

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/136937 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C23C 18/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054299
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 21 日(21.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-060536 2012 年 3 月 16 日(16.03.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阿部 徹司(ABE Tetsuji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1-13-1 水戸部ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

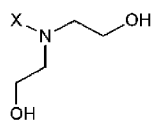
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

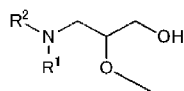
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COPPER FILM-FORMING COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING COPPER FILM BY USING THE COMPOSITION

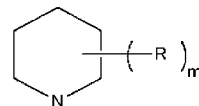
(54) 発明の名称: 銅膜形成用組成物及び該組成物を用いた銅膜の製造方法



(1)



(1')



(2)

(57) Abstract: Provided is a copper film-forming composition which can provide a solution type copper film-forming composition by which a copper film having satisfactory electrical conductivity can be obtained by heating at a relatively low temperature, which contains 0.01-3.0 mol/kg of copper formate or a hydrate thereof, 0.01-3.0 mol/kg of copper acetate or a hydrate thereof, one or more diol compounds selected from the diol compound groups represented by formulae (1) and (1'), a piperidine compound represented by formula (2) and an organic solvent, and 0.1-6.0 mol/kg of the diol compound and 0.1-6.0 mol/kg of the piperidine compound if the content of copper formate or a hydrate thereof is 1 mol/kg.

(57) 要約: 比較的低温での加熱で十分な導電性を有する銅膜が得られる溶液状の銅膜形成用組成物の提供を可能にできる、ギ酸銅又はその水和物 0.01~3.0 モル/kg、酢酸銅又はその水和物 0.01~3.0 モル/kg、式 (1) 又は (1') のジオール化合物群から選ばれる 1 種以上のジオール化合物、式 (2) のピペリジン化合物および有機溶剤を含み、かつ、ギ酸銅又はその水和物の含有量を 1 モル/kg とした場合に、ジオール化合物を 0.01~6.0 モル/kg となる範囲で含み、ピペリジン化合物を 0.01~6.0 モル/kg となる範囲で含む構成の銅膜形成用組成物の提供。

WO 2013/136937 A1

## 明 細 書

発明の名称：

銅膜形成用組成物及び該組成物を用いた銅膜の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、種々の基体上に銅膜を形成するための銅膜形成用組成物および該組成物を基体に塗布し、加熱することによる銅膜の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 銅を電気導体とする導電層や配線を、液体プロセスである塗布熱分解法（MOD法）や微粒子分散液塗布法によって形成する技術は、多数報告されている。

[0003] 例えば、特許文献1～4では、各種基体に水酸化銅又は有機酸銅と多価アルコールとを必須成分とした混合液を塗布し、非酸化性雰囲気中で165℃以上の温度に加熱することを特徴とする一連の銅膜形成物品の製造方法を提案している。そして、当該液体プロセスに使用する有機酸銅としてギ酸銅が開示されており、多価アルコールとして、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが開示されている。

[0004] 特許文献5には、半田耐熱性に優れる金属膜を下地電極上に形成することができる、銀微粒子と銅の有機化合物を含有する金属ペーストについての提案がある。当該ペーストに使用される銅の有機化合物としてギ酸銅が開示されており、これと反応させてペースト化せしめるアミノ化合物としてジエタノールアミンが開示されている。

[0005] 特許文献6には、回路に用いる金属パターン形成用の金属塩混合物についての提案がされている。そして、当該混合物を構成する成分として、金属塩としてギ酸銅が開示されており、有機成分として、有機溶剤であるジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリンが開示されており、金属配位子として、ピリジンが開示されている。

[0006] 特許文献7には、エレクトロニクス用配線の形成などに有用な、印刷後に低温で熱分解可能な、ギ酸銅と3-ジアルキルアミノプロパン-1, 2-ジオール化合物とを含有してなる低温分解性の銅前駆体組成物が開示されている。

[0007] 特許文献8には、先述した液体プロセスに有用なギ酸銅とアルカノールアミンを含有する銅薄膜形成用組成物が開示されている。そして、アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが例示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平1-168865号公報  
特許文献2：特開平1-168866号公報  
特許文献3：特開平1-168867号公報  
特許文献4：特開平1-168868号公報  
特許文献5：特開2007-35353号公報  
特許文献6：特開2008-205430号公報  
特許文献7：特開2009-256218号公報  
特許文献8：特開2010-242118号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0009] ここで、銅膜形成用組成物を使用する液体プロセスにおいて微細な配線や膜を安価に製造するには、下記の要件を満足する組成物が提供されることが望まれる。すなわち、微粒子等の固相を含まない溶液タイプであること、導電性に優れた銅膜を与えること、低温で銅膜に転化できること、塗布性が良好であること、保存安定性が良好であること、1回の塗布により得られる膜厚のコントロールが容易であること、が望まれ、特に厚い膜の形成ができることが望まれている。しかし、これらの要求の全てを十分に満たす銅膜形成

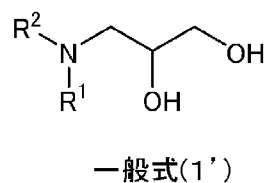
用組成物は、未だ知られていない。

[0010] したがって、本発明の目的は、上記した要求の全てを十分に満たす銅膜形成用組成物を提供することである。より具体的には、基体上に塗布し、比較的低温で加熱することで、十分な導電性を有する銅膜を得ることが可能な、微粒子等の固相を含まない溶液状の銅膜形成用組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、構成成分中の銅の濃度を適宜に調整することで、1回の塗布で得られる膜厚を調整することができ、所望する厚い銅膜の製造を簡便に行える銅膜形成用組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

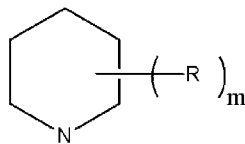
[0011] 本発明者等は、上記の実情に鑑み検討を重ねた結果、ギ酸銅又はその水和物、酢酸銅又はその水和物と、特定の構造を有するジオール化合物と、特定の構造を有するピペリジン化合物とを特定の割合で含有してなる銅膜形成用組成物が上記要求性能を満たすことを見出し、本発明に到達した。

[0012] すなわち、本発明は、必須成分として、ギ酸銅又はその水和物を0.01～3.0モル/kgと、酢酸銅又はその水和物を0.01～3.0モル/kgと、下記一般式(1)で表されるジオール化合物及び下記一般式(1')で表されるジオール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジオール化合物と、下記一般式(2)で表されるピペリジン化合物と、これらを溶解せしめる有機溶剤とを含有してなり、かつ、上記ギ酸銅又はその水和物の含有量を1モル/kgとした場合に、上記ジオール化合物を0.1～6.0モル/kgとなる範囲で含み、上記ピペリジン化合物を0.1～6.0モル/kgとなる範囲で含むことを特徴とする銅膜形成用組成物を提供するものである。



(一般式(1)中、Xは、水素原子、メチル基、エチル基、又は3-アミノ

プロピル基のいずれかを表わす。一般式（1'）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、場合によっては互いに結合して隣接する窒素原子とともに5員環又は6員環を形成してもよい。）



一般式(2)

（一般式（2）中、Rはメチル基若しくはエチル基を表し、mは0又は1を表す。）

[0013] また、本発明は、上記に記載の銅膜形成用組成物を基体上に塗布する塗布工程と、その後に、該基体を100～400℃に加熱することによって銅膜を形成する工程とを有することを特徴とする銅膜の製造方法を提供するものである。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、基体上に塗布し、比較的低温で加熱することで、十分な導電性を有する銅膜を得ることが可能な、微粒子等の固相を含まない溶液である銅膜形成用組成物が提供される。また、本発明の銅膜形成用組成物は、ギ酸銅又はその水和物及び酢酸銅又はその水和物の濃度を適宜に調整することで、1回の塗布で得られる膜厚を調整することができ、所望する厚い銅膜を製造することもできる。

## 発明を実施するための形態

[0015] 本発明の銅膜形成用組成物の特徴の一つは、銅膜の前駆体（プレカーサ）としてギ酸銅を使用したことにある。本発明で使用するギ酸銅は、無水和物でもよく、水和していてもよい。具体的には、無水ギ酸銅（II）、ギ酸銅（I）二水和物、ギ酸銅（II）四水和物などを用いることができる。これらのギ酸銅は、そのまま混合してもよく、水溶液、有機溶媒溶液、有機溶媒懸濁液として混合してもよい。

[0016] 本発明の銅膜形成用組成物中のギ酸銅の含有量は、所望の銅膜の厚さに応じて適宜に調整すればよい。ギ酸銅の含有量は、例えば、0.01～3.0モル/kgが好ましく、0.1～2.5モル/kgがより好ましい。

ここで、本発明における「モル/kg」は、「溶液1kgに対して溶けている溶質の物質質量」を表している。例えば、本発明の銅膜形成用組成物1kg中に、ギ酸銅+酢酸銅が、銅として63.55g溶解していた場合、銅濃度=1.0モル/kgとしている。同様に、ギ酸銅(II)の分子量は153.58であるので、本発明の銅膜形成用組成物1kg中に、ギ酸銅を153.58g溶解させた場合は、1.0モル/kgとなる。

[0017] また、本発明の銅膜形成用組成物の特徴の一つは、銅濃度のコントロール剤として酢酸銅を上記ギ酸銅と組合せて使用したことにある。本発明で使用する酢酸銅は、無水和物でもよく、水和していてもよい。具体的には、無水酢酸銅(II)、酢酸銅(II)一水和物などを用いることができる。また、ギ酸銅と同様に、これらをそのまま混合してもよいが、水溶液、有機溶媒溶液、有機溶媒懸濁液として混合してもよい。本発明者等の検討によれば、酢酸銅を加えてギ酸銅と併用した構成の銅膜形成用組成物にすることによって、得られる銅膜の電気特性が向上する。上記したように、例えば、酢酸銅(II)一水和物(分子量:199.65)を用いた場合、これを1.0モル/kg含有するとは、本発明の銅膜形成用組成物1kg中に酢酸銅(II)一水和物を199.65g含有することを意味する。

[0018] また、本発明者等の検討によれば、酢酸銅を加えて酢酸銅を併用することにより、同じ銅濃度の銅膜形成用組成物をギ酸銅のみで調製した場合と比較して、低い粘度の銅膜形成用組成物を得ることができる。一般に、銅膜形成用組成物をインクジェット法やスピンコート法に代表される塗布法用の塗布液として用いる場合は、粘度が高いと、塗布性が悪化する場合がある。これに対し、本発明の銅膜形成用組成物は、銅濃度が高い場合であっても粘度を低く保つことができ、塗布性を維持することができる。

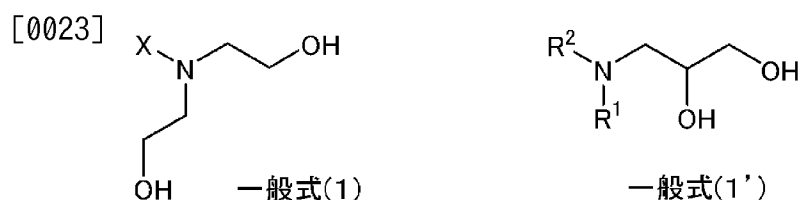
[0019] また、酢酸銅は銅膜形成用組成物への溶解性が非常に高いため、ギ酸銅の

みによって銅膜形成用組成物中の銅濃度をコントロールした場合と比較して、該組成物中の銅濃度を高くすることができる。銅膜形成用組成物中の銅濃度は、塗布法によって成膜された銅膜の厚さに大きな影響を与える。これに対し、本発明の銅膜形成用組成物は、銅濃度が高濃度であったとしても、高安定性、高塗布性であり、当該組成物によって得られる銅膜の膜厚のコントロール性にも優れる。例えば、本発明の銅膜形成用組成物を用い、上記に挙げたような塗布法によって銅膜を製造した場合に、1回の塗布で、数十～1,000nmの広範な範囲内の、適宜な膜厚を有する平滑な導電膜である銅膜を形成することもできる。

[0020] 本発明の銅膜形成用組成物中の酢酸銅の含有量は、所望の銅膜の厚さに応じて適宜に調整すればよい。酢酸銅の含有量は、0.01～3.0モル/kgの範囲内であればよく、0.1～2.5モル/kgであることがより好ましい。

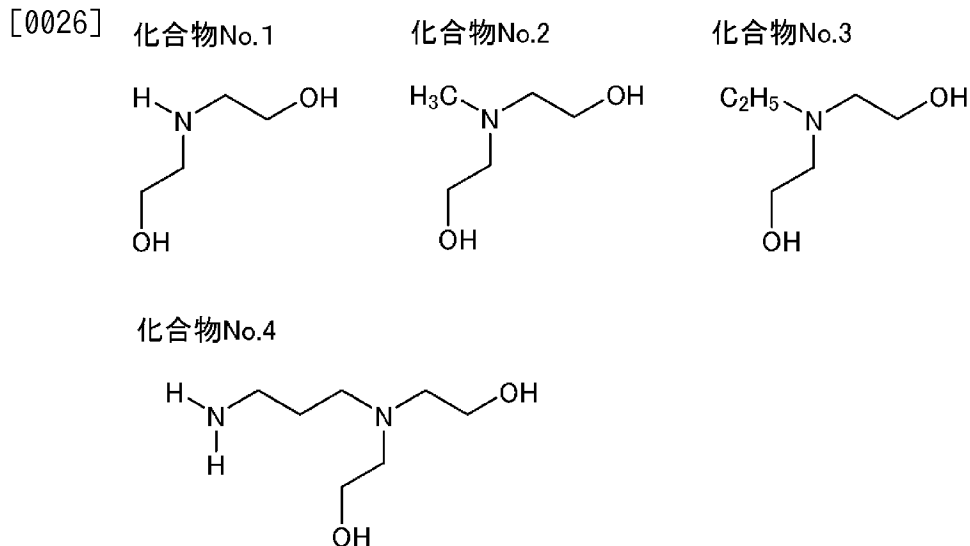
[0021] 本発明の銅膜形成用組成物中のギ酸銅と酢酸銅の濃度比率は、特に限定されるものではないが、該組成物中の全銅濃度の40%以上がギ酸銅の添加によるものであるように構成することが好ましい。また、ギ酸銅と酢酸銅の濃度比率が1：1のほぼ等量である場合が、電気特性に優れた膜が得られるため、特に好ましい。

[0022] 本発明の銅膜形成用組成物を構成する成分である下記一般式(1)または(1')のいずれかで表されるジオール化合物は、1つ以上のアミノ基を有することを特徴とする。本発明者等の検討によれば、当該ジオール化合物は、ギ酸銅又はギ酸銅水和物に対する可溶化剤としての効果を示し、また、銅膜形成用組成物に対し、保存安定性を与え、さらには、膜に転化したときに導電性を向上させる効果を与える。



[0024] 上記一般式(1)中のXは、水素原子、メチル基、エチル基又は3-アミノプロピル基のいずれかを表わす。また、上記一般式(1')の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、場合によっては互いに結合して隣接するNとともに5員環又は6員環を形成してもよい。炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、2-プロピル、ブチル、2-ブチル、イソブチル、第3ブチルが挙げられる。 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して隣接するNとともに形成する5~6員環としては、例えば、ピロール、ピロリジン、メチルピロリジン、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2,4-メチルチジン、2,6-メチルチジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジンが挙げられる。

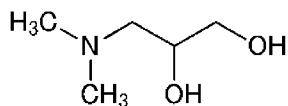
[0025] 上記一般式(1)で表されるジオール化合物としては、例えば、下記化合物No. 1~No. 4が挙げられる。



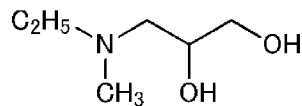
[0027] 上記一般式(1')で表されるジオール化合物の例としては、例えば、下記化合物No. 5~No. 13が挙げられる。



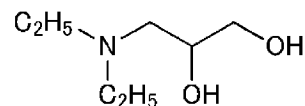
化合物No.8



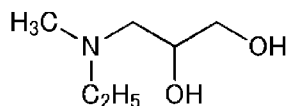
化合物No.9



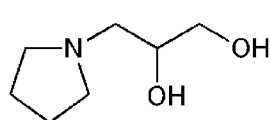
化合物No.10



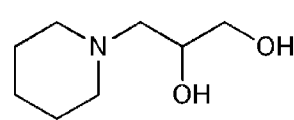
化合物No.11



化合物No.12



化合物No.13



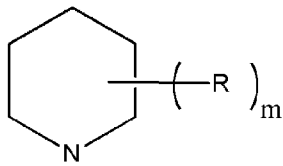
[0029] 上記に列挙したジオール化合物の中でも、ジエタノールアミン（化合物No. 1）、N-メチルジエタノールアミン（化合物No. 2）、N-エチルジエタノールアミン（化合物No. 3）、N-アミノプロピルジエタノールアミン（化合物No. 4）又は3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオール（化合物No. 8）は、銅膜形成用組成物に対して、特に良好な保存安定性を与えるので好ましい。また、ジエタノールアミン（化合物No. 1）、N-メチルジエタノールアミン（化合物No. 2）、N-エチルジエタノールアミン（化合物No. 3）、N-アミノプロピルジエタノールアミン（化合物No. 4）を用いることにより、銅膜形成用組成物によって形成される膜の導電性が良好となるので、特に好ましい。

[0030] さらに、上記に挙げた中でも、特にN-メチルジエタノールアミン（化合物No. 2）を用いると、低い加熱温度で銅膜への転化が可能になるのでより好ましい。

[0031] 本発明の銅膜形成用組成物における上記したジオール化合物の含有量は、ギ酸銅又はその水和物の含有量を1モル/kgとした場合に、0.1～6.0モル/kgであることを要する。0.1モル/kgより少ないと、得られる銅膜の導電性が不十分となり、6.0モル/kgを超えると塗布性が悪化し、均一な銅膜が得られなくなる。より好ましい範囲は、0.2～5.0モル/kgである。また、上記ジオール化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0032] 本発明の銅膜形成用組成物の必須成分である下記一般式（2）で表される

ピペリジン化合物は、これを含有させることで、銅膜形成用組成物に対して良好な塗布性と保存安定性を与える。

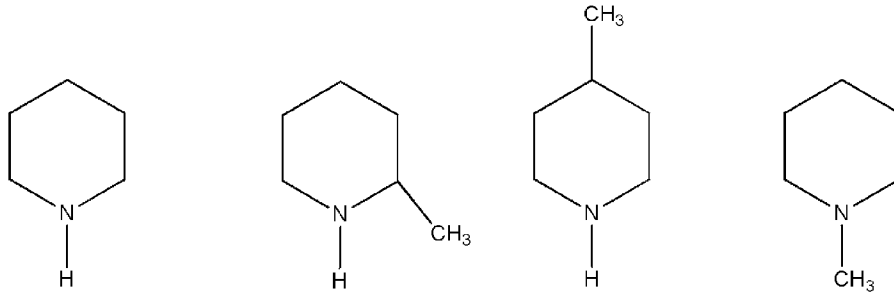


一般式(2)

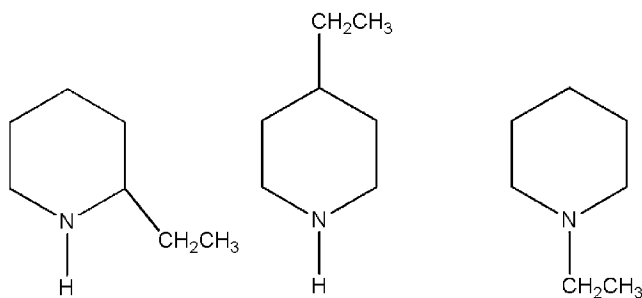
(一般式(2)中、Rはメチル基若しくはエチル基を表し、mは0又は1を表す。)

[0033] 本発明を構成する上記一般式(2)で表されるピペリジン化合物の例としては、例えば、下記化合物No. 14～No. 20が挙げられる。

[0034] 化合物No.14                      化合物No.15                      化合物No.16                      化合物No.17



[0035] 化合物No.18                      化合物No.19                      化合物No.20



[0036] 本発明においては、上記例示したピペリジン化合物の中でも、特に化合物No. 15を用いることが好ましい。該化合物No. 15を使用することで、特に良好な塗布性と保存安定性をもつ銅膜形成用組成物が得られる。

[0037] 本発明の銅膜形成用組成物における上記ピペリジン化合物の含有量は、ギ酸銅の含有量を1モル/kgとした場合に、0.1～6.0モル/kgとなる範囲である。0.1モル/kgより少ないと、塗布性が悪化し、均一な銅

膜が得られなくなり、6.0モル/kgを超えると得られる銅膜の導電性が不十分となる。ピペリジン化合物の含有量のより好ましい範囲は、0.2～5.0モル/kgである。

[0038] また、本発明者らの検討によれば、本発明の銅膜形成用組成物における、上記ジオール化合物と上記ピペリジン化合物の含有量の和が、ギ酸銅と酢酸銅の使用量の和を1モル/kgであるとした場合に、0.5～2.0モル/kgの範囲内となるように構成すると、その塗布性、得られる膜の導電性、保存安定性が良好となるので好ましい。0.5モル/kgより少ないと、沈殿物が発生する場合があります、2モル/kgよりも多いと塗布性が悪化する場合があるのでいずれも好ましくない。上記ジオール化合物と上記ピペリジン化合物の含有量の和のより好ましい範囲は、1～1.5モル/kgである。

[0039] また、本発明の銅膜形成用組成物中におけるジオール化合物とピペリジン化合物の濃度比率は特に限定されるものではないが、ジオール化合物を1モル/kgとした場合に、ピペリジン化合物が0.5～1.5モル/kgの範囲内であることが好ましい。ピペリジン化合物が1モル/kg（ジオール化合物とほぼ等量）である場合が、溶液の安定性がよく、電気特性に優れた膜が得られるため、特に好ましい。

[0040] 本発明の銅膜形成用組成物を構成する有機溶剤は、上記したギ酸銅（又はその水和物）、ジオール化合物及びピペリジン化合物を安定に溶解せしめることができれば、いずれのものでもよい。当該有機溶剤は、単一組成でも混合物でもよい。本発明に係る組成物に使用される有機溶剤の例としては、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、シアノ基を有する炭化水素溶剤、その他の溶剤等が挙げられる。

[0041] アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、第3ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンタノール、第3ペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール

、ヘプタノール、2-ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘプタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブプロピレングリコールモノブチルエーテル、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロパノール等が挙げられる。

[0042] ジオール系溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソプレングリコール(3-メチル-1,3-ブタンジオール)、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-オクタンジオール、オクタンジオール(2-エチル-1,3-ヘキサジオール)、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

[0043] ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等が挙げられる。

[0044] エステル系溶剤としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル

、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第2ブチル、酢酸第3ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸第3アミル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸第2ブチル、プロピオン酸第3ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸第3アミル、プロピオン酸フェニル、2-エチルヘキサン酸メチル、2-エチルヘキサン酸エチル、2-エチルヘキサン酸プロピル、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート

ト、ブチレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、オキソブタン酸メチル、オキソブタン酸エチル、 $\gamma$ -ラクトン、 $\delta$ -ラクトン等が挙げられる。

[0045] エーテル系溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジ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、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。

[0046] 脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ソルベントナフサ等が挙げられる。

[0047] 芳香族炭化水素系溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼン、クメン、イソブチルベンゼン、シメン、テトラリンが挙げられる。

[0048] シアノ基を有する炭化水素溶剤としては、1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1,3-ジシアノプロパン、1,4-ジシアノブタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,4-ジシアノシクロヘキサン、1,4-ジシアノベンゼン等が挙げられる。

[0049] その他の有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0050] 本発明においては、上記の有機溶剤の中でも、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤或いはエステル系溶剤が、安価であり、しかも溶質に対する十分な溶解性を示し、さらに、シリコン基体、金属基体、セラミックス基体、ガラス基体、樹脂基体等の様々な基体に対する塗布溶媒として良好な塗布性を示すので、好ましい。中でも、アルコール系溶剤或いはジオール系溶剤等の構造中に水酸基を有する溶剤が、溶質に対する溶解性が高く、特に好ましい。

[0051] 本発明の銅膜形成用組成物における上記の有機溶剤の含有量は、特に限定

されるものではなく、所望する銅膜の厚さや、用いられる銅膜を製造する方法に応じて適宜に調節すればよい。例えば、塗布法によって銅膜を製造する場合には、ギ酸銅（ギ酸銅水和物の場合であってもギ酸銅で換算、以下同様）と酢酸銅（酢酸銅水和物の場合であっても酢酸銅で換算、以下同様）の質量の和、１００質量部に対して、有機溶剤を０．０１質量部～５，０００質量部の範囲で使用することが好ましい。有機溶剤の量が０．０１質量部より小さいと得られる膜にクラックが発生したり、塗布性が悪化する等の不具合をきたす場合があるので好ましくない。また、有機溶剤の割合が増すほど得られる膜が薄くなるので生産性の面から５，０００質量部を超えないことが好ましい。より具体的には、スピコート法によって銅膜を製造する場合には、ギ酸銅と酢酸銅の質量の和１００質量部に対して、有機溶剤を２０質量部～１，０００質量部の範囲で使用することが好ましい。また、スクリーン印刷法によって銅膜を製造する場合には、ギ酸銅と酢酸銅の質量の和１００質量部に対して、有機溶剤を０．０１質量部～２０質量部の範囲で使用することが好ましい。

[0052] 本発明の銅膜形成用組成物は、前記したように、ギ酸銅又はその水和物、酢酸銅又はその水和物、特定のジオール化合物、特定のピペリジン化合物及び有機溶剤を必須とするが、それ以外に、任意の成分を本発明の効果を阻害しない範囲で含有してもよい。任意の成分としては、ゲル化防止剤、安定剤等の塗布液組成物に安定性を付与するための添加剤；消泡剤、増粘剤、揺変剤、レベリング剤等の塗布液組成物の塗布性を改善するための添加剤；燃焼助剤、架橋助剤等の成膜助剤等が挙げられる。これらの任意の成分を使用する場合の含有量は、本発明の組成物全量中において１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。

[0053] 次に、本発明の銅膜の製造方法について説明する。

本発明の銅膜の製造方法は、上記で説明した本発明の銅膜形成用組成物を基体上に塗布する塗布工程と、その後、該基体を１００～４００℃に加熱する成膜工程とを有する。必要に応じて成膜工程の前に、基体を５０～２００

℃に保持し、有機溶剤等の低沸点成分を揮発させる乾燥工程を加えてもよく、成膜工程の後に、基体を200℃～500℃に保持して銅膜の導電性を向上させるアニール工程を加えてもよい。

[0054] 上記の塗布工程における塗布方法としては、スピンコート法、ディップ法、スプレーコート法、ミストコート法、フローコート法、カーテンコート法、ロールコート法、ナイフコート法、バーコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法或いは刷毛塗り等が挙げられる。

[0055] また、必要な膜厚を得るために、上記の塗布工程から任意の工程までを複数繰り返すことができる。例えば、塗布工程から成膜工程の全ての工程を複数回繰り返してもよく、塗布工程と乾燥工程を複数回繰り返してもよい。

[0056] 上記の乾燥工程、成膜工程、アニール工程の雰囲気は、通常、還元性ガス、不活性ガスのいずれかである。還元性ガスの存在下のほうが、より導電性の優れた銅膜を得ることができる。還元性ガスとしては水素が挙げられ、不活性ガスとしては、ヘリウム、窒素、アルゴンが挙げられる。不活性ガスは還元性ガスの希釈ガスとして使用してもよい。また、各工程においてプラズマ；レーザー；キセノンランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、アルゴンフラッシュランプ、重水素ランプ等の放電ランプ；各種放射線等の熱以外のエネルギーを印加又は照射してもよい。

## 実施例

[0057] 以下、製造例、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

[0058] [実施例1]

表1に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／kg）となるように配合し、本発明の実施例である銅膜形成用組成物No. 1～12を得た。具体的には、表1に示したように、ギ酸銅四水和物と、酢酸銅一水和物については使用量を変化させ、ジオール化合物およびピペリジン化合物についてはその種類と使用量を変化させて、No. 1～12の12種類の銅膜形成用組

成物を作製した。なお、残分は全てエタノールである。また、表 1 中に記載した濃度は、製造した組成物 1 k g 中における各成分の使用量である（以下、同様）。

[0059] 表 1：実施例 1 の銅膜形成用組成物の組成

| 組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ヒペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| No.1      | ギ酸銅四水和物<br>(0.99)  | 酢酸銅一水和物<br>(0.01)  | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| No.2      | ギ酸銅四水和物<br>(0.9)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.1)   | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| No.3      | ギ酸銅四水和物<br>(0.7)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.3)   | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| No.4      | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| No.5      | ギ酸銅四水和物<br>(0.4)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.6)   | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| No.6      | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.9)    |
| No.7      | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(0.5)    |
| No.8      | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.1<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |
| No.9      | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.3<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |
| No.10     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.8<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |
| No.11     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.16<br>(0.6)    |
| No.12     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |

[0060] [比較製造例 1]

表 2 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／k g）となるように配合し、比較組成物 1 ～ 11 を得た。具体的には、表 2 に示したように、比較組成物 1 ～ 9 は、ギ酸銅四水和物と、酢酸銅一水和物、ジオール化合物およびヒペリジン化合物の少なくともいずれかを含まない銅膜形成用組成物である。さらに、比較組成物 10、11 は、酢酸銅化合物以外の銅化合物を用いて作製した銅膜形成用組成物である。なお、残分は全てエタノールである。

[0061] 表 2 : 比較製造例 1 の銅膜形成用組成物の組成

| 比較組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物等<br>(mol/kg)                 | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ヒペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| 比較組成物<br>1  | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 無し                                  | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>2  | 無し                 | 酢酸銅一水和物<br>(1.0)                    | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>3  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)                    | 無し                  | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>4  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)                    | 化合物No.2<br>(1.0)    | 無し                   |
| 比較組成物<br>5  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 無し                                  | 化合物No.1<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>6  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 無し                                  | 化合物No.3<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>7  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 無し                                  | 化合物No.8<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>8  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 無し                                  | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.16<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>9  | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 無し                                  | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.18<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>10 | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | イソ酪酸銅※ <sup>1</sup><br>(0.5)        | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |
| 比較組成物<br>11 | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 2-エチルヘキサン<br>酸銅※ <sup>1</sup> (0.5) | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |

※1 : 酢酸銅化合物以外の銅化合物を用いて組成物を作製した。

## [0062] [実施例 2]

実施例 1 で得た銅膜形成用組成物 No. 1 ~ 12 をそれぞれに用いて、塗布法による銅薄膜の作製を行った。具体的には、まず、上記した各組成物を、液晶画面用ガラス基板〔Eagle XG (商品名) : コーニング社製〕上にキャストし、500rpm で 5 秒、2,000rpm で 20 秒スピコート法によって塗布した。その後、大気中でホットプレートを用いて 140℃、30 秒間乾燥を行い、次いで、乾燥後のガラス基板を、赤外線加熱炉 (RTP-6 : アルバック理工社製) を用いてアルゴン雰囲気下、表 3 に示した所定の温度にて、20 分間加熱することでそれぞれ本焼成を行った。本焼成時のアルゴンのフロー条件は 300mL / 分であり、昇温速度は 250℃ / 30 秒であった。得られた各銅薄膜は、後述の評価用としたが、それぞれの膜を評価例 1-1 ~ 評価例 1-12 として表 3 に示した。

## [0063] [比較製造例 2]

比較製造例 1 で得た比較組成物 1 ～ 11 をそれぞれに用いて、塗布法による銅薄膜の作製を行った。具体的には、まず、上記した各組成物を実施例 2 で使用したと同様のガラス基板（Eagle XG：コーニング社製）上にキャストし、500rpmで5秒、2,000rpmで20秒スピコート法によって塗布した。その後、大気中でホットプレートを用いて140℃、60秒間乾燥を行い、次いで、乾燥後のガラス基板を、赤外線加熱炉（RTP-6：アルバック理工社製）を用いてアルゴン雰囲気下、所定の温度にて、20分間加熱することで本焼成とした。本焼成時のアルゴンのフロー条件は300mL／分であり、昇温速度は250℃／30秒であった。得られた各銅薄膜は、後述の評価用としたが、それぞれの膜を比較例 1 ～ 11 として表 3 に示した。

[0064] [評価例 1]

実施例 2 及び比較製造例 2 で得られたガラス基板上に形成した各銅薄膜について、膜の状態、表面抵抗値、膜の厚さを下記の方法で評価した。膜の状態は目視によって観察して評価し、表面抵抗値の測定には、ロレスタGP（商品名：三菱化学アナリテック社製）を用い、膜の厚さはFE-SEM（電界放射型走査電子顕微鏡）を用いて断面を観察することによって測定した。結果を表 3 にまとめて示した。

[0065]

表 3 : 評価結果

| 評価膜      | 銅膜形成用組成物          | 焼成温度(°C) | 膜の状態              | 表面抵抗値( $\Omega/\square$ ) | 膜厚(nm) |
|----------|-------------------|----------|-------------------|---------------------------|--------|
| 比較例 1    | 比較組成物 1           | 250      | 平滑、全面光沢           | 6.0                       | 160    |
| 比較例 2    | 比較組成物 2           | 250      | 平滑、黒色             | —※ <sup>2</sup>           | 160    |
| 比較例 3    | 比較組成物 3           | 250      | 平滑、全面光沢           | —※ <sup>2</sup>           | 150    |
| 比較例 4    | 比較組成物 4           | 250      | 成膜不可              | —※ <sup>2</sup>           | —      |
| 比較例 5    | 比較組成物 5           | 350      | 凸凹、ハジキ有           | 45.4                      | 330    |
| 比較例 6    | 比較組成物 6           | 350      | 平滑、全面光沢           | 38.3                      | 290    |
| 比較例 7    | 比較組成物 7           | 250      | 平滑、全面光沢           | 112.0                     | 110    |
| 比較例 8    | 比較組成物 8           | 250      | 平滑、全面光沢           | 26.7                      | 150    |
| 比較例 9    | 比較組成物 9           | 250      | 平滑、全面光沢           | 20.0                      | 150    |
| 比較例 10   | 比較組成物 10          | 250      | 平滑、全面光沢           | 10.6                      | 130    |
| 比較例 11   | 比較組成物 11          | 250      | 海島状※ <sup>3</sup> | —※ <sup>2</sup>           | —      |
| 評価例 1-1  | 実施例 1 の組成物 No. 1  | 250      | 平滑、全面光沢           | 3.2                       | 120    |
| 評価例 1-2  | 実施例 1 の組成物 No. 2  | 250      | 平滑、全面光沢           | 3.8                       | 160    |
| 評価例 1-3  | 実施例 1 の組成物 No. 3  | 250      | 平滑、全面光沢           | 1.9                       | 190    |
| 評価例 1-4  | 実施例 1 の組成物 No. 4  | 250      | 平滑、全面光沢           | 1.9                       | 180    |
| 評価例 1-5  | 実施例 1 の組成物 No. 5  | 250      | 平滑、全面光沢           | 2.3                       | 200    |
| 評価例 1-6  | 実施例 1 の組成物 No. 6  | 250      | 平滑、全面光沢           | 3.5                       | 100    |
| 評価例 1-7  | 実施例 1 の組成物 No. 7  | 250      | 平滑、全面光沢           | 4.0                       | 120    |
| 評価例 1-8  | 実施例 1 の組成物 No. 8  | 350      | 平滑、全面光沢           | 2.3                       | 290    |
| 評価例 1-9  | 実施例 1 の組成物 No. 9  | 350      | 平滑、全面光沢           | 4.8                       | 180    |
| 評価例 1-10 | 実施例 1 の組成物 No. 10 | 250      | 平滑、全面光沢           | 72.3                      | 170    |
| 評価例 1-11 | 実施例 1 の組成物 No. 11 | 250      | 平滑、全面光沢           | 5.3                       | 120    |
| 評価例 1-12 | 実施例 1 の組成物 No. 12 | 250      | 平滑、全面光沢           | 4.0                       | 120    |

※ 2 : 得られた膜は導電性を示さなかった。

※ 3 : 組成物の塗布時に基板上でハジいてしまい、基板表面全体に膜を形成することができなかった。

[0066] 表3の結果より、評価例1-1～1-12の銅薄膜は、比較例1～9の銅薄膜と比べて、大幅に表面抵抗値が低くなっており、電気特性が向上していることが確認できた。このことから、本発明の実施例の銅膜形成用組成物は、電気特性の良好な銅膜を得ることができる組成物であることが確認された。また、酢酸銅以外の銅化合物を用いた比較例10、11の銅膜は、比較例1の銅膜よりも電気特性が劣化してしまっていた。さらに、評価例1-1～1-12の銅薄膜は全てで平滑且つ全面光沢を有する銅膜であったことから、本発明の実施例の銅膜形成用組成物は、塗布性に優れた組成物であることが確認できた。

[0067] [実施例3]

表4に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／kg）となるように配合し、本発明の実施例である銅膜形成用組成物No. 13～15を得た。なお、残分は全てエタノールである。

[0068] 表4：実施例3の銅膜形成用組成物の組成

| 組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ピペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| No.13     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |
| No.14     | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 酢酸銅一水和物<br>(1.0)   | 化合物No.2<br>(1.2)    | 化合物No.15<br>(1.2)    |
| No.15     | ギ酸銅四水和物<br>(1.3)   | 酢酸銅一水和物<br>(1.3)   | 化合物No.2<br>(1.6)    | 化合物No.15<br>(1.6)    |

[0069] [実施例4]

表5に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／kg）となるように配合し、本発明の実施例である銅膜形成用組成物No. 16、17を得た。なお、残分は全てブタノールであり、実施例3の銅膜形成用組成物No. 13、14とは、その溶剤が異なる。

[0070] 表5：実施例4の銅膜形成用組成物の組成

| 組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ピペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| No.16     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物No.2<br>(0.6)    | 化合物No.15<br>(0.6)    |
| No.17     | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 酢酸銅一水和物<br>(1.0)   | 化合物No.2<br>(1.2)    | 化合物No.15<br>(1.2)    |

## [0071] [実施例 5]

表 6 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／k g）となるように配合し、本発明の実施例である銅膜形成用組成物 No. 18、19 を得た。なお、残分は全てエチレングリコールモノブチルエーテルであり、実施例 3 の銅膜形成用組成物 No. 13、14、実施例 4 の銅膜形成用組成物 No. 16、17 とは、その溶剤が異なる。

[0072] 表 6：実施例 5 の銅膜形成用組成物の組成

| 組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ピペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| No.18     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物 No.2<br>(0.6)   | 化合物 No.15<br>(0.6)   |
| No.19     | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 酢酸銅一水和物<br>(1.0)   | 化合物 No.2<br>(1.2)   | 化合物 No.15<br>(1.2)   |

## [0073] [実施例 6]

表 7 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／k g）となるように配合し、本発明の実施例である銅膜形成用組成物 No. 20、21 を得た。なお、残分は全てジエチレングリコールモノエチルエーテルであり、銅膜形成用組成物 No. 13、14、16～19 とは、その溶剤が異なる。

[0074] 表 7：実施例 6 の銅膜形成用組成物の組成

| 組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ピペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| No.20     | ギ酸銅四水和物<br>(0.5)   | 酢酸銅一水和物<br>(0.5)   | 化合物 No.2<br>(0.6)   | 化合物 No.15<br>(0.6)   |
| No.21     | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 酢酸銅一水和物<br>(1.0)   | 化合物 No.2<br>(1.2)   | 化合物 No.15<br>(1.2)   |

## [0075] [比較製造例 3]

表 8 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値（モル／k g）となるように配合し、酢酸銅化合物を用いない比較組成物 12～14 を得た。なお、残分は全てエタノールである。

## [0076]

表 8 : 比較製造例 3 の銅膜形成用組成物の組成

| 比較組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ヒペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 比較組成物<br>12 | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>13 | ギ酸銅四水和物<br>(2.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(2.0)    | 化合物No.15<br>(2.0)    |
| 比較組成物<br>14 | ギ酸銅四水和物<br>(2.6)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(2.6)    | 化合物No.15<br>(2.6)    |

[0077] [比較製造例 4]

表 9 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値 (モル/kg) となるように配合し、酢酸銅化合物を用いない比較組成物 15、16 を得た。なお、残分は全てブタノールであり、比較製造例 3 で得た比較組成物 12、13 とは、その溶剤が異なる。

[0078] 表 9 : 比較製造例 4 の銅膜形成用組成物の組成

| 比較組成物<br>番号 | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ヒペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 比較組成物<br>15 | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>16 | ギ酸銅四水和物<br>(2.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(2.0)    | 化合物No.15<br>(2.0)    |

[0079] [比較製造例 5]

表 10 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値 (モル/kg) となるように配合し、酢酸銅化合物を用いない比較組成物 17、18 を得た。なお、残分は全てエチレングリコールモノブチルエーテルであり、比較製造例 3、4 で得た比較組成物 12、13、15、16 とは、その溶剤が異なる。

[0080] 表 10 : 比較製造例 5 の銅膜形成用組成物の組成

| 比較組成物       | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ヒペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 比較組成物<br>17 | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>18 | ギ酸銅四水和物<br>(2.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(2.0)    | 化合物No.15<br>(2.0)    |

[0081] [比較製造例 6]

表 11 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の値 (モル/kg) となるよう

に配合し、酢酸銅化合物を用いない比較組成物 19、20を得た。なお、残分は全てジエチレングリコールモノエチルエーテルであり、比較製造例 3～5 で得た比較組成物 12、13、15～18 とは、その溶剤が異なる。

[0082]

表 1 1 : 比較製造例 6 の銅膜形成用組成物の組成

| 比較組成物       | ギ酸銅化合物<br>(mol/kg) | 酢酸銅化合物<br>(mol/kg) | ジオール化合物<br>(mol/kg) | ヒペリジン化合物<br>(mol/kg) |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 比較組成物<br>19 | ギ酸銅四水和物<br>(1.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(1.0)    | 化合物No.15<br>(1.0)    |
| 比較組成物<br>20 | ギ酸銅四水和物<br>(2.0)   | 無し                 | 化合物No.2<br>(2.0)    | 化合物No.15<br>(2.0)    |

[0083] [評価例 2]

実施例 3～6 で得た本発明の実施例の銅膜形成用組成物 No. 13～21 及び比較製造例 3～6 で得た比較組成物 12～20 について、下記の評価を行った。まず、目視にて各組成物の状態を確認し、粘度計（RE-85L：東機産業社製）を用いて組成物の粘度を測定し、さらに、密栓したバイアル瓶中で大気中 24 時間放置した後の組成物の状態を目視にて確認することで、組成物の安定性を確認した。その結果を表 12 にまとめて示した。

[0084]

表 1 2 : 組成物の性状についての評価結果

| 評価例     | 銅膜形成用組成物         | 組成物の状態  | 粘度 (Cp) | 組成物の安定性 |
|---------|------------------|---------|---------|---------|
| 比較例 12  | 比較組成物 12         | 青色透明液体  | 5.1     | ○       |
| 比較例 13  | 比較組成物 13         | 青色透明液体  | 122.2   | ○       |
| 比較例 14  | 比較組成物 14         | 沈殿物有り※4 | —       | —       |
| 比較例 15  | 比較組成物 15         | 青色透明液体  | 10.8    | ○       |
| 比較例 16  | 比較組成物 16         | 青色透明液体  | 154.3   | ○       |
| 比較例 17  | 比較組成物 17         | 青色透明液体  | 17.0    | ○       |
| 比較例 18  | 比較組成物 18         | 青色透明液体  | 236.2   | ○       |
| 比較例 19  | 比較組成物 19         | 青色透明液体  | 16.9    | ○       |
| 比較例 20  | 比較組成物 20         | 青色透明液体  | 259.4   | ○       |
| 評価例 2-1 | 実施例 3 の組成物 No.13 | 青色透明液体  | 3.6     | ○       |
| 評価例 2-2 | 実施例 3 の組成物 No.14 | 青色透明液体  | 29.4    | ○       |
| 評価例 2-3 | 実施例 3 の組成物 No.15 | 青色透明液体  | 503.0   | ○       |
| 評価例 2-4 | 実施例 4 の組成物 No.16 | 青色透明液体  | 8.0     | ○       |
| 評価例 2-5 | 実施例 4 の組成物 No.17 | 青色透明液体  | 66.0    | ○       |
| 評価例 2-6 | 実施例 5 の組成物 No.18 | 青色透明液体  | 11.6    | ○       |
| 評価例 2-7 | 実施例 5 の組成物 No.19 | 青色透明液体  | 126.6   | ○       |
| 評価例 2-8 | 実施例 6 の組成物 No.20 | 青色透明液体  | 16.3    | ○       |
| 評価例 2-9 | 実施例 6 の組成物 No.21 | 青色透明液体  | 151.1   | ○       |

※ 4 : 固形分を全て溶解させることができなかった。

[0085] 表 1 2 の結果に示されているように、銅濃度及び溶剤が同一である場合において、本発明の実施例の銅膜形成用組成物は、比較組成物と比べて低い粘度の組成物が得られること及び組成物の安定性が高いことが確認できた。粘度は組成物の輸送性に大きな影響を与えるため、本発明の銅膜形成用組成物は輸送性に優れ、且つ組成物の安定性が高い銅膜形成用組成物であることがわかった。また、比較例 1 4 では、固形分であるギ酸銅四水和物を全て溶解

させることができなかったが、組成物中の銅濃度が同一である評価例 2-3 は全ての固形分を溶解させることができたことから、本発明によれば、高い銅濃度の組成物の提供が可能になる。

[0086] [実施例 7]

実施例 3～6 で得た銅膜形成用組成物 No. 13～21 をそれぞれに用いて、塗布法による銅薄膜の作製を行った。具体的には、まず、これらの各組成物を、実施例 2 で使用したと同様のガラス基板（Eagle XG：コーニング社製）上にキャストし、500 rpm で 5 秒、2,000 rpm で 20 秒スピンコート法によって塗布した。その後、大気中でホットプレートを用いて 140℃、30 秒間乾燥を行い、次いで、乾燥後のガラス基板を、赤外線加熱炉（RTP-6：アルバック理工社製）を用いてアルゴン雰囲気下、250℃の温度にて、20 分間加熱することで本焼成とした。本焼成時のアルゴンのフロー条件は 300 mL/分であり、昇温速度は 250℃/30 秒であった。

[0087] [比較製造例 7]

比較製造例 3～6 で得た比較組成物 12～20 をそれぞれに用いて、塗布法による銅薄膜の作製を行った。具体的には、まず、これらの各組成物を、実施例 2 で使用したと同様のガラス基板（Eagle XG：コーニング社製）上にキャストし、500 rpm で 5 秒、2,000 rpm で 20 秒スピンコート法によって塗布した。その後、大気中でホットプレートを用いて 140℃、60 秒間乾燥を行い、次いで、乾燥後のガラス基板を、赤外線加熱炉（RTP-6：アルバック理工社製）を用いてアルゴン雰囲気下、250℃、20 分間加熱することで本焼成とした。本焼成時のアルゴンのフロー条件は 300 mL/分であり、昇温速度は 250℃/30 秒であった。

[0088] [評価例 3]

実施例 7 及び比較製造例 7 で得られた銅薄膜について、膜の状態、表面抵抗値、膜の厚さを下記の方法で評価した。膜の状態は目視によって観察を行って評価し、表面抵抗値の測定には、ロレスタ GP（三菱化学アナリテック

社製)を用い、膜の厚さはF E - S E Mを用いて断面を観察することによって測定した。結果を表13に示した。

[0089] 表13：評価結果

| 評価例    | 銅膜形成用組成物      | 膜の状態     | 表面抵抗値<br>( $\Omega/\square$ ) | 膜厚<br>(nm) |
|--------|---------------|----------|-------------------------------|------------|
| 比較例21  | 比較組成物12       | 平滑、全面光沢  | 3.3                           | 160        |
| 比較例22  | 比較組成物13       | 凸凹、海島状※6 | 6.2                           | 490        |
| 比較例23  | 比較組成物14       | ※5       | —                             | —          |
| 比較例24  | 比較組成物15       | 平滑、全面光沢  | 58.2                          | 100        |
| 比較例25  | 比較組成物16       | 凸凹、海島状※6 | 1.3                           | 560        |
| 比較例26  | 比較組成物17       | 平滑、全面光沢  | 31.0                          | 130        |
| 比較例27  | 比較組成物18       | 凸凹、海島状※6 | 1.0                           | 340        |
| 比較例28  | 比較組成物19       | 平滑、全面光沢  | 63.0                          | 100        |
| 比較例29  | 比較組成物20       | 凸凹、海島状※6 | 3.6                           | 1460       |
| 評価例3-1 | 実施例7の組成物No.13 | 平滑、全面光沢  | 3.0                           | 170        |
| 評価例3-2 | 実施例7の組成物No.14 | 平滑、全面光沢  | 0.3                           | 480        |
| 評価例3-3 | 実施例7の組成物No.15 | 平滑、全面光沢  | 0.1                           | 940        |
| 評価例3-4 | 実施例7の組成物No.16 | 平滑、全面光沢  | 19.4                          | 110        |
| 評価例3-5 | 実施例7の組成物No.17 | 平滑、全面光沢  | 0.7                           | 440        |
| 評価例3-6 | 実施例7の組成物No.18 | 平滑、全面光沢  | 22.9                          | 90         |
| 評価例3-7 | 実施例7の組成物No.19 | 平滑、全面光沢  | 0.7                           | 420        |
| 評価例3-8 | 実施例7の組成物No.20 | 平滑、全面光沢  | 21.0                          | 150        |
| 評価例3-9 | 実施例7の組成物No.21 | 平滑、全面光沢  | 0.5                           | 464        |

※5：組成物中に沈殿物が生じているため、薄膜を作製することができなかった。

※6：塗布時に基板上でハジいてしまい、基板表面全体に膜を形成することができなかった。

[0090] 表13の結果より、銅濃度及び溶媒が同一である各組成物を塗布して作製した銅膜を比較すると、本発明の実施例の銅膜形成用組成物を用いて得られた銅膜は、比較組成物を用いて得られた銅膜に比べて大幅に表面抵抗値が低

くなっており、電気特性が向上していることが確認できた。また、本発明の実施例の銅膜形成用組成物は、有機溶剤の種類によらず、様々な有機溶剤を用いた場合においても同様の結果が得られることがわかった。さらに、本発明の実施例の銅膜形成用組成物を用いて銅膜を形成した場合には、銅濃度が 2.0 モル／kg 以上と高くなった場合にも平滑な膜が得られており、本発明の実施例の銅膜形成用組成物は該組成物中の銅濃度が高い場合にも良好な塗布性を維持できることがわかった。

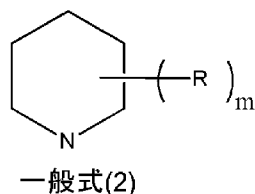
## 請求の範囲

[請求項1] 必須成分として、ギ酸銅又はその水和物を0.01～3.0モル/kgと、酢酸銅又はその水和物を0.01～3.0モル/kgと、下記一般式(1)で表されるジオール化合物及び下記一般式(1')で表されるジオール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジオール化合物と、下記一般式(2)で表されるピペリジン化合物と、これらを溶解せしめる有機溶剤とを含有してなり、かつ、

上記ギ酸銅又はその水和物の含有量を1モル/kgとした場合に、上記ジオール化合物を0.1～6.0モル/kgとなる範囲で含み、上記ピペリジン化合物を0.1～6.0モル/kgとなる範囲で含むことを特徴とする銅膜形成用組成物。



(一般式(1)中、Xは、水素原子、メチル基、エチル基、又は3-アミノプロピル基のいずれかを表す。一般式(1')中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、場合によっては互いに結合して隣接する窒素原子とともに5員環又は6員環を形成してもよい。)



(一般式(2)中、Rはメチル基若しくはエチル基を表し、mは0又は1を表す。)

[請求項2] 前記ジオール化合物が、N-メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン及びN-アミノプロピルジエタノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む請

求項 1 に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項3] 前記ジオール化合物が、N-メチルジエタノールアミンである請求項 1 に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項4] 前記ピペリジン化合物が、2-メチルピペリジンである請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項5] 前記ギ酸銅又はその水和物の含有量が 0.1 ～ 2.5 モル/kg で、前記酢酸銅又はその水和物の含有量が 0.1 ～ 2.5 モル/kg であり、かつ、前記ジオール化合物を、前記ギ酸銅又はその水和物の含有量を 1 モル/kg とした場合に、0.2 ～ 5.0 モル/kg となる範囲で含み、前記ピペリジン化合物を、0.2 ～ 5.0 モル/kg となる範囲で含む請求項 1 又は 2 に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項6] 前記ジオール化合物と前記ピペリジン化合物の含有量の和が、前記ギ酸銅と前記酢酸銅の含有量の和が 1 モル/kg であるとした場合に、0.5 ～ 2.0 モル/kg の範囲内である請求項 1 又は 4 に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項7] 前記有機溶剤が、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤及びエステル系溶剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶剤を含む請求項 1 又は 2 に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の銅膜形成用組成物を基体上に塗布する塗布工程と、その後に、該基体を 100 ～ 400℃ に加熱することによって銅膜を形成する工程とを有することを特徴とする銅膜の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054299

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/08, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2010-242118 A (ADEKA Corp.),<br>28 October 2010 (28.10.2010),<br>entire text<br>(Family: none)              | 1-8                   |
| A         | JP 2009-256218 A (Toray Industries, Inc.),<br>05 November 2009 (05.11.2009),<br>entire text<br>(Family: none)  | 1-8                   |
| A         | JP 2004-162110 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.),<br>10 June 2004 (10.06.2004),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-8                   |

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March, 2013 (19.03.13)

Date of mailing of the international search report

02 April, 2013 (02.04.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C18/08 (2006.01) i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C18/08, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                               | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2010-242118 A (株式会社 A D E K A) 2010. 10. 28, 全文<br>(ファミリーなし) | 1-8            |
| A               | JP 2009-256218 A (東レ株式会社) 2009. 11. 05, 全文<br>(ファミリーなし)         | 1-8            |
| A               | JP 2004-162110 A (三菱製紙株式会社) 2004. 06. 10, 全文<br>(ファミリーなし)       | 1-8            |

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市枝 信之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 5 4 8