

(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
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012264 A1

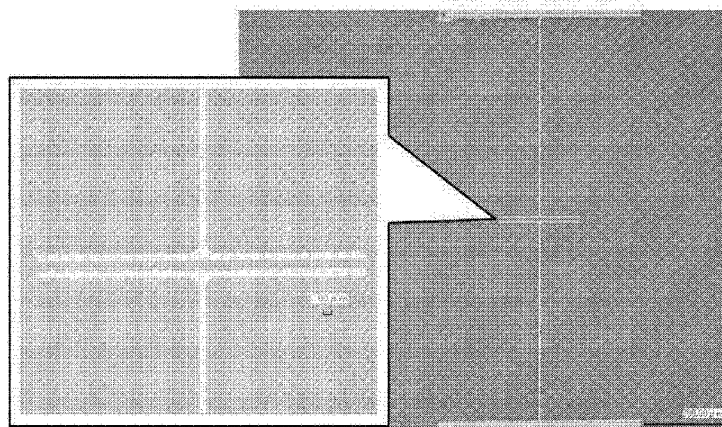
- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *H01L 21/288* (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
C09D 11/03 (2014.01) *H05K 1/09* (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01) *H05K 3/12* (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069321
- (22) 国際出願日: 2014年7月22日(22.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-152799 2013年7月23日(23.07.2013) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小川 晋平 (OGAWA, Shimpei); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 大野 栄一 (OHNO, Eiichi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 鶴田 雅典 (TSURUTA, Masanori); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COPPER AND/OR COPPER OXIDE DISPERSION, AND ELECTROCONDUCTIVE FILM FORMED USING DISPERSION

(54) 発明の名称: 銅及び／又は銅酸化物分散体、並びに該分散体を用いて形成された導電膜

図1



(57) Abstract: To provide a copper and/or copper oxide dispersion capable of forming an electroconductive film exhibiting excellent stability with respect to temporal change and having a fine pattern form, an electroconductive film laminate obtained by laminating the electroconductive film produced using the copper and/or copper oxide dispersion, and an electroconductive film transistor. The copper and/or copper oxide dispersion contains 0.50-60 mass% of copper and/or copper oxide microparticles and the following components (1)-(4): (1) a surface energy modifier; (2) an organic compound having a phosphate group; (3) 0.050-10 mass% of a solvent having a vapor pressure of 0.010 Pa to less than 20 Pa at 20°C; and (4) a solvent having a vapor pressure of 20 Pa to 150 hPa at 20°C. The electroconductive laminate is obtained by laminating an electroconductive film containing copper on a substrate.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/012264 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

経時変化に対して優れた安定性を示し、かつ、微細なパターン状の導電膜を形成し得る銅及び／又は銅酸化物分散体、かかる銅及び／又は銅酸化物分散体を用いて製造する導電膜を積層した導電膜積層体、及び導電膜トランジスタの提供。前記銅及び／又は銅酸化物分散体は、銅及び／又は銅酸化物微粒子 0.50 質量%以上 60 質量%以下と、下記 (1)～(4)：(1) 表面エネルギー調整剤、(2) リン酸基を有する有機化合物、(3) 20℃における蒸気圧 0.010 Pa 以上 20 Pa 未満である溶媒 0.050 質量%以上 10 質量%以下、及び(4) 20℃における蒸気圧 20 Pa 以上 150 hPa 以下である溶媒、とを含有し、そして前記導電膜積層体は、銅を含有する導電膜を基板上に積層したものである。

明 細 書

発明の名称：

銅及び／又は銅酸化物分散体、並びに該分散体を用いて形成された導電膜 技術分野

[0001] 本発明は、経時的に安定な銅及び／又は銅酸化物分散体及びこの分散体を用いて形成された導電膜を積層した導電膜積層体、並びに該導電膜を電極として含むトランジスタに関する。本発明の分散体は、塗料として用いることが可能であり、また、銅及び／又は銅酸化物微粒子は容易に還元して金属銅を与えるので、導電材料前駆体として利用することができる。

背景技術

[0002] 基板上に導電性の配線を施した従来の回路基板は、金属箔を貼り合せた基板上にフォトレジスト等を塗布し、所望の回路パターンを露光し、ケミカルエッチングによりパターンを形成し、製造していた。この従来の回路基板の製造方法では、高性能の導電性基板を製造することができる。しかしながら、従来の回路基板の製造方法は、工程数が多く、煩雑であるとともに、フォトレジスト材料を要するなどの欠点がある。

これに対し、金属や金属酸化物を分散させた塗料でパターンを直接基板に印刷する方法が注目されている。このような、基板に直接パターンを印刷する方法は、フォトレジスト等を用いる必要がなく、きわめて生産性の高い方法である。

[0003] 以下の特許文献１には、平均二次粒径が８０ｎｍ以下の酸化第一銅微粒子及び炭素数１０以下の多価アルコールを含有する酸化第一銅分散体が提案されている。特許文献１によれば、この酸化第一銅分散体は安定性が高く、基板上に塗布し焼成することによって銅薄膜を形成することが可能としている。具体的には、酸化第一銅微粒子をポリエチレングリコールと共に、分散媒であるジエチレングリコールに分散させた酸化第一銅分散体は、一晩放置しても分散性は損なわれていない。また、この分散体を、ガラス板上に塗布し

、厚み $2.5 \mu\text{m}$ 、体積抵抗率 $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ の銅薄膜を形成している（特許文献 1、実施例 3 及び 6 参照）。

[0004] また、以下の特許文献 2 には、平均一次粒径が $20 \sim 100 \text{nm}$ の金属酸化物微粒子、分散媒、及び分散剤を含む金属酸化物分散体が提案されている。特許文献 2 によれば、この分散体は高濃度で分散性が高く、低粘度であるためインクジェット適性も付与し得る。

しかしながら、さらなる高性能な導電性基板を効率的に製造する技術は未だ確立されていない。そのため、電極、半導体及び絶縁膜を基板に直接パターン印刷してトランジスタを効率的に製造する技術も未だ確立されていない。トランジスタの電極パターンの形成のために、より微細なパターン状の導電膜を形成し得る印刷技術及びその印刷技術に適用可能な銅及び／又は銅酸化物分散体の開発が望まれている。特に、反転印刷法は微細なパターンの形成に適しているが、反転印刷法に必要な分散性と塗工性を有する銅及び／又は銅酸化物分散体は実用化されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2005-15628 号公報

特許文献 2：特開 2012-216425 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、経時変化に対して優れた安定性を示し、かつ、微細なパターン状の導電膜を形成し得る銅及び／又は銅酸化物分散体、かかる銅及び／又は銅酸化物分散体を用いて製造する導電膜を積層した導電膜積層体、及び該導電膜を電極として含む導電膜トランジスタを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を達成すべく鋭意研究し実験を重ねた結果、分散

媒を所定の組成及び成分濃度とした銅及び／又は銅酸化物分散体とすることと、この銅及び／又は銅酸化物分散体を印刷することにより、前記課題を解決しうることを見出し、かかる知見に基づき、本発明を完成したものである。

[0008] すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

[0009] [1] 銅を含有する導電膜を基板上に積層した導電膜積層体であって、導電膜積層体の面積が円換算で直径7インチ以上である前記導電膜積層体。

[0010] [2] 前記導電膜が、銅及び／又は銅酸化物の分散体の印刷によって形成される、前記[1]に記載の導電膜積層体。

[0011] [3] 前記印刷が反転印刷である、前記[1]又は[2]に記載の導電膜積層体。

[0012] [4] 前記導電膜の最小線幅が0.10 μ m以上30 μ m以下であり、かつ、最小スペース幅が0.10 μ m以上30 μ m以下である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の導電膜積層体。

[0013] [5] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の導電膜積層体の導電膜の形成に用いるための、銅及び／又は銅酸化物の分散体であって、該分散体は、銅及び／又は銅酸化物微粒子0.50質量%以上60質量%以下と、下記(1)～(4)：

(1) 表面エネルギー調整剤、

(2) リン酸基を有する有機化合物、

(3) 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒0.050質量%以上10質量%以下、及び

(4) 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒、とを含有する、前記分散体。

[0014] [6] 前記(1)表面エネルギー調整剤は、含フッ素界面活性剤である、前記[5]に記載の分散体。

[0015] [7] 前記含フッ素界面活性剤の含有量は、0.10質量%以上2.0質量%以下である、前記[6]に記載の分散体。

- [0016] [8] 前記(2) リン酸基を有する有機化合物の含有量は、0.10質量%以上20質量%以下である、前記[5]～[7]のいずれかに記載の分散体。
- [0017] [9] 前記(3) 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒は、炭素数10以下の多価アルコールである、前記[5]～[8]のいずれかに記載の分散体。
- [0018] [10] 前記(4) 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒は、炭素数10以下のモノアルコールである、前記[5]～[9]のいずれかに記載の分散体。
- [0019] [11] 前記銅及び／又は銅酸化物は、酸化第一銅又は酸化第二銅である、前記[5]～[10]のいずれかに記載の分散体。
- [0020] [12] 前記銅及び／又は銅酸化物は、酸化第一銅である、前記[11]に記載の分散体。
- [0021] [13] ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、絶縁層、及び半導体層を含むトランジスタであって、該ゲート電極、該ソース電極、及び該ドレイン電極の内の少なくとも1つの電極が、前記[1]～[4]のいずれかに記載の導電膜、又は前記[5]～[12]のいずれかに記載の分散体の反転印刷によって形成された導電膜である前記トランジスタ。
- [0022] [14] 銅及び／又は銅酸化物微粒子0.50質量%以上60.0質量%以下と、下記(1)～(4)：
- (1) 含フッ素界面活性剤0.10質量%以上2.0質量%以下、
 - (2) リン酸基を有する有機化合物0.10質量%以上20質量%以下、
 - (3) 炭素数10以下の多価アルコール0.050質量%以上10質量%以下、及び
 - (4) 炭素数10以下のモノアルコール、
- とを含有する、銅及び／又は銅酸化物の分散体。

発明の効果

- [0023] 本発明に係る銅及び／又は銅酸化物分散体は、分散安定性に優れ、また、

塗工性に優れているため、反転印刷に適用可能であり、基板上に微細なパターン状の塗布膜を形成することができる。そのため、本発明に係る銅及び／又は銅酸化物分散体は、塗料、金属配線材料、導電材料等の用途に好適に用いられる。また、本発明に係る導電膜トランジスタは、銅及び／又は銅酸化物分散体の印刷工程によって形成された微細なパターン状の電極（高精細銅電極）を有するため、高性能な電子デバイス等の用途に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]ソース電極及びドレイン電極の概要図である。

[図2]ブランケット上に平滑に分散体塗膜を形成できなかった例を示す図面に代わる写真である。

発明を実施するための形態

[0025] まず、本発明の銅及び／又は銅酸化物分散体について詳細に説明する。

[銅及び／又は銅酸化物分散体]

本実施形態の分散体は、分散媒中に、銅及び／又は銅酸化物微粒子を0.50質量%以上60質量%で含有し、さらに少なくとも下記(1)～(4)：

- (1) 表面エネルギー調整剤、
 - (2) リン酸基を有する有機化合物、
 - (3) 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒0.050質量%以上10質量%以下、
 - (4) 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒、
- を含有する。すなわち、本実施形態の分散体は、少なくとも銅及び／又は銅酸化物微粒子、表面エネルギー調整剤、リン酸基を有する有機化合物、及び分散媒を含有していることを特徴とする。

[0026] 本実施形態の分散体の25℃における粘度には特に制限はないが、コーン・プレート型回転粘度計を用いて測定したずり速度が $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ である領域において、好ましくは100mPa・s以下、より好ましくは30mPa・s以下である。25℃における粘度は印刷時の均質な塗布膜

の形成しやすさから、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。

本実施形態の分散体の 25°C における表面自由エネルギーに特に制限はないが、好ましくは 40 mN/m 以下、より好ましくは 35 mN/m 以下、さらに好ましくは 30 mN/m 以下である。後述する反転印刷において、分散体のブランケットに対する濡れ性の点から、 25°C における表面自由エネルギーは 40 mN/m 以下が好ましい。表面自由エネルギーは接触角計を用いて測定することができる。

[0027] [(1) 表面エネルギー調整剤]

本実施形態の銅及び／又は銅酸化物分散体は、塗工性を向上させるため、表面エネルギー調整剤を含む。これにより、ブランケットへの分散体塗膜を形成する時、塗布された分散体塗膜の平滑性が向上し、より均一な塗膜が得られる。

表面エネルギー調整剤の具体例としては、Triton X-45、Triton X-100、Triton X、Triton A-20、Triton X-15、Triton X-114、Triton X-405、Tween #20、Tween #40、Tween #60、Tween #80、Tween #85、Pluronic F-68、Pluronic F-127、Span 20、Span 40、Span 60、Span 80、Span 83、Span 85、AGCセイミケミカル製の「サーフロンS-211」、「サーフロンS-221」、「サーフロンS-231」、「サーフロンS-232」、「サーフロンS-233」、「サーフロンS-242」、「サーフロンS-243」、「サーフロンS-611」、スリーエム製の「Novec FC-4430」、「Novec FC-4432」、DIC製の「メガファックF-444」、「メガファックF-558」が挙げられる。中でも含フッ素界面活性剤が特に好ましく、AGCセイミケミカル製の「サーフロンS-211」、「サーフロンS-221」、「サーフロンS-231」、「サーフロンS-232」、「サーフロンS-233」、「サーフロンS-242」、「サーフロンS-243」

」、「サーフロンS-611」、スリーエム製の「NovacFC-4430」、「NovacFC-4432」、DIC製の「メガファックF-444」、「メガファックF-558」が好適に用いられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

[0028] 表面エネルギー調整剤の添加量は、特に制限はないが、全分散体中、好ましくは0.010質量%以上2.0質量%以下、より好ましくは0.10～1.5質量%である。0.010質量%以上の方が、分散体塗膜が均一で、ムラが生じにくい傾向がある。また、分散体塗膜が均一でムラを生じることなく、焼成して得られる導電膜において表面エネルギー調整剤由来の残渣がなく、導電性も良好とするために添加量は2.0質量%以下であることが好ましい。

[0029] [(2) リン酸基を有する有機化合物 (分散剤)]

本実施形態の分散体に含まれる分散剤はリン酸基を有する有機化合物である。リン酸基が銅及び／又は銅酸化物微粒子に吸着し、立体障害効果によって凝集を抑制する。

分散剤の数平均分子量は、特に制限はないが、300～30000であることが好ましい。300以上の方が、得られる分散体の分散安定性が増す傾向があり、また、30000以下の方が、焼成がしやすい。

分散剤の具体例としては、ビックケミー社製の「Disperbyk-142」、「Disperbyk-145」、「Disperbyk-110」、「Disperbyk-111」、「Disperbyk-180」、「Byk-9076」、第一工業製薬製の「プライサーフM208F」、「プライサーフDBS」を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

[0030] 本実施形態の分散体に含まれるリン酸基を有する有機化合物の全分散体に対する含有率は0.10質量%以上20質量%以下であり、好ましくは0.20質量%以上15質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上8.0質量%以下である。該含有率が20質量%を超えると、焼成して得られる導電

膜において分散剤由来の残渣が多くなり導電性が悪くなる傾向がある。また、銅及び／又は銅酸化物微粒子が凝集せず、十分な分散性を得る為には0.10質量%以上であることが好ましい。

[0031] [(3) 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒、及び(4) 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒(分散媒)]

本実施形態の分散体で用いられる分散媒は、(3) : 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒と(4) : 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒の混合物を含む。後述する反転印刷によって塗布膜を形成する際、ブランケット上において(3)の一部が残り、分散体塗膜が半乾きの状態になることが重要である。また、(4)は、前述の表面エネルギー調整剤及び後述する分散剤と併せて用いることによって、分散体の大気中における分散安定性及び前記ブランケットへの塗工性の向上に寄与する。

[0032] 前記(3)の20℃における蒸気圧は、0.010Pa以上20Pa未満であり、好ましくは0.05Pa以上16Pa未満、より好ましくは0.1Pa以上14Pa未満である。分散体塗膜を半乾きの状態に維持するためには該蒸気圧は20Pa未満であることが好ましい。後述する焼成処理で除去でき、除去しきれなかった残差が導電性を悪化させることを抑制するために該蒸気圧は0.010Pa以上であることが好ましい。

[0033] 前記(4)の20℃における蒸気圧は、20Pa以上150hPa以下であり、好ましくは100Pa以上100hPa以下、より好ましくは300Pa以上20hPa以下である。溶媒の揮発速度が高くても、分散体における銅及び／又は銅酸化物微粒子の含有率を安定させやすくするために該蒸気圧は150hPa以下であることが好ましい。分散体塗膜を半乾きの状態にするまでの時間を適式にする為には該蒸気圧は20Pa以上であることが好ましい。

[0034] 本実施形態の分散体に含まれる(3)の全分散体に対する含有率は0.0

50質量%以上10質量%以下であり、好ましくは0.10質量%以上9.0質量%以下、より好ましくは0.20質量%以上8.0質量%以下である。該含有率が0.050質量%の方が、大気中において適式な乾燥速度となり、印刷不良が生じない傾向となり好ましい。また、後述する焼成処理で除去しきれなかった残渣が導電性を悪化させないようにする為に10質量%以下であることが好ましい。

(3)の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3メトキシ-3-メチルブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、オクタン、ノナン、デカン、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2-ペンタンジオール、4,2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキサジオール、オクタンジオール、トリエチレングリコール、トリ1,2-プロピレングリコール、グリセロール等が挙げられる。中でも炭素数10以下の多価アルコールがより好ましい。これらの多価アルコールを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。多価アルコールの炭素数が10を超えると、銅及び／又は銅酸化物微粒子の分散性が低下する場合がある。

[0035] (4)の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル、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、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルカーボネート、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、

n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、n-デカノール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールが挙げられる。中でも炭素数10以下のモノアルコールがより好ましい。炭素数10以下のモノアルコール中でも、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノールが分散性、揮発性及び粘性が特に適しているのをさらに好ましい。これらのモノアルコールを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。モノアルコールの炭素数が10を超えると、銅及び／又は銅酸化物微粒子の分散性の低下を抑制するためにモノアルコールの炭素数は10以下であることが好ましい。

[0036] [銅及び／又は銅酸化物微粒子]

本実施形態の分散体は銅及び／又は銅酸化物微粒子を含有する。銅及び／又は銅酸化物の具体例としては、銅、酸化第一銅、酸化第二銅、その他の酸化数をもった酸化銅、コア部が銅でありシェル部が酸化銅であるコア／シェル構造を有する粒子が挙げられる。これらは少量の不純物として金属塩及び金属錯体を含んでもよい。その中でも酸化第一銅と酸化第二銅は分散性が優れる傾向にあるので好ましい。酸化第一銅は低温焼結しやすい傾向にあるので特に好ましい。これらを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

[0037] 本実施形態の分散体に含まれる銅及び／又は銅酸化物微粒子の平均二次粒径には、特に制限はないが、好ましくは500nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは80nm以下である。平均二次粒径とは、

銅及び／又は銅酸化物粒子の一次粒子が複数個集まって形成される凝集体のことである。平均二次粒径が500nm以下であると、基板上に微細パターンを形成しやすい傾向があるので好ましい。

二次粒子を構成する一次粒子の平均一次粒径の好ましい範囲は100nm以下、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは20nm以下である。平均一次粒径が100nm以下の場合、後述する焼成温度を低くすることができる傾向にある。低温焼成が可能になる理由は、金属微粒子の粒径が小さいほど、その表面エネルギーが大きくなり、融点が低下するためと考えられる。

[0038] 本実施形態の分散体における銅及び／又は銅酸化物粒子の含有率は、全分散体中、0.50質量%以上60質量%以下であり、好ましくは1.0～60質量%、より好ましくは5.0～50質量%である。含有率が60質量%以下の方が、銅及び／又は銅酸化物粒子の凝集を抑制しやすくなる傾向がある。含有率が0.50質量%以上であると、焼成して得られる導電膜が薄くならず、導電性が良好となる傾向があるので好ましい。

[0039] 銅及び／又は銅酸化物微粒子は、市販品を用いてもよいし、合成して用いてもよい。市販品としては、C I K ナノテック製の平均一次粒径50nmの酸化第二銅微粒子がある。合成法としては、次の方法が挙げられる。

(1) ポリオール溶剤中に、水と銅アセチルアセトナト錯体を加え、一旦有機銅化合物を加熱溶解させ、次に、反応に必要な水を後添加し、さらに昇温して有機銅の還元温度で加熱する加熱還元する方法。

(2) 有機銅化合物（銅-N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン錯体）を、ヘキサデシルアミン等の保護剤存在下、不活性雰囲気中で、300℃程度の高温で加熱する方法。

(3) 水溶液に溶解した銅塩をヒドラジンで還元する方法。

この中でも、(3)の方法は操作が簡便で、かつ、粒径の小さい銅及び／又は銅酸化物が得られるので好ましい。

[0040] [銅及び／又は銅酸化物分散体の調製]

銅及び／又は銅酸化物分散体は、前述の銅及び／又は銅酸化物微粒子、分散媒、分散剤、及び表面エネルギー調整剤を、それぞれ所定の割合で混合し、例えば、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、2本ロール法、アトライター、バンバリーミキサー、ペイントシェイカー、ニーダー、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル等を用いて分散処理することにより、調製することができる。

銅及び／又は銅酸化物分散体を調製する際、必要に応じて添加剤を分散体に加えることができる。添加剤としては上述の表面エネルギー調整剤のほか、還元剤、有機バインダーなどを用いることができる。

前述の銅及び／又は銅酸化物、分散剤、分散媒、表面エネルギー調整剤、及びその他の添加剤の濃度によって、分散体の粘度及び表面エネルギーを調整することができる。

[0041] 次に、本発明の導電膜積層体について詳細に説明する。

[導電膜積層体]

本実施形態の導電膜は、上述した本発明の銅及び／又は銅酸化物の分散体を用いて形成された銅を含有することを特徴とする。

本実施形態の積層体の厚み方向上面からみた導電膜積層体の面積は、円換算で直径7インチ以上であることを特徴とし、より好ましくは10インチ以上、さらに好ましくは13インチ以上である。

[0042] [印刷方法]

基板上に分散体を印刷し、塗布膜を形成する方法としては特に制限されず、スクリーン印刷、スプレーコート、スピンコート、スリットコート、ダイコート、バーコート、ナイフコート、オフセット印刷、反転印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンサ印刷、グラビアダイレクト印刷、グラビアオフセット印刷などの方法を用いることができる。これらの印刷方法のうち、より高精細のパターニングを行うことができるという観点から、反転印刷が好ましい。

また、本実施形態の方法によれば、基板上に塗布液を所望のパターンに直

接印刷することができるため、従来のフォトリソグラフィを用いた手法に比較して、著しく生産性を向上させることができる。また従来のフォトリソグラフィでは作製が困難な面積が直径7インチ以上の導電膜積層体を、本実施形態の方法によって作製することができる。

[0043] [反転印刷]

本実施形態の分散体は、反転印刷によって基板上にパターン状の塗布膜を形成することができる。反転印刷法では、まず、ブランケットの表面に均一な厚みの分散体塗膜を形成する。ブランケットの表面材料は通常シリコンゴムから構成されており、このシリコンゴムに対して分散体が良好に付着し、均一な分散体塗膜が形成される必要がある。そのために分散体の粘度及び表面自由エネルギーを前述した範囲に選択することが望ましい。次いで、表面に均一な分散体塗膜が形成されたブランケットの表面を凸版に押圧、接触させ、凸版の凸部の表面に、ブランケット表面上の分散体塗膜の一部を付着、転移させる。これによりブランケットの表面に残った分散体塗膜には印刷パターンが形成される。次いで、この状態のブランケットを被印刷基板の表面に押圧して、ブランケット上に残った分散体塗膜を転写し、パターン状の塗布膜を形成する。

[0044] [焼成処理]

本実施形態の導電膜の製造方法における焼成は、金属又は金属化合物微粒子が融着して、金属微粒子焼結膜を形成することができる方法であれば特に制限はない。本発明の導電膜の製造方法における焼成は、例えば、焼成炉で行ってもよいし、プラズマ、加熱触媒、紫外線、真空紫外線、電子線、赤外線ランプアニール、フラッシュランプアニール、レーザーなどを用いてもよい。

得られる焼結膜が酸化されやすい場合には、非酸化性雰囲気中において分散体塗布膜を加熱処理することが好ましい。分散体中の還元剤のみで酸化物が還元されにくい場合には、還元性雰囲気で焼成することが好ましい。

非酸化性雰囲気とは酸素等の酸化性ガスを含まない雰囲気であり、不活性

雰囲気と還元性雰囲気がある。不活性雰囲気とは、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオンや窒素等の不活性ガスで満たされた雰囲気である。また、還元性雰囲気とは、水素、一酸化炭素等の還元性ガスが存在する雰囲気を指す。これらのガスを焼成炉中に充填して密閉系として分散体塗布膜を焼成してもよい。また、焼成炉を流通系にしてこれらのガスを流しながら分散体塗布膜を焼成してもよい。分散体塗布膜を非酸化性雰囲気で焼成する場合には、焼成炉中を一旦真空に引いて焼成炉中の酸素を除去し、非酸化性ガスで置換することが好ましい。また、焼成は、加圧雰囲気で行なってもよいし、減圧雰囲気で行なってもよい。

[0045] 焼成温度は、特に制限はないが、好ましくは 20°C 以上 400°C 以下、より好ましくは 50°C 以上 300°C 以下、さらに好ましくは 80°C 以上 200°C 以下である。 400°C 以下の方が、耐熱性の低い基板を使用することができるので好ましい。また、 20°C 以上の方が、焼結膜の形成が十分に進行し、導電性が良好となる傾向があるため好ましい。

[0046] 次に、本実施形態の導電膜について説明する。

[導電パターン]

本実施形態の導電膜は、前記基板上に、上述した本発明の銅又は銅酸化物分散体を用いてパターン状の塗布膜を形成し、焼成処理することによって得られるものである。当該導電膜の膜厚は、特に制限はないが、好ましくは $0.010\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.050\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲である。 $0.010\mu\text{m}$ より小さい場合、表面抵抗が大きくなる傾向がある。

当該導電膜の最小線幅については特に制限はないが、好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ である。 $0.10\mu\text{m}$ 以上だと、断線しにくい傾向がある。

当該導電膜の最小スペース幅については特に制限はないが、好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以

下、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。 $0.10\mu\text{m}$ 以上だと、ショートしにくい傾向がある。

また、本実施形態の導電膜の体積抵抗率は特に制限はないが、 $1.0\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。

[0047] 次に、本実施形態のトランジスタについて説明する。

[トランジスタ]

本実施形態のトランジスタは、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、絶縁層、半導体層を含む。これらの電極の内の少なくとも1つは、上述した銅又は銅酸化物分散体の反転印刷工程によって形成されたパターン状の導電膜である。

[0048] [電極]

本実施形態のトランジスタにおけるゲート電極、ソース電極、及びドレイン電極の内の少なくとも1つの電極は上述の導電膜の導電パターンを有する。電極の導電性及び生産性の観点から、上述の銅及び／又は銅酸化物の分散体の反転印刷によってパターンニングされた銅電極が好ましい。図1に、ソース電極及びドレイン電極の概要図を示す。

その他の電極については特に制限はない。材料としては例えば、金、銀、銅、アルミニウム、モリブデンなどの金属材料やインジウム錫酸化物などの酸化物材料、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホネート（PEDOT／PSS）やポリアニリンなどの導電性高分子などを用いることができる。パターンニング法としては、上述の印刷法のほか、スパッタリング法、パルスレーザ堆積法、真空蒸着法、CVD法、フォトリソグラフィ法、リフトオフ法などが挙げられる。

[0049] [半導体層]

半導体材料は特に限定されるものではないが、フレキシブルな基板を用いるためには有機半導体材料や酸化物半導体材料を用いることが望ましい。特に印刷法を用いて半導体層を形成する際には、有機半導体材料が好ましいが、印刷法により半導体層を形成できれば酸化物半導体材料であってもよい。

有機半導体材料としては、ポリチオフェン、ポリアリルアミン、フルオレンビチオフェン共重合体、およびそれらの誘導体のような高分子有機半導体材料、およびペンタセン、テトラセン、銅フタロシアニン、ペリレン、およびそれらの誘導体のような低分子有機半導体材料を用いることができる。また、カーボンナノチューブあるいはフラーレンなどの炭素化合物や半導体ナノ粒子分散体なども半導体層の材料として用いることができる。これらの有機半導体材料はトルエンなどの芳香族系の溶媒に溶解又は分散させてインキ状の溶液又は分散体として用いることができる。また、上述の溶媒に適当な分散剤や安定剤等の添加剤を加えてもよい。

有機半導体の印刷方法は特に制限されず、スクリーン印刷、スプレーコート、スピンコート、スリットコート、ダイコート、バーコート、ナイフコート、オフセット印刷、反転印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷、ディスペンサ印刷、グラビアダイレクト印刷、グラビアオフセット印刷などの方法を用いることができる。一般に、上記の有機半導体に関しては、溶剤に対する溶解度が低いため、低粘度溶液の印刷に適したフレキソ印刷、反転印刷、インクジェット印刷、ディスペンサ印刷が望ましい。特にフレキソ印刷は、印刷時間が短くインク使用量が少ないので最も好ましい。

[0050] 酸化物半導体材料としては、例えば、亜鉛、インジウム、スズ、タングステン、マグネシウム、ガリウムのうち一種類以上の元素を含む酸化物が挙げられる。酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛ガリウムインジウム ($In-Ga-Zn-O$) 等公知の材料が挙げられるが、これらの材料に限定されるものではない。これらの材料の構造は単結晶、多結晶、微結晶、結晶／アモルファスの混晶、ナノ結晶散在アモルファス、アモルファスのいずれであっても構わない。

酸化物半導体層の形成方法としては、スパッタリング法、パルスレーザ堆積法、真空蒸着法、CVD法、ゾルゲル法などの方法を用いて成膜した後に、フォトリソグラフィー法やリフトオフ法などを用いてパターンを形成することができる。より好ましいパターン形成方法は、酸化物半導体材料を溶媒

に分散させた分散体を印刷法により形成する方法である。印刷法としては、有機半導体の印刷法で述べたものと同様の方法を用いることができる。

[0051] [絶縁層]

ゲート絶縁層の材料としては、特に限定されるものではないが、一般に用いられるポリビニルフェノール、ポリメタクリル酸メチル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、パリレン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの高分子溶液、アルミナやシリカゲルなどの粒子を分散させた溶液、酸化シリコン、窒化シリコン、シリコンオキシナイトライド、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、ハフニウムアルミネート、酸化ジルコニア、酸化チタン等の無機材料などがある。また、PETやPEN、PEESなどの薄膜フィルムを絶縁膜として用いることもできる。

ゲート絶縁層の形成方法としては特に限定されるものではなく、真空蒸着法やスパッタリング法、CVDなどのドライ法やスピコート、スリットダイなどのウェット法、ラミネートなどの方法を適宜用いることができる。

[0052] [基板]

基板は特に制限されるものではなく、例えば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、高歪点ガラス、石英ガラス等のガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料が挙げられ、さらに高分子材料、紙などであってもよい。また、耐熱性の低い通常のソーダライムガラス等も使用することができる。本発明においては、基板としてプラスチックなどの高分子材料や紙も基板とすることができ、特に、樹脂フィルムを用いることができる点で、本発明のトランジスタは有用である。

基板として用いる樹脂フィルムとしては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ガラスーエポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、

液晶性高分子化合物などを挙げることができる。中でも、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）は好ましい。

[0053] 基板の厚さについては特に制限はないが、樹脂フィルムなどのプラスチック基板の場合には、通常 $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲である。 $10\mu\text{m}$ 以上であると、導電パターンを形成する際に基板の変形が抑制され、形成される導電パターンの形状安定性の点で好適である。また、 $300\mu\text{m}$ 以下であると巻き取り加工を連続して行う場合に、柔軟性の点で好適である。他方、基板が無機材料である場合には、通常 0.10mm 以上 1.0mm 以下程度、好ましくは 0.50mm 以上 5.0mm 以下程度である。

[0054] さらに、本実施形態のトランジスタには、必要に応じて封止層、遮光層などを好適に設けることができる。封止層の材料としてはゲート絶縁層の材料と同一の材料から選択して用いることができる。遮光層はゲート材料に記載されている材料にカーボンブラック等の遮光性材料を分散させたものを用いることができる。そのため、これらの形成方法もゲート絶縁層と同一の方法を用いることができる。

実施例

[0055] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。

尚、分散体の平均二次粒径は大塚電子製FPAR-1000を用いてキュムラント法によって測定した。

実施例で得られた導電膜の体積抵抗率は、三菱化学製の低抵抗率計ロレスターGPを用いて測定した。

実施例で得られたトランジスタの移動度は、株式会社TFFケースレイנסツルメンツ社製4200-SCS型 半導体パラメータ・アナライザを用いて測定した。

[0056] [実施例1]

水 800g 、1, 2-プロピレングリコール（和光純薬製） 400g の混合溶媒中に酢酸銅（II）（和光純薬製） 80g を溶かし、ヒドラジン（和

光純薬製) 24 gを加えて攪拌した後、遠心分離で上澄みと沈殿物に分離した。得られた沈殿物43 gに、Disperbyk-145 (ビッグケミー製) 6.0 g及びn-ブタノール (和光純薬製) 24 gを加え、ホモジナイザーを用いて分散した。次いで、n-ブタノールによる希釈と濃縮を繰り返し、酸化第一銅微粒子30 g、Disperbyk-145 6.0 g及びn-ブタノール24 gを含有する濃縮分散体60 gを得た。

[0057] [実施例2]

実施例1で得た濃縮分散体0.20 gに、n-ブタノール0.78 g、1,2-プロピレングリコール0.010 g及びサーフロンS-611 (セイミケミカル製) 0.010 gを加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は30 nmであった。この分散体をPEN基板 (帝人デュポン製) 上に反転印刷によってソース電極及びドレイン電極のパターン状に塗布し、マイクロ波プラズマ焼成機を用いて、0.8 kWで300秒加熱焼成し、導電膜積層体であるソース電極及びドレイン電極を得た。得られたパターンを図1に示す。導電膜積層体の面積は900 cm²だった。前記ソース電極及びドレイン電極の間のチャンネル部に有機半導体p-BTTT-C16 (MERCK製) をインクジェット法で印刷し、半導体層を形成した。次いで、有機半導体、ソース電極及びドレイン電極を覆うようにサイトップ (旭硝子社製) をスピンコートによって塗布し絶縁膜を形成した。前記酸化第一銅分散体を、前記絶縁膜上に反転印刷によってゲート電極のパターン状に塗布し、マイクロ波プラズマ焼成機を用いて、0.8 kWで300秒加熱焼成してゲート電極を形成し、銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は0.10 μm、最小線幅は5.0 μm、最小スペース幅は5.0 μm、体積抵抗率は $12 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果を以下の表1に示す。

[0058] [実施例3]

実施例1で得た濃縮分散体0.80 gに、n-ブタノール0.10 g、1

、 2-プロピレングリコール 0.080 g 及びサーフロン S-6110、 0.20 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 50 nm であった。

この分散体を用いて、実施例 2 と同様の方法で銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は 0.40 μm 、最小線幅は 5.0 μm 、最小スペース幅は 5.0 μm であった。電極部の体積抵抗率は $14 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $1.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果を以下の表 1 に示す。

[0059] [実施例 4]

実施例 1 で得た濃縮分散体 0.020 g に、*n*-ブタノール 0.97 g、1, 2-プロピレングリコール 2.0 mg 及びサーフロン S-6116、 0.0 mg を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 20 nm であった。

この分散体を用いて、実施例 2 と同様の方法で銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は 0.030 μm 、最小線幅は 5.0 μm 、最小スペース幅は 5.0 μm 、体積抵抗率は $14 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $1.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果を以下の表 1 に示す。

[0060] [実施例 5]

実施例 1 で得た濃縮分散体 0.20 g に、Disperbyk-145 (ビッグケミー製) 0.060 g、*n*-ブタノール 0.72 g、1, 2-プロピレングリコール 0.010 g 及びサーフロン S-611 (セイミケミカル製) 0.010 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 40 nm であった。

この分散体を用いて、実施例 2 と同様の方法で銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は 0.10 μm 、最小線幅は 5.0 μm 、最小スペース幅は 5.0 μm 、体積抵抗率は $22 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $6.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果

を以下の表 1 に示す。

[0061] [実施例 6]

実施例 1 で得た濃縮分散体 0.20 g に、Disperbyk-145 (ビッグケミー製) 0.13 g、*n*-ブタノール 0.65 g、1,2-プロピレングリコール 0.010 g 及びサーフロン S-611 (セイミケミカル製) 0.010 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 50 nm であった。

この分散体を用いて、実施例 2 と同様の方法で銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は 0.10 μm 、最小線幅は 5.0 μm 、最小スペース幅は 5.0 μm 、体積抵抗率は $500 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果を以下の表 1 に示す。

[0062] [実施例 7]

CIK ナノテック製の酸化第二銅微粒子 0.30 g に、Disperbyk-145 (ビッグケミー製) 0.060 g、*n*-ブタノール 0.61 g、1,2-プロピレングリコール 0.020 g 及びサーフロン S-611 (セイミケミカル製) 0.010 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 200 nm であった。

この分散体を用いて、実施例 2 と同様の方法で銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は、最小線幅は 5.0 μm 、最小スペース幅は 5.0 μm 、体積抵抗率は $32 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $4.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果を以下の表 1 に示す。

[0063] [実施例 8]

CIK ナノテック製の酸化第二銅微粒子 0.50 g に、Disperbyk-145 (ビッグケミー製) 0.10 g、*n*-ブタノール 0.33 g、1,2-プロピレングリコール 0.070 g、及びサーフロン S-611 (セ

イミケミカル製) 1.0 mgを加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は30 nmであった。

この分散体を用いて、実施例2と同様の方法で銅電極を有するトランジスタを得た。電極部の膜厚は0.50 μm 、最小線幅は5.0 μm 、最小スペース幅は5.0 μm 、体積抵抗率は $4.4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であった。半導体の移動度は $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。分散及び印刷の結果を以下の表1に示す。

[0064] [比較例1]

実施例1と同様の手順で、Disperbyk-145 (ビッグケミー製)を加えず、酸化第一銅微粒子30 g及びn-ブタノール30 gを含有する濃縮分散体60 gを得た。この濃縮分散体0.40 gに、n-ブタノール0.53 g、1,2-プロピレングリコール0.060 g及びサーフロンS-611 (セイミケミカル製)0.010 gを加え、ホモジナイザーを用いて分散を試みたが、分散剤Disperbyk-145 (ビッグケミー製)が含有されていなかったため、大気中において凝集した。平均二次粒径は900 nmであり、反転印刷には使えなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0065] [比較例2]

実施例1で得た濃縮分散体0.60 gに、n-ブタノール0.32 g及び1,2-プロピレングリコール0.080 gを加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は40 nmであった。

この分散体を、PEN基板上に反転印刷によってパターン状に塗布することを試みたが、表面エネルギー調整剤サーフロンS-611 (セイミケミカル製)が含有されていなかったため、ブランケット上に平滑な分散体塗膜を形成することができなかった。ブランケット上に平滑に分散体塗膜を形成できなかった例を図2に示す。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン

電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0066] [比較例 3]

実施例 1 で得た濃縮分散体 0.20 g に、*n*-ブタノール 0.79 g 及びサーフロン S-611 (セイミケミカル製) 0.010 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 30 nm であった。

この分散体を、PEN 基板上に反転印刷によってパターン状に塗布することを試みたが、炭素数 10 以下の多価アルコールである 1, 2-プロピレングリコール (和光純薬製) を含有していなかったため、印刷不良が発生し、所望の導電パターンが得られなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0067] [比較例 4]

実施例 1 で得た濃縮分散体 0.40 g に、*n*-ブタノール 0.44 g、1, 2-プロピレングリコール 0.15 g 及びサーフロン S-611 (セイミケミカル製) 0.010 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 30 nm であった。

この分散体を、PEN 基板上に反転印刷によってパターン状に塗布することを試みたが、炭素数 10 以下の多価アルコールの含有率が分散体中 10.0 質量%を超えたため、印刷不良が発生し、所望の導電パターンが得られなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0068] [比較例 5]

実施例 1 と同様の手順で、*n*-ブタノールの代わりに水を加え、酸化第一銅微粒子 30 g、Disperbyk-145 (ビッグケミー製) 6.0 g 及び水 24 g を含有する濃縮分散体 60 g を得た。この濃縮分散体 0.40 g に、水 0.53 g、1, 2-プロピレングリコール 0.060 g、及びサーフロン S-611 (セイミケミカル製) 0.010 g を加え、ホモジナイ

ザーを用いて分散を試みたが、炭素数10以下のモノアルコールが含有されていなかったため、大気中において凝集した。平均二次粒径は600nmであり、反転印刷には使えなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0069] [比較例6]

実施例1で得た濃縮分散体2.0mgに、n-ブタノール0.99g、1,2-プロピレングリコール1.0mg、及びサーフロンS-611（セイミケミカル製）4.0mgを加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は20nmであった。

この分散体を、PEN基板上に反転印刷によってパターン状に塗布することを試みたが、酸化第一銅微粒子の含有率が低いため、印刷不良が発生し、所望の導電パターンが得られなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0070] [比較例7]

CIKナノテック製の酸化第二銅微粒子0.70gに、Disperbyk-145（ビッグケミー製）0.14g、n-ブタノール0.15g、1,2-プロピレングリコール5.0mg、及びサーフロンS-611（セイミケミカル製）5.0mgを加え、ホモジナイザーを用いて分散を試みたが、酸化第二銅の含有率が高かったため、粘性が高く、ペースト状になった。平均二次粒径は測定できず、印刷には使えなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0071] [比較例8]

実施例1で得た濃縮分散体0.54gに、Disperbyk-145（ビッグケミー製）0.076g、n-ブタノール0.32g、1,2-プロピレングリコール0.027g及びサーフロンS-611（セイミケミカル

製) 0.027 g を加え、ホモジナイザーを用いて分散することによって、酸化第一銅分散体を得た。平均二次粒径は 30 nm であった。

この分散体を、PEN 基板上に反転印刷によってパターン状に塗布することを試みたが、表面エネルギー調整剤の含有率が分散体中 2.0 質量%を超えたため、印刷不良が発生し、所望の導電パターンが得られなかった。この分散体で基板上にソース電極及びドレイン電極を印刷できなかったため、電極の体積抵抗率を測定できなかった。

[0072]

[表1]

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
銅酸化物	10	40	1.0	10	10	30	50	20	30	10	20	20	0.10	70	27
BuOH	86	42	98	80	73	61	33	73	56	87	60		99	15	54
H ₂ O												69			
BYK	2.0	8.0	0.20	8.0	15	6.0	10		6.0	2.0	4.0	4.0	0.020	14	13
PG	1.0	8.0	0.20	1.0	1.0	2.0	7.0	6.0	8.0		15	6.0	0.10	0.50	2.7
S611	1.0	2.0	0.60	1.0	1.0	1.0	0.10	1.0		1.0	1.0	1.0	0.40	0.50	2.7
粒径	30	50	20	40	50	200	300	900	40	30	30	600	20	—	30
印刷	A	A	A	A	A	A	A	—	B	B	B	—	B	—	B
膜厚	0.1	0.4	0.03	0.1	0.1	0.3	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比抵抗	12	14	14	22	500	32	44	—	—	—	—	—	—	—	—
移動度	2.0	1.0	1.0	0.60	0.20	0.40	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—

[0073] 上記表中の略号等の意味は以下のとおりである：

銅酸化物：酸化第一銅又は酸化第二銅の含有率、単位はw t %

B u O H : n - ブタノールの含有率、単位は w t %

H₂O : 水の含有率、単位は w t %

B Y K : D i s p e r b y k - 1 4 5 の含有率、単位は w t %

P G : 1 , 2 - プロピレングリコールの含有率、単位は w t %

S 6 1 1 : サーフロン S - 6 1 1 の含有率、単位は w t %

粒径 : 平均二次粒径、単位は n m

印刷 : A … 印刷良好、B … 印刷不良

膜厚 : 単位は μ m

比抵抗 : 体積抵抗率、単位は $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$

移動度 : 半導体の移動度、単位は $10^{-2} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$

産業上の利用可能性

[0074] 本発明に係るトランジスタは、銅又は銅酸化物分散体の印刷工程によって形成された微細なパターン状の電極を有する。そのため、本発明に係るトランジスタは高性能な電子デバイス等の用途に好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅を含有する導電膜を基板上に積層した導電膜積層体であって、導電膜積層体の面積が円換算で直径7インチ以上である前記導電膜積層体。
- [請求項2] 前記導電膜が、銅及び／又は銅酸化物の分散体の印刷によって形成される、請求項1に記載の導電膜積層体。
- [請求項3] 前記印刷が反転印刷である、請求項1又は2に記載の導電膜積層体。
- [請求項4] 前記導電膜の最小線幅が0.10 μ m以上30 μ m以下であり、かつ、最小スペース幅が0.10 μ m以上30 μ m以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電膜積層体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の導電膜積層体の導電膜の形成に用いるための、銅及び／又は銅酸化物の分散体であって、該分散体は、銅及び／又は銅酸化物微粒子0.50質量%以上60質量%以下と、下記(1)～(4)：
- (1) 表面エネルギー調整剤、
 - (2) リン酸基を有する有機化合物、
 - (3) 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒0.050質量%以上10質量%以下、及び
 - (4) 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒、
- とを含有する、前記分散体。
- [請求項6] 前記(1)表面エネルギー調整剤は、含フッ素界面活性剤である、請求項5に記載の分散体。
- [請求項7] 前記含フッ素界面活性剤の含有量は、0.10質量%以上2.0質量%以下である、請求項6に記載の分散体。
- [請求項8] 前記(2)リン酸基を有する有機化合物の含有量は、0.10質量%以上20質量%以下である、請求項5～7のいずれか1項に記載の

分散体。

[請求項9] 前記(3) 20℃における蒸気圧0.010Pa以上20Pa未満である溶媒は、炭素数10以下の多価アルコールである、請求項5～8のいずれか1項に記載の分散体。

[請求項10] 前記(4) 20℃における蒸気圧20Pa以上150hPa以下である溶媒は、炭素数10以下のモノアルコールである、請求項5～9のいずれか1項に記載の分散体。

[請求項11] 前記銅及び／又は銅酸化物は、酸化第一銅又は酸化第二銅である、請求項5～10のいずれか1項に記載の分散体。

[請求項12] 前記銅及び／又は銅酸化物は、酸化第一銅である、請求項11に記載の分散体。

[請求項13] ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、絶縁層、及び半導体層を含むトランジスタであって、該ゲート電極、該ソース電極、及び該ドレイン電極の内の少なくとも1つの電極が、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電膜、又は請求項5～12のいずれか1項に記載の分散体の反転印刷によって形成された導電膜である前記トランジスタ。

[請求項14] 銅及び／又は銅酸化物微粒子0.50質量%以上60.0質量%以下と、下記(1)～(4)：

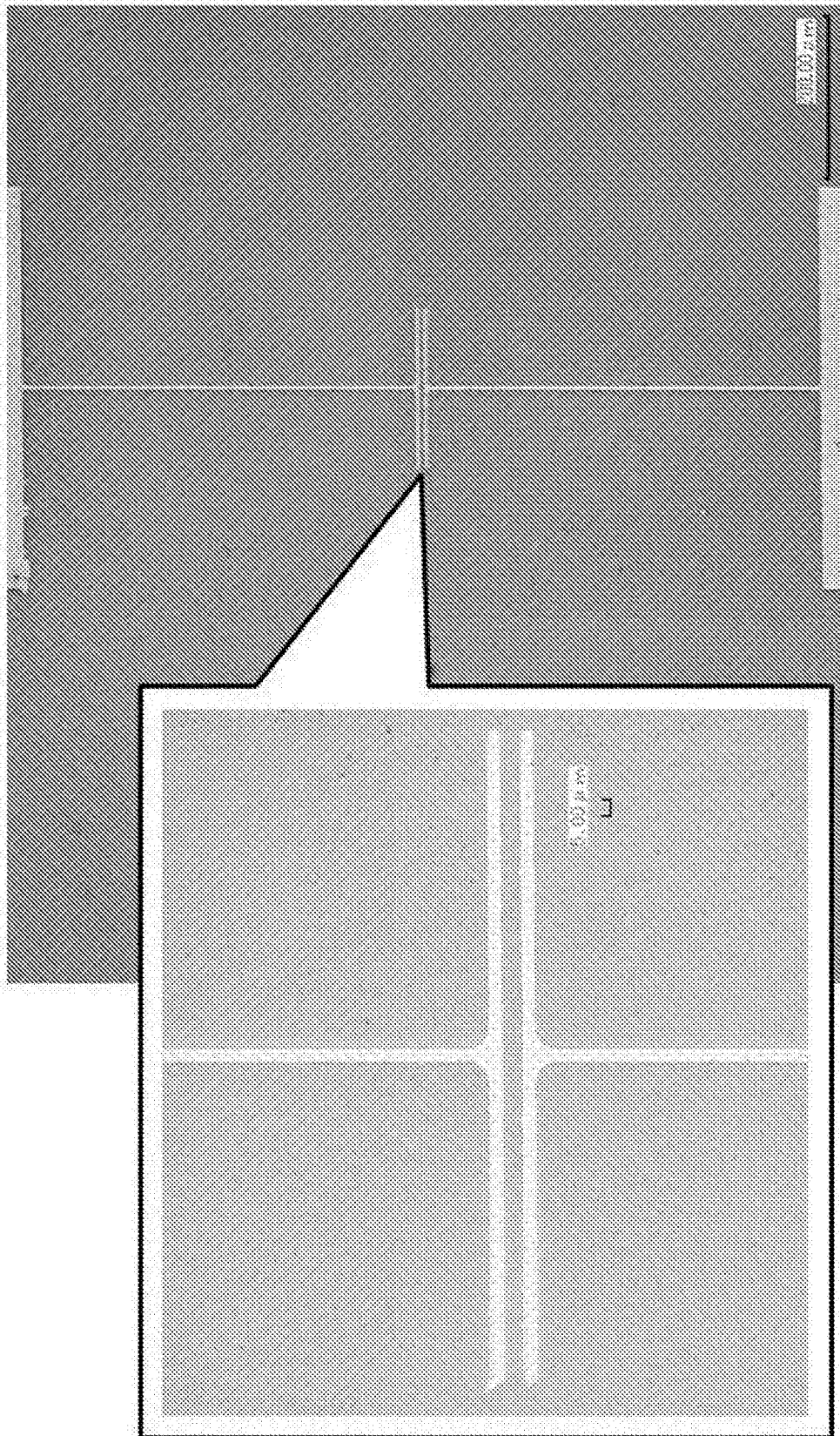
(1) 含フッ素界面活性剤0.10質量%以上2.0質量%以下、

(2) リン酸基を有する有機化合物0.10質量%以上20質量%以下、

(3) 炭素数10以下の多価アルコール0.050質量%以上10質量%以下、及び

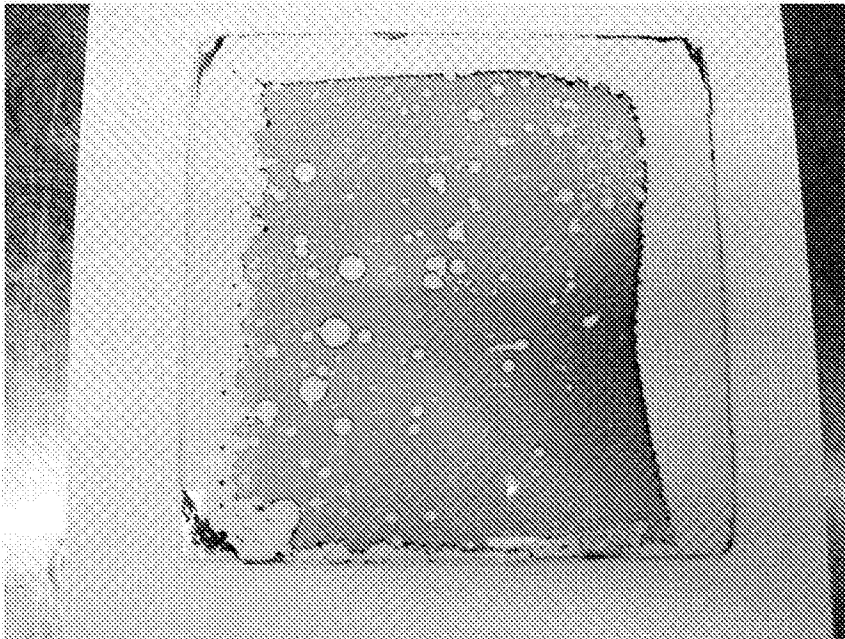
(4) 炭素数10以下のモノアルコール、
とを含有する、銅及び／又は銅酸化物の分散体。

[図1]

1
[図1]

[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09D11/03(2014.01)i, C09D11/52(2014.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/12(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)

H01B5/14, C09C1/62, C09D11/03, C09D11/52, H01B1/20, H01L21/288, H01L29/786, H05K1/09, H05K3/12

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	WO 2008/111484 A1 (DIC Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text & JP 4375499 B & US 2010/0148131 A1 & EP 2139007 A1 & CN 101632136 A & KR 10-2010-0014950 A & TW 200848480 A	1-4 5-14
Y	WO 2013/073200 A1 (Ishihara Chemical Co., Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraph [0043] & JP 2013-105605 A & JP 5088761 B & TW 201333972 A	5-14

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2014 (15.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-109966 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0022], [0042] (Family: none)	11-12
X	JP 2010-129790 A (Tokyo Electron Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2013-503234 A (LG Chem, Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text & US 2012/0207918 A1 & WO 2011/025229 A2 & KR 10-2011-0023776 A & CN 102482522 A & TW 201134895 A	5, 14
A	WO 2012/115475 A2 (HANWHA CHEMICAL CORP.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text & JP 2014-507510 A & US 2014/0008586 A1 & EP 2679639 A2 & KR 10-2012-0098456 A & TW 201239899 A	5, 14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09D11/03(2014.01)i, C09D11/52(2014.01)i,
H01B1/20(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i,
H05K3/12(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. H01B5/14, C09C1/62, C09D11/03, C09D11/52, H01B1/20, H01L21/288, H01L29/786, H05K1/09, H05K3/12

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 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 請求項の番号
X Y	WO 2008/111484 A1（D I C株式会社）2008.09.18, 全文 & JP 4375499 B & US 2010/0148131 A1 & EP 2139007 A1 & CN 101632136 A & KR 10-2010-0014950 A & TW 200848480 A	1-4 5-14
Y	WO 2013/073200 A1（石原薬品株式会社）2013.05.23, 段落[0043] & JP 2013-105605 A & JP 5088761 B & TW 201333972 A	5-14
Y	JP 2013-109966 A（日立化成株式会社）2013.06.06, 段落【0022】、 【0042】（ファミリーなし）	11-12

☒ 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 5 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

▲辻▼ 弘輔

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 2 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X	JP 2010-129790 A (東京エレクトロン株式会社) 2010.06.10, 全文、 全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2013-503234 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013.01.31, 全 文 & US 2012/0207918 A1 & WO 2011/025229 A2 & KR 10-2011-0023776 A & CN 102482522 A & TW 201134895 A	5, 14
A	WO 2012/115475 A2 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 2012.08.30, 全 文 & JP 2014-507510 A & US 2014/0008586 A1 & EP 2679639 A2 & KR 10-2012-0098456 A & TW 201239899 A	5, 14