

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/116746 A1

(43) 国際公開日

2010年10月14日(14.10.2010)

PCT

(51) 国際特許分類:

C22C 9/01 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
H01J 9/02 (2006.01) H01L 23/52 (2006.01)
H01J 11/02 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/002573

(22) 国際出願日:

2010年4月8日(08.04.2010)

(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 2009-095628 2009年4月10日(10.04.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤隆彦 (KATO, Takahiko) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 内藤孝 (NAITO,

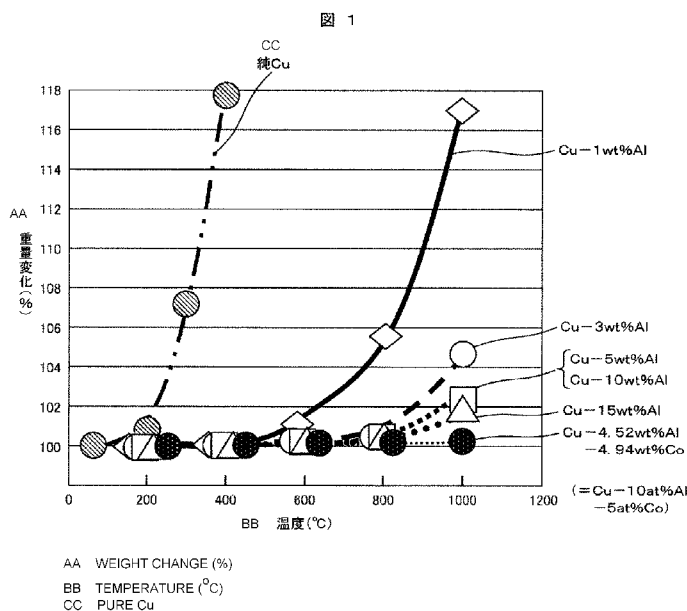
Takashi) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 山本浩貴 (YAMAMOTO, Hiroki) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 青柳拓也 (AOYAGI, Takuya) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 渡辺精一 (WATANABE, Seichi) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 エネルギー変換マテリアル研究センター内 Hokkaido (JP). 三浦誠司 (MIURA, Seiji) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 大学院工学研究科内 Hokkaido (JP). 坂口紀史 (SAKAGUCHI, Norihito) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 エネルギー変換マテリアル研究センター内 Hokkaido (JP). 青島一貴 (AOSHIMA, Kazuki) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 大学院工学研究科内 Hokkaido (JP). 大久保賢二 (OHKUBO, Kenji) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 エネル

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC COMPONENT PROVIDED WITH Cu-Al-Co-BASED ALLOY ELECTRODE OR WIRING

(54) 発明の名称: Cu-Al-Co系合金の電極・配線を具備した電子部品

【図1】



(57) Abstract: Provided is an electronic component using a Cu-based electrical conducting material which can prevent oxidation during a heat treatment, even in an oxidative atmosphere, and prevent an increase in electrical resistance. Disclosed is an electronic component provided with an electrode or a wiring, characterized in that a three-component alloy consisting of Cu, Al and Co elements is used as a Cu-based wiring material by which oxidation of the electrode or wiring can be prevented. Specifically disclosed is an electronic component provided with an electrode or a wiring, characterized in that the electrode or wiring partially or entirely comprises a three-component alloy which has a chemical composition consisting of 10-25 at% of Al, 5-20 at% of Co and the balance of Cu with unavoidable impurities, and in which two phases, namely, a Cu solid solution comprising Al and Co dissolved in Cu and a Co-Al intermetallic compound, are present together.

(57) 要約: 本発明は、酸化雰囲気中での熱処理でも酸化を抑制でき、電気抵抗の増加を抑制可能なCu系導電部材を用いた電子部品を提供することを目指す。開示される電子部品は、電極または配線として、Cu、Al、及びCoの3元素から成る3元素合金を用いることを特徴とする。具体的には、前記電極または配線の一部または全部が、Al含有量: 10at%~25at%, Co含有量: 5at%~20at%, 残部がCu及び不可避免不純物で構成される化学組成を有し、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体と、Co-Al金属間化合物の2相が共存した3元素合金であることを特徴とする。

的とし、電極または配線を有する電子部品において、該電極・配線の酸化を防ぐことのできるCu系配線材料として、Cu、Al、及びCoの3元素から成る3元素合金を用いることを特徴とする。具体的には、前記電極または配線の一部または全部が、Al含有量: 10at%~25at%, Co含有量: 5at%~20at%, 残部がCu及び不可避免不純物で構成される化学組成を有し、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体と、Co-Al金属間化合物の2相が共存した3元素合金であることを特徴とする。

WO 2010/116746 A1



ギー変換マテリアル研究センター内 Hokkaido
(JP).

(74) 代理人: ポレール特許業務法人(Polaire I.P.C.); 〒
1040032 東京都中央区八丁堀二丁目 7 番 1 号
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, 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,
JP, 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, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, 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))

明 細 書

発明の名称：

Cu－Al－Co系合金の電極・配線を具備した電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、酸化を抑制できる銅系の電極・配線用材料、及び、それを電極・配線・コンタクト部品に用いた電子部品に関する。

背景技術

[0002] 配線、電極、コンタクト材料などの導電部材を有する電子部品は、その製造過程で酸化雰囲気に接しない製造プロセスを採用して製造できる場合、LSI配線に代表されるように、配線あるいは電極材料として純Cuが用いられている。一方、大型プラズマディスプレイなどの典型的な製造プロセスでは、金属配線はガラス誘電体に埋め込まれ、製造過程では、酸化雰囲気例えば400℃以上の高温領域で熱処理を施されることになる。また、太陽電池や低温焼成セラミックス（LTCC）などの電極では、さらに高い温度において大気中で焼成されるプロセスで製造されている。このため、酸化雰囲気を伴う高温製造プロセスを伴う導電部材には高温の熱処理でも酸化に耐える（高温で還元される）Ag配線などが実用化されているが、コスト低減と耐マイグレーション性向上の観点から信頼性の高いCu系の材料の配線化が強く望まれる。しかし、Cuは200℃を超える温度において酸化により導電性を失ったり、ガラス誘電体に接している場合には、ガラス誘電体中に泡の発生などを顕著に生じさせるなどの障害が生ずるため、純Cu金属単独での配線化は酸化雰囲気を伴う高温製造プロセスを伴う電子部品製品では実用化に至っていないのが現状である。

[0003] 従来技術では、Cuを主成分として、Moを0.1～3.0wt%含有し、Cuの粒界にMoを均質に混入させることにより、Cu全体の耐候性を向上させる電子部品材料が知られている（例えば、特許文献1）。この従来技術では、Moの添加を必須とし、Moと共に、Al、Au、Ag、Ti、Ni

、C o、S i かなる群から1または複数の元素を合計で0.1～3.0 w t %添加して、M o 単独添加時よりさらに耐候性を改善させる試みがなされている。しかし、この合金ではA l、A u、A g、T i、N i、C o、S i かなる群から1または複数の元素を合計で3.0 w t %以上添加すると逆に耐候性が劣化することが指摘されている。またM o の添加を必須とするため、材料コストも高く、市場コストの低い電子部品製品の実用に適さないという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-91907号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 電子部品に用いられる配線、電極、あるいはコンタクト材料のような導電部材として、コスト低減と耐マイグレーション性向上の観点から信頼性の高いC u系の材料の配線化が強く望まれている。しかし、上述したように、配線あるいは電極材料にC u系の材料を用いる場合、酸化雰囲気を伴う高温製造プロセスによって、C u系材料の電極・配線自身が酸化により導電性を失ったり、またはC u系配線材料がガラス誘電体に接している場合には、その界面においてガラスやガラスセラミックス中に泡が発生してしまうという問題がある。これは、製造過程において、酸化雰囲気中で200℃以上、特に400℃以上の高温熱処理プロセスを含む方法で製造される際に、純C uないしC u系金属かなる導電部材が酸化されて金属部分の導通が不能になったり、あるいは純C uないしC u系金属の表面に生成される酸化物層と、これに接するガラス又はガラスセラミックスが高温で反応することにより気泡が生成されるためである。この気泡の発生により、耐電圧低下などの問題が生ずるため、これらの電子部品の製造が困難であるという問題点があった。ここで、C u系配線材料がガラス誘電体に接している場合としては、配線と

接する部材がガラスやガラスセラミックスである場合のほかに配線自体にガラス成分を含む場合も含んでいる。

- [0006] 本発明は、上述の問題を踏まえ、酸化雰囲気中での熱処理でも酸化を抑制でき、電気抵抗の増加を抑制可能なCu系導電部材を用いた電子部品を提供することを目的とする。さらに、ガラスまたはガラスセラミックスと接する構造を有する電子部品において、該ガラスまたはガラスセラミックス中の気泡の発生を抑制可能でかつマイグレーション耐性に優れたCu系導電部材を用いた電子部品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、電極または配線を有する電子部品において、該電極・配線の酸化を防ぐことのできるCu系配線材料として、Cu、Al、及びCoの3元素から成る3元系合金を用いることを特徴とする。具体的には、前記電極または配線の一部または全部が、Al含有量：10at%～25at%、Co含有量：5at%～20at%、残部がCu及び不可避不純物で構成される化学組成を有し、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体と、CoAl金属間化合物の2相が共存した3元系合金であることを特徴とする。また、前記電極または配線がガラスあるいはガラスセラミックス部材と接する構造を有することを特徴とする。
- [0008] なお、本発明の3元系合金に含まれる不可避不純物とは、合金の製造過程で合金原料から持ち込まれる元素や製造過程で混入する元素を意味する。不可避不純物の含有量は1wt%以下にすることが望ましい。また、ガラスあるいはガラスセラミックス部材と接する配線や電極の形態としては、例えば、ガラスあるいはガラスセラミックス部材の表面に配線や電極が形成された構造や、配線や電極の表面をガラスあるいはガラスセラミックス部材で被覆した構造や、ガラスあるいはガラスセラミックス部材に設けられた孔に配線や電極が設けられた構造等である。
- [0009] 本合金の提供により、Cu系電極・配線の酸化を防ぐことができるだけでなく、ガラスまたはガラスセラミックスと接する構造を有する場合には、該

ガラスまたはガラスセラミックス中の気泡の発生を抑制可能であり、かつマイグレーション耐性に優れたCu系配線材料を有する電子部品の製造が可能となる。

[0010] また、上述した本発明の合金により、酸化雰囲気中での熱処理でも酸化を抑制できるだけでなく、電気抵抗の増加を抑制可能なCu系の電極・配線・コンタクト用材料を提供することができる。

[0011] また、本発明は、少なくとも導電性金属材料粉末とガラス粉末を混合し、焼成してなる配線用材料であって、導電性金属成分がAl含有量：10at%～25at%、Co含有量：5at%～20at%、残部がCu及び不可避不純物で構成した電極・配線用材料を特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、酸化雰囲気中での熱処理でも酸化を抑制可能であり、かつ、電気抵抗の増加を抑制可能なCu系導電部材、該Cu系導電部材を用いた電子部品を提供することができる。また、ガラス又はガラスセラミックス部材と接する配線を有する電子部品において、ガラス又はガラスセラミックスの気泡の発生を抑制可能でマイグレーション耐性に優れたCu系配線材料を用いた電子部品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]種々のCu系材料の大気中熱分析時における酸化による重量増加挙動の温度依存。

[図2]純Cuの熱分析結果。

[図3]Cu-1wt%A l合金の熱分析結果。

[図4]Cu-3wt%A l合金の熱分析結果。

[図5]Cu-5wt%A l合金の熱分析結果。

[図6]Cu-10wt%A l合金の熱分析結果。

[図7]Cu-15wt%A l合金の熱分析結果。

[図8]Cu-10at%A l-5at%Co合金の熱分析結果。

[図9]Cu-A l-Co系3元合金状態図中における化学組成と耐酸化特性及

び電気抵抗特性との関係。

[図10] Cu-AI-Co系3元合金状態図を用いた低電気抵抗発現の説明図。

[図11] 純Cu配線上の誘電体ガラス中に生じた気泡発生状況。

[図12] 純Cu及びCu-AI-Co合金材料上の誘電体ガラス中の気泡発生有無確認試験結果。

[図13] 導電性金属粒子粉末及びガラス粉末を混合して製造する電子部品配線の詳細製造工程。

[図14] Cu-10at%Ai-10at%Co合金配線の透過電子顕微鏡写真。

[図15] 本発明の配線材料を用いたプラズマディスプレイの断面図。

[図16] 電子部品配線の比抵抗に及ぼす導電性金属粒子粉末及びガラス粉末混合体中のCu-AI-Co合金粉末含有量の影響。

[図17] スパッタリング法により作製した本発明の配線材料を用いたプラズマディスプレイの断面図。

[図18] 純Cuを用いた比較電子部品配線から誘電体ガラス中に発生した気泡の光顕観察結果。

[図19] 本発明のスパッタターゲットの一例を示す図。

[図20] 本発明の配線材料を用いた低温焼成ガラスセラミック多層配線基板の断面図。

[図21] 多層配線基板を焼成する熱処理条件を説明する図。

[図22] 代表的な太陽電池素子の構成を示す断面図。

[図23] 代表的な太陽電池素子の構成を示す受光面図。

[図24] 代表的な太陽電池素子の構成を示す裏面図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明に至った本発明者らの研究結果と、本発明の実施形態について詳細を述べる。

[0015] 図1は、比較材として用いた純Cu、及びCu-AI系2元合金と、本発

明のCu-AI-Co系3元合金を、大気中において熱分析(TG-DTA)測定し、酸化による重量増加量を調べた結果である。図2～8において、測定結果を、TG curve(熱重量分析曲線: Thermogravimetry curve)及びDTA curve(示差熱分析: Differential Thermal Analysis curve)で示した。重量増加は、熱分析時の温度に対してプロットした。この場合の熱分析昇温速度は10°C/minであった。純Cuは200°C以上の温度で著しい酸化を起こし重量が増加しているが、Alを添加すると、その添加量の増大に伴い、酸化による重量増加が、抑えられていることが判る。これらの挙動に対し、Cu-AI合金にCoを添加した3元合金は、他の比較材料が顕著な酸化現象を示す800°C以上の高温においても、極めて良好な耐酸化性を示し、重量増加が殆どない。ここで使用したCu-AI-Co系3元合金は、Cu-10at%Al-5at%Co(重量%では、Cu-4.52wt%Al-4.94wt%Co)の化学組成を有するものであるが、例えば、1000°Cにおける重量増加は僅か0.21%であった。図2～図7は、図1の作成に使用した実際の熱分析(TG-DTA)測定結果の生データであり、図1のエビデンスデータとして示した。

[0016] 図9は、Cu-AI-Co系の3元合金状態図上に、各定点組成において、1000°C大気中暴露時の酸化重量増加と電気抵抗を、各々熱分析法と4端子法により調べ、その結果を図中に挿入した4分類の記号で表し、状態図上にプロットした。状態図は600°CにおけるCu-AI-Co系3元合金状態図としたが、それより高温でも、記号をプロットした組成近傍では、相の状態が殆ど変わらないものである。また、この状態図では、内側に線状のグリッドとして原子%(at%)を、外側に目盛として重量%(wt%ないしmass%)を、各々明示した。電子部品、特に、システムオンフィルム、テープキャリアパッケージ、低温焼成セラミックスの多層配線基板、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、あるいは太陽電池などでは、電気抵抗値が10μΩcm以下、1000°C大気中暴露時の酸化重量増加が0.5%以下であれば、電極・配線・コンタクト材料として使用し

ても十分製品のスペックを満足することができる。そこで、図9の状態図中において、上記2つの条件を満足できる特性を有する化学組成の位置には、白抜きの丸記号を付与した。この図から、白抜き丸記号で表す特性が発現できる組成範囲が、Cu-AI-Co系3元合金におけるAl含有量が10 at %～25 at %、Co含有量が5 at %～20 at %の範囲に存在することが判明した。図9において、座標の符号の意味は表1に示すとおりである。

[0017] [表1]

○	電気抵抗: $\leq 10 \mu \Omega \text{ cm}$, 1000°C大気中暴露時酸化重量増加: $\leq 0.5\%$
⊗	電気抵抗: $\leq 10 \mu \Omega \text{ cm}$, 1000°C大気中暴露時酸化重量増加: $\geq 1.0\%$
⓪	電気抵抗: $> 10 \mu \Omega \text{ cm}$, 1000°C大気中暴露時酸化重量増加: $\leq 1.0\%$
●	電気抵抗: $> 10 \mu \Omega \text{ cm}$, 1000°C大気中暴露時酸化重量増加: $> 1.0\%$

[0018] 次に、電気抵抗を $10 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下まで低減できる組成が、Cu-AI-Co系3元状態図（図9）の特定領域中に存在することについて、図10を用いて考察する。

[0019] 図10において、記号の意味は表2に示すとおりである。

[0020] [表2]

○	電気抵抗: $\leq 10 \mu \Omega \text{ cm}$, 1000°C大気中暴露時酸化重量増加: $\leq 0.5\%$
⓪	電気抵抗: $> 10 \mu \Omega \text{ cm}$, 1000°C大気中暴露時酸化重量増加: $\leq 1.0\%$

[0021] なお、図9、10において、 β 、 γ_1 、 δ 、 ε_2 、 η_1 、 τ 、 ω 、 κ 、 ψ は金属間化合物を示し、通常平衡状態図に出現するものである。出典は、Edited by Petzow and G. Effenberg, Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Volume 4, p. 170である。

β ; AlCu_3

γ_1 ; Al_4Cu_9

δ ; $\sim\text{Al}_2\text{Cu}_3$ (<680°C)

ε_2 ; $\sim\text{Al}_2\text{Cu}_3$ (<850–560°C)

η_1 ; AlCu

τ ; Al_5CoCu_4

ω ; $\sim\text{Al}_6\text{CoCu}_3$

κ ; $\sim\text{Al}_3\text{CoCu}$

ψ ; $\sim\text{Al}_{10}\text{Co}_3\text{Cu}$

[0022] また、矢印Aは斜線領域であり、 $\text{Cu}_{\text{固溶体}}-\text{CoAl}_{\text{化合物}}$ の二相領域を示し、矢印Bは $\text{Cu}_{\text{固溶体}}-\text{CoAl}_{\text{化合物}}$ の二相領域において、 $\text{Cu}_{\text{固溶体}}$ 中のAl濃度が最低となる組成ラインを示す。

[0023] 図9の3元系状態図の内側グリッド表示は原子% (a t %) であり、3元系状態図の外側の目盛表示は重量% (w t %) である。

[0024] 図10は、図9と同じ600°CにおけるCu-Al-Co系3元状態図を示している。例えば、Al含有量10 a t %のラインに着目すると、Co含有量が約10 a t %以下では、斜線を施した領域に入っていることが判る。この斜線領域は、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体（図中では $\text{Cu}_{\text{固溶体}}$ と表現）と、CoAl金属間化合物（図中では $\text{CoAl}_{\text{化合物}}$ と表現）の2相が共存する領域であり、この領域内でCoの含有量を高めれば高めるほど、CoAl金属間化合物の形成量が増大し、Cu固溶体中のAl濃度が減少する。従って、この斜線の領域において点線で示した組成ライン（例えば、 $\text{Cu}-10 \text{ a t \% Al}-10 \text{ a t \% Co}$ ）では、Cu固溶体中のAl濃度が最低になる。すなわち、Cu固溶体中の電気抵抗はAl濃度減少と共に引き下げられるため、斜線領域においてCo含有量を増大させるほど、AlとCoの化合物の生成量が増大して、Cu固溶体は純Cuに近づく方向に組成を変化させ、この結果、Cu固溶体の電気抵抗値は引き下げられたものと考えることができる。一方、例えば、10 a t % Al組成ラインにおいて、Co添

加量が10at%を超えると、Alと化合物を形成する量以上のCoが、Cu固溶体中に含有されてゆくことになり、結果としてCu固溶体の電気抵抗値は、Co含有量の増大と共に増大してゆくことになる。従って、この場合には、図中に示すように、スペックとして設定した $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下という条件より抵抗値が増大してしまったものと考えられる。

[0025] この結果、Al含有量が10at%~25at%、Co含有量が5at%~20at%の範囲であり、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体と、Co-Al金属間化合物の2相が共存したCu-Al-Co系3元合金により、電気抵抗値が $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下、 1000°C 大気中暴露時の酸化重量増加が0.5%以下とすることができる。

[0026] 本発明者らは、前記の基本的な試験結果に基づき、CuにAl及びCoを添加した3元合金が極めて優れた耐酸化特性と低電気抵抗の両方の特性を有することを見出し、電子部品への適用可能性を検討した。

[0027] 第一に、誘電体ガラスに接したスパッタ配線構造を有する部品への適用性を実験的に確認した。図11に示すように、スパッタにより作製したCu系材料1を、誘電体ガラスペーストで埋め込んで乾燥させた後、 610°C で30分間大気中熱処理し、スパッタ配線構造を作製した。ここで、Cu系材料1として本発明のCu-Al-Co三元合金と比較材として純Cuを用いた。これらのCu系材料1の酸化挙動を、誘電体層2中の泡3の発生状況を光学顕微鏡で観察することにより評価した。図12に、図11の誘電体層2側から光学顕微鏡観察を実施した結果を示す。純Cuでは、無数の泡が発生し、酸化が顕著に進行したことを示しているが、Cu-Al-Co合金では、全く泡が発生せず酸化が起こらなかった。CuにAlを10at%以上、Coを5at%以上添加した場合には、同様に全く泡が発生せず、かつ、Alの含有量の上限を25at%、Coの含有量の上限を20at%とすることにより、電気抵抗も $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下とすることができた。その結果、Al含有量が10at%~25at%、Co含有量が5at%~20at%のCu-Al-Co系3元合金を、誘電体ガラスに接した導電性金属材料から構成

される電子部品用金属材料に適用できることを確認した。

[0028] 第二に、導電性金属材料粉末とガラス粉末を混合して作製される導電性金属材料から構成される電子部品用金属材料への適用性を検討した。図13には、導電性金属材料粉末として、アトマイズ法により作製したCu-Al-Co合金粒子粉末と、ガラス粉末、比較材として同方法を用いて作製した純Cu粒子粉末とガラス粉末を混合して、電子部品配線を製造した詳細製造工程を示す。粒子粉末は分粒を経て、配線厚さ以下のサイズを有する粒子粉末とした。ここでは、粒子粉末の平均粒径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ となるように分粒した。これらの導電性金属材料粒子粉末とガラス粉末は、バインダー及び溶剤と共にペースト化し、印刷法により配線成形し、 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で30分間大気中にて焼成し、最終配線形成を行った。配線成形には、種々の方法を用いることができるが、ここでは低コストのスクリーン印刷法を用いた。アトマイズ粉末の熱分析を実施した結果、CuにAlを10at%以上、Coを5at%以上添加した場合には、 1000°C においても、重量増加が0.5%以下であった。最終的に形成した配線は、4端子法を用い電気抵抗を測定した。

[0029] 電子部品用の配線の電気抵抗値としては、 $10 \mu\Omega\text{cm}$ 程度以下が望ましい。 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 大気中焼成条件では、Al含有量を10at%~25at%、Co含有量を5at%~20at%とすることにより、Cu配線では十分な電気導電性（ $10 \mu\Omega\text{cm}$ 以下）を有し、同方法で作製したAg粒子を用いた配線の電気抵抗値以下となり、Ag配線の代替として使用できることが判った。但し、アトマイズ法を用いて作製した粒子粉末は球状粉末であるが、その後、ボールミルなどでフレーク化（板状化）しても同じ効果が得られ、球状粉末とフレーク粉末を混合させた場合には、焼成後の電気抵抗が、球状のみの場合に比較して約1/2程度まで、引き下げることができた。さらに、上記アトマイズ粉末を 500°C 以上の温度で真空中あるいは不活性ガス中あるいは水素を含む還元雰囲気中で熱処理を施した後に、図13の工程に沿って配線形成した場合には、アトマイズのまま粉末を使用した場合に

比較して、電気抵抗値を最大約40%程度まで引き下げることができた。

[0030] 図13において、印刷はガラス基板上にスクリーン印刷をする工程であり、焼成（配線形成）は、400℃～800℃において大気中で焼成処理をする工程であり、評価は電気抵抗を評価する工程である。

[0031] 図14に示す配線は、図13に示す方法によって作製した配線であり、焼成条件は大気中800℃、3秒間の熱処理を採用し、トンネル炉を用いて実施した。電子顕微鏡組織には、Cu固溶体の地の中に、針状のCoAl化合物が生成されている。このことは、Co添加効果により電気抵抗の低減がなされる上述の機構（図10の考察）を裏付けるものである。

[0032] 以上の結果から、Al含有量を10at%～25at%、Co含有量を5at%～20at%、残部をCu及び不可避不純物とし、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体と、CoAl金属間化合物の2相が共存したCu-Al-Co系3元合金の導電性金属材料により、ガラスやガラスセラミックスと共存した材料構成で、かつ製造過程で酸化雰囲気曝され、かつ200℃以上の高温熱処理プロセスを含む方法で製造される電子部品製品に適用しても、酸化しない配線、電極、コンタクト部品などを製造することができることを明らかにした。従って、本発明の電子部品用金属材料を、ガラスやガラスセラミックスと共存した材料構成で、かつ製造過程で酸化雰囲気曝され、かつ200℃以上、より実質的には400℃以上の高温熱処理プロセスを含む方法で製造される電子部品製品に用いることにより、酸化しないCu系の配線、電極、コンタクト部品を製造できるため、安価でかつマイグレーション耐性にすぐれた信頼性の高い電子部品を提供できる。高温熱処理プロセスにおいて、本発明の合金が酸化しない上限の確認温度は、現状の試験範囲である1050℃であり、1050℃までの大気中またはガラスないしガラスセラミックス共存下での熱処理プロセスを経ても酸化しない電極や配線構造などの構成物を形成できることを確認した。従って、本発明のCu-Al-Co系3元合金から成る電子部品用金属材料で形成される配線、電極、コンタクト部品は、システムオンフィルム（SOF: System On Film）、テ

ーキャリアパッケージ（TCP：Tape Carrier Package）、低温焼成セラミックス（LTCC：Low Temperature Co-fired Ceramics）多層配線基板、プラズマディスプレイ（PDP）、液晶ディスプレイ（LCD）、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、または太陽電池等の電子部品に適用することができ、本発明の耐酸化特性が有効に発揮される。

[0033] 以下に、本発明の最良の実施形態を示す実施例を挙げる。

実施例 1

[0034] 本発明をプラズマディスプレイパネルに適用した例を説明する。プラズマディスプレイパネルの断面図の概要を図15に示す。

[0035] プラズマディスプレイパネルでは、前面板10、背面板11が100～150 μ mの間隙をもって対向させて配置され、各基板の間隙は隔壁12で維持されている。前面板10と背面板11の周縁部は封着材料13で気密に封止され、パネル内部に希ガスが充填されている。隔壁12により区切られた微小空間（セル14）には蛍光体が充填される。赤色、緑色、青色の蛍光体15、16、17がそれぞれ充填された3色のセルで1画素を構成する。各画素は信号に応じ各色の光を発光する。

[0036] 前面板10、背面板11には、ガラス基板上に規則的に配列した電極が設けられている。前面板10の表示電極18と背面板11のアドレス電極19が対となり、この間に表示信号に応じて選択的に100～200Vの電圧が印加され、電極間の放電により紫外線20を発生させて蛍光体15、16、17を発光させ、画像情報を表示する。表示電極18、アドレス電極19は、これら電極の保護と、放電時の壁電荷の制御等のために、誘電体層21、22で被覆される。誘電体層21、22には、ガラスの厚膜が使用される。

[0037] 背面板11には、セル14を形成するために、アドレス電極19の誘電体層22の上に隔壁12が設けられる。この隔壁12はストライプ状あるいはボックス状の構造体である。

[0038] 表示電極18、アドレス電極19としては、現在一般的にはAg厚膜配線が使用されている。前述したごとく、コスト低減とAgのマイグレーション

対策のためには、A g 厚膜配線から C u 厚膜配線への変更が好ましいが、そのためには、酸化雰囲気において C u 厚膜配線の形成、焼成時に C u が酸化され電気抵抗が低下しないこと、酸化雰囲気において誘電体層の形成、焼成時に C u と誘電体層とが反応して C u が酸化され電気抵抗が低下しないこと、さらに C u 厚膜配線近傍に空隙（気泡）が発生し耐圧が低下しないこと等の条件が挙げられる。表示電極 18 及びアドレス電極 19 の形成は、スパッタリング法によっても可能であるが、価格低減のためには印刷法が有利である。また、誘電体層 21, 22 は、一般的には印刷法で形成される。印刷法で形成される表示電極 18, アドレス電極 19, 誘電体層 21, 22 は、酸化雰囲気中で 450 ~ 620 °C の温度範囲で焼成されることが一般的である。

[0039] 背面板 11 のアドレス電極 19 に直交するように、前面板 10 の表面に表示電極 18 を形成した後に、誘電体層 21 を全面に形成する。その誘電体層 21 の上には、放電から表示電極 18 等を保護するために、保護層 23 が形成される。一般的には、その保護層 23 には、MgO の蒸着膜が使用される。一方、背面板 11 には、アドレス電極 19 を形成した後、セル形成領域に誘電体層 22 を形成し、その上に隔壁 12 が設けられる。ガラス構造体よりなる隔壁は、少なくともガラス組成物とフィラーを含む構造材料よりなり、その構造材料を焼結した焼成体から構成される。隔壁 12 は、隔壁部に溝が切られた揮発性シートを貼り付け、その溝に隔壁用のペーストを流し込み、500 ~ 600 °C で焼成することによって、シートを揮発させるとともに隔壁 12 を形成することができる。また、印刷法にて隔壁用ペーストを全面に塗布し、乾燥後にマスクして、サンドブラストや化学エッチングによって、不要な部分を除去し、500 ~ 600 °C で焼成することにより隔壁 12 を形成することもできる。隔壁 12 で区切られたセル 14 内には、各色の蛍光体 15, 16, 17 のペーストをそれぞれ充填し、450 ~ 500 °C で焼成することによって、蛍光体 15, 16, 17 をそれぞれ形成する。

[0040] 通常、別々に作製した前面板 10 と背面板 11 を対向させ、正確に位置合

わせし、周縁部を420～500℃でガラス封着する。封着材料13は、ディスペンサー法あるいは印刷法により事前に前面板10あるいは背面板11のどちらか一方の周縁部に形成される。一般的には、封着材料13は背面板11の方に形成される。また、封着材料13は蛍光体15, 16, 17の焼成と同時に事前に仮焼成されることもある。この方法を取ることによって、ガラス封着部の気泡を著しく低減でき、気密性の高い、すなわち信頼性の高いガラス封着部が得られる。ガラス封着は、加熱しながらセル14内部のガスを排気し、希ガスを封入し、パネルが完成する。封着材料13の仮焼成時やガラス封着時に、封着材料13が表示電極18やアドレス電極19と直接的に接触することがあり、電極を形成する配線材料と封着材料13が反応して、配線材料の電気抵抗を増加させることは好ましくなく、この反応を防止する必要がある。

[0041] 完成したパネルを点灯するには、表示電極18とアドレス電極19の交差する部位で電圧を印加して、セル14内の希ガスを放電させ、プラズマ状態とする。そして、セル14内の希ガスがプラズマ状態から元の状態に戻る際に発生する紫外線20を利用して、蛍光体15, 16, 17を発光させて、パネルを点灯させ、画像情報を表示する。各色を点灯させるときには、点灯させたいセル14の表示電極18とアドレス電極19との間でアドレス放電を行い、セル内に壁電荷を蓄積する。次に表示電極対に一定の電圧を印加することで、アドレス放電で壁電荷が蓄積されたセルのみ表示放電が起こり、紫外線20を発生させることによって、蛍光体を発光させる仕組みで画像情報の表示が行われる。

[0042] 先ず、本発明のCu-Al-C合金粉末とガラス粉末からなる配線材料が前面板10の表示電極18と背面板11のアドレス電極19へ適用できるかどうかの事前検討を行った。平均粒径が1～2μmのCu-Al-C合金粉末と平均粒径が1μmのガラス粉末を種々の割合で配合し、さらにバインダーと溶剤を加えて配線用ペーストを作製した。ガラス粉末としては軟化点が450℃前後の無鉛低温軟化ガラス、バインダーとしてエチルセルロー

ス、溶剤としてブチルカルビトールアセテートを用いた。作製した配線用ペーストをプラズマディスプレイパネルに使用されるガラス基板上に印刷法を用いて塗布し、大気中530℃で30分加熱して配線を形成した。作製した配線の電気抵抗値を測定し、比抵抗を求めた。図16に本発明のCu-AI-Co合金粉末の含有量と配線の比抵抗の関係を示す。Cu-AI-Co合金粉末の含有量が75vol.%以上（ガラス粉末の含有量が25vol.%以下）の配線では、ほとんど酸化されることなく、配線の比抵抗が十分に低くなっていることが確認できた。従って、ガラス粉末の含有量を25vol.%以下とすることにより、本発明のCu-AI-Co合金の粉末は配線材料として使用できる。また、Cu-AI-Co合金粉末の含有量を85vol.%以上（ガラス粉末の含有量が15vol.%以下）とすることにより、さらに良好な耐酸化性を付与できるため、Cu-AI-Co合金粉末の含有量を85vol.%以上とすることが、より好ましい。これらの場合において、Cu-AI-Co合金粉末の化学組成は、Cuに10at%～25at%のAlを添加すると共に、同時にCoを5at%以上添加することで耐酸化性付与を可能とできるが、好ましくは、Co含有量を20at%までの範囲で、図10のCu固溶体-CoAl化合物二相合金において、点線で示されるCu固溶体中のAl濃度が最低となる組成ラインに沿って添加することで十分な耐酸化性と低電気抵抗特性が確保できる。但し、このCu-AI-Co合金粉末には、不可避不純物を含んでいた。

[0043] 配線中のガラス粉末の含有量を少なくすると、前面板、背面板であるガラス基板から配線が剥離しやすくなった。ガラス粉末の含有量が3vol.（体積）%以上であれば、配線をガラス基板へ強固に形成できた。すなわち、Cu-AI-Co合金粉末の含有量を65～97vol.%、ガラス粉末の含有量を3～35vol.%とすることにより、配線材料として有効に使用できる。低抵抗化の観点からはガラス粉末の含有量の上限値は25vol.%以下、より好ましくは15vol.%以下とすることが望ましい。また、配線材料にさらに低熱膨張フィラー粉末を混合すると、配線はより剥離しにくくなる。しかし、フ

ィラー粉末を混合すると比抵抗が増加するため、通常ではその混合量は20 vol. %以下とする必要がある。

[0044] 比較例として、確認のため、純Cuの粉末を配線材料として用い、同様に試験したが、大気中530℃での加熱では著しく酸化され、配線材料として使うことができなかった。

[0045] 上記の検討結果から、平均粒径が1~2 μm のCu-Al-Co合金粉末を85 vol. %、平均粒径が1 μm のガラス粉末を15 vol. %からなる配線材料を選定し、前面板10の表示電極18と背面板11のアドレス電極19へ適用することによって、図15で示したプラズマディスプレイパネルを試作した。この配線材料は、上記と同様にバインダーとしてエチルセルロース、溶剤としてブチルカルビトールアセテートを混合し、配線用ペーストとした。これを印刷法にて前面板10及び背面板11へ塗布し、大気中530℃で30分焼成することによって表示電極18とアドレス電極19を形成した。さらにその上に誘電体層21、22のガラスを被覆した。誘電体層21、22のガラスも同様に平均粒径が1 μm のガラス粉末に、バインダーと溶剤を加え、ペーストとし、それを印刷法によりほぼ全面に塗布し、大気中610℃で30分焼成した。ガラス粉末としては軟化点が560℃前後の無鉛ガラス、バインダーとしてエチルセルロース、溶剤としてブチルカルビトールアセテートを用いた。そして、前面板10と背面板11を別々に作製し、外周部をガラス封着することによって、プラズマディスプレイパネルを作製した。本発明の配線材料を用いた表示電極18、アドレス電極19は酸化による変色もなく、また表示電極18と誘電体層21、アドレス電極19と誘電体層22の界面部に空隙の発生もなく、パネルに搭載できることが分かった。

[0046] 続いて、作製したプラズマディスプレイパネルの点灯試験を行った。表示電極18、アドレス電極19の電気抵抗が大きくなることもなく、また耐圧が低下することなく、さらにAgのようにマイグレーションすることなく、パネル点灯できた。その他においても支障がある点は認められなかった。

[0047] 本発明の配線材料は、プラズマディスプレイパネルに限らず、太陽電池等

の配線材料としても適用できる。現状では太陽電池の配線にも A g 粉末とガラス粉末からなる配線材料が使用されており、本発明の配線材料に変更することで大きなコスト低減を図ることができた。

実施例 2

- [0048] 実施例 1 で作製した図 15 のプラズマディスプレイパネルで、表示電極 18 とアドレス電極 19 にスパッタリング法にて配線材料を形成した。図 17 に示すように配線材料としては金属 Cr 膜 24、本発明の Cu-AI-Co 合金膜 25、そして再び金属 Cr 膜 26 を順次形成し、三層構造とした。一層目の金属 Cr 膜 24 は前面板 10、背面板 11 と Cu-AI-Co 合金膜との密着性を向上するため、また三層目の金属 Cr 膜 26 は誘電体層 21、22 とのぬれ性を向上するために形成した。それぞれの膜厚は一層目の金属 Cr 膜 24 が $0.2\ \mu\text{m}$ 、二層目の Cu-AI-Co 合金膜 25 が $3.0\ \mu\text{m}$ 、三層目の金属 Cr 膜 26 が $0.1\ \mu\text{m}$ とし、実施例 1 と同様にプラズマディスプレイパネルを作製して評価した。なお、スパッタターゲットには、金属 Cr のバルク材料と Cu-AI 合金のバルク材料からなる円板を、各々の層の形成に用いた。
- [0049] 本発明の配線材料を用いた表示電極 18、アドレス電極 19 の側面部分には空隙の発生もなく、パネルに搭載できることが分かった。続いて、作製したプラズマディスプレイパネルの点灯試験を行った結果、表示電極 18、アドレス電極 19 の電気抵抗が大きくなることもなく、また耐圧が低下することなく、さらに A g のようにマイグレーションすることなく、パネル点灯できた。その他においても支障がある点は認められなかった。
- [0050] 比較例として、確認のため、配線材料の二層目の Cu-AI-Co 合金膜 25 を純 Cu 膜に変えて、表示電極 18 とアドレス電極 19 へ搭載し、上記同様にパネル試作した。表示電極 18、アドレス電極 19 の側面部分と誘電体層 21、22 との界面部には、空隙が発生する箇所が多々認められ、耐電圧が半減した。
- [0051] スパッタリング法による上記三層配線からなる表示電極 18、アドレス電

極 19 で良好なパネル評価結果となったので、次に三層目の金属 Cr 膜 26 を取り除いた二層配線で表示電極 18 とアドレス電極 19 へ搭載し、図 15 のプラズマディスプレイパネルを作製した。膜厚は上記同様に一層目の金属 Cr 膜 24 を $0.2 \mu\text{m}$ 、二層目の Cu-Al-Co 合金膜 25 を $3.0 \mu\text{m}$ とした。本発明の配線材料を用いた表示電極 18、アドレス電極 19 は酸化による変色もなく、また表示電極 18 と誘電体層 21、アドレス電極 19 と誘電体層 22 の界面部に空隙の発生もなく、パネルに搭載できることが分かった。続いて、作製したプラズマディスプレイパネルの点灯試験を行った結果、上記同様に支障がある点は認められず、二層配線においても良好なパネルを製作できることが分かった。

[0052] これに関しても、比較例として、確認のため、配線材料の二層目の Cu-Al-Co 合金膜 25 を純 Cu 膜に変えて、表示電極 18 とアドレス電極 19 へ搭載し、上記同様にパネル試作した。表示電極 18、アドレス電極 19 の純 Cu 膜は著しく酸化され、しかも誘電体層 21、22 との界面部には空隙が多数発生していた。図 18 に、純 Cu 膜で形成した配線と誘電体層間に発生した大気泡の光学顕微鏡により観察した結果を示す。この気泡は配線材料表面に生成される酸化物層と誘電体が高温で反応することにより発生するものである。従って、純 Cu 配線はパネルに適用できなかった。

[0053] 以上のように、最下層を Cr とした Cu-Al-Co 合金による表示電極を用いることにより、最上層の Cr の有無にかかわらず、誘電体との反応による気泡発生を抑制できる。同様に、最下層を酸化 Cr 層としても Cu-Al-Co 合金と背面板の密着性を保つことができる。最下層に、厚みを調整した酸化 Cr 層を用い、酸化 Cr 層表面反射光と Cu-Al-Co 合金面反射光を干渉させる事により、正面から見た表示電極の色調を調整することができ、例えば黒色～暗色や褐色にする事が可能である。

実施例 3

[0054] 実施例 2 のパネル試作において、配線材料に適用した Cu-Al-Co 合金膜のスパッタターゲットについて検討した。実施例 2 では、Cu-Al-

Cu合金からなるスパッタターゲットを用いた。本実施例では、それ以外のスパッタターゲットを用いて、所望のCu-AI-Cu合金膜が形成できるかどうかを確認した。

[0055] 先ず図19に示すように、Cu、AI及びCuが合金を形成せずに各々が単独に単体金属としてターゲットを構成するスパッタターゲットを製作した。このスパッタターゲットは、純Cuの円板27に多数個の貫通穴を開け、その貫通穴の形状にあった純AI28及び純Cu28を封入し、表面研磨したものである。純Cu円板への純AIないし純Cuの充填は、スパッタされた膜の組成均一性を考慮して、貫通穴のサイズと個数を決めた。図19では貫通穴は、円形（円筒形）であるが、短冊状（直方体）でもよく、さらには、ターゲット表面形状を扇状としたCuとAI及びCu金属を交互に組み合わせたターゲットでもよい。このスパッタターゲットを用いて、成膜した結果、CuとAI及びCuが組成的に所望の濃度に混ざり合い、Cu-AI-Cu合金からなるスパッタターゲットと同等のCu-AI-Cu合金膜が得られた。すなわち、酸化による抵抗変化が少なく、かつ誘電体層のガラスとも反応しにくいスパッタ膜は、本実施例のスパッタターゲットによっても得られることが判った。また、Cu単体のスパッタターゲットとAI単体及びCu単体のスパッタターゲットを用いて複数のスパッタターゲットにより、所定のAI及びCu含有量を有するCu-AI-Cu合金を形成することもできる。この際、複数のターゲットを回転させながらスパッタを行う方法や、スパッタするターゲットを交換しながらCu、AI及びCuのスパッタを繰り返し行い、CuとAI及びCuの積層膜を形成し、積層膜を熱処理することでCu-AI-Cu合金を形成する方法等を用いることができる。

[0056] 本実施例のスパッタターゲットは、Cu-AI-Cu合金からなるスパッタターゲットより安価に製作することが可能である。Cu-AI-Cu合金からなるスパッタターゲットでは、Cu-AI-Cu合金のバルク元材から製作する必要があるが、本実施例のスパッタターゲットは、世の中に広く普及されている純Cuと純AI及び純Cuを組み合わせることにより製作でき

るメリットがある。

実施例 4

[0057] 本実施例では、図20に示すLTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) の多層配線基板 (5層) を製作した。配線30は三次元的に形成されている。この製作方法では、先ずガラス粉末とセラミックス粉末からなるグリーンシート31を作製し、所望の位置に貫通孔32を開ける。そして、配線30用ペーストを印刷法で塗布するとともに、貫通孔32にも充填する。必要に応じて、グリーンシート31の裏面にも配線30用ペーストを印刷法にて塗布する。その際には、表面に塗布した配線30用ペーストを乾燥してから行う。配線30用ペーストをそれぞれ形成したグリーンシート31を積層して、通常では大気中900℃前後で焼成し、LTCCの多層配線基板が製作される。配線30用のペーストとしては、通常は高価なAgペーストが使用される。マイグレーション対策に有利で、しかも安価なCuペーストを使用する際には窒素雰囲気中で焼成されるが、脱バインダーがうまくいかず、緻密な多層配線基板を得ることが難しかった。また、グリーンシート31中のガラスとCuの配線30が接する部分でガラスの軟化、流動によってCuが酸化され、配線30の電気抵抗が大きくなってしまう問題があった。さらに、ガラスとの反応による空隙が界面部に発生することがあった。これは配線30を断線することがあり、好ましくはない現象である。

[0058] 本実施例では、配線30用ペーストとして本発明のCu-Al-Co合金粉末 (平均粒径: 1 μm) を用いた。また、バインダーとしてカーボンの残渣が少ないニトロセルロース、溶剤としては酢酸ブチルを用いた。これらの材料から構成される配線30用ペーストを用いて図15の多層配線基板 (5層) を製作した。この多層配線基板を焼成する熱処理条件は、本発明のCu-Al-Co合金 (本例ではCu-10at%Al-5at%Coを使用) が酸化雰囲気中で1050℃までは完全に酸化されないことから、図21に示す温度プロファイルのように700℃まで大気中、700~900℃まで窒素雰囲気とした。また、窒素雰囲気中で900℃、60分保持し、700℃

まで冷却されたところで、大気中に戻した。製作した多層配線基板は、700℃までにほぼ完全に脱バインダーが完了していたため、緻密に焼成されていた。また、Cu-Al-Co合金の配線30は、ほとんど酸化されることはなく、電気抵抗が大きくなることはなかった。さらにガラスとの反応による配線近傍部の空隙も発生することがなく、高性能化と低コスト化を両立した多層配線基板を提供できるようになった。熱処理に用いられる温度プロファイルと雰囲気はこの限りではなく、Al含有量を10at%~25at%、Co含有量を5at%~20at%、残部がCu及び不可避不純物とすることにより900℃大気中での熱処理でも同様の効果を得ることができた。この際、図10のCu固溶体-CoAl化合物二相合金において、点線で示されるCu固溶体中のAl濃度が最低となる組成ラインに沿って添加することで十分な耐酸化性と低電気抵抗特性が確保できる。

実施例 5

[0059] 本実施例では、本発明の電極を太陽電池素子の電極へ適用した例について説明する。代表的な太陽電池素子の断面図、受光面及び裏面の概要を図22、図23及び図24に示す。

[0060] 通常、太陽電池素子の半導体基板130には、単結晶または多結晶シリコンなどが使用される。この半導体基板130は、ホウ素などを含有し、p形半導体とする。受光面側は、太陽光の反射を抑制するために、エッチングにより凹凸を形成する。その受光面にリンなどをドーピングし、n型半導体の拡散層131をサブミクロンオーダーの厚みで生成させるとともに、p形バルク部分との境界にpn接合部を形成する。さらに受光面に窒化シリコンなどの反射防止層132を蒸着法などによって膜厚100nm前後で形成する。

[0061] 次に受光面に形成される受光面電極133と、裏面に形成される集電電極134及び出力取出し電極135の形成について説明する。通常、受光面電極133と出力取出し電極135にはガラス粉末を含む銀電極ペースト、集電電極134にはガラス粉末を含むアルミニウム電極ペーストが使われ、ス

クリーン印刷にて塗布される。乾燥後、大気中500～800℃程度で焼成され、電極形成される。その際に、受光面では、受光面電極133に含まれるガラス組成物と反射防止層132とが反応して、受光面電極133と拡散層131が電氣的に接続される。また、裏面では、集電電極134中のアルミニウムが半導体基板130の裏面に拡散して、電極成分拡散層136を形成することによって、半導体基板130と集電電極134、出力取出し電極135との間にオーミックコンタクトを得ることができる。

[0062] 実施例1で使用したと同様のCu-AI-Co金属粒子とリン酸溶液を用い、受光面電極133と出力取出し電極135へ適用することによって、図22～図24で示した太陽電池素子を試作した。Cu-AI-Co金属粒子を100重量部に対して、リン酸溶液を30重量部添加し、超音波を30分かけてリン酸溶液中に金属粒子を分散させた。これを受光面電極133用と出力取出し電極135用のペーストとして用いた。

[0063] 先ず、上記集電電極134用アルミニウム電極ペーストを図22及び図24に示すように半導体基板130の裏面にスクリーン印刷で塗布し、乾燥後、赤外線急速加熱炉にて大気中で600℃まで加熱した。600℃での保持時間は3分とした。これにより、先ず半導体基板130の裏面に集電電極134を形成した。

[0064] 次に、拡散層131と反射防止層132を形成してある半導体基板130の受光面と、既に集電電極134が形成してある半導体基板130の裏面に、スクリーン印刷で、図22～図24に示すように塗布し、乾燥した後に赤外線急速加熱炉にて大気中で750℃まで加熱した。保持時間は1分とした。

[0065] 作製した太陽電池素子は、受光面では受光面電極133と拡散層131が形成された半導体基板130が電氣的に接続されていた。また、裏面では電極成分拡散層136が形成され、半導体基板130と集電電極134、出力取出し電極135との間にオーミックコンタクトを得ることができた。さらに、85℃、85%の高温高湿試験を100時間実施し、電極の配線抵抗や接

触抵抗が大きくなるようなことは殆どなかった。

[0066] 用いるCu-AI-Co金属粒子の化学組成を、Al含有量を10at%～25at%、Co含有量を5at%～20at%、残部がCu及び不可避不純物から成るように変化させても、太陽電池素子は同様に作動し、金属粒子組成として種々の選択が可能であることを確認した。この際、図10のCu固溶体-CoAl化合物二相合金において、点線で示されるCu固溶体中のAl濃度が最低となる組成ラインに沿って添加することで十分な耐酸化性と低電気抵抗特性が確保できる。また、受光面と裏面を800℃で3秒間熱処理して各電極を形成することもでき、1050℃以下であれば、種々の太陽電池素子構造に見合った熱処理条件を選ぶことも可能であることが判った。

[0067] 以上より、本発明の電極は、実施例1で説明したプラズマディスプレイパネルと同様に、太陽電池素子の電極としても展開できることが分かった。また、高価なAg電極の代替となり得るので、コスト低減にも貢献することができる。

[0068] 本発明の電極の代表的な適用例として、プラズマディスプレイパネルと太陽電池素子を説明したが、これら2つの電子部品に限った用途ではなく、その他の電子部品の電極としても広く適用できるものである。特に、高価なAg電極を多数使用している電子部品では、本発明の電極を適用することによって、大きなコスト低減を図ることが可能である。

符号の説明

- [0069] 1 Cu系材料
2, 21, 22 誘電体層
3 泡
10 前面板
11 背面板
12 隔壁
13 封着材料

- 1 4 セル
- 1 5, 1 6, 1 7 赤色, 緑色, 青色の蛍光体
- 1 8 表示電極
- 1 9 アドレス電極
- 2 0 紫外線
- 2 3 保護層
- 2 4, 2 6 金属クロム膜
- 2 5 Cu-AI-Co合金膜
- 2 7 純Cuの円板
- 2 8 純Al及び純Co
- 3 0 配線
- 3 1 グリーンシート
- 3 2 貫通孔
- 1 3 0 半導体基板
- 1 3 1 拡散層
- 1 3 2 反射防止層
- 1 3 3 受光面電極
- 1 3 4 集電電極
- 1 3 5 出力取り出し電極
- 1 3 6 電極成分拡散層

請求の範囲

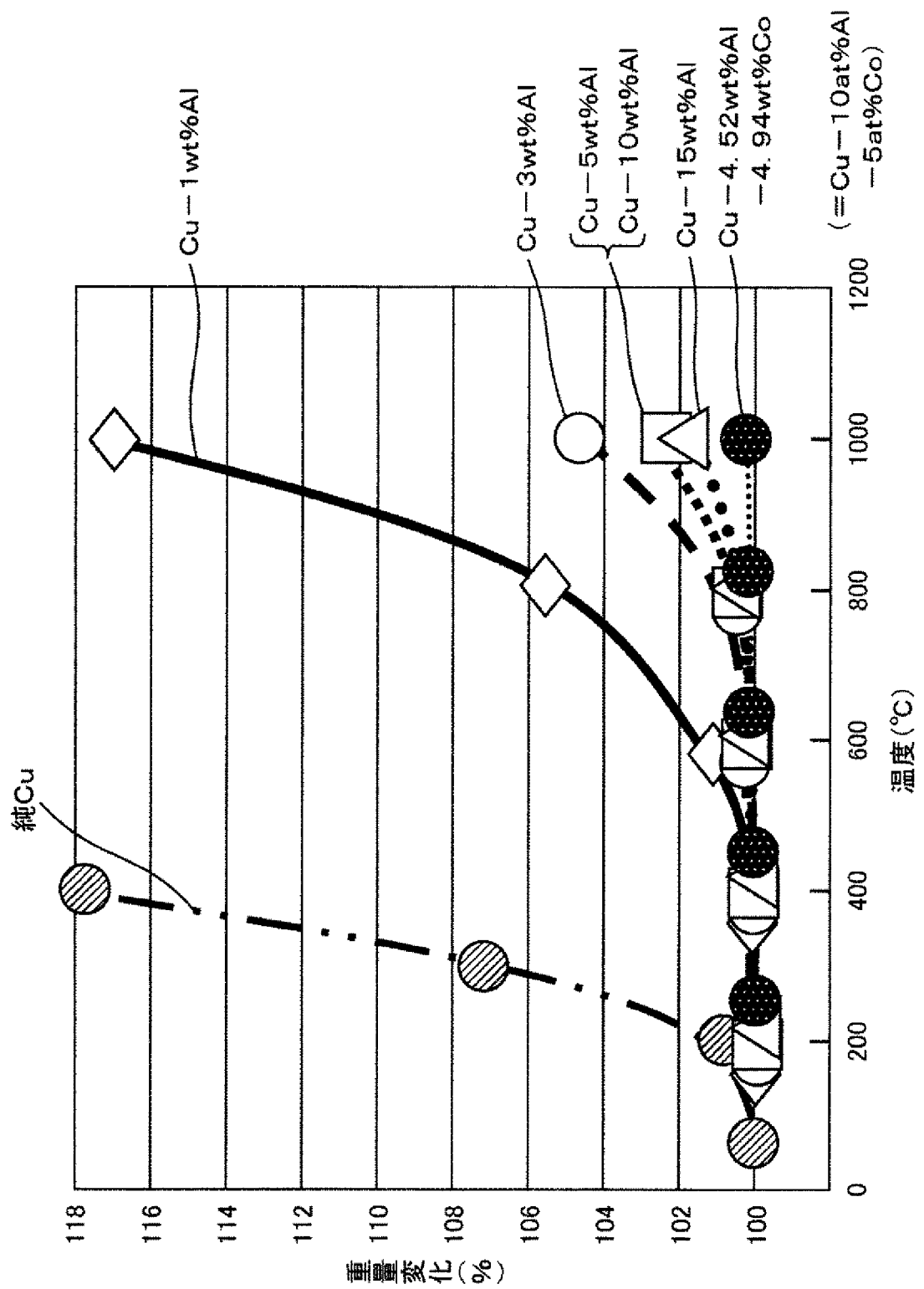
- [請求項1] 電極または配線を有する電子部品であって、前記電極または配線の一部または全部が、Al含有量：10at%～25at%、Co含有量：5at%～20at%、残部がCu及び不可避不純物で構成される化学組成を有し、CuにAlとCoが溶け込んだCu固溶体と、Co-Al金属間化合物の2相が共存した3元系合金であることを特徴とする電子部品。
- [請求項2] 請求項1において、前記電極または配線が、ガラスまたはガラスセラミックス部材と接する構造を有することを特徴とする電子部品。
- [請求項3] 請求項1において、前記電極・配線はスパッタリング法により基板上に形成され、ガラス或いはガラスセラミックスにより被覆、焼成されたことを特徴とする電子部品。
- [請求項4] 請求項1において、前記電極・配線がさらにガラス成分を含むことを特徴とする電子部品。
- [請求項5] 請求項1において、前記電極または配線が印刷法によってガラス或いはガラスセラミックスのグリーンシートの空孔部及び表面に形成され、該グリーンシートを積層、焼成し、該配線が三次元的に組み込まれたことを特徴とする電子部品。
- [請求項6] 請求項1に記載の電子部品が、システムオンフィルム、テープキャリアパッケージ、低温焼成セラミックス、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、あるいは太陽電池のいずれかであることを特徴とする電子部品。
- [請求項7] 少なくとも導電性金属材料粉末とガラス粉末を混合した電極・配線用材料であって、該導電性金属材料粉末が、Al含有量：10at%～25at%、Co含有量：5at%～20at%、残部がCu及び不可避不純物で構成される化学組成を有する3元系合金であることを特徴とする電極・配線用材料。
- [請求項8] 請求項7において、前記導電性金属材料粉末が、球状及び板状の粒

子粉末の成形形態を有することを特徴とする電極・配線用材料。

[請求項9] 請求項7において、前記導電性金属材料電子粉末が75～97 vol. %、及び前記ガラス粉末が3～25 vol. %からなることを特徴とする電極・配線用材料。

[請求項10] 請求項7に記載の電極・配線用材料に樹脂バインダー又は溶剤を混合して構成されることを特徴とする電極・配線用ペースト材料。

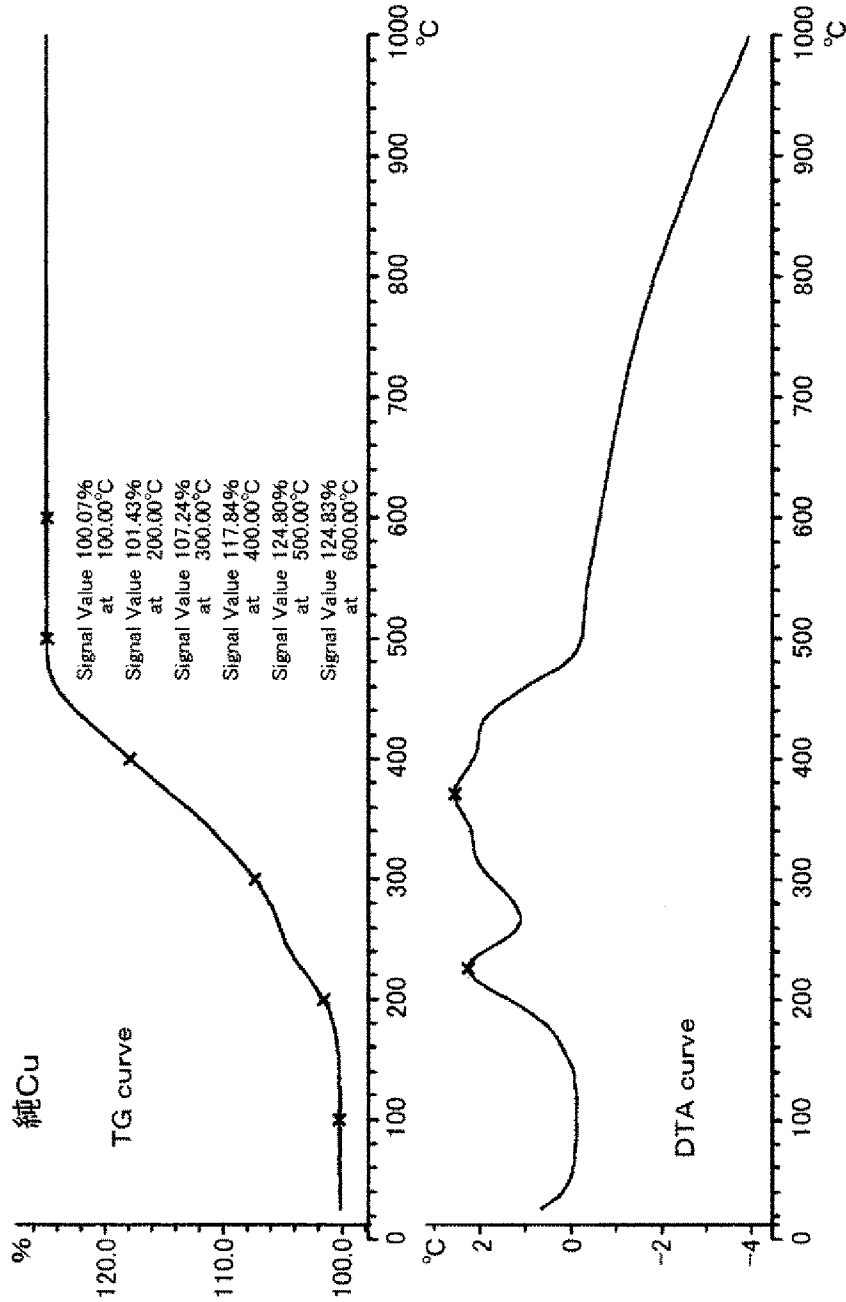
7
✕



[図2]

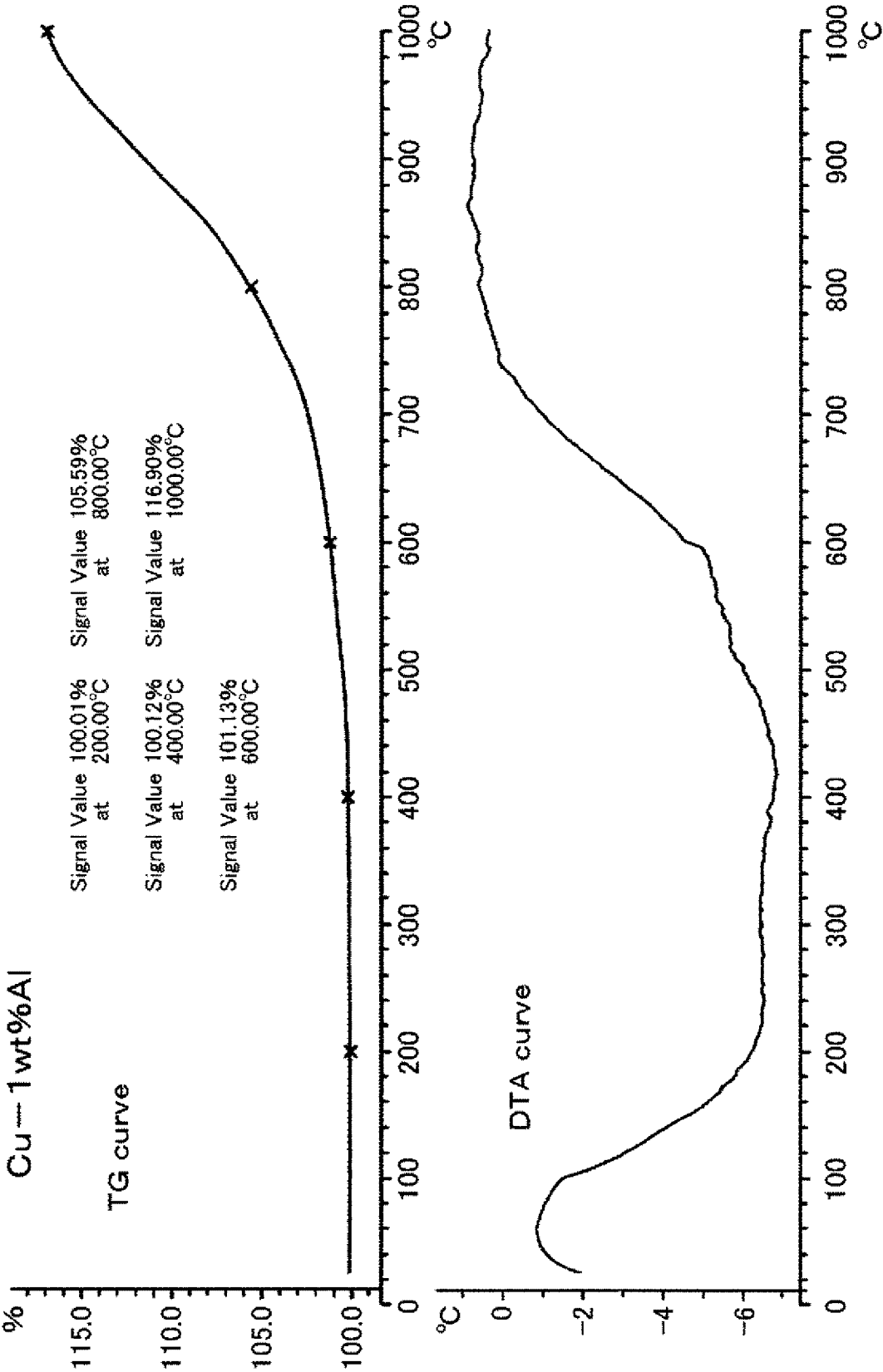
2/18

図 2



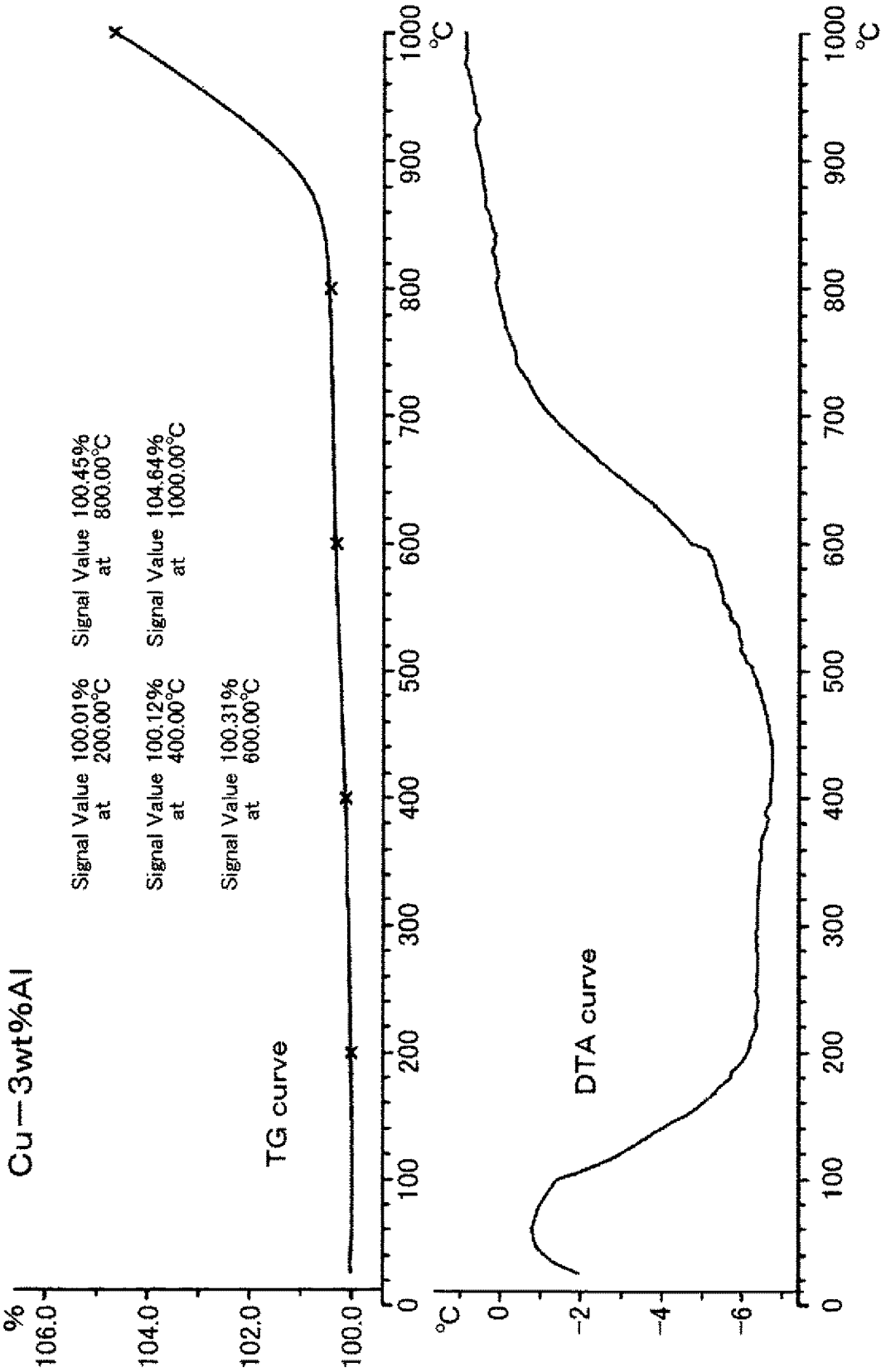
[図3]

図 3



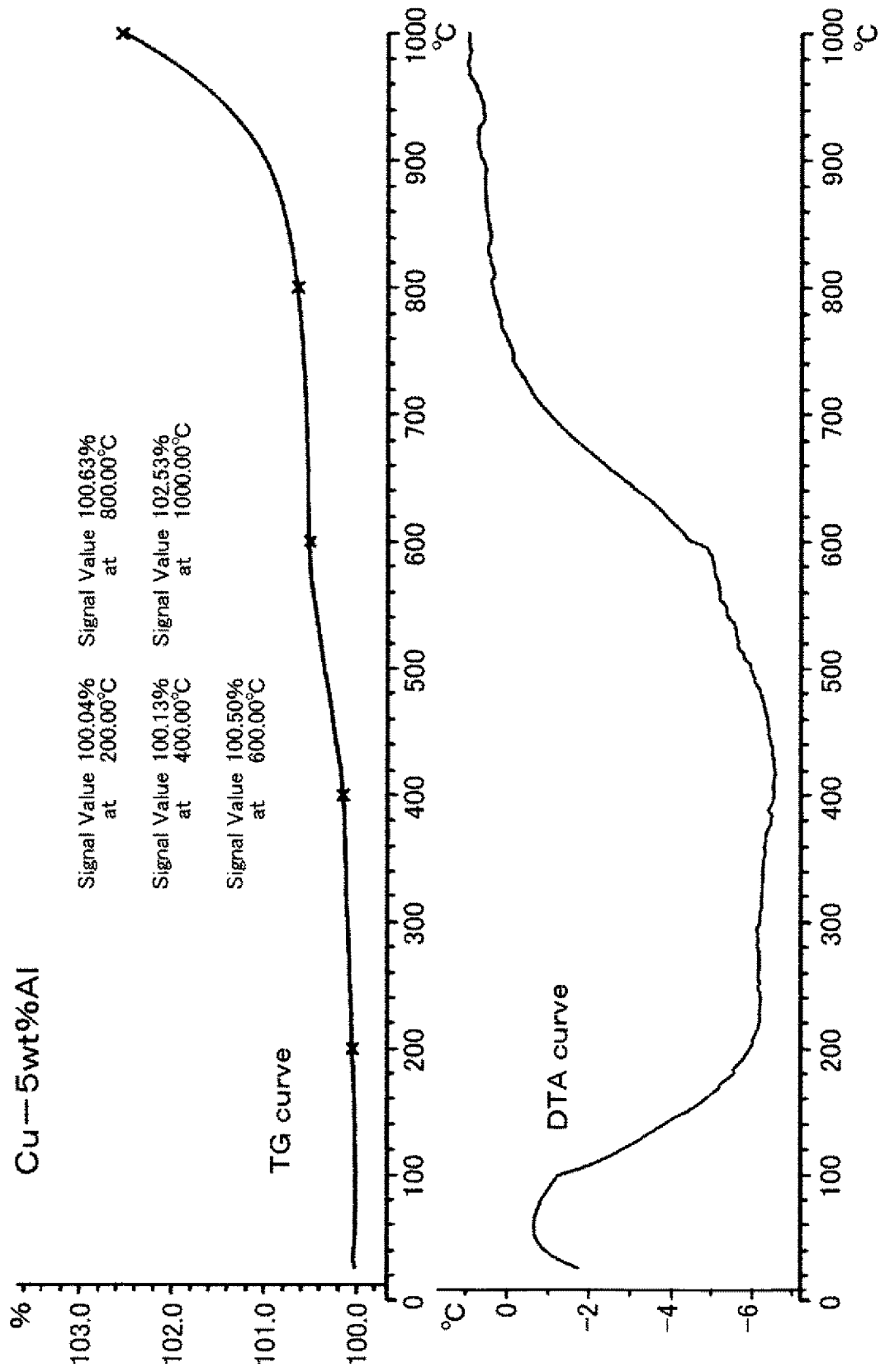
[図4]

図 4



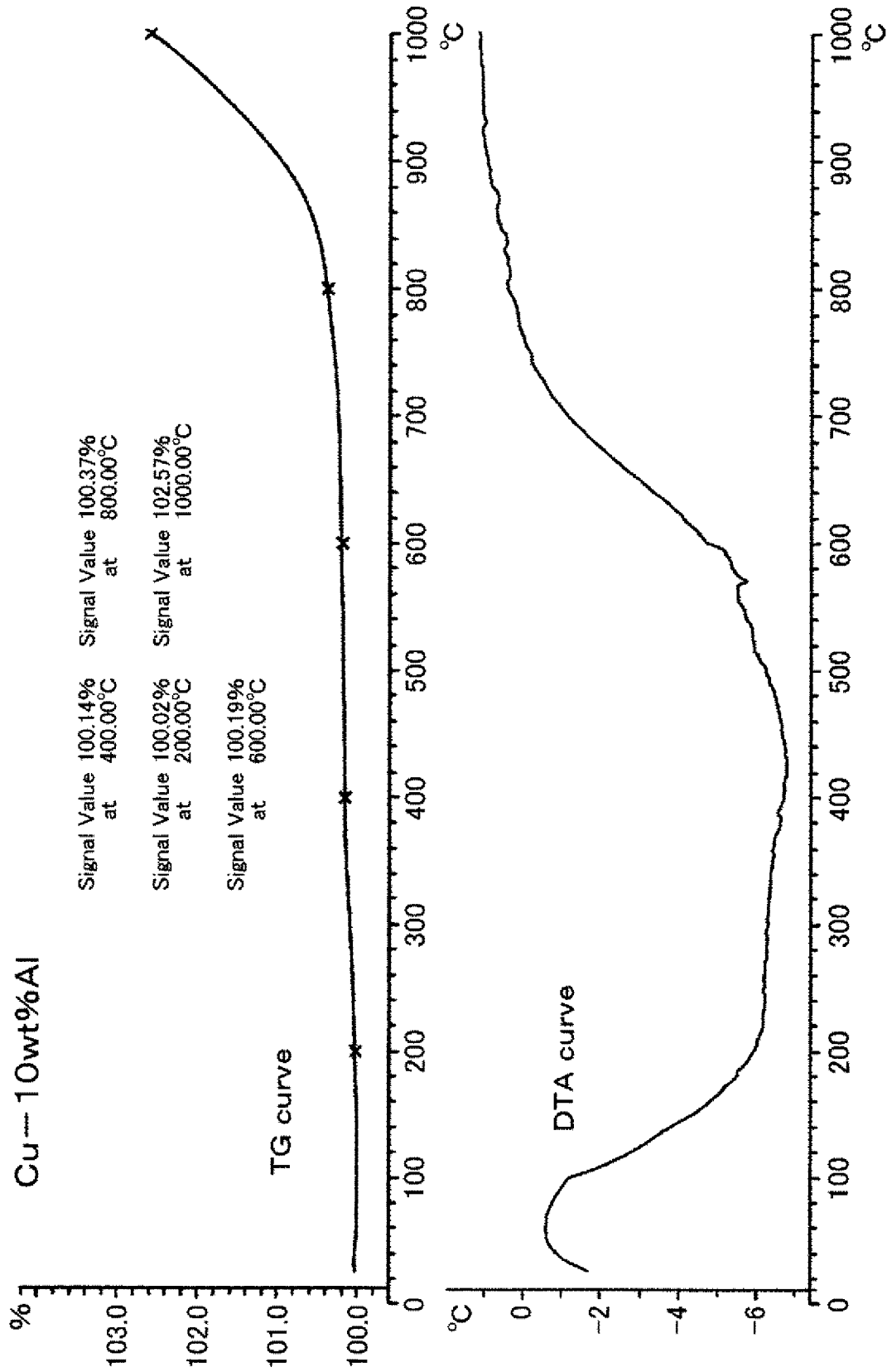
[図5]

図 5



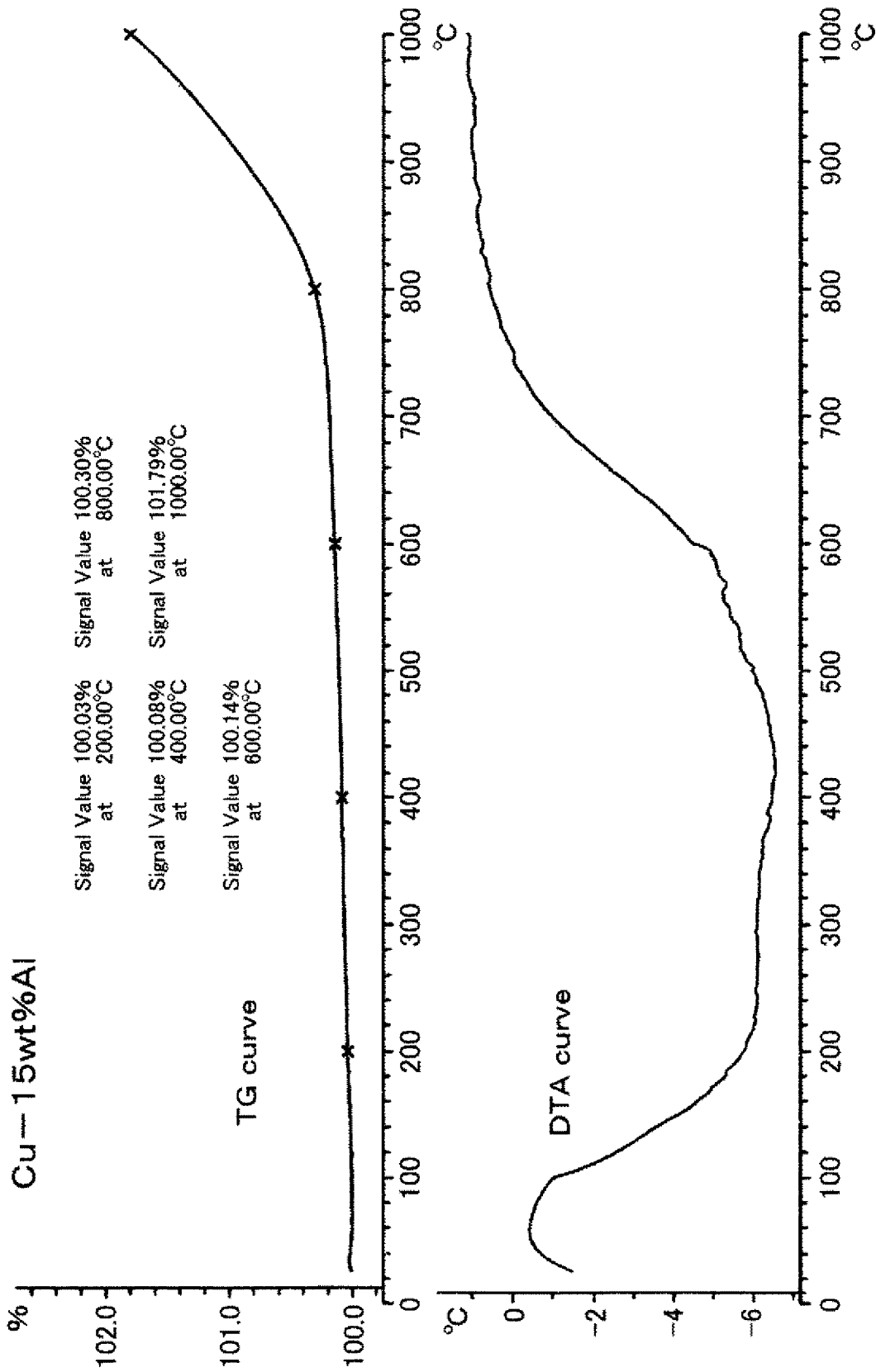
[図6]

図 6



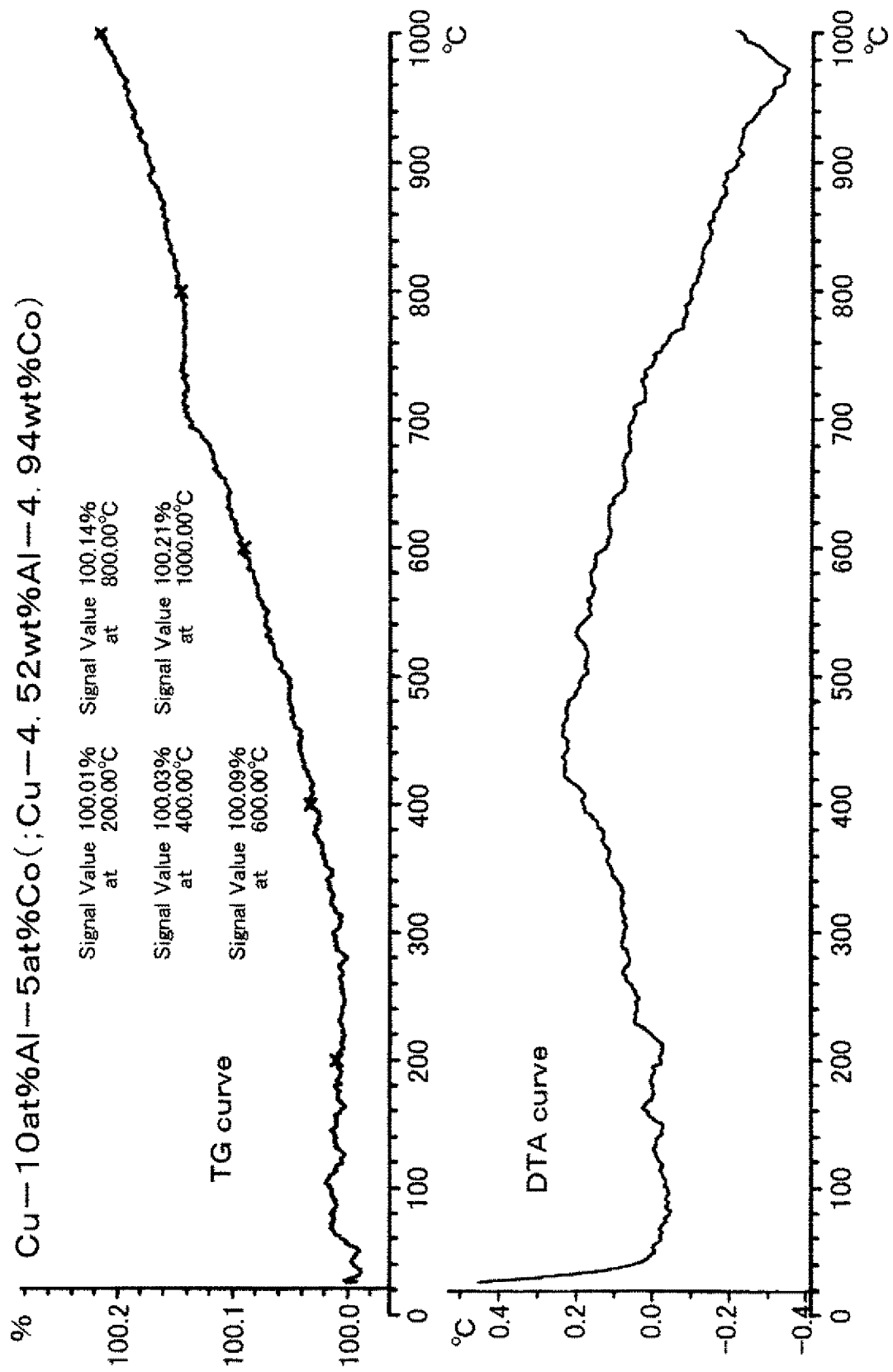
[図7]

図 7



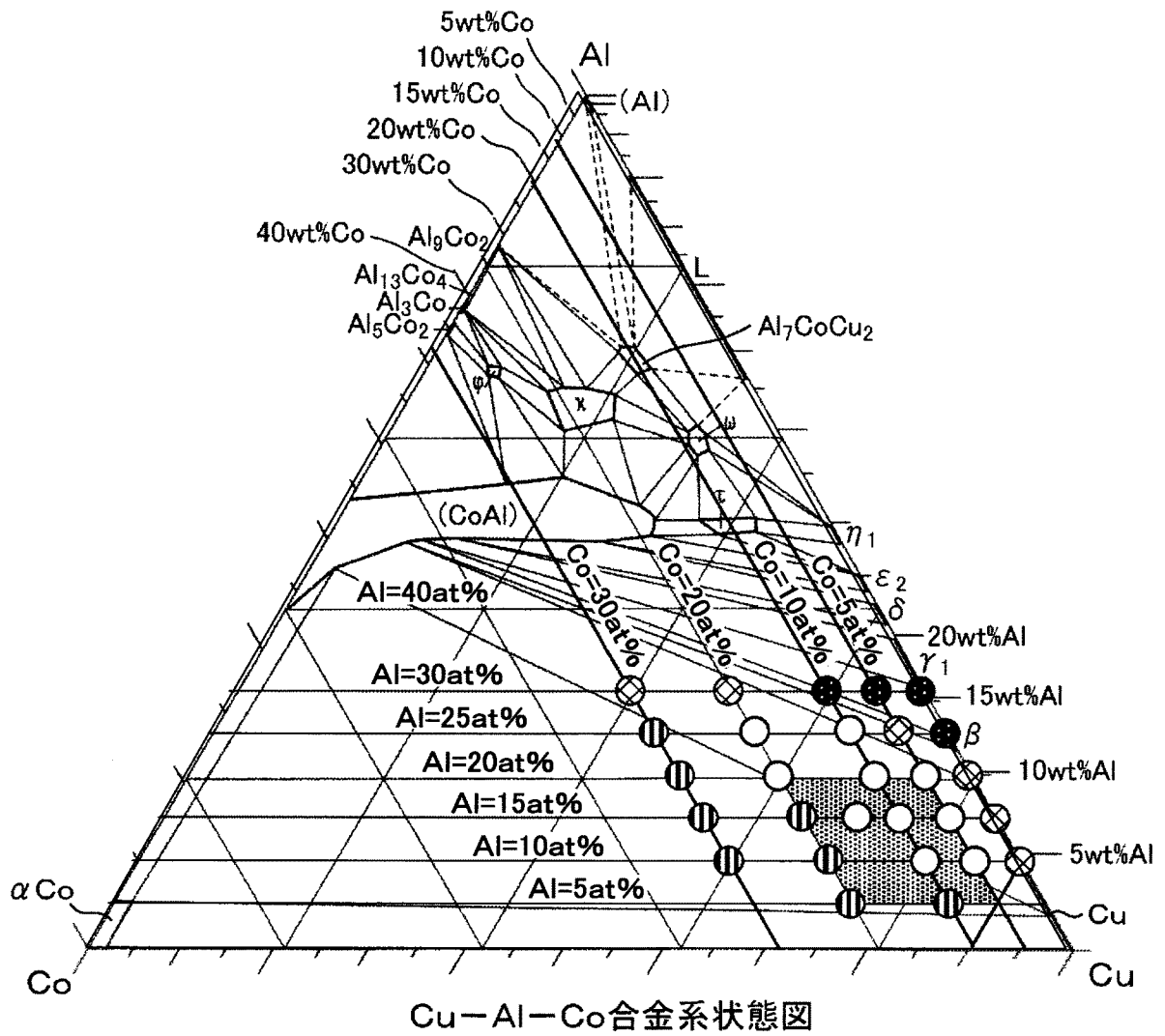
[図8]

図 8



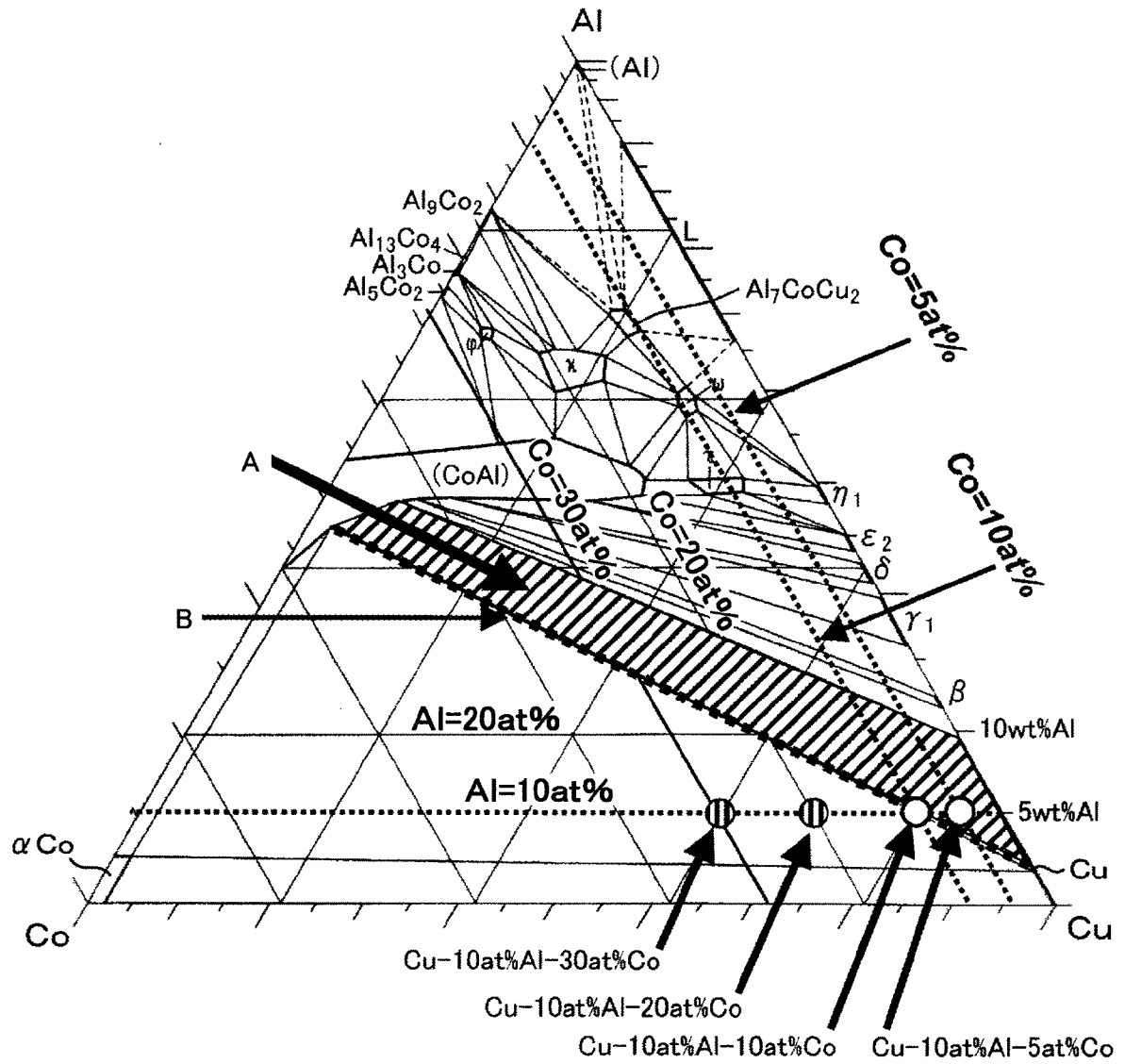
[図9]

図 9



[図10]

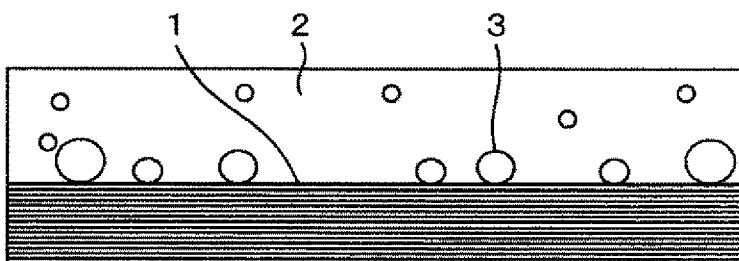
図 10



Al-Co-Cu合金系状態図

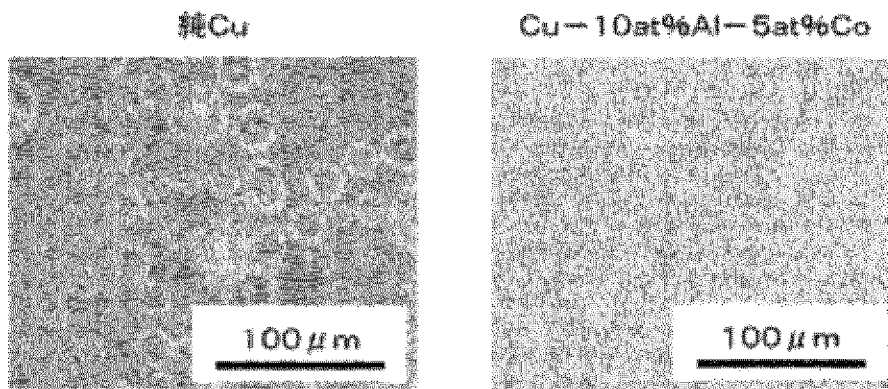
[図11]

図 11



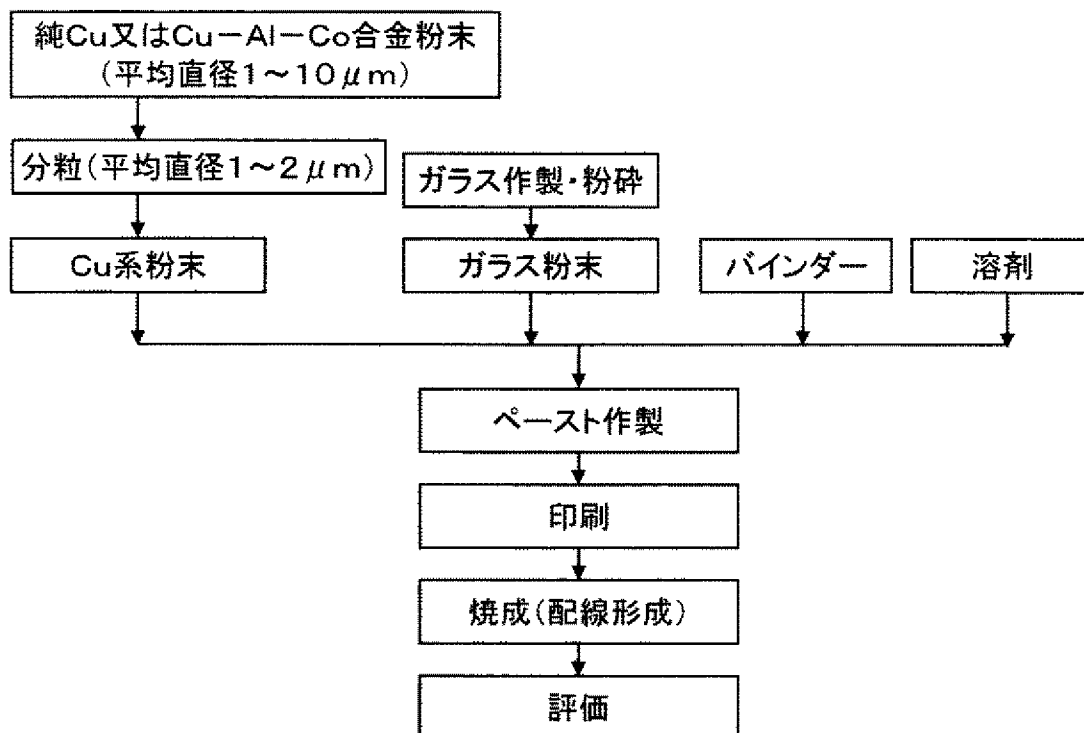
[図12]

図 12



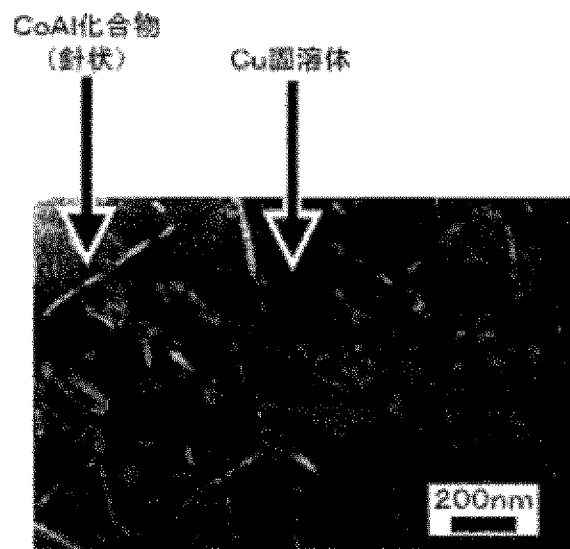
[図13]

図 13



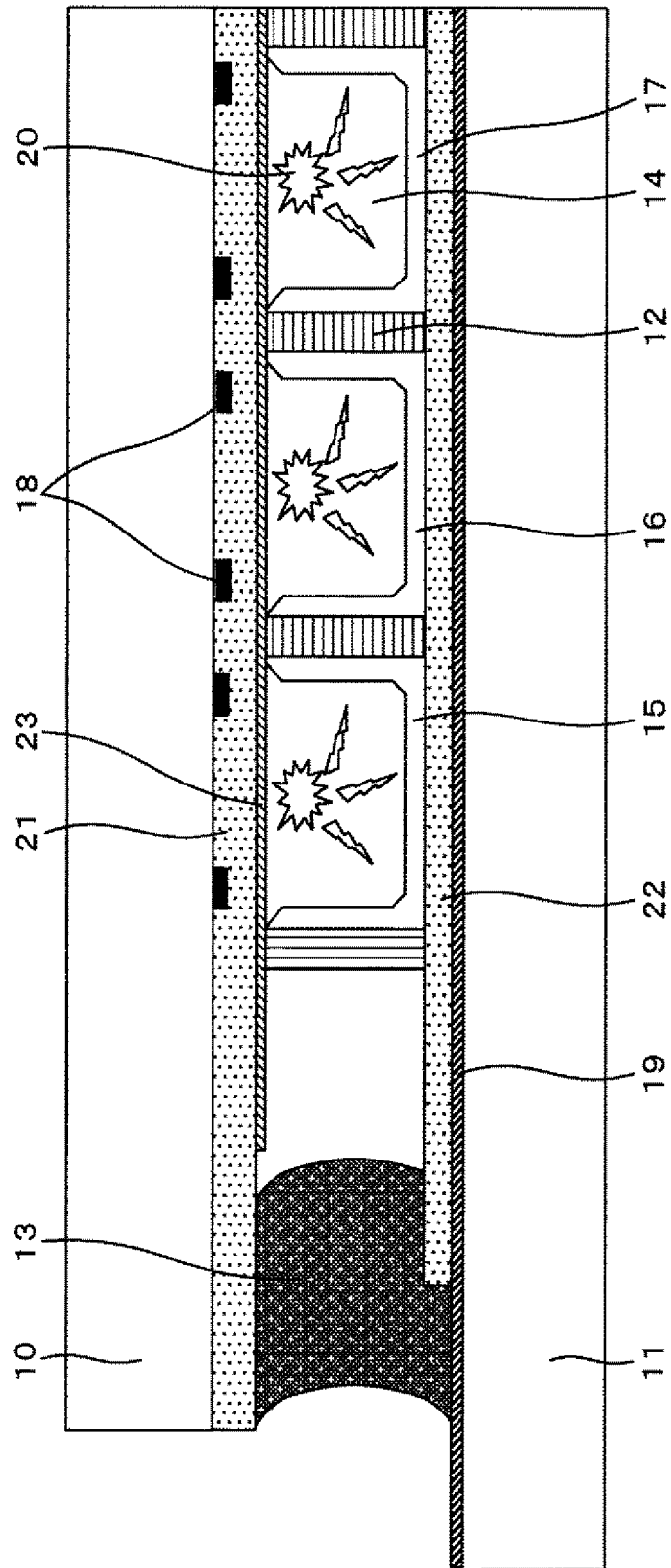
[図14]

図 14



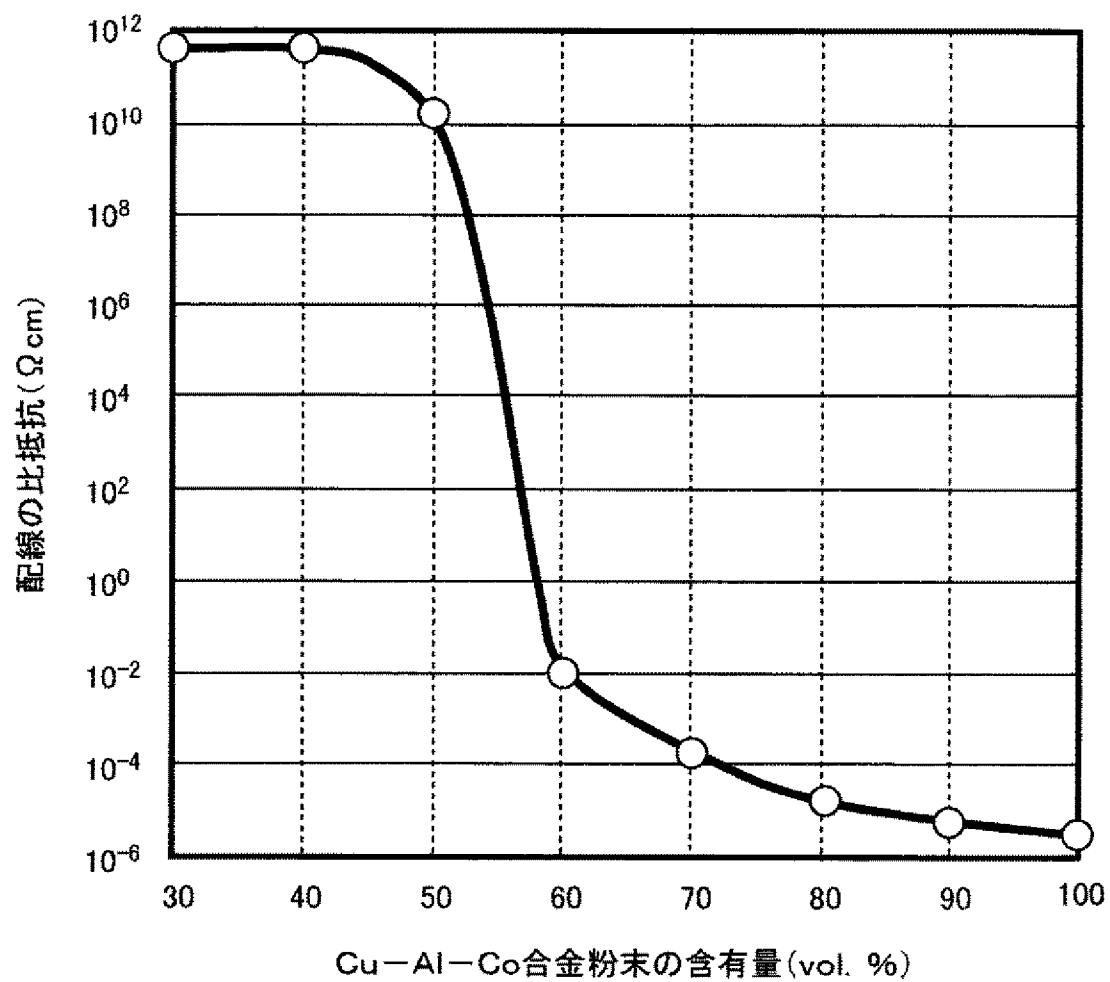
[図15]

図 15



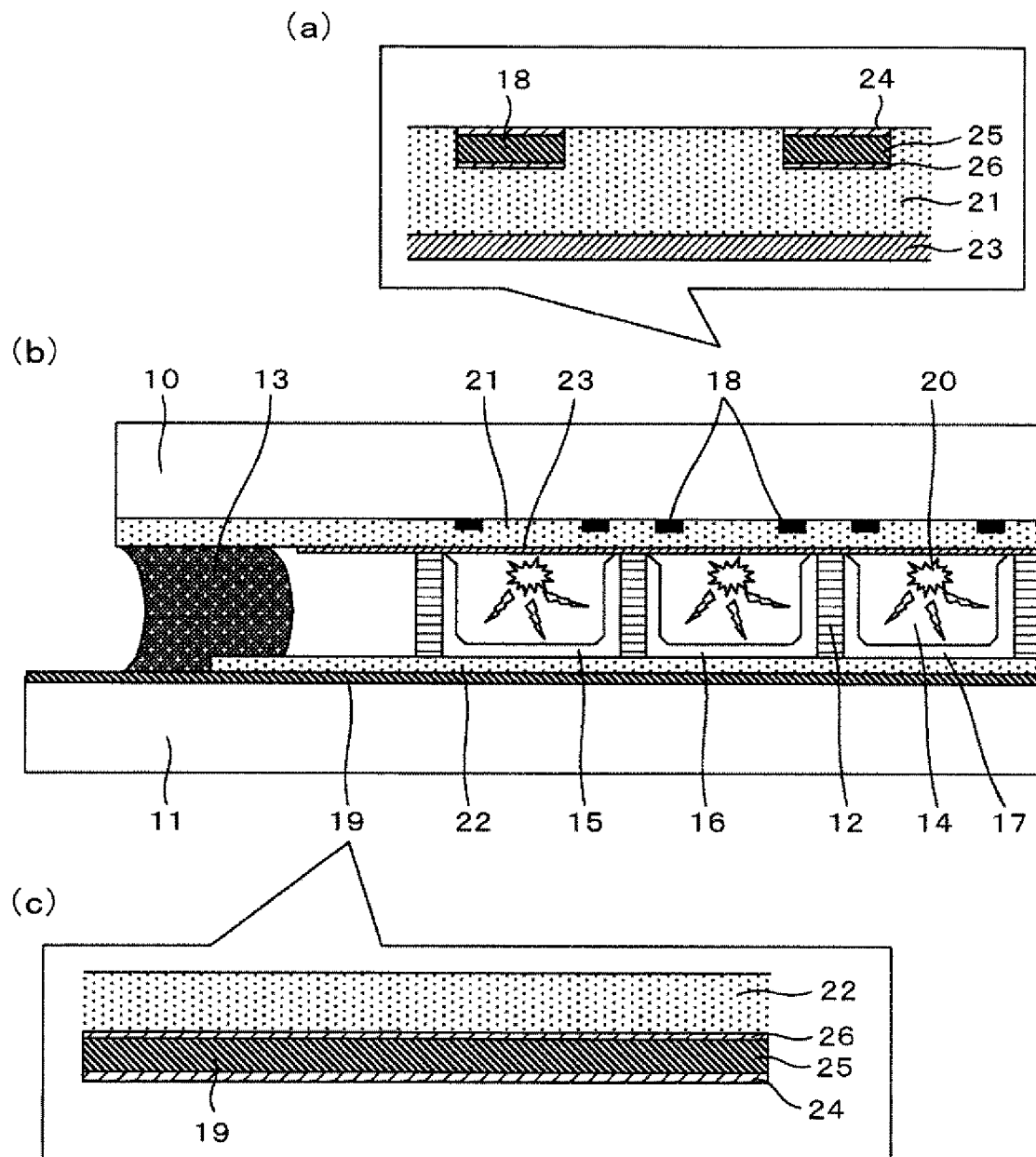
[図16]

図 16

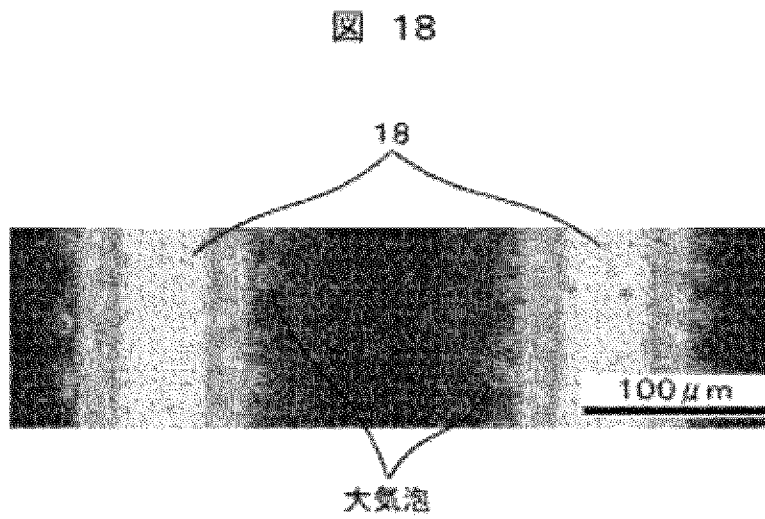


[図17]

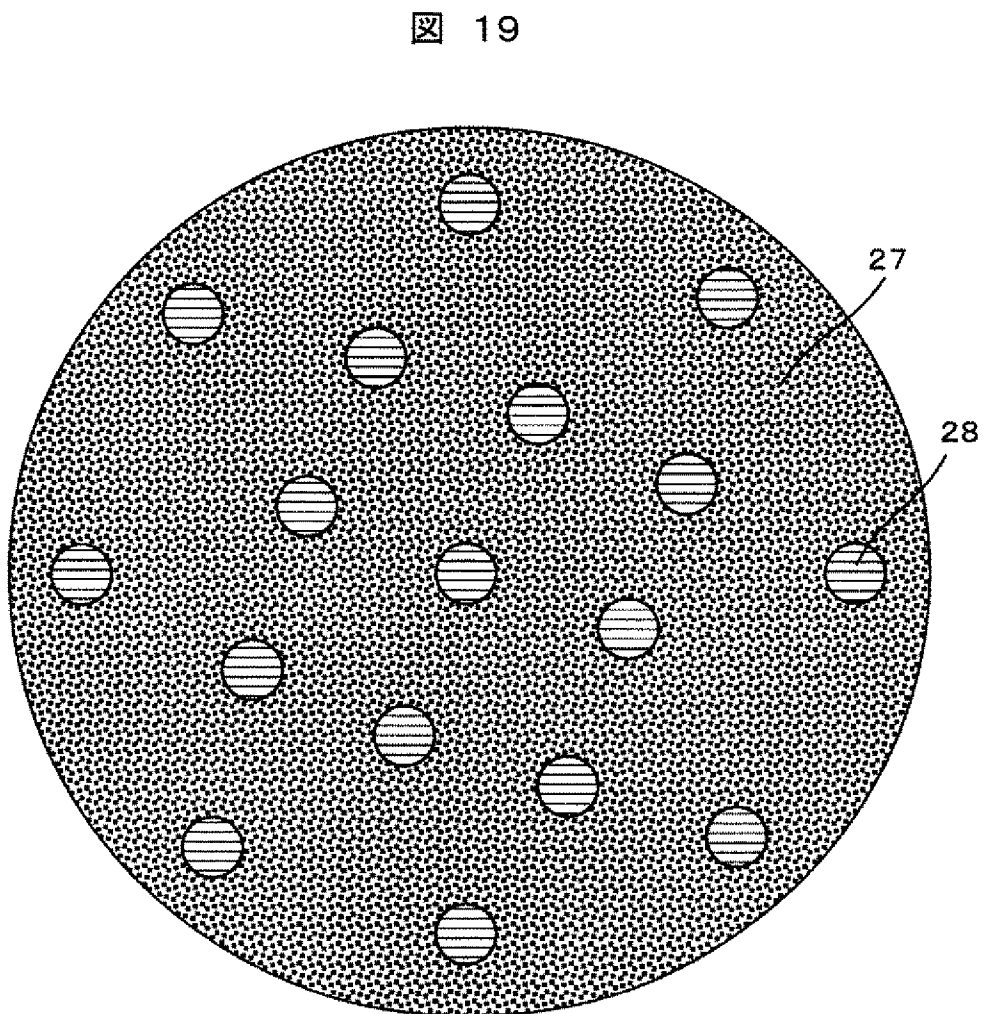
図 17



[図18]

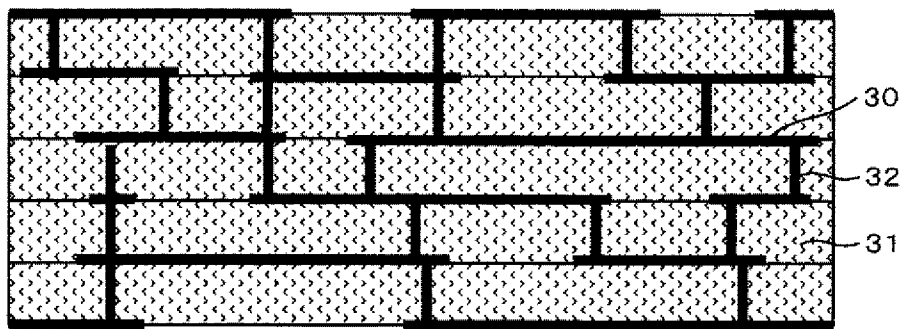


[図19]



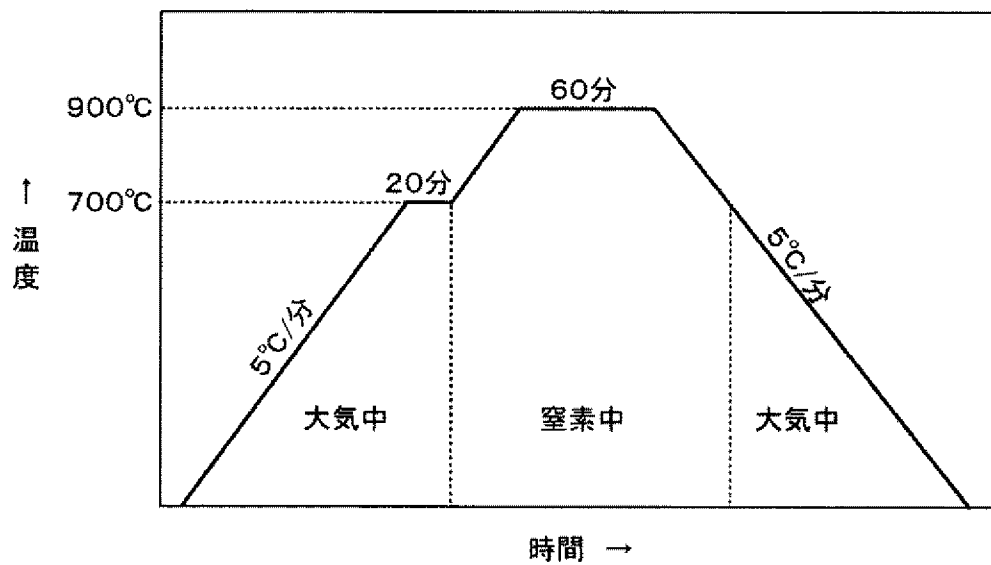
[図20]

図 20



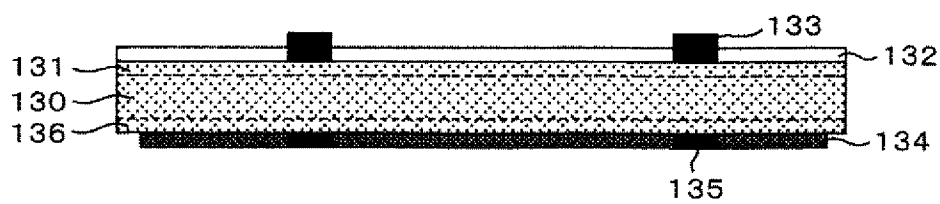
[図21]

図 21



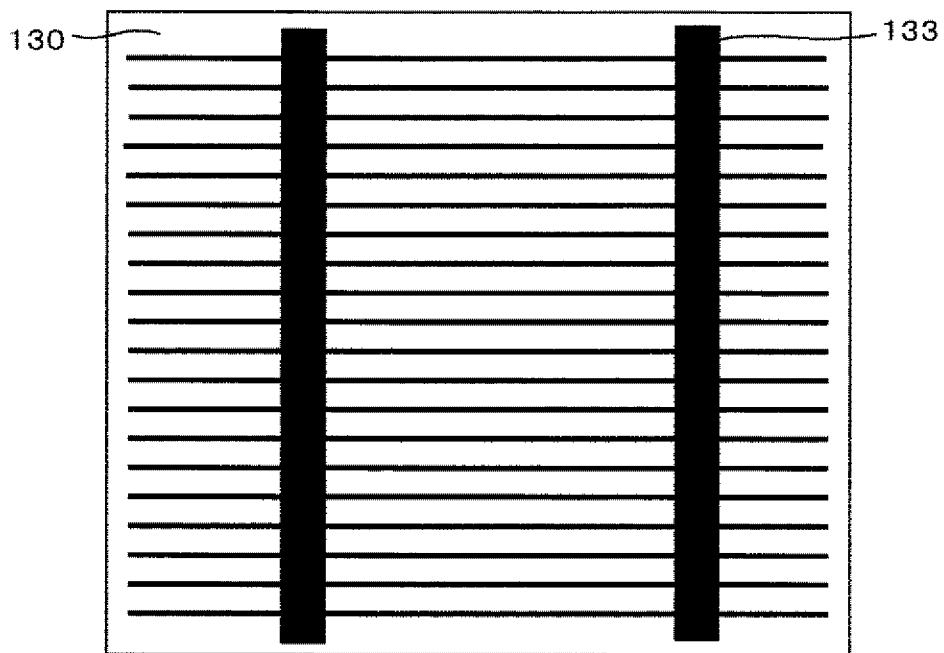
[図22]

図 22



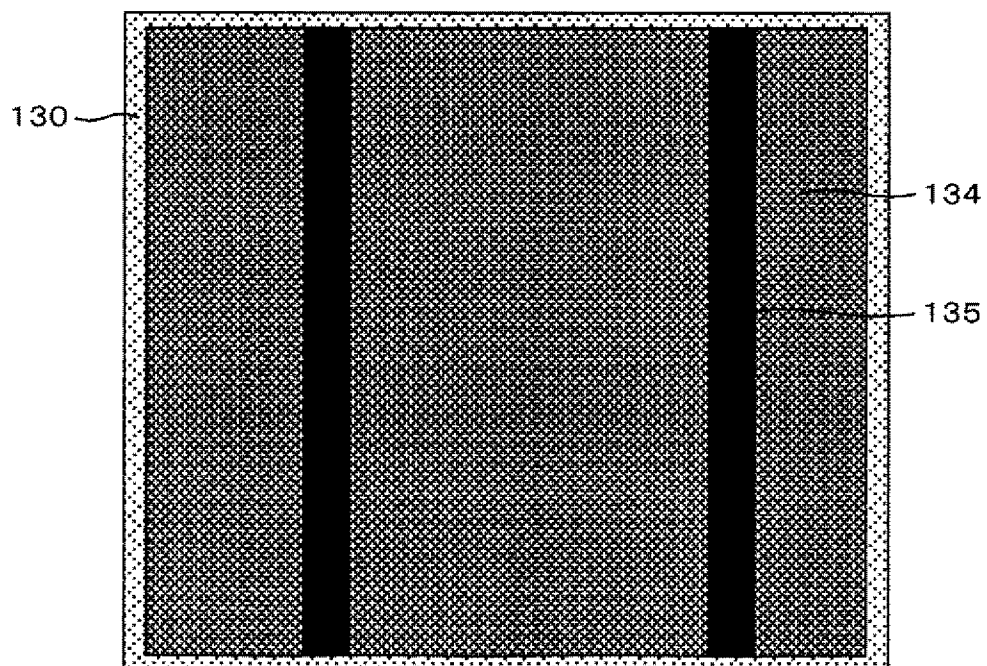
[図23]

図 23



[図24]

図 24



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/01(2006.01)i, C22C9/06(2006.01)i, H01J9/02(2006.01)i, H01J11/02(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L23/52(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H05K1/09(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)

C22C9/00-9/10, H01J9/02, H01J11/02, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/3205, H01L23/52, H01L31/04, H05K1/09, B22F1/00-8/00, C22C1/04-1/05, C22C33/02

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2002-294437 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 October 2002 (09.10.2002), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 9-199976 A (Hitachi, Ltd.), 31 July 1997 (31.07.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 8-125341 A (Hitachi, Ltd.), 17 May 1996 (17.05.1996), entire text; all drawings & US 5731066 A	1-10



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
02 July, 2010 (02.07.10)

Date of mailing of the international search report
13 July, 2010 (13.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-305528 A (Fujitsu Hitachi Plasma Display Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text; all drawings & US 2007/0262716 A1 & EP 1858053 A2 & KR 10-2007-0110770 A & CN 101075524 A	1-10
A	JP 2004-207009 A (Kyocera Corp.), 22 July 2004 (22.07.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2003-277170 A (Kyocera Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C9/01(2006.01)i, C22C9/06(2006.01)i, H01J9/02(2006.01)i, H01J11/02(2006.01)i,
H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L23/52(2006.01)i,
H01L31/04(2006.01)i, H05K1/09(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. C22C9/00-9/10, H01J9/02, H01J11/02, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/3205, H01L23/52, H01L31/04,
H05K1/09, B22F1/00-8/00, C22C1/04-1/05, C22C33/02

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2002-294437 A (三菱マテリアル株式会社) 2002. 10. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-199976 A (株式会社日立製作所) 1997. 07. 31, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 8-125341 A (株式会社日立製作所) 1996. 05. 17, 全文、全図 & US 5731066 A	1-10

☒ 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

0 2 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 7 . 2 0 1 0

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)

相澤 啓祐

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

4 K

4 0 3 7

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
A	JP 2007-305528 A (富士通日立プラズマディスプレイ株式会社) 2007. 11. 22, 全文、全図 & US 2007/0262716 A1 & EP 1858053 A2 & KR 10-2007-0110770 A & CN 101075524 A	1-10
A	JP 2004-207009 A (京セラ株式会社) 2004. 07. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-277170 A (京セラ株式会社) 2003. 10. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10