專利申請案 (日本專利特願 2012-074552)，其內容作為參照而併入本說明書中。

## 【符號說明】

### 【0088】

無

## 申請專利範圍

1. 一種液狀組成物，其包含：
  - (a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；
  - (b) 金屬氧化物粒子；以及
  - (c) 溶劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的液狀組成物，其中上述有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的液狀組成物，其中上述脂肪酸金屬鹽為檸檬酸的金屬鹽、乙二酸的金屬鹽、甲酸的金屬鹽、或者順丁烯二酸的金屬鹽。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述的液狀組成物，其中上述脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的液狀組成物，其中上述選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及碳數 5~14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成

物，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中上述金屬氧化物粒子為氧化銅（II）粒子。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中上述溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自上述醇的烷基醚及源自上述醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中包含 0.1 質量%～20 質量%的上述有機金屬化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中黏度為 1 cP～50 cP。

12. 一種金屬膜，其是利用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物而獲得，且孔隙率為 25%以下。

13. 一種導體配線，其是利用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物或者如申請專利範圍第 12 項所述的金屬膜而獲得。

14. 一種金屬膜的製造方法，包括：

於基板上提供液狀組成物，上述液狀組成物包括：

(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9～1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑；

對提供的上述液狀組成物的至少一部分進行光照射。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個～3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述脂肪酸金屬鹽為檸檬酸的金屬鹽、乙二酸的金屬鹽、甲酸的金屬鹽、或者順丁烯二酸的金屬鹽。

17. 如申請專利範圍第 15 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。

18. 如申請專利範圍第 14 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及碳數 5～14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。

19. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。

20. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

21. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子為氧化銅 (II) 粒子。

22. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬

膜的製造方法，其中上述溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自上述醇的烷基醚及源自上述醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

23. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述液狀組成物中包含 0.1 質量%～20 質量%的上述有機金屬化合物。

24. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述液狀組成物的黏度為 1 cP～50 cP。

25. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述光照射為藉由閃光燈的光照射。

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

C08D 11/00 (2006.01)  
H25K 3/10 (2006.01)  
B22F 1/24 (2006.01)

【發明名稱】液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

## 【中文】

本發明提供一種空隙少，導電性良好，且與基材的密接性良好的金屬膜。本發明還提供一種液狀組成物，其包含：(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；(b) 金屬氧化物粒子；以及 (c) 溶劑。

## 【英文】

A metallic film which has few voids, good electric conductivity and good adhesion with substrate is provided. The invention also provides a liquid composition including: (a) a mixture of (i) an organometallic compound and (ii) at least one of compound selected from a group consisting of fatty-amine and fatty-mercaptan groups, wherein a mole ratio (ii)/(i) of the (i) and (ii) in the mixture ranges from 0.9 to 1.2; (b) a metal oxide particle; and (c) a solvent.

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

C08D 11/00 (2006.01)  
H25K 3/10 (2006.01)  
B22F 1/24 (2006.01)

【發明名稱】液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

## 【中文】

本發明提供一種空隙少，導電性良好，且與基材的密接性良好的金屬膜。本發明還提供一種液狀組成物，其包含：(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；(b) 金屬氧化物粒子；以及 (c) 溶劑。

## 【英文】

A metallic film which has few voids, good electric conductivity and good adhesion with substrate is provided. The invention also provides a liquid composition including: (a) a mixture of (i) an organometallic compound and (ii) at least one of compound selected from a group consisting of fatty-amine and fatty-mercaptan groups, wherein a mole ratio (ii)/(i) of the (i) and (ii) in the mixture ranges from 0.9 to 1.2; (b) a metal oxide particle; and (c) a solvent.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 液狀組成物、金屬膜以及導體配線、以及金屬膜的製造方法

LIQUID COMPOSITION, METALLIC FILM AND CONDUCTOR WIRING, AND FABRICATING METHOD OF METALLIC FILM

## **【技術領域】**

**【0001】** 本發明是有關於一種作為形成內部中空隙少且導電性優異的金屬膜的材料而適宜的液狀組成物、使用該液狀組成物而獲得的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。

## **【先前技術】**

**【0002】** 於基材上形成金屬膜的方法已知有如下技術：利用印刷法將金屬粒子或金屬氧化物粒子的分散體塗佈於基材上並乾燥，進行加熱處理而使其燒結，藉此形成金屬膜或電路基板中的配線等的電性導通部位。

與現有的藉由高熱、真空製程（濺鍍）或鍍敷處理的配線製作法相比，上述方法簡便、省能量且省資源，因此於下一代電子開發中受到熱切期待。

但是，即便金屬粒子彼此燒結，仍某種程度地殘存空隙（孔隙（void）），因此由電阻值上升引起的導電性下降成為問題。

**【0003】** 例如，專利文獻 1 中記載有使金屬粉末或者金屬氧化物粉末、與為了提高導體的膜密度的金屬鹽或者金屬氧化物分散而

成的導電性油墨。

專利文獻 2 中記載有導電膜形成用膏，其包含使有機金屬化合物溶解於反應性有機溶劑中而得的溶液與金屬粉末。

專利文獻 3 中記載有導電性油墨組成物，其含有甲酸銅等包含具有還原力的羧酸與銅離子的銅鹽的微粒子，及烷烴硫醇、脂肪族胺等配位性化合物。

另外，專利文獻 4 中記載有光燒結法，其藉由對包含銅奈米粒子的膜進行曝光而使曝光部分具有導電性。

#### 【0004】 [先前技術文獻]

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開 2006-210301 號公報

專利文獻 2：日本專利特表 2010-505230 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2011-241309 號公報

專利文獻 4：日本專利特表 2010-528428 號公報

【0005】 然而，專利文獻 1～專利文獻 4 中記載的導電性油墨組成物中，存在所得金屬膜的空隙率高，導電性差的問題。

#### 【發明內容】

【0006】 本發明是著眼於上述情況而形成，其目的在於提供一種可形成具有空隙少的緻密的微細結構且導電性良好的金屬膜的液狀組成物、使用該液狀組成物而形成的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。

【0007】 本發明者進行積極研究，結果發現，能夠藉由包含以下

成分的液狀組成物來解決上述課題：(a)(i) 有機金屬化合物、與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比在特定範圍內；(b) 金屬氧化物粒子；以及 (c) 溶劑；從而完成發明。具體而言藉由以下手段來達成上述課題。

【0008】 [1] 一種液狀組成物，其包含：

(a)(i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑。

[2] 如[1]所述的液狀組成物，其中有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。

[3] 如[2]所述的液狀組成物，其中脂肪酸金屬鹽為檸檬酸 (citric acid) 的金屬鹽、乙二酸 (oxalic acid) 的金屬鹽、甲酸 (formic acid) 的金屬鹽或者順丁烯二酸 (maleic acid) 的金屬鹽。

[4] 如[2]或[3]所述的液狀組成物，其中脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。

[5] 如[1]至[4]中任一項所述的液狀組成物，其中選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺 (monoethanolamine)、二乙醇胺 (diethanolamine)、三乙醇胺 (triethanolamine) 及碳數 5~14 的直

鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。

[6] 如[1]至[5]中任一項所述的液狀組成物，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。

[7] 如[1]至[6]中任一項所述的液狀組成物，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

[8] 如[1]至[7]中任一項所述的液狀組成物，其中金屬氧化物粒子為氧化銅（II）粒子。

[9] 如[1]至[8]中任一項所述的液狀組成物，其中溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇的烷基醚及源自具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

[10] 如[1]至[9]中任一項所述的液狀組成物，其中包含 0.1 質量%～20 質量%的有機金屬化合物。

[11] 如[1]至[10]中任一項所述的液狀組成物，其中黏度為 1 cP～50 cP。

[12] 一種金屬膜，其是利用如[1]至[11]中任一項所述的液狀組成物而獲得，且孔隙率為 25%以下。

[13] 一種導體配線，其是利用如[1]至[11]中任一項所述的液狀組成物或者如[12]所述的金屬膜而獲得。

[14] 一種金屬膜的製造方法，包括：

於基板上提供液狀組成物，上述液狀組成物包括：

(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺以及脂

肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑；

對所提供的液狀組成物的至少一部分進行光照射。

[15] 如[14]所述的金屬膜的製造方法，其中有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。

[16] 如[15]所述的金屬膜的製造方法，其中脂肪酸金屬鹽為檸檬酸的金屬鹽、乙二酸的金屬鹽、甲酸的金屬鹽或者順丁烯二酸的金屬鹽。

[17] 如[15]或[16]所述的金屬膜的製造方法，其中脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。

[18] 如[14]至[17]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及碳數 5~14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。

[19] 如[14]至[18]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。

[20] 如[14]至[19]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

[21] 如[14]至[20]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中金

屬氧化物粒子為氧化銅（II）粒子。

[22] 如[14]至[21]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇的烷基醚及源自具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

[23] 如[14]至[22]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中液狀組成物中包含 0.1 質量%～20 質量%的有機金屬化合物。

[24] 如[14]至[23]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中液狀組成物的黏度為 1 cP～50 cP。

[25] 如[14]至[24]中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中光照射為藉由閃光燈的光照射。

#### [發明的效果]

【0009】 依據本發明，能夠提供一種可形成具有空隙少的緻密的微細結構且導電性良好的金屬膜的液狀組成物、使用該液狀組成物而形成的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。另外，依據本發明的金屬膜的製造方法，由於藉由光照射而燒結，故而基材的劣化少，可獲得與基材的密接性良好的金屬膜。進而，於在樹脂基材上使用本發明的液狀組成物來形成金屬膜的情況下，可提供除了導電性及密接性以外，亦表現出優異的耐彎曲性的導電性材料。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0010】

無

### 【實施方式】

【0011】 以下，基於本發明的代表性實施形態來記載，但只要不超出本發明的主旨，則本發明並不限定於所記載的實施形態。

此外，本說明書中，使用「 $\sim$ 」來表示的數值範圍是指包含「 $\sim$ 」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

### 【0012】 〈液狀組成物〉

本發明的液狀組成物包含：

(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9 $\sim$ 1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑。

【0013】 (a)：以特定的比包含有機金屬化合物與選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物

(i) 有機金屬化合物

本發明的液狀組成物包含有機金屬化合物。

有機金屬化合物是當將後述金屬氧化物粒子燒結時，利用熱而分解成為金屬的化合物，可藉由填埋金屬粒子燒結時所產生的金屬膜內部的空隙（孔隙）來減少空隙。

【0014】 有機金屬化合物的金屬成分可列舉：銅 (Cu)、銀 (Ag)、鈦 (Ti)、釩 (V)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、鉕 (Y)、鋯 (Zr)、鈮 (Nb)、

鉬 (Mo)、銦 (In)、錫 (Sn)、鉭 (Ta)、或者鎢 (W)，銅、銀、鎳、鋅由於為低電阻而較佳，更佳為銅或者銀，就可廉價獲得的方面而言，尤佳為銅。

另外，就防止電蝕的觀點而言，有機金屬化合物較佳為使用與後述 (b) 金屬氧化物粒子相同的金屬種類。

【0015】 有機金屬化合物較佳為脂肪酸金屬鹽，更佳為脂肪酸銅、脂肪酸銀，尤佳為脂肪酸銅。

【0016】 就不包含存在腐蝕或有害性的擔憂的硫或磷等元素的金屬鹽的觀點而言，有機金屬化合物較佳為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽，更佳為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的碳數 1~12 的脂肪酸金屬鹽。此處所示的所謂碳數是指包含源自羧基的碳的數量。

具體而言，較佳為檸檬酸、乙二酸、甲酸、順丁烯二酸、油酸、乙酸、葡萄糖酸 (gluconic acid)、環烷酸 (naphthenic acid)、丁二酸 (succinic acid)、蘋果酸、己二烯酸 (sorbic acid)、新癸酸等的金屬鹽，更佳為檸檬酸、乙二酸、甲酸、或者順丁烯二酸的金屬鹽。

【0017】 本發明的液狀組成物中，有機金屬化合物較佳為以相對於後述金屬氧化物粒子而成為 1 質量%~30 質量%的方式來使用，更佳為 1 質量%~20 質量%，尤佳為 1 質量%~10 質量%。若為 1 質量%以上，則容易獲得抑制孔隙的效果，若為 30 質量%以下，則液狀組成物中的金屬氧化物粒子的比率不會變小，所得金

屬膜的膜厚變得充分。

液狀組成物中的有機金屬化合物的含量較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.3 質量%~18 質量%，尤佳為 0.5 質量%~15 質量%。

**【0018】** (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物

本發明的液狀組成物包含選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物（以下亦稱為 (ii) 成分）。

選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的化合物被認為是藉由與上述有機金屬化合物的混合，而對有機金屬化合物中的金屬離子進行配位，從而形成錯合物者。即，認為 (ii) 成分發揮作為錯化劑的功能。本發明中所謂的 (i) 與 (ii) 的混合物是指 (i) 與 (ii) 進行錯合物形成 (complex formation) 而得者。藉由錯合物形成，可降低有機金屬化合物的熱分解溫度，帶來良好的熱分解性。

**【0019】** 本發明中 (ii) 成分需要以上述 (i) 有機金屬化合物與 (ii) 成分的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2 的方式進行混合。

於 (ii) / (i) 小於 0.9 的情況下，與有機金屬化合物的錯合物形成不充分，有機金屬化合物未充分溶解，故而難以產生熱分解，無法發揮補充孔隙的功能，因此欠佳。於 (ii) / (i) 大於 1.2 的情況下，由燒結後亦殘存的 (ii) 成分所獲得的金屬膜的導電性下降，因此欠佳。

(ii) / (i) 較佳為 0.95~1.1，更佳為 0.95~1.05。

【0020】 此處，只要液狀組成物中產生由兩者引起的錯合物形成，則有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合可以任一種方式混合，但較佳為使有機金屬化合物溶解於 (ii) 成分中之後，與金屬氧化物粒子及溶劑混合來製成液狀組成物。

【0021】 就沸點降低而於燒結後難以殘存的觀點而言，(ii) 成分較佳為碳數 1~6 的脂肪族胺、或者碳數 1~16 的脂肪族硫醇，更佳為碳數 1~5 的脂肪族胺、或者碳數 5~14 的脂肪族硫醇，尤佳為碳數 2~5 的脂肪族胺、或者碳數 8~12 的脂肪族硫醇。

【0022】 具體而言，脂肪族胺可例示：甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第三丁胺 (t-butylamine)、正戊胺、正己胺、環己胺、正庚胺、正辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷基胺 (n-undecylamine)、正十二烷基胺、正十三烷基胺、正十四烷基胺、正十五烷基胺、正十六烷基胺、N-甲基乙胺、N-甲基-正丙胺、N-甲基-異丙胺、N-甲基-正丁胺、N-甲基-異丁胺、N-甲基-第三丁胺、N-甲基-正戊胺、N-甲基-正己胺、N-甲基環己胺、N-甲基-正庚胺、N-甲基-正辛胺、N-甲基-2-乙基己胺、N-甲基-正壬胺、N-甲基-正癸胺、N-甲基-正十一烷基胺、N-甲基-正十二烷基胺、N-甲基-正十三烷基胺、N-甲基-正十四烷基胺、N-甲基-正十五烷基胺、N-甲基-正十六烷基胺、單乙醇胺、三乙醇胺、吡咯啉 (pyrrolidine)、哌啉 (piperidine)、六亞甲基亞胺 (hexamethylene imine)、哌嗪 (piperazine)、N-甲基哌嗪、N-乙基

哌嗪、及高哌嗪 (homopiperazine) 等。

【0023】 具體而言，脂肪族硫醇可例示：乙硫醇 (ethanethiol)、正丙硫醇、異丙硫醇、正丁硫醇、異丁硫醇、第三丁硫醇、正戊硫醇、正己硫醇、環己硫醇、正庚硫醇、正辛硫醇、2-乙基己硫醇、正十二烷基硫醇 (n-dodecylmercaptan) 等。

【0024】 就低沸點且可廉價獲取的方面而言，(ii) 成分更佳為：甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或者碳數 5~14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇。

【0025】 相對於液狀組成物總量，(ii) 成分的含量較佳為 0.1 質量%~25 質量%，尤佳為 0.3 質量%~15 質量%。

【0026】 (b) 金屬氧化物粒子

本發明的液狀組成物包含金屬氧化物粒子。

【0027】 本發明中的所謂「金屬氧化物」，是指實質上不包含未經氧化的金屬的化合物，具體而言，是指於藉由 X 射線繞射的晶體分析中，檢測出源自經氧化的金屬的峰值，且未檢測出源自金屬的峰值的化合物。所謂實質上不包含未經氧化的金屬，並無限定，是指相對於金屬氧化物粒子，未經氧化的金屬的含量為 1 質量%以下。

【0028】 金屬氧化物可列舉：銅 (Cu)、銀 (Ag)、鎳 (Ni)、金 (Au)、鉑 (Pt)、鈀 (Pd)、銦 (In)、或者錫 (Sn) 等的氧化物。金屬氧化物種類可為 1 種，亦可為 2 種以上的混合。

金屬氧化物較佳為銅、銀、鎳、錫的氧化物，更佳為銅或者

銀的氧化物，尤佳為銅的氧化物。銅的氧化物較佳為氧化銅（I）或者氧化銅（II），就可廉價獲取的方面而言，尤佳為氧化銅（II）。

**【0029】** 金屬氧化物粒子的平均粒徑較佳為小於 1  $\mu\text{m}$ ，更佳為小於 200 nm。另外，金屬氧化物粒子的平均粒徑較佳為 1 nm 以上。金屬氧化物粒子的平均粒徑的測定方法並無限定，例如可利用掃描型電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）來測定金屬氧化物粒子的一次平均粒徑。

若粒徑為 1 nm 以上，則粒子表面的活性不會過度提高，於液狀組成物中不會溶解，因此較佳。另外，若小於 1  $\mu\text{m}$ ，則容易使用液狀組成物作為噴墨用油墨組成物，利用印刷法來進行配線等圖案形成，當將液狀組成物導體化時，對金屬的還原變得充分，所得導體的導電性良好，因此較佳。

**【0030】** 液狀組成物中的金屬氧化物粒子的含量較佳為 5 質量%～60 質量%。若為 5 質量%以上，則所得金屬膜的膜厚變得充分。另外，若為 60 質量%以下，則液狀組成物的黏度不會提高，可將該組成物作為噴墨用油墨組成物來使用。

就噴墨噴出適性的觀點而言，液狀組成物的黏度較佳為 1 cP～50 cP，更佳為 1 cP～40 cP。

液狀組成物中的金屬氧化物粒子的含量更佳為 5 質量%～50 質量%，尤佳為 10 質量%～30 質量%。

### **【0031】** （c）溶劑

本發明的液狀組成物包含溶劑。該溶劑可作為金屬氧化物粒

子的分散媒來發揮功能。

溶劑可廣泛使用水、醇類、醚類、酯類等有機溶劑，是和有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合物具有相容性 (compatibility) 的溶劑，只要可製備成規定的黏度，則不需要特別限定，就上述相容性的觀點而言，較佳為使用水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自上述醇的烷基醚、源自上述醇的烷基酯、或者它們的混合物。

【0032】 於使用水作為溶劑的情況下，較佳為具有離子交換水的水準的純度者。

【0033】 具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、環己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、縮水甘油 (glycidol)、甲基環己醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、異丙醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、2-辛醇、萜品醇 (terpineol)、二氫萜品醇 (dihydroterpineol)、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-正丁氧基乙醇、卡必醇 (carbitol)、乙基卡必醇、正丁基卡必醇、二丙酮醇、乙二醇 (ethylene glycol)、二乙二醇 (diethylene glycol)、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇 (propylene glycol)、三亞甲基二醇 (trimethylene glycol)、二伸丙甘醇 (dipropylene glycol)、三伸丙甘醇 (tripropylene glycol)、1,2-丁二醇 (1, 2-butylene glycol)、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇 (pentamethylene glycol)、己二醇 (hexylene glycol)、甘油 (glycerin) 等。

其中，具有 1 元～3 元羥基的碳數 1～6 的脂肪族醇由於沸點不會過高，燒結後難以殘存，並且為高極性而容易和有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合物獲得相容性，故而更佳。具體而言，較佳為甲醇、乙二醇、甘油、2-甲氧基乙醇、二乙二醇。

【0034】 醚類可列舉源自上述醇的烷基醚，可例示：二乙醚 (diethyl ether)、二異丁醚 (diisobutyl ether)、二丁醚、甲基-第三丁醚 (methyl-t-butyl ether)、甲基環己醚、二乙二醇二甲醚 (diethylene glycol dimethyl ether)、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、四氫吡喃 (tetrahydropyran)、1,4-二噁烷 (1,4-dioxane) 等。其中，較佳為由具有 1 元～3 元羥基的碳數 1～4 的脂肪族醇而來的碳數 2～8 的烷基醚，具體而言較佳為二乙醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃。

【0035】 酯類可列舉源自上述醇的烷基酯，可例示：甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、 $\gamma$ -丁內酯 ( $\gamma$ -butyrolactone) 等。其中較佳為由具有 1 元～3 元羥基的碳數 1～4 的脂肪族醇而來的碳數 2～8 的烷基酯，具體而言較佳為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯。

【0036】 上述溶劑中，由於沸點不會過高，並且為高極性，故可使有機金屬化合物與 (ii) 成分的混合物均勻溶解，因此特佳為使用水作為主溶劑。所謂主溶劑，是指溶劑中含有率最多的溶劑。

本發明的金屬膜可藉由以後述方式，於基材上塗佈該液狀組成物後，進行乾燥，然後進行焙燒而獲得。若溶劑的沸點為 300℃

以下，則乾燥時容易揮發，於焙燒步驟中不會氣化膨脹而產生微小的龜裂或空隙，因此導體與基材的密接性變得良好，導電性變得良好，故而較佳。

【0037】 相對於液狀組成物總量，本發明中包含的溶劑較佳為 5 質量%~95 質量%，尤佳為 10 質量%~90 質量%，特佳為 15 質量%~80 質量%。

【0038】 本發明的液狀組成物藉由包含 (a) 成分、(b) 成分及 (c) 成分，而具有良好的導電性、與基材的密接性及優異的耐彎曲性。其機制並不明確，但推測如下。此外，本發明並不限定於下述推測的機制。

於 (b) 成分的金屬氧化物粒子伴隨還原而燒結時，(a) 成分的有機金屬化合物利用熱而分解成為金屬，可藉由填埋金屬粒子於燒結時所產生的金屬膜內部的空隙（孔隙）來減少空隙。此時，(a) 成分中的 (ii) 成分可藉由與有機金屬化合物形成錯合物，來降低熱分解溫度，而高效率地發生分解。藉由空隙減少，不僅導電性變得良好，而且施加內部、外部應力時難以產生龜裂，可賦予良好的耐彎曲性、與基板的密接性。

此外，焙燒有藉由光照射的燒結（光燒結）或藉由加熱的燒結（熱燒結），但本發明中較佳為光燒結。

【0039】 （其他成分）

除此以外，液狀組成物中亦可包含高分子化合物作為黏合劑成分。高分子化合物可為天然高分子、合成高分子或者它們的混

合物中的任一種，例如適宜列舉乙烯基系聚合物、聚醚、丙烯酸系聚合物、環氧樹脂、胺基甲酸酯（urethane）樹脂、松香調配物等。於包含其他成分的情況下，相對於液狀組成物總量，其他成分的添加量較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.5 質量%~15 質量%，尤佳為 1 質量%~13 質量%。

#### 【0040】 〈金屬膜〉

本發明亦有關於一種由上述液狀組成物獲得的金屬膜。本發明的金屬膜藉由使用上述液狀組成物，而成為空隙少的緻密的微細結構，導電性變得良好。另外，於金屬膜的製造中藉由以後述光照射來進行燒結，而成為與基材的密接性高的金屬膜。

【0041】 金屬膜的空隙率（孔隙率）例如可使用掃描型電子顯微鏡（SEM）拍攝的剖面觀察照片，藉由數位處理而進行白、黑二值化，並根據白與黑的點數比來算出。孔隙率較佳為 25%以下，更佳為 15%以下，尤佳為 10%以下。於孔隙率大於 25%的情況下，因引起金屬膜與基材的密接性的下降、導電率的下降，因此欠佳。

【0042】 金屬膜的體積電阻值較佳為  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  以下，更佳為  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  以下，尤佳為  $1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  以下。體積電阻值可利用四探針法來測定金屬膜的表面電阻值後，藉由將所得的表面電阻值與膜厚相乘等來算出。

【0043】 液狀組成物的燒結方法可列舉加熱燒結、光燒結，就基材的劣化少、金屬膜與基材的密接性不下降的觀點而言，較佳為光燒結。光燒結如後述。

於加熱燒結的情況下的加熱溫度較佳為 50°C ~ 250°C，更佳為 80°C ~ 200°C。

**【0044】** 〈金屬膜的製造方法〉

本發明亦有關於一種使用上述液狀組成物的金屬膜的製造方法。具體而言，本發明的金屬膜的製造方法是於基板上賦予包含以下成分的液狀組成物：(a) (i) 有機金屬化合物、與 (ii) 選自脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且該混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9 ~ 1.2；(b) 金屬氧化物粒子；以及 (c) 溶劑；然後對該賦予的液狀組成物的至少一部分進行光照射。藉由該光照射，可使曝光部分具有導電性。

**【0045】** (基材)

本發明的製造方法中，基材可使用已知的基材，並無特別限定，例如可列舉包含樹脂、紙、玻璃、矽系半導體、化合物半導體、金屬氧化物、金屬氮化物、木材等的一種或者兩種以上、或者兩種以上的複合基材。

**【0046】** 具體而言可列舉：低密度聚乙烯樹脂、高密度聚乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (acrylonitrile butadiene styrene, ABS) 樹脂 (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合合成樹脂)、丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、聚酯樹脂 (聚對苯二甲酸乙二酯, polyethylene terephthalate)、聚縮醛樹脂、聚砜樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚酮樹脂、纖維素衍生物等樹脂基材；非塗佈印刷用紙、

微塗佈印刷用紙、塗佈印刷用紙(銅版紙(art paper)、塗被紙(coated paper))、特殊印刷用紙、複印用紙(普通紙複印機(plain paper copier, PPC)用紙)、未漂白包裝紙(unbleached wrapping paper)(重型袋用啞光牛皮紙(heavy-duty sack unglazed kraft paper)、啞光牛皮紙(unglazed kraft paper))、漂白包裝紙(bleached wrapping paper)(漂白牛皮紙(bleached kraft paper)、純白卷紙(pure white roll paper))、塗佈紙板(coated board)、粗紙板(chipboard)、紙板(cardboard)等紙基材；鈉玻璃、硼矽玻璃、二氧化矽玻璃、石英玻璃等玻璃基材；非晶矽(amorphous silicon)、多晶矽(polysilicon)等矽系半導體；CdS、CdTe、GaAs 等化合物半導體；銅板、鐵板、鋁板等金屬基材；氧化鋁、藍寶石、氧化鋯、氧化鈦、氧化釷、氧化銻、銻錫氧化物(indium tin oxide, ITO)、銻鋅氧化物(indium zinc oxide, IZO)、奈塞(NESA)(氧化錫)、摻銻的氧化錫(antimony-doped tin oxide, ATO)、摻氟的氧化錫、氧化鋅、摻鋁的氧化鋅(aluminum-doped zinc oxide, AZO)、摻鎘的氧化鋅、氮化鋁基材、碳化矽等其他無機基材；紙-酚樹脂、紙-環氧樹脂、紙-聚酯樹脂等紙-樹脂複合物，玻璃布-環氧樹脂、玻璃布-聚醯亞胺系樹脂、玻璃布-氟樹脂等玻璃-樹脂複合物等複合基材等。該些基材中，較佳為使用聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、紙基材、玻璃基材。

**【0047】** (液狀組成物)

本發明的製造方法中，較佳為可使用已述的本發明的液狀組

成物。只要包含上述 (a) ~ (c) 的各成分，且液狀組成物中產生由有機金屬化合物與 (ii) 成分引起的錯合物形成，則液狀組成物的製備可以任一種方式製備，但較佳為使有機金屬化合物溶解於 (ii) 成分中後與其他成分混合，來製成液狀組成物。

**【0048】** (液狀組成物於基材上的賦予)

本發明的製造方法中，將本發明的液狀組成物賦予至基材上的方法較佳為塗佈法。塗佈法並無特別限定，例如可列舉：網版印刷法 (screen printing)、浸漬塗佈法 (dip coating)、噴射塗佈法 (spray coating)、旋轉塗佈法 (spin coating)、噴墨法 (inkjet)、利用分配器 (dispenser) 的塗佈法等。塗佈的形狀可為平面狀，亦可為點狀，並無問題，且無特別限定。將液狀組成物塗佈於基材上的塗佈量只要根據所需的電性導通部位的膜厚來適當調整即可，通常，只要以乾燥後的液狀組成物的膜厚為  $0.01\ \mu\text{m} \sim 5000\ \mu\text{m}$  的範圍、較佳為  $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$  的範圍的方式來塗佈即可。

**【0049】** (乾燥)

本發明的製造方法中，液狀組成物較理想為塗佈於基材上後進行乾燥，製成於使其光燒結之前不存在液體成分者。若不殘存液體成分，則焙燒步驟中不存在液體成分進行氣化膨脹而產生微小的龜裂或空隙的情況，因此就導體與基材的密接性、導電率的觀點而言較佳。

**【0050】** (光照射)

本發明的製造方法中，藉由在基材上賦予上述液狀組成物，

對該賦予的液狀組成物的至少一部分進行光照射，使曝光部分具有導電性，來製造金屬膜。

藉由照射光，將液狀組成物中的金屬氧化物粒子還原為金屬，進而使其燒結而製成金屬膜。

光燒結與藉由加熱的燒結不同，可藉由在室溫下對被賦予液狀組成物的部分進行短時間的光照射而燒結，不會產生由長時間加熱引起的基材劣化，金屬膜與基材的密接性變得良好。

【0051】 光源例如有：水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、化學燈、碳弧燈等。放射線有：電子束、X 射線、離子束、遠紅外線等。另外，亦使用 g 射線、i 射線、深紫外線( deep ultraviolet, Deep-UV ) 光、高密度能量束 (雷射束 ( laser beam ))。

具體態樣適宜列舉：藉由紅外線雷射的掃描曝光、氙放電燈等的高照度閃光曝光、紅外線燈曝光等。

【0052】 光照射較佳為藉由閃光燈的光照射，更佳為藉由閃光燈的脈衝光照射。其原因在於：高能量的脈衝光的照射可以極短的時間對被賦予液狀組成物的部分的表面集中加熱，因此可極度減小熱對基材的影響。

【0053】 脈衝光的照射能量的較佳範圍為  $1 \text{ J/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ ，脈衝寬度較佳為  $1 \mu \text{ 秒} \sim 100 \text{ m 秒}$ 。

【0054】 脈衝光的照射時間較佳為  $1 \text{ m 秒} \sim 100 \text{ m 秒}$ ，更佳為  $1 \text{ m 秒} \sim 50 \text{ m 秒}$ ，尤佳為  $1 \text{ m 秒} \sim 20 \text{ m 秒}$ 。光照射能量較佳為  $1 \text{ J/cm}^2 \sim 30 \text{ J/cm}^2$ ，更佳為  $3 \text{ J/cm}^2 \sim 25 \text{ J/cm}^2$ ，尤佳為  $5 \text{ J/cm}^2 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ 。

**【0055】** 〈導體配線〉

本發明亦有關於一種由上述液狀組成物獲得的導體配線。

導體配線可藉由將上述液狀組成物印刷成圖案狀的方法，或將由上述液狀組成物獲得的金屬膜蝕刻為圖案狀等來獲得。

**【0056】** （蝕刻步驟）

本步驟是將上述金屬膜蝕刻為圖案狀的步驟。即，本步驟中，可藉由蝕刻，將形成於基材表面整體的金屬膜的不需要部分去除，來形成所需的金屬圖案。

形成該金屬圖案時，任意方法均可使用，具體而言是使用通常已知的減數法（subtractive method）、半加成法（semi-additive method）。

**【0057】** 所謂減數法，是指如下方法：於所形成的金屬膜上設置乾式膜抗蝕（dry film resist）層，藉由圖案曝光、顯影而形成與金屬圖案部相同的圖案，將乾式膜抗蝕劑圖案作為遮罩，利用蝕刻液來去除金屬膜，從而形成金屬圖案。乾式膜抗蝕劑可使用任意的材料，可使用負型、正型、液狀、膜狀的材料。另外，蝕刻方法可使用印刷配線基板的製造時使用的方法中的任一種，可使用濕式蝕刻、乾式蝕刻等，只要任意選擇即可。於作業的操作上，就裝置等的簡便性方面而言，較佳為濕式蝕刻。蝕刻液例如可使用氯化銅、氯化鐵等的水溶液。

**【0058】** 另外，所謂半加成法，是指如下方法：於所形成的金屬膜上設置乾式膜抗蝕劑層，藉由圖案曝光、顯影而形成與非金屬

圖案部相同的圖案，將乾式膜抗蝕劑圖案作為遮罩來進行電鍍，將乾式膜抗蝕劑圖案去除後實施快速蝕刻（quick etching），將金屬膜去除為圖案狀，藉此形成金屬圖案。乾式膜抗蝕劑、蝕刻液等可使用與減數法相同的材料。另外，電鍍方法可使用上述記載的方法。

藉由經過以上步驟，來製造具有所需金屬圖案的導體配線。

**【0059】** 另一方面，亦可藉由將上述液狀組成物形成為圖案狀，對圖案狀的液狀組成物進行曝光，然後進行光燒結，來製造導體配線。

具體而言，只要藉由利用噴墨方式於基材上將液狀組成物噴出為圖案狀，並對該液狀組成物成形部分進行曝光而使其導體化即可。

**【0060】** 本發明的導體配線與本發明的金屬膜同樣，成為空隙少的緻密的微細結構，導電性變得良好。另外，藉由利用上述光照射來進行燒結，而成為基材密接性高的導體配線。

於將本發明中的導體配線構成為多層配線基板的情況下，可於金屬圖案材料的表面進而積層絕緣層（絕緣樹脂層、層間絕緣膜、阻焊劑（solder resist）），而於其表面形成進一步的配線（金屬圖案）。

**【0061】** 本發明中使用絕緣膜的材料可列舉：環氧樹脂、聚芳醯胺（aramid）樹脂、結晶性聚烯烴（polyolefin）樹脂、非晶性聚烯烴樹脂、含氟樹脂（聚四氟乙烯、全氟化聚醯亞胺、全氟化非

晶樹脂等)、聚醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂 (polyphenylene sulfide)、聚醚醚酮樹脂、液晶樹脂等。

該些材料中，就密接性、尺寸穩定性、耐熱性、電氣絕緣性等觀點而言，較佳為含有環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、或者液晶樹脂的材料，更佳為環氧樹脂。具體而言可列舉味之素精細化學 (Ajinomoto Fine-Techno) (股) 製造的 ABF GX-13 等。

【0062】 另外，用於配線保護的絕緣層的材料的一種即阻焊劑例如詳細記載於日本專利特開平 10-204150 號公報、或日本專利特開 2003-222993 號公報等中，亦可將其中記載的材料視需要而應用於本發明中。阻焊劑可使用市售品，具體而言，例如可列舉：太陽油墨製造 (TAIYO INK MFG) (股) 製造的 PFR800、PSR4000 (商品名)，日立化成工業 (股) 製造的 SR7200G 等。

#### 【0063】 實施例

以下，對本發明的實施例進行說明，但本發明不受該些實施例的任何限定。此外，實施例中作為含有率的「%」、及「份」均為基於質量基準的單位。

#### 【0064】 (有機金屬化合物的製備)

將 50 mmol 的脂肪酸 (甲酸、乙二酸、檸檬酸、或者順丁烯二酸) 溶解於 50 mL 的甲醇中，緩慢添加 1 N 的 NaOH 水溶液 50 mL，製成脂肪酸鈉。於該溶液中添加 1 N 的硝酸銅水溶液 50 mL，藉由過濾來採集沈澱物，以水及甲醇清洗後，於室溫下乾燥，藉此獲得脂肪酸銅。

**【0065】** 〈實施例 1〉

(有機金屬化合物溶液的製備)

將上述方式獲得的甲酸銅 0.1 mol 與乙胺 0.1 mol 混合，使甲酸銅溶解於乙胺中後，以總質量成爲 50 g 的方式與甲醇混合，攪拌 30 分鐘，藉此獲得有機金屬化合物溶液（甲酸銅溶液）。

**【0066】** （液狀組成物的製備）

將上述甲酸銅溶液 1 g、氧化銅（II）粒子（關東化學製造；平均一次粒徑爲 60 nm）24 g、水 68 g、乙二醇 4 g、甘油 3 g 混合，利用超音波均質機處理 5 分鐘，製成液狀組成物。此外，平均一次粒徑是利用掃描型電子顯微鏡（SEM：日立高科技（Hitachi High-Technologies）製造，S-5500）進行測定來確認。

此外，雖對所使用的氧化銅（II）粒子進行 X 射線繞射測定，但未檢測出源自銅的峰值。

**【0067】** （於基板上的塗佈、乾燥）

於載玻片（預洗水磨邊（松浪（MATSUNAMI）製造））上，利用噴墨（inkjet，IJ）印刷裝置（DMP2831（Dimatix 製造）），將上述液狀組成物印刷爲 1 cm 見方的面狀，利用溫風乾燥機進行 120°C、30 分鐘的乾燥。乾燥後的膜厚爲 0.8  $\mu\text{m}$ 。

**【0068】** （光照射）

於使液狀組成物塗佈、乾燥而成的部分，照射 Xe 閃光燈（Sinteron2000（Xenon 製造），設定電壓爲 3 kV，照射能量爲 7 J/cm<sup>2</sup>，脈衝寬度爲 2 m 秒.），使其燒結，獲得金屬銅膜。

**【0069】** 〈實施例 2～實施例 10〉

除了將所使用的基板種類、有機金屬化合物種類、脂肪族胺或者脂肪族硫醇種類、及各成分的添加量變更爲如表 1 所記載以外，以與實施例 1 相同的方式獲得金屬銅膜。PET 基板是使用帝人製造的特多龍 (Tetoron)。此外，實施例 1 以後的實施例及比較例中使用的溶劑的各成分的組成比設爲與實施例 1 相同。

**【0070】** 〈實施例 11〉

除了將所使用的金屬氧化物粒子變更爲氧化銅 (II) 粒子 (美國元素 (American Elements) 製造；平均一次粒徑爲 550 nm) 以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0071】** 〈實施例 12〉

除了將所使用的金屬氧化物粒子變更爲氧化銅 (II) 粒子 (高純度化學研究所製造；平均一次粒徑爲 1.2  $\mu\text{m}$ ) 以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0072】** 〈實施例 13～實施例 15〉

除了將光照射中的 Xe 閃光燈的照射能量變更爲如表 1 所記載以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0073】** 〈實施例 16〉

除了不進行光照射，且將燒結方法設爲於氮氣下進行 200°C、2 小時加熱的熱燒結來代替光燒結以外，以與實施例 4 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0074】** 〈實施例 17〉

除了不進行光照射，且將燒結方法設為於氮氣下進行 200℃、2 小時加熱的熱燒結來代替光燒結以外，以與實施例 5 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0075】** 〈比較例 1〉

除了不使用有機金屬化合物溶液，且將氧化銅微粒子的添加量變更為如表 1 所示以外，以與實施例 1 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0076】** 〈比較例 2〉

除了不進行光照射，且將燒結方法設為於氮氣下進行 200℃、2 小時加熱的熱燒結來代替光燒結以外，以與比較例 1 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0077】** 〈比較例 3、比較例 4〉

除了將各成分的添加量變更為如表 1 所記載以外，以與實施例 5 相同的方式獲得金屬銅膜。

**【0078】** [評價]

以下述方法對所得的各金屬銅膜進行評價。將結果示於表 1 中。

(體積電阻率)

使用 Loresta EP MCP-T360 (三菱化學分析技術 (Mitsubishi Chemical Analytech) 製造)，利用四探針法來測定金屬銅膜的表面電阻值。將所得的表面電阻值與膜厚相乘來算出體積電阻率。

**【0079】** (孔隙率)

利用聚焦離子束（focused ion beam，FIB，SMI3050R（SII 奈米科技（SII NanoTechnology）製造））對金屬銅膜進行剖面加工，使用掃描型電子顯微鏡（SEM：日立高新科技製造，S-5500）來拍攝剖面觀察照片。此處，所謂剖面觀察照片中的剖面，是指與基材垂直的方向的剖面。對於所得的剖面觀察照片，利用影像軟體（奧多比系統公司（Adobe Systems, Inc.）製造，「Adobe Photoshop」）來調整臨界值，於存在銅的白區域、及存在空隙的黑區域進行二值化，利用下述式子來算出黑區域（空隙）的面積相對於剖面整體的面積的比例，將其作為孔隙率。

$$\text{孔隙率 (\%)} = (\text{黑區域的面積} / \text{剖面整體的面積}) \times 100$$

#### 【0080】（膠帶剝離試驗）

對於金屬銅膜，基於 JIS K5600-5-6 進行試驗，以如下基準進行評價。

A：試驗後亦完全無異常的金屬銅膜

B：試驗時看到剝落的金屬銅膜

【0081】 [表 1]

	有機金屬化合物 (添加率： 相對於金屬氧化 物粒子)	胺或硫醇 (胺或硫醇/有 機金屬化合物 含有莫耳比)	有機金屬化合物 胺或硫醇 混合物 添加量	金屬氧化 物粒子 平均粒徑	金屬氧 化物粒 子 添加量	溶劑 添加量	基板	燒結法	光照射 能量 [J/cm <sup>2</sup> ]	體積電阻 率 [Ω·cm]	孔隙 率 [%]	膠帶剝 離試驗
實施例 1	甲酸銅 (1 質量%)	乙胺 (1.0)	0.4 g	60 nm	24 g	75.6 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	5×10 <sup>-4</sup>	22	A
實施例 2	甲酸銅 (3 質量%)	乙胺 (1.1)	0.81 g	60 nm	23 g	76.19 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	7×10 <sup>-5</sup>	15	A
實施例 3	甲酸銅 (3 質量%)	乙胺 (1.18)	0.83 g	60 nm	23 g	76.17 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	8×10 <sup>-5</sup>	16	A
實施例 4	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	9×10 <sup>-6</sup>	10	A
實施例 5	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	8×10 <sup>-6</sup>	8	A
實施例 6	乙二酸酐 (6 質量%)	異丙胺 (1.05)	1.71 g	60 nm	21 g	77.29 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	8×10 <sup>-6</sup>	9	A
實施例 7	乙二酸酐 (6 質量%)	單乙醇胺 (1.0)	1.7 g	60 nm	21 g	77.3 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	8×10 <sup>-6</sup>	8	A

【0082】 [表 1(續)]

	有機金屬化合物 (添加率： 相對於金屬氧化 物粒子)	胺或硫醇 (胺或硫醇/有 機金屬化合物 含有莫耳比)	有機金屬化合物 胺或硫醇 混合物 添加量	金屬氧化 物粒子 平均粒徑	金屬氧 化物粒 子 添加量	溶劑 添加量	基板	燒結法	光照射 能量 [J/cm <sup>2</sup> ]	體積電阻 率 [Ω·cm]	孔隙 率 [%]	膠帶剝 離試驗
實施例 8	檸檬酸銅 (10 質量%)	正十二烷基硫 醇 (0.95)	3 g	60 nm	23 g	74 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	9×10 <sup>-6</sup>	10	A
實施例 9	檸檬酸銅 (10 質量%)	甲胺 (1.0)	2.4 g	60 nm	23 g	74.6 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	1×10 <sup>-5</sup>	11	A
實施例 10	順丁烯二酸銅 (7 質量%)	三乙醇胺 (1.05)	2.67 g	60 nm	21 g	76.33 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	9×10 <sup>-6</sup>	10	A
實施例 11	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	550 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	8×10 <sup>-5</sup>	16	A
實施例 12	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	1.2 μm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	4×10 <sup>-4</sup>	22	A
實施例 13	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	0.5	8×10 <sup>-4</sup>	24	A
實施例 14	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	26	8×10 <sup>-6</sup>	8	A

【0083】 [表 1 (續)]

	有機金屬化合物 (添加率： 相對於金屬氧化 物粒子)	胺或硫醇 (胺或硫醇/有 機金屬化合物 含有莫耳比)	有機金屬化合物 胺或硫醇 混合物 添加量	金屬氧化 物粒子 平均粒徑	金屬氧 化物粒 子 添加量	溶劑 添加量	基板	燒結法	光照射 能量 [J/cm <sup>2</sup> ]	體積電阻 率 [Ω·cm]	孔隙 率 [%]	膠帶剝 離試驗
實施例 15	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	40	5×10 <sup>-5</sup>	13	A
實施例 16	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	玻璃	加熱燒結	-	1×10 <sup>-5</sup>	13	B
實施例 17	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.0)	1.59 g	60 nm	21 g	77.41 g	PET	加熱燒結	-	2×10 <sup>-5</sup>	14	B
比較例 1	未添加	未添加	0 g	60 nm	25 g	75 g	玻璃	光燒結 (閃光燈)	7	4×10 <sup>-3</sup>	38	A
比較例 2	未添加	未添加	0 g	60 nm	25 g	75 g	玻璃	加熱燒結	-	6×10 <sup>-3</sup>	39	B
比較例 3	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (0.8)	1.52 g	60 nm	21 g	77.48 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	2×10 <sup>-3</sup>	35	A
比較例 4	甲酸銅 (6 質量%)	乙胺 (1.4)	1.73 g	60 nm	21 g	77.27 g	PET	光燒結 (閃光燈)	7	1×10 <sup>-3</sup>	33	A

【0084】 液狀組成物中未使用有機金屬化合物的比較例 1 及比較例 2、以及脂肪族胺或者脂肪族硫醇的添加量在本發明的範圍外的比較例 3 及比較例 4 的金屬銅膜由於孔隙率提高，體積電阻率提高，故而未獲得充分的導電性。與此相對，使用本發明的液狀組成物的實施例中，孔隙率均低，導電性變得良好。進而，於進行本發明製造方法的光燒結的情況下，與進行加熱燒結的情況相比，膠帶剝離性的結果變得良好。其被認為，藉由以低溫短時間來進行燒結，能夠防止基板的劣化，因此基材密接性提高。

【0085】 進而，對使用 PET 作為基板來進行光燒結的實施例，進行彎曲性試驗。將具有燒結後的金屬銅膜的 PET 基板彎折為大致直角，以目視觀察基板，結果可確認，均完全無異常，藉由燒結，基板未劣化。

[產業上之可利用性]

【0086】 依據本發明，可提供一種可形成具有空隙少的緻密的微細結構且導電性良好的金屬膜的液狀組成物、使用該液狀組成物來形成的金屬膜及導體配線、以及金屬膜的製造方法。另外，依據本發明的金屬膜的製造方法，由於藉由光照射而使其燒結，故而基材的劣化少，可獲得與基材的密接性良好的金屬膜。進而，於在樹脂基材上使用本發明的液狀組成物來形成金屬膜的情況下，可提供除了導電性及密接性以外，亦表現出優異的耐彎曲性的導電性材料。

【0087】 已參照詳細且特定的實施方式對本發明進行說明，但本

領域技術人員明白，只要不脫離本發明的精神及範圍，則可添加多種變更或修正。

本申請案基於 2012 年 3 月 28 日提出申請的日本專利申請案（日本專利特願 2012-074552），其內容作為參照而併入本說明書中。

## 【符號說明】

### 【0088】

無

## 申請專利範圍

1. 一種液狀組成物，其包含：
  - (a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9~1.2；
  - (b) 金屬氧化物粒子；以及
  - (c) 溶劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的液狀組成物，其中上述有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個~3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的液狀組成物，其中上述脂肪酸金屬鹽為檸檬酸的金屬鹽、乙二酸的金屬鹽、甲酸的金屬鹽、或者順丁烯二酸的金屬鹽。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述的液狀組成物，其中上述脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的液狀組成物，其中上述選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及碳數 5~14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成

物，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中上述金屬氧化物粒子為氧化銅（II）粒子。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中上述溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自上述醇的烷基醚及源自上述醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中包含 0.1 質量%～20 質量%的上述有機金屬化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物，其中黏度為 1 cP～50 cP。

12. 一種金屬膜，其是利用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物而獲得，且孔隙率為 25%以下。

13. 一種導體配線，其是利用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的液狀組成物或者如申請專利範圍第 12 項所述的金屬膜而獲得。

14. 一種金屬膜的製造方法，包括：

於基板上提供液狀組成物，上述液狀組成物包括：

(a) (i) 有機金屬化合物與 (ii) 選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物的混合物，且上述混合物中 (i) 與 (ii) 的含有莫耳比 (ii) / (i) 為 0.9～1.2；

(b) 金屬氧化物粒子；以及

(c) 溶劑；

對提供的的上述液狀組成物的至少一部分進行光照射。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述有機金屬化合物為每 1 分子具有 1 個～3 個羧基的脂肪酸金屬鹽。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述脂肪酸金屬鹽為檸檬酸的金屬鹽、乙二酸的金屬鹽、甲酸的金屬鹽、或者順丁烯二酸的金屬鹽。

17. 如申請專利範圍第 15 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述脂肪酸金屬鹽為脂肪酸銅。

18. 如申請專利範圍第 14 項所述的金屬膜的製造方法，其中上述選自由脂肪族胺及脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物為選自由甲胺、乙胺、異丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及碳數 5～14 的直鏈狀飽和脂肪族硫醇所組成的組群中的至少 1 種化合物。

19. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 1  $\mu\text{m}$ 。

20. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子的平均粒徑小於 200 nm。

21. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子為氧化銅 (II) 粒子。

22. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬

膜的製造方法，其中上述溶劑為選自由水、具有 1 元～3 元羥基的脂肪族醇、源自上述醇的烷基醚及源自上述醇的烷基酯所組成的組群中的至少 1 種。

23. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述液狀組成物中包含 0.1 質量%～20 質量%的上述有機金屬化合物。

24. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述液狀組成物的黏度為 1 cP～50 cP。

25. 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的金屬膜的製造方法，其中上述光照射為藉由閃光燈的光照射。