



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1578594 B

(45) 授权公告日 2010.04.28

(21) 申请号 200410062093.7

(22) 申请日 2004.07.05

(30) 优先权数据

270570/2003 2003.07.03 JP

(73) 专利权人 MEC 株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 王谷稔 久田纯 马渡丰树

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 陈建全

(56) 对比文件

US 5430143 A, 1995.07.04, 第2栏11-15行.

HYKSOVA, D. 等. Copper (II) formate complexes with many nitrogen (II) ligands their preparation and properties. I. Preparation and properties of two modifications of the diamminebis (formate) copper (II) complex. CHEMICKE ZVESTI30 5. 1976, 30(5), 摘要.

审查员 李家刚

(51) Int. Cl.

C23C 20/04 (2006.01)

H05K 3/00 (2006.01)

H05K 3/02 (2006.01)

H05K 3/40 (2006.01)

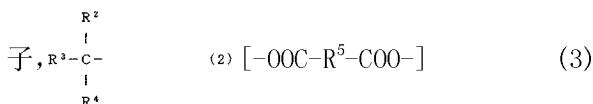
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

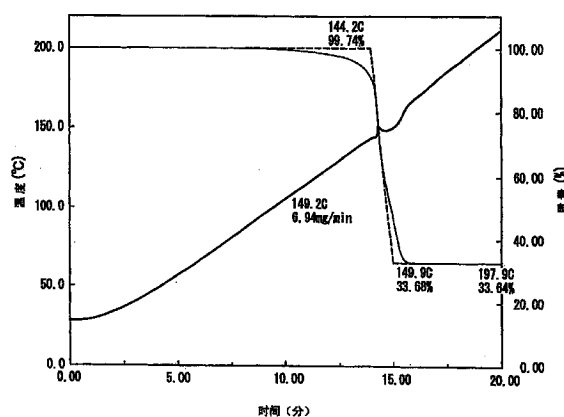
铜化合物和使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法

(57) 摘要

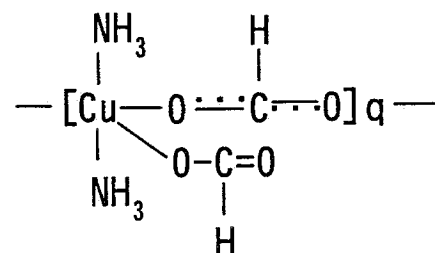
本发明提供一种铜化合物,其分解温度在 100 ~ 300 °C 的范围内,由 1 个或多个下述式 (1) 所示的单元连结而成: $[R^1COO]_n[NH_3]_mCuX^1_p$ (1) 式中, n 为 1 ~ 3, m 为 1 ~ 3, p 为 0 ~ 1, n 个 R^1 分别表示下述式 (2)、 CH_2X^2 、 $CH_2X^2(CHX^2)_q$ 、 NH_2 、H, 可以相同或不同, 或 n 为 2, 当 2 个 $[R^1COO]$ 合在一起就表示为下述式 (3), R^2 、 R^3 、 R^4 分别为 CH_2X^2 、 $CH_2X^2(CHX^2)_q$ 、 NH_2 、H, R^5 为 $-(CHX^2)_r-$, X^2 为 H、OH、 NH_2 , r 为 0 ~ 4, q 为 1 ~ 4, X^1 为 NH_4^+ 、 H_2O 或溶剂分



从而, 提供能够安全、廉价且容易地形成电子装置等的制造工序中所必需的铜薄膜的铜化合物和使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法。

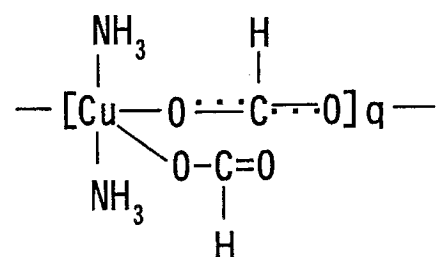


1. 铜化合物,其分解温度在 100 ~ 300℃的范围内,且由 1 个或多个下述式所示的单元连结而成,



式中, q 为正整数。

2. 铜薄膜的制造方法,其特征在于:在铜的非氧化气氛中,将铜化合物加热到 100 ~ 300℃后,冷却到 60℃或以下来形成铜薄膜,其中所述铜化合物的分解温度在 100 ~ 300℃的范围内,且由 1 个或多个下述式所示的单元连结而成,



式中, q 为正整数。

3. 根据权利要求 2 所述的铜薄膜的制造方法,其中所述非氧化气氛为选自还原性气氛、惰性气氛、还原性气体和惰性气体的超临界状态的气氛中的至少一种气氛。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的铜薄膜的制造方法,其中所述铜薄膜是蒸镀膜。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的铜薄膜的制造方法,其中所述铜薄膜的厚度为 0.01 ~ 10 μm 的范围。

6. 根据权利要求 2 所述的铜薄膜的制造方法,其中所述非氧化气氛为减压气氛。

铜化合物和使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铜化合物和使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法。更具体地说,涉及适用于电子设备的配线(也称为布线)形成等的铜化合物和使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为工业上在非导电性基材上形成铜薄膜的方法,通常使用无电解镀铜法(也称为化学镀铜法)。例如在印刷基板的制造工序中,使用无电解镀铜法在基材上形成导电性的铜薄膜,然后以其为基体,用电镀铜法形成铜配线所需厚度的铜薄膜。

[0003] 但是,在上述无电解镀铜法中使用的镀浴中使用了具有致癌性的甲醛,在操作环境、废液的处理上存在问题。

[0004] 此外,在太阳能电池、半导体设备、电子显示装置等的制造工序中,使用喷溅法、真空蒸镀法、CVD 法等真空工艺形成铜配线。

[0005] 这些方法需要大规模的真空蒸镀装置,而且由于真空分批处理,生产效率低,成本高。

[0006] 此外,在特开 2000-123634 号公报中提出了在基材上涂布铜的超细颗粒的分散液,在 300 ~ 400℃ 下进行烧结从而形成铜薄膜。

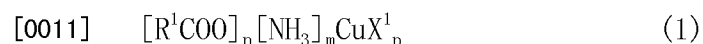
[0007] 但是,上述以往的技术由于在高温下进行烧结,因此存在不适用于耐热温度低的有机基材的问题。

发明内容

[0008] 本发明鉴于上述情况而提出,目的在于提供能够安全、廉价且容易地形成电子装置等的制造工序中所必需的铜薄膜的铜化合物。还提供使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法。

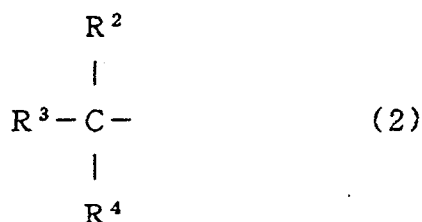
[0009] 本发明者们对各种有机金属化合物进行了研究,结果发现下述式(1)所示的铜化合物在 100 ~ 300℃ 的较低温度下分解析出金属铜,形成铜薄膜,从而完成了本发明。

[0010] 即,本发明涉及一种铜化合物,该铜化合物的分解温度在 100 ~ 300℃ 的范围内,其由 1 个或多个下述式(1)所示的单元连结而成:



[0012] 式中, n 为 1 ~ 3, m 为 1 ~ 3, p 为 0 ~ 1, n 个 R^1 分别表示下述式(2)、 CH_2X^2 、 $CH_2X^2(CHX^2)_q$ 、 NH_2 、H, 可以相同或不同, 或 n 为 2, 当 2 个 $[R^1COO]$ 合在一起就表示下述式(3), R^2 、 R^3 、 R^4 分别为 CH_2X^2 、 $CH_2X^2(CHX^2)_q$ 、 NH_2 、H, R^5 为 $-(CHX^2)_r-$, X^2 为 H、OH、 NH_2 , r 为 0 ~ 4, q 为 1 ~ 4, X^1 为 NH_4^+ 、 H_2O 或溶剂分子。

[0013]



[0014] $[-OOC-R^5-COO-]$ (3)

[0015] 本发明的铜薄膜的制造方法的特征在于：在铜的非氧化气氛下将上述铜化合物加热到 100 ~ 300℃ 后，冷却到 60℃ 或以下形成铜薄膜。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明实施例 1 中得到的析出物的红外 (IR) 分析谱图。

[0017] 图 2 为本发明实施例 1 中得到的铜化合物的热重量测定 (TG) 图。

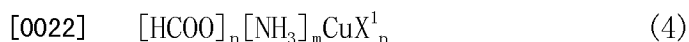
[0018] 图 3 为本发明实施例 1 中得到的铜化合物的粉末 X 射线衍射图。

[0019] 图 4 为本发明实施例 3 中得到的铜薄膜的化学分析用电子分光 (ESCA) 分析图。

具体实施方式

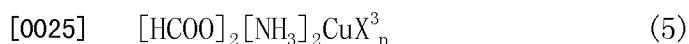
[0020] 本发明的铜化合物由上述式 (1) 所示的单元构成。上述铜化合物可以由 1 个上述式 (1) 所示单元构成，也可以是 2 个以上连结而成的物质。此外，当为 2 个以上连结而成的物质时，如无机物那样其数目无上限。

[0021] 作为上述式 (1) 所示的单元的一例，包括例如下述式 (4)：



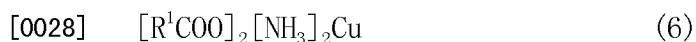
[0023] (式中，n 为 1 ~ 3, m 为 1 ~ 3, p 为 0 ~ 1, X^1 为 NH_4^+ 、 H_2O 或溶剂分子) 所示单元 1 个或多个连结而成的铜化合物。

[0024] 作为上述式 (1) 所示单元的另一例，其包括下述式 (5)：



[0026] (式中，p 与上述相同， X^3 为 H_2O 或溶剂分子) 所示单元 1 个或多个连结而成的铜化合物。

[0027] 此外，作为上述式 (1) 所示单元的又一例，其包括下述式 (6)：



[0029] (式中，2 个 R^1 可以分别与上述相同，也可以不同) 所示单元 1 个或多个连结而成的铜化合物。

[0030] 此外，作为上述式 (1) 所示单元的再一例，其包括下述式 (7)：



[0032] (式中， R^5 与上述相同) 所示单元 1 个或多个连结而成的铜化合物。

[0033] 上述溶剂分子为制造铜化合物时使用的溶剂、或为了涂布铜化合物而用于溶液化的溶剂等的分子。作为上述溶剂分子，可以列举例如甲醇、乙醇、二甲亚砜、二氯甲烷、氯仿等的分子。

[0034] 上述铜化合物的制造方法并无特别限定，例如可以通过使氨水与甲酸铜等羧酸和铜的化合物反应而制造。此外，可以通过使甲酸等羧酸与氧化铜反应后使其与氨水反应而

制造。

[0035] 上述铜化合物用于制造铜薄膜。即,通过在基材的附近给予上述铜化合物热、光等能量使其分解,可以容易地在基材表面上形成铜薄膜。

[0036] 上述基材并无特别限定,可以列举例如聚酰亚胺、环氧树脂、双马来酰亚胺·三嗪树脂、改性聚苯醚等热固性树脂,ABS树脂、聚酰胺、聚乙烯、聚氯乙烯、氟树脂、液晶聚合物等热塑性树脂,陶瓷、硅、玻璃、金属、天然纤维或合成纤维构成的纸或布帛、木材等各种基材。也可以为以玻璃纤维或合成纤维作为补强纤维而使树脂浸渍的预浸渍基材。上述基材的形状也无特别限定,可以为膜、线、棒、管、板、多孔材料等任意形状。

[0037] 根据铜薄膜的粘接性提高等的需要,可以对上述基材进行洗涤、或通过化学处理、物理处理等进行表面改性。

[0038] 以下,对本发明的铜薄膜的制造方法进行说明。在本发明的制造方法中,首先在铜的非氧化气氛中将上述铜化合物加热到 100 ~ 300℃,然后冷却到 60℃或以下形成铜薄膜。上述非氧化气氛优选为选自还原性气氛、惰性气氛、减压气氛、还原性气体和惰性气体的超临界状态的气氛中的至少一种气氛。上述加热温度可以为铜化合物的分解温度以上,但优选的加热温度因铜化合物的种类、加热时的气氛等的不同而不同,不能一概而论,应根据这些条件进行适当的设定。此外,如果加热温度过高,当基材的耐热温度低时,基材产生劣化(或称为降解),或产生能量的浪费。在优选例中,可以在 140℃或以上、200℃或以下加热使其分解。

[0039] 上述加热方法也无特别限定,可选择置于加热气氛中的方法。例如可以使用加热器、激光等进行加热。

[0040] 作为还原性气氛,可以列举氢、一氧化碳、氨气等,或它们与氮、氦、氩、二氧化碳等惰性气体混合的气氛。

[0041] 此外,作为惰性气氛,可以列举氮、氦、氩、二氧化碳等。

[0042] 作为制造方法的一例,在密闭容器中使铜化合物与基材隔以一定的间隔相对向地配置,在减压下加热使铜化合物分解,通过使铜蒸镀到相对的基材上,可以在基材表面形成铜薄膜(以下称为“铜薄膜形成法A”)。

[0043] 上述减压例如用真空泵优选减压到 10kPa 或以下,进一步优选减压到 1kPa 或以下。

[0044] 上述气压、加热时间等条件可以根据铜化合物和基材的距离、目标铜薄膜的厚度等任意地设定。加热温度可以在 100 ~ 300℃的范围内任意地设定。

[0045] 在进行了预定的加热后,冷却到 60℃或以下,然后解除减压。如果在冷却到 60℃或以下之前解除减压,则铜薄膜被氧化,无法获得金属铜的薄膜。

[0046] 在将铜化合物配置到密闭容器内时,可以只配置铜化合物,也可以将铜化合物溶解或分散到溶剂等中使之成为溶液状、分散液状、糊状等而配置。

[0047] 上述溶剂并无特别限定,可以为不阻碍铜化合物分解反应的溶剂,优选在铜化合物分解前就挥发的溶剂。可以列举例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇类,乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚等二元醇醚类,丙酮、甲基乙基酮等酮类,戊烷、己烷、苯、甲苯等烃系溶剂,二乙醚、四氢呋喃、对-二噁烷等醚系溶剂,二氯甲烷、氯仿等卤系溶剂,苧烯、香叶醇、萜品醇、里哪醇等萜系溶剂等。这些溶剂可以单独使用,也可以 2 种以上并用。

[0048] 在不损害铜薄膜功能的范围内,在上述溶液、分散液和糊中除溶剂以外,还可以使用各种添加剂。例如可以使用调整溶液粘度的增粘材料、提高润湿性的表面活性剂等。

[0049] 此外,例如在密闭容器内,通过使上述铜化合物与基材表面接触配置,在缓和的减压下进行加热,也能在基材表面形成铜薄膜(以下称为“铜薄膜形成法B”)。上述缓和的减压例如用吸气器优选减压到90~1kPa,进一步优选减压到50~5kPa。

[0050] 上述气压、加热时间等条件可以根据铜化合物的配置方法、目标铜薄膜的厚度等任意地设定。加热温度可以在100~300℃的范围内任意地设定。

[0051] 在进行了预定的加热后,与铜薄膜形成法A相同,在保持加热时的气氛的情况下冷却到60℃以下,然后解除减压。

[0052] 在铜薄膜形成法B中,也可以只配置铜化合物,或将铜化合物溶解或分散到溶剂等中使之成为溶液状、分散液状、糊状等而配置。

[0053] 使铜化合物与基材表面接触配置的方法并无特别限定,可以列举例如铜化合物为粉体时的静电照相方式等;当铜化合物为溶液或分散液时的旋转涂布、浸涂、幕式淋涂、辊涂、喷涂、喷墨印刷、丝网印刷等方法;当铜化合物为糊时的丝网印刷等方法。

[0054] 上述溶剂无特别限定,使用与铜薄膜形成法A相同的溶剂。此外,在上述溶液、分散液和糊中除溶剂外可以使用与铜薄膜形成法A相同的各种添加剂。通过调整上述溶液等的粘度,可以调整涂膜的厚度,可以调整制得的铜薄膜的厚度。膜的厚度例如可以调整在0.01~10μm的范围内。

[0055] 此外,在上述铜薄膜形成法B中,可以代替缓和的减压气氛而在还原性或惰性气氛下进行加热。

[0056] 作为还原性气氛,可以列举氢、一氧化碳、氨气等,或它们与氮、氦、氩、二氧化碳等惰性气体混合的气氛。

[0057] 此外,作为惰性气氛,可以列举氮、氦、氩、二氧化碳等。

[0058] 如上所述,本发明的铜薄膜的制造方法,由于加热温度为较低的温度,因此例如如果用于使用聚酰亚胺、环氧树脂、双马来酰亚胺·三嗪树脂、改性聚苯醚等热固性树脂,ABS树脂、聚酰胺、聚乙烯、聚氯乙烯、氟树脂、液晶聚合物等热塑性树脂等耐热温度低的有机基材的印刷基板的铜配线的形成中,可以在不使基材劣化的情况下形成铜薄膜。

[0059] 上述铜配线可以如下所述形成。

[0060] (1) 在基材的整个表面上形成铜薄膜后,用光刻法对铜薄膜进行蚀刻而保留配线部分。

[0061] (2) 在基材的整个表面上形成铜薄膜后,以该铜薄膜作为供电层在整个表面上镀铜,然后用光刻法对铜薄膜进行蚀刻而保留配线部分。

[0062] (3) 在基材的整个表面上形成铜薄膜后,以该铜薄膜作为供电层用半添加法进行图形电镀。

[0063] (4) 将基材用配线的负片图(negative pattern)的掩模被覆,进行蒸镀铜。

[0064] (5) 通过配线的负片图的筛选印刷铜化合物的溶液或糊,然后用加热的方法。

[0065] 此外,由于可以不使用大规模的真空蒸镀装置而在硅、玻璃基板等上形成铜配线,因此对于太阳能电池、半导体设备、电子显示器等的制造非常有用。

[0066] 此外,本发明的铜薄膜的制造方法除了电子零件外,还可以应用于装饰品、家具、

建材等任何的用途。

[0067] 如上所述,根据本发明可以提供能够安全、廉价且容易地形成电子装置等的制造工序中所必需的铜薄膜的铜化合物,和使用该铜化合物的铜薄膜的制造方法。此外,可以提供与以往利用溅射法、真空蒸镀法、CVD 法等真空工艺和电镀法的铜薄膜的制造方法不同,通过对特定的化合物进行热处理而简便地形成铜薄膜的工业方法。

[0068] 实施例

[0069] 结合实施例对本发明进行更为详细的说明。此外,本发明并不限于这些实施例。

[0070] (实施例 1)

[0071] 将甲酸铜四水合物 1 摩尔和氨水 2 摩尔加入到甲醇中,在室温 (25℃) 下搅拌 1 小时。过滤掉不溶物,将得到的甲醇溶液浓缩、放置,得到蓝色析出物。将该析出物过滤并进行减压干燥。

[0072] 得到的析出物的红外 (IR) 分析结果示于图 1。在图 1 中,可以确认被推定为羰基和氨吸收的峰。

[0073] 此外,在氮气气氛下,以 10℃ /min 的升温速度对上述蓝色的析出物进行加热,通过热重量测定 (TG) 进行热分析。图 2 表示通过热重量测定 (TG) 的热分析结果。从图 2 可以看到,在大约 150℃ 时存在由于分解而产生的明显的重量减少。

[0074] 用粉末 X 射线衍射法对得到的析出物进行分析。其结果示于图 3。此外,通过原子吸光分析对铜的含有率进行研究,其结果为 33.91 重量%。

[0075] 随后,将上述蓝色的析出物溶解到甲醇中,将该甲醇溶液静静地加入到装有二氯甲烷的试管中,然后将试管密封放置 5 天,得到蓝色针状的单晶和蓝白色粉状析出物。

[0076] 进行蓝色针状单晶的元素分析和 X 射线结构解析。碳、氢和氮的元素分析结果示于表 1。

[0077] 表 1

[0078]

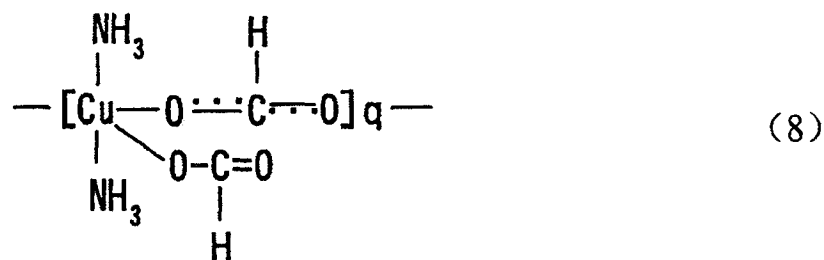
	C	H	N	Cu
理论值	12.80	4.26	14.94	33.88
实测值 1	12.8	4.4	14.5	—
实测值 2	12.8	4.4	14.6	—

[0079] 备注:各数值为质量%。

[0080] 从以上的原子吸光分析、元素分析和 X 射线结构解析的结果确认,蓝色针状单晶为:

[0081] Catena-[(μ -formato-o, o')-bis(amine)(formato-o)Copper(II)](下述化学式 (8)),

[0082]



[0083] (其中, q 为正整数。)

[0084] 以上述结构模拟粉末 X 射线衍射的衍射图, 与图 3 所示实测结果基本一致。

[0085] (实施例 2)

[0086] 将氧化铜 (I) 1 摩尔和甲酸铵 4 摩尔加入到甲醇中, 在室温下搅拌 4 小时。过滤掉不溶物, 在得到的甲醇溶液中加入醋酸乙酯并放置, 得到蓝色析出物。将该析出物过滤并进行减压干燥。

[0087] 对得到的析出物进行 IR 分析, 确认羰基和氨的吸收。

[0088] 此外, 热分析的结果为在大约 145℃ 时发现由于分解而产生的明显的重量减少。

[0089] (实施例 3)

[0090] 将实施例 1 中制得的蓝色析出物均匀地摊开在不锈钢板上, 达到 10g/m²。使上述不锈钢板上的析出物和聚酰亚胺薄膜通过不锈钢制夹具固定使得它们相面对并间隔 15mm, 将其装入真空烘箱中, 减压到 100Pa 后, 在 170℃ 下加热 30 分钟, 然后冷却到 50℃ 后, 解除减压并从真空烘箱中取出。在取出的聚酰亚胺薄膜上形成了具有金属光泽的铜薄膜。

[0091] 用电解式膜厚计测定该铜薄膜的厚度, 其厚度为 0.07 μm。

[0092] 该铜薄膜的化学分析用电子分光 (ESCA) 分析的结果示于图 4。在 933eV 下检测出 Cu2p_{3/2}, 可以确认为金属铜。

[0093] 以制得的铜薄膜作为供电层, 使用硫酸铜电镀液进行电镀铜, 按照与以市售的铜箔作为供电层的情况相同的方式形成了铜镀膜。

[0094] (实施例 4)

[0095] 将实施例 2 中制得的蓝色析出物与等量的环己醇混合, 成为糊状。

[0096] 将制得的糊均匀地涂布到印刷配线板用玻璃环氧树脂基材上, 达到 20g/m², 将其装入真空烘箱中, 减压到 10kPa 后, 在 170℃ 下加热 30 分钟。然后冷却到 50℃ 后, 从真空烘箱中取出。

[0097] 在取出的玻璃环氧树脂基材上形成了红铜色的铜薄膜。

[0098] 用电解式膜厚计测定该铜薄膜的厚度, 其厚度为 0.38 μm。

[0099] 以制得的铜薄膜作为供电层, 使用硫酸铜电镀液进行电镀铜, 按照与以市售的铜箔作为供电层的情况相同的方式形成了铜镀膜。

[0100] (实施例 5)

[0101] 将实施例 1 中制得的蓝色析出物溶解于甲醇中, 涂布到玻璃基板上, 挥发掉甲醇, 使其以 10g/m² 的量在玻璃基板上析出。

[0102] 将该玻璃基板装入电炉中, 用氮气将炉内置换为惰性气氛。随后在 170℃ 下加热 30 分钟, 然后冷却, 温度降低到 50℃ 以下后从电炉中取出。在取出的玻璃基板上形成了红铜色的铜薄膜。

[0103] 用电解式膜厚计测定制得的铜薄膜的厚度, 其厚度为 0.12 μm。

[0104] 以制得的铜薄膜作为供电层,使用硫酸铜电镀液进行电镀铜,按照与以市售的铜箔作为供电层的情况相同的方式形成了铜镀膜。

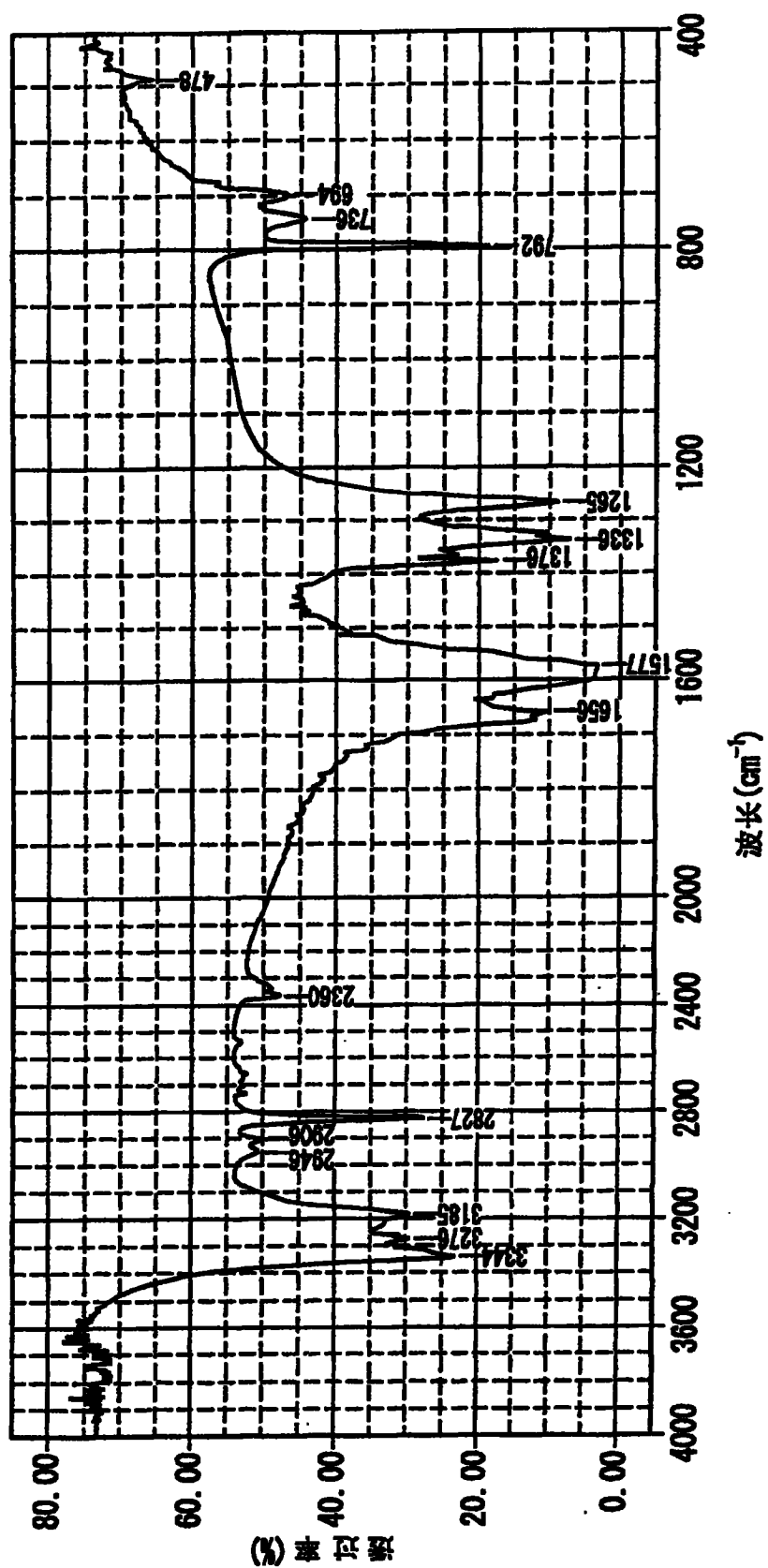


图 1

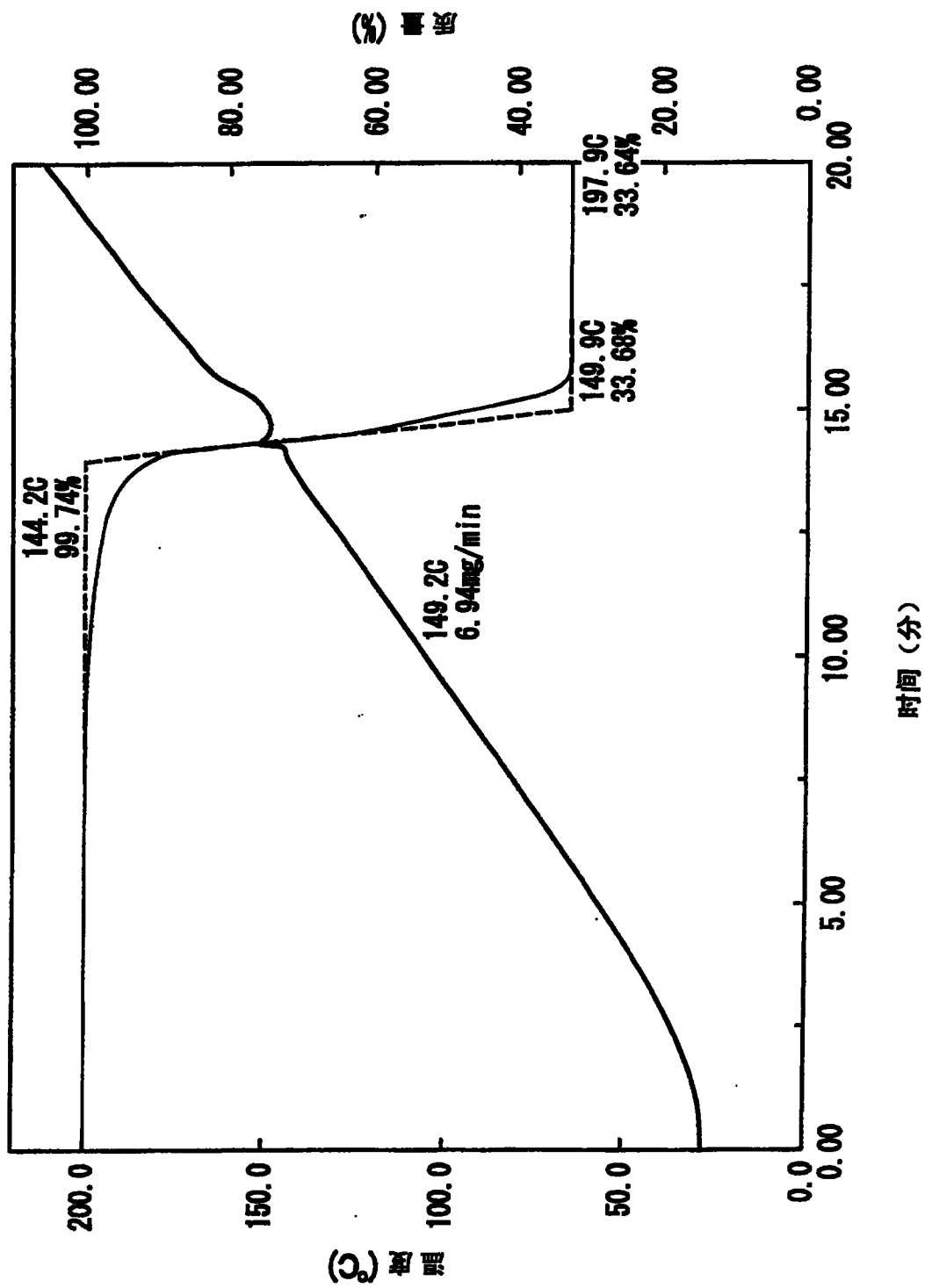


图 2

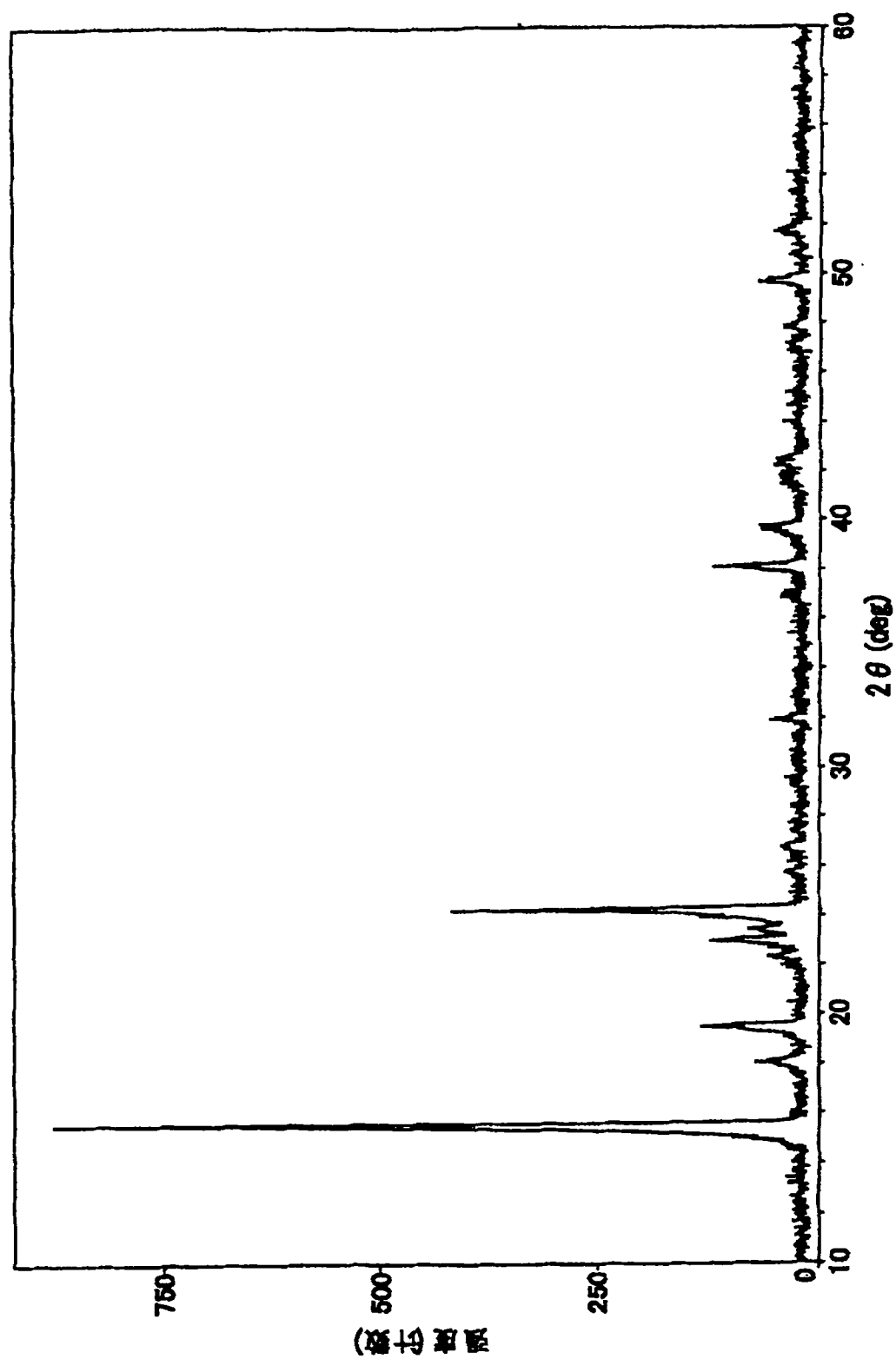


图 3

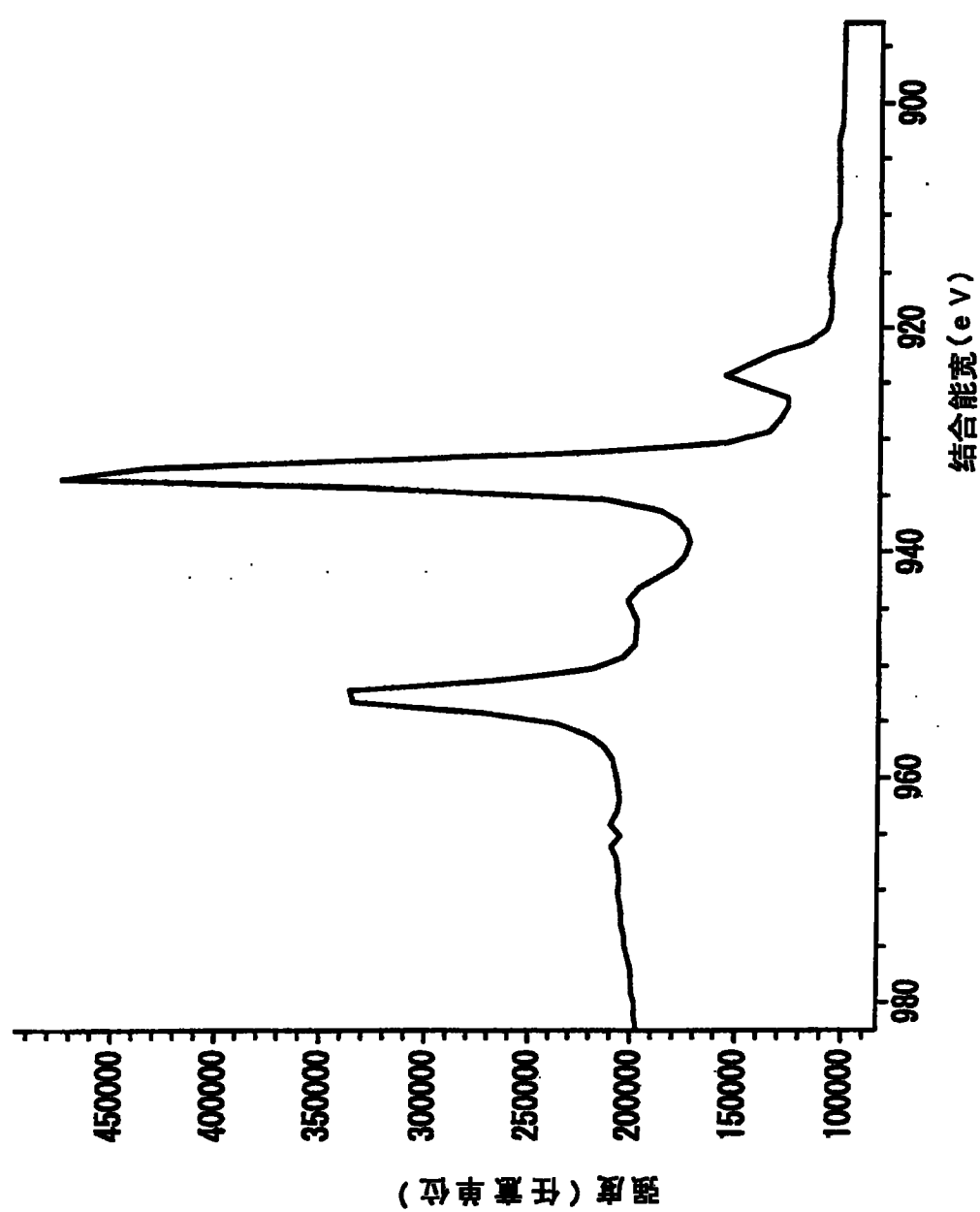


图 4