

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成21年2月12日(2009.2.12)

【公開番号】特開2007-324025(P2007-324025A)
 【公開日】平成19年12月13日(2007.12.13)
 【年通号数】公開・登録公報2007-048
 【出願番号】特願2006-154506(P2006-154506)
 【国際特許分類】

H 0 1 B 5/14 (2006.01)
 H 0 1 B 13/00 (2006.01)
 C 0 9 D 1/00 (2006.01)
 C 0 9 D 5/24 (2006.01)
 H 0 1 B 5/02 (2006.01)

【F I】

H 0 1 B 5/14 Z
 H 0 1 B 13/00 5 0 3 A
 C 0 9 D 1/00
 C 0 9 D 5/24
 H 0 1 B 5/02 Z

【手続補正書】

【提出日】平成20年12月19日(2008.12.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、焼成することによって製造される銅被膜であって、該銅被膜中のカーボン含有量が10～30000ppmであることを特徴とする銅被膜。

【請求項2】

銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、不活性雰囲気中または還元性雰囲気中において100～600の温度で焼成することにより製造されたものである請求項1記載の銅被膜。

【請求項3】

不活性雰囲気中または還元性雰囲気中における焼成の前に、酸化性雰囲気中において100～600の温度で焼成することにより製造されたものである請求項2記載の銅被膜。

【請求項4】

銅ナノ粒子分散体が、銅および/または銅酸化物微粒子がアミン化合物の存在下に有機溶媒中に分散された銅ナノ粒子コロイドまたは銅ナノ粒子ペーストである請求項1または2記載の銅被膜。

【請求項5】

銅ナノ粒子分散体を、銅化合物をアミン化合物の存在下に還元処理し、得られる銅ナノ粒子を有機溶媒中に分散して調製する請求項4記載の銅被膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】銅被膜

【技術分野】

【0001】

本発明は銅被膜、詳しくは特定量のカーボンを含む銅被膜に関する。この銅被膜は基板への密着性に優れ、また比抵抗値が小さいことから、電極、配線、回路などの導電性被膜として有用なものである。

【背景技術】

【0002】

金属粒子分散体を基板に塗布した後、焼成して、電極、配線、回路などの導電性被膜を形成することは一般によく知られているところである。例えば、特許文献1には、粒子径が200nm以下の還元可能な金属酸化物を分散させた有機溶剤分散体を基板に塗布した後、不活性雰囲気中で焼成し、引き続き還元性雰囲気中で焼成して金属被膜を形成する方法が提案されている。

【0003】

【特許文献1】特開2004-164876号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1に記載の方法によって得られる金属被膜は、比抵抗値が大きく、電極、配線、回路などとして用いる導電性被膜としては満足できるものではなかった。そこで、本発明は、基板への密着性に優れ、また比抵抗値が小さく、上記のような導電性被膜として有用な銅被膜を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らの研究によれば、前記課題は次の発明により解決できることがわかった。

(1) 銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、焼成することによって製造される銅被膜であって、該銅被膜中のカーボン含有量が10～30000ppmであることを特徴とする銅被膜。

(2) 銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、不活性雰囲気中または還元性雰囲気中において100～600の温度で焼成することにより製造されたものである上記(1)の銅被膜。

(3) 不活性雰囲気中または還元性雰囲気中における焼成の前に、酸化性雰囲気中において100～600の温度で焼成することにより製造されたものである上記(2)の銅被膜。

(4) 銅ナノ粒子分散体が、銅および/または銅酸化物微粒子がアミン化合物の存在下に有機溶媒中に分散された銅ナノ粒子コロイドまたは銅ナノ粒子ペーストである上記(1)または(2)の銅被膜。

(5) 銅ナノ粒子分散体を、銅化合物をアミン化合物の存在下に還元処理し、得られる銅ナノ粒子を有機溶媒中に分散して調製する上記(4)の銅被膜。

【発明の効果】

【0006】

本発明の銅被膜は、基板への密着性に優れ、また比抵抗値が小さいことから、電極、配線、回路などの導電性被膜として極めて有用なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の銅被膜は、そのカーボン含有量が10～30000ppm、好ましくは100～20000ppm、より好ましくは1000～10000ppmの範囲にあることを特

徴とするものである。カーボン含有量が10ppmより少ないと、銅被膜の基板との密着性が著しく低下し、逆にカーボン含有量が30000ppmを超えると銅被膜の比抵抗値が大きくなり、導電性が低下する。

【0008】

本発明のカーボン含有量とは、銅被膜中に含まれる元素としての炭素の総量を意味する。本発明においては、電子線マイクロアナライザー（島津製作所製EPM A - 1610）を用い、下記条件下、被膜成分の定性およびカーボンの定量を行い、カーボン含有量を求めた。

<条件>

加速電圧：15kV

ビームサイズ：100μm

試料電流：0.1μA

なお、炭素元素の形態については特に制限はなく、ススのような単体状の炭素でも、あるいは有機物として含まれる炭素であってもよい。

【0009】

本発明の銅被膜は、銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、焼成することにより製造されるものである。上記「銅ナノ粒子分散体」とは、平均粒子径が1~200nm、好ましくは2~100nmの範囲にある銅および/または銅酸化物微粒子がアミン化合物の存在下に有機溶媒中に均一に分散された銅ナノ粒子コロイドまたは銅ナノ粒子ペーストを意味する。なかでも、平均粒子径が1~10nmの範囲にあって、均一性に優れた分散体が好適に用いられる。銅ナノ粒子分散体における銅ナノ粒子の含有量は、通常、3~80質量%であり、好ましくは5~70質量%である。本発明における銅ナノ粒子の粒子径は、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）により測定したものであり、これら粒子径に基づき平均粒子径を決定する。

【0010】

上記有機溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、テルピネオール、デカン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどを挙げることができる。

【0011】

上記アミン化合物の具体例としては、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、トリメチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、トリオクチルアミン、ブチルエタノールアミンなどを挙げることができる。なかでも、炭素数8~16のモノアミンである、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ドデシルジメチルアミンおよびトリオクチルアミンが好ましく、特に、炭素数8~12のモノアミンである、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミンおよびドデシルアミンがより好適に用いられる。これらアミン化合物は、銅ナノ粒子分散体中に、1種で存在していても、あるいは2種以上混合して存在していてもよい。

【0012】

アミン化合物は、銅ナノ粒子に結合して銅ナノ粒子の有機溶媒への分散性を維持するものであるから、アミン化合物の銅ナノ粒子分散体中の量については、上記有機溶媒への分散性を維持するに十分な程度に存在すればよい。なお、後記の有機酸銅塩とアミン化合物とを含む溶液に還元剤を添加し、還元処理を行って銅ナノ粒子分散体を調製する場合、アミン化合物は、有機酸銅塩1モル当たり0.5~30モル、好ましくは3~15モルの割

合で用いられる。

【0013】

上記のような銅ナノ粒子分散体は、例えば、本出願人が先に提案した方法にしたがって調製することができる（特願2005-275097）。具体的には、例えば、酢酸銅などの銅化合物とオクチルアミンなどのアミン化合物とを混合し、これに水素化ホウ素化合物などの還元剤を添加して還元処理を行い、必要に応じて、所望の有機溶媒による溶媒置換などにより、有機溶媒中にオクチルアミンとともに銅ナノ粒子が分散された銅ナノ粒子分散体を得られる。なお、オクチルアミンが銅ナノ粒子表面に結合して存在していることは、飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）により確認される。

【0014】

本発明の銅被膜は、上記のような銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、焼成することにより得られる。具体的には、使用するアミン化合物の種類に応じて下記の2つの方法により行うのが好ましい。

（方法1）

炭素数10以下のアミン化合物を使用する場合には、銅ナノ粒子分散体を基板に塗布した後、不活性雰囲気または還元性雰囲気中、100～600の温度で1分～2時間、好ましくは5分～1時間焼成する。なお、不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成の前に、酸化性雰囲気中で100～600の温度で1時間以内、好ましくは0.5時間以内で焼成すると導電性のより高い銅被膜が得られて好ましい。酸化性雰囲気の酸素濃度は10%以下、好ましくは5%以下である。酸素濃度が高すぎると、カーボン含有量が本発明で規定する範囲より少なくなり、基板との密着性が低下する。

【0015】

不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成方法については特に制限はなく、例えば、焼却炉内に塗布基板をセットし、窒素ガスなどの不活性ガス、または、水素、あるいは水素ガスと窒素ガスやヘリウムガスなどの不活性ガスとの混合ガス（水素濃度：2～10%）を充填または流通させながら、100～600、好ましくは100～450、より好ましくは100～350の温度で焼成すればよい。

【0016】

上記不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成に先だって酸化性雰囲気中で焼成する場合には、酸素濃度が10%以下、好ましくは5%以下のガス、例えば、上記濃度の酸素と窒素ガスとの混合ガスを充填または流通させながら、100～600、好ましくは100～450、より好ましくは100～350の温度で焼成すればよい。

【0017】

酸化性雰囲気中での焼成、それに続く不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成は、必ずしも連続的に行う必要はなく、上記焼成処理の間に、別の処理などを実施してもよい。例えば、還元性雰囲気中での焼成を、水素ガスを用いて行うときには、酸化性雰囲気中での焼成の後、水素ガスを流通させる前に、数分間の窒素による雰囲気置換処理（N₂パージ）を実施することが安全上好ましい。

（方法2）

炭素数11以上のアミン化合物を用いる場合は、酸化性雰囲気中、100～600の温度で1分～2時間、好ましくは5分～1時間焼成した後、不活性雰囲気または還元性雰囲気中で100～600の温度で1分～2時間、好ましくは5分～1時間焼成する。不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成のみでは、カーボン含有量が本発明で規定する範囲内に収まりがたく、結果として、得られる銅被膜の比抵抗値が高くなる。

【0018】

酸化性雰囲気中での焼成方法については特に制限はなく、例えば、焼却炉内に塗布基板をセットし、焼却炉内に酸化性ガス、例えば、酸素、あるいは酸素ガスと窒素ガスやヘリウムガスなどの不活性ガスとの混合ガス、代表的には、空気を充填または流通させながら100～600、好ましくは100～450、より好ましくは100～350の温度で焼成すればよい。

【0019】

不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成については、窒素ガスなどの不活性ガス、または、水素、あるいは水素ガスと窒素ガスやヘリウムガスなどの不活性ガスとの混合ガス（水素濃度：2～10%）を充満または流通させながら、100～600、好ましくは100～450、より好ましくは100～350の温度で焼成すればよい。

酸化性雰囲気中での焼成、それに続く不活性雰囲気または還元性雰囲気中での焼成は、必ずしも連続的に行う必要はなく、方法1と同様に、上記焼成処理の間に、別の処理などを実施してもよい。

【0020】

銅ナノ粒子分散体を基板に塗布する方法については特に制限はなく、この種の分散体の塗布に一般に用いられている方法にしたがって行うことができる。具体的には、例えば、スクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレー法、スピンコーティング法などを採用することができる。また、インクジェットヘッドを用いて分散体を基板上の必要部分のみに塗布し、配線や回路となる銅被膜を形成させることもできる。

【0021】

上記基板としては、電極、配線、回路などを構成するのに一般に用いられている、焼成によって焼失、劣化しない耐熱性のものであればいずれでもよい。具体的には、例えば、鉄、銅、アルミニウムなどの金属基板、ポリイミドフィルムなどの耐熱性樹脂基板、ガラス基板などを挙げることができる。

【実施例】

【0022】

本発明の有利な実施態様を示している以下の実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。なお、比抵抗値は低抵抗率計（ロレスターGP、三菱化学（株）製）を用いて測定した。

（調製例1）

酢酸銅一水和物（和光純薬工業株式会社製）15.7gとオクチルアミン（和光純薬工業株式会社製）103.3gを40にて20分間攪拌混合した後、20質量%水素化ホウ素ナトリウム水溶液20gを徐々に添加することにより還元処理を実施した。還元処理後の溶液を攪拌しながらアセトン200g添加し、しばらく放置した後、ろ過により銅および有機物からなる沈殿物を分離した。

【0023】

沈殿物にトルエンを添加し再溶解した後、10以下まで冷却した。余分な固形物をろ過により除去し、銅微粒子がトルエンに分散された分散液を得た。次に、この銅微粒子-トルエン分散液からトルエンを留去させることにより、銅微粒子ペーストを調製した。銅微粒子ペーストをFE-SEMで測定したところ、平均粒子径6nmの銅微粒子が観察された。また、銅微粒子ペーストをTOF-SIMSにて測定したところ、銅微粒子ペースト中にオクチルアミンの存在が確認された。

【0024】

続いて、この銅微粒子ペーストに適量のテトラデカン（和光純薬工業株式会社製）を加えて攪拌混合することにより、銅を30質量%含有する銅ナノ粒子分散体を得た。

（調製例2）

酢酸銅一水和物（和光純薬工業株式会社製）15.7gとドデシルアミン（和光純薬工業株式会社製）148.1gを60にて20分間攪拌混合した。次に、40まで冷却した後、20質量%水素化ホウ素ナトリウム水溶液20gを徐々に添加することにより還元処理を実施した。還元処理後の溶液を攪拌しながらアセトン200g添加し、しばらく放置した後、ろ過により銅および有機物からなる沈殿物を分離した。

【0025】

沈殿物にトルエンを添加し再溶解した後、10以下まで冷却した。余分な固形物をろ過により除去し、銅微粒子がトルエンに分散された分散液を得た。次に、この銅微粒子-トルエン分散液からトルエンを留去させることにより、銅微粒子ペーストを調製した。銅

微粒子ペーストをFE-SEMで測定したところ、平均粒子径5nmの銅微粒子が観察された。また、銅微粒子ペーストをTOF-SIMSにて測定したところ、銅微粒子ペースト中にドデシルアミンの存在が確認された。

【0026】

続いて、この銅微粒子ペーストに適量のテトラデカン（和光純薬工業株式会社製）を加えて攪拌混合することにより、銅を30質量%含有する銅ナノ粒子分散体を得た。

（実施例1）

調製例1で得られた銅ナノ粒子分散体を1cm×3cmの面積でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を焼成炉に入れ、焼成炉内に窒素を流通させながら室温から300まで1時間で昇温した。温度が300に到達してから0.5時間保持し不活性雰囲気中で焼成を行い、膜厚0.5μmの銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は13000ppmであり、比抵抗値は25μ・cmであった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたが、銅被膜の剥がれは殆どなく、ガラス基板との密着性がよいことが確認された。

（実施例2）

調製例1で得られた銅ナノ粒子分散体を1cm×3cmの面積でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を焼成炉に入れ、焼成炉内に窒素を流通させながら室温から300まで1時間で昇温した。温度が300に到達後、流通させるガスを5%の水素（残りの95%は窒素）に切り替えて0.5時間保持し還元性雰囲気中で焼成を行い、膜厚0.5μmの銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は4000ppmであり、比抵抗値は8μ・cmであった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたが、銅被膜の剥がれは殆どなく、ガラス基板との密着性がよいことが確認された。

（実施例3）

調製例1で得られた銅ナノ粒子分散体を1cm×3cmの面積でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を焼成炉に入れ、焼成炉内に窒素を流通させながら室温から300まで1時間で昇温した。温度が300に到達した後、流通させるガスを4%の酸素（残りの96%は窒素）に切り替えて0.5時間保持し酸化性雰囲気中で焼成を行った。続いて、温度を300に維持した状態で、流通させるガスを5%の水素（残りの95%は窒素）に切り替えて0.5時間保持し還元性雰囲気中で焼成を行い、膜厚0.5μmの銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は1500ppmであり、比抵抗値は4μ・cmであった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたが、銅被膜の剥がれは殆どなく、ガラス基板との密着性がよいことが確認された。

（実施例4）

調製例2で得られた銅ナノ粒子分散体を1cm×3cmの面積でガラス基板上に塗布した。このガラス基板を焼成炉に入れ、焼成炉内に窒素を流通させながら室温から300まで1時間で昇温した。温度が300に到達した後、流通させるガスを空気に切り替えて0.5時間保持し酸化性雰囲気中で焼成を行った。続いて、温度を300に維持した状態で、流通させるガスを5%の水素（残りの95%は窒素）に切り替えて0.5時間保持し還元性雰囲気中で焼成を行い、膜厚0.5μmの銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は7000ppmであり、比抵抗値は10μ・cmであった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたが、銅被膜の剥がれは殆どなく、ガラス基板との密着性がよいことが確認された。

（比較例1）

実施例1における調製例1で得られた銅ナノ粒子分散体の代わりに、調製例2で得られた銅ナノ粒子分散体を用いた以外は実施例1と同様にして、膜厚0.5μmの銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は48000ppmであり、比抵抗値は640μ・cmであった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたが、銅被膜の剥がれは殆どなく、ガラス基板との密着性がよいことが確認された。

（比較例2）

実施例2における調製例1で得られた銅ナノ粒子分散体の代わりに、調製例2で得られ

た銅ナノ粒子分散体を用いた以外は実施例 2 と同様にして、膜厚 0.5 μm の銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は 35000 ppm であり、比抵抗値は 210 $\mu\cdot\text{cm}$ であった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたが、銅被膜の剥がれは殆どなく、ガラス基板との密着性がよいことが確認された。

(比較例 3)

実施例 4 における調製例 2 で得られた銅ナノ粒子分散体の代わりに、調製例 1 で得られた銅ナノ粒子分散体を用いた以外は実施例 4 と同様にして、膜厚 0.5 μm の銅被膜を得た。得られた銅被膜のカーボン含有量は検出されず、この銅被膜の比抵抗値は 3 $\mu\cdot\text{cm}$ であった。また、銅被膜にスコッチテープを貼って剥がしたところ、テープ接触面の銅被膜はすべて剥がれ、ガラス基板との密着性が悪いことが判明した。