

(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 9 月 17 日(17.09.2015)

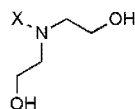


(10) 国際公開番号
WO 2015/137013 A1

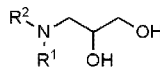
- (51) 国際特許分類:
C23C 18/14 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053068
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 4 日(04.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-048578 2014 年 3 月 12 日(12.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [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). 斎藤 和也(SAITO Kazuya); 〒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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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).
- 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 PROCESS FOR MANUFACTURING COPPER FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 銅膜形成用組成物及びそれを用いた銅膜の製造方法



(1)



(1')

(57) Abstract: Provided is a copper film forming composition which is in the form of a solution that is free from solid matter such as fine particles and which when applied to a substrate and treated by a flash lamp method using a xenon lamp, can form, at a low temperature and with low energy, a copper film that exhibits sufficient conductivity and high adhesion to the substrate. A copper film forming composition which comprises copper formate or a hydrate thereof, at least one diol compound selected from the group consisting of compounds represented by general formula (1) and compounds represented by general formula (1'), a specific dye compound, and an organic solvent that can dissolve these components and in which the diol compound is contained in an amount of 0.1 to 6.0mol/kg for every one mol/kg of the sum of the content of copper formate or a hydrate thereof and the content of copper acetate or a hydrate thereof.

(57) 要約: 基体上に塗布し、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法によって処理することで、十分な導電性を有するとともに基体との密着性が高い銅膜を低温かつ低エネルギーで得ることが可能な、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。ギ酸銅又はその水和物と、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(1')で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種のジオール化合物と、特定の色素化合物と、これらの成分を溶解する有機溶剤と、を含有し、ギ酸銅又はその水和物の含有量と、酢酸銅又はその水和物の含有量との合計を1モル/kgとした場合に、ジオール化合物を0.1~6.0モル/kgの範囲で含有する銅膜形成用組成物である。

明 細 書

発明の名称：銅膜形成用組成物及びそれ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、及びそれを用いた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が提案されている。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では、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提案されている。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させ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では、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提案されている。そして、当該混合物を構成する成分のうち、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では、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す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では、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、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンが例示されている。また、特許文献9では、有機金属化合物を含有する液状組成物を使用し、この液状組成物にフラッシュランプにより光照射して金属膜を製造する方法が開示されている。

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
特許文献9：国際公開第2013/145953号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 銅膜形成用組成物を使用した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、低温かつ低エネルギー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、得られる膜と基体との密着性

が高いこと、が望まれている。

[0010] 特に低温で銅膜形成用組成物を銅膜に転化する方法として、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法による銅膜製造方法が知られている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」とも記す）樹脂に代表される有機樹脂基体上に銅膜を形成する場合には、従来の銅膜形成用組成物では銅膜に転化させるために必要なエネルギーが高く、有機樹脂基体を劣化させてしまうという問題があった。このため、有機樹脂基体が劣化しない程度の低いエネルギーで銅膜に転化させることができるとともに、基体との密着性が高い銅膜を得ることができる銅膜形成用組成物が強く望まれていた。しかしながら、これらの要求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。

[0011] したがって、本発明の目的は、基体上に塗布し、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法によって処理することで、十分な導電性を有するとともに基体との密着性が高い銅膜を低温かつ低エネルギーで得ることが可能な、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。

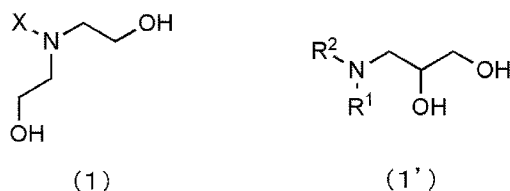
課題を解決するための手段

[0012] 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色素化合物とを特定の割合で含有す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。

[0013] すなわち、本発明は、ギ酸銅又はその水和物 0.01～3.0モル/kg と、酢酸銅又はその水和物 0～3.0モル/kg と、下記一般式（1）で表される化合物及び下記一般式（1'）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種のジオール化合物と、下記一般式（A-I）で表される化合物、下記一般式（A-II）で表される化合物、チモールブルー、及びケルセチンからなる群より選択される少なくとも1種の色素化合物 0.001～20質量%と、これらの成分を溶解する有機溶剤と、を含有し、前記ギ酸

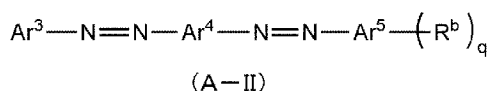
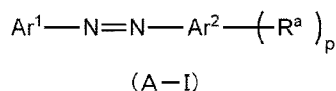
銅又はその水和物の含有量と、前記酢酸銅又はその水和物の含有量との合計を 1 モル／k g とした場合に、前記ジオール化合物を 0.1 ～ 6.0 モル／k g の範囲で含有する銅膜形成用組成物を提供する。

[0014]



(前記一般式 (1) 中、X は、水素原子、メチル基、エチル基、又は 3-アミノプロピル基を表す。前記一般式 (1') 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、水素又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、R¹ 及び R² は、相互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)

[0015]



(前記一般式 (A-I) 中、Ar¹ 及び Ar² は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、若しくはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、R^a は、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基を表し、p は、Ar² が置換又は無置換のベンゼン環である場合には 1 ～ 5 の整数を表し、Ar² が置換又は無置換のナフタレン環である場合には 1 ～ 7 の整数を表す。R^a 及び Ar² は、相互に結合して環構造を形成してもよく、p が 2 ～ 7 の整数である場合には、複数の R^a は相互に異なってもよい。前記一般式 (A-II) 中、Ar³ ～ Ar⁵ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、若しくはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、R^b は、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、又はジアル

キルアミノ基を表し、 q は、 $A r^5$ が置換又は無置換のベンゼン環である場合には1～5の整数を表し、 $A r^5$ が置換又は無置換のナフタレン環である場合には1～7の整数を表す。 R^b 及び $A r^5$ は、相互に結合して環構造を形成してもよく、 q が2～7の整数である場合には、複数の R^b は相互に異なっているもよい)

[0016] また、本発明は、上記銅膜形成用組成物を基体上に塗布する塗布工程と、塗布された前記銅膜形成用組成物の少なくとも一部にキセノンランプを用いて光照射する照射成膜工程と、を有する銅膜の製造方法を提供する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、基体上に塗布し、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法によって処理することで、十分な導電性を有するとともに基体との密着性が高い銅膜を低温かつ低エネルギーで得ることが可能な、微粒子等の固相を含まない溶液状の銅膜形成用組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0018] 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。本発明の銅膜形成用組成物に使用するギ酸銅は、無水和物でもよく、水和物でもよい。具体的には、無水ギ酸銅（II）、ギ酸銅（II）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、又は有機溶媒懸濁液として混合してもよい。

[0019] 本発明の銅膜形成用組成物中のギ酸銅の含有量は、0.01～3.0モル／kgであり、1.0～2.5モル／kgであることが好ましい。ギ酸銅の含有量が0.01モル／kg未満であると、薄膜が得られない場合がある。一方、ギ酸銅の含有量が3.0モル／kgを超えると、溶液の安定性が低下する。ここで、本発明における「モル（mol）／kg」は、「溶液1kgに対して溶けている溶質の量（モル）」を表している。例えば、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（II）が153.58g含有されている場合には1.0モル／kg

となる。

[0020] 本発明の銅膜形成用組成物には、ギ酸銅とともに、銅濃度のコントロール剤として酢酸銅を含有させてもよい。酢酸銅は、無水和物でもよく、水和物でもよい。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、これらの酢酸銅は、ギ酸銅と同様に、そのまま混合しても、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。なお、酢酸銅（II）一水和物の分子量は199.65であるので、本発明の銅膜形成用組成物1kg中に酢酸銅（II）一水和物が199.65g含有されている場合には1.0モル/kgとなる。

[0021] 本発明の銅膜形成用組成物中の酢酸銅の含有量は、0～3.0モル/kgであることが好ましく、0.01～2.5モル/kgであることがさらに好ましい。また、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ないが、銅膜形成用組成物中の全ての銅の40質量%以上がギ酸銅の添加によるものであることが好ましい。また、ギ酸銅と酢酸銅の濃度（モル/kg）の比が約1：1であることが、電気特性に優れた膜が得られるため特に好ましい。

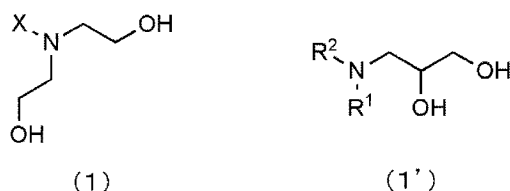
[0022] また、酢酸銅をギ酸銅と併用することにより、同じ銅濃度の銅膜形成用組成物をギ酸銅のみで調製した場合と比較して、低い粘度の銅膜形成用組成物を得ることができる。一般に、銅膜形成用組成物をインクジェット法やスピンコート法に代表される塗布法用の塗布液として用いる場合は、粘度が高くと、塗布性が低下する場合がある。このため、酢酸銅をギ酸銅と併用することにより、銅濃度が高い場合であっても粘度を低く保つことができ、塗布性を維持することができる。

[0023] 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、ギ酸銅のみで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、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、銅濃度が高くて、安定性に優れているとともに塗布性も

良好であり、得られる銅膜の膜厚を容易にコントロールすることができる。
例えば、塗布法によって銅膜を製造した場合に、1回の塗布で、数十～1,000 nm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。

[0024] 本発明の銅膜形成用組成物を構成する成分であるジオール化合物は、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(1')で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり、その分子中に1以上のアミノ基を有する。このようなジオール化合物は、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す。また、銅膜形成用組成物の保存安定性を向上させるとともに、膜に転化したときに導電性を向上させる効果を示す。

[0025]

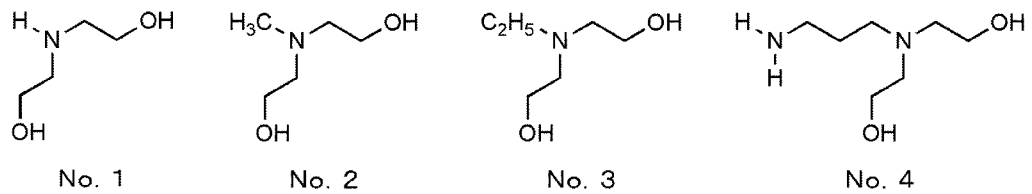


[0026] 一般式(1)中、Xは、水素原子、メチル基、エチル基、又は3-アミノプロピル基を表す。また、一般式(1')中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。なお、R¹及びR²は、相互に結合して隣接する窒素原子とともに5員環又は6員環を形成してもよい。炭素数1～4のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、第3ブチル基を挙げることができる。R¹及びR²が相互に結合して隣接する窒素原子とともに形成する5員環又は6員環の具体例としては、ピロール、ピロリジン、メチルピロリジン、ピリジン、2-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-エチルチジン、2,6-エチルチジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジンを挙げることができる。

[0027] 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N

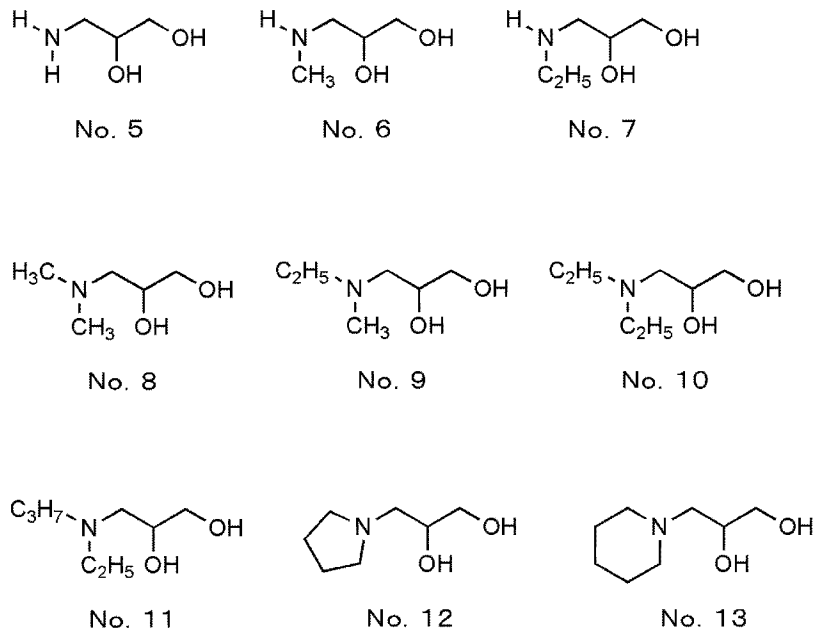
○. 1～No. 4 を挙げることができる。

[0028]



[0029] また、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. 5～No. 13を挙げるすることができる。

[0030]



[0031] 上記に列挙したジオール化合物のなかでも、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）、及び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。

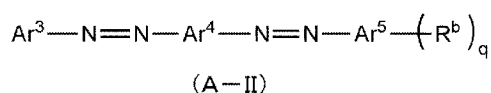
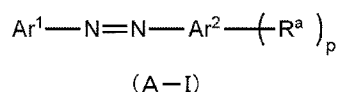
[0032] さらに、上記に列挙したジオール化合物のなかでも、N-メチルジエタノールアミン（化合物No. 2）及び3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオール（化合物No. 8）を用いると、得られる銅膜の導電性が良好とな

ることから特に好ましい。

[0033] 本発明の銅膜形成用組成物中の上記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と、酢酸銅又はその水和物の含有量との合計を 1 モル／k g とした場合に、0.1～6.0 モル／k g の範囲である。0.1 モル／k g より少ないと、得られる銅膜の導電性が不十分となる。一方、6.0 モル／k g 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／k g 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。

[0034] 本発明の銅膜形成用組成物を構成する成分である色素化合物は、下記一般式（A-I）で表される化合物、下記一般式（A-II）で表される化合物、チモールブルー、及びケルセチンからなる群より選択される少なくとも 1 種である。本発明者等の検討によれば、この色素化合物を、ギ酸銅又はその水和物及びジオール化合物と組み合わせて銅膜形成用組成物に含有させると、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法により銅膜に転化させる際に必要なエネルギーを低減可能であることが判明した。

[0035]

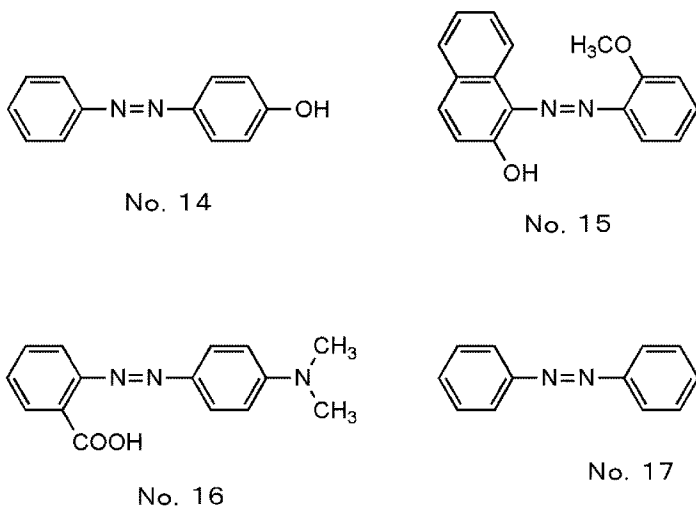


[0036] 前記一般式（A-I）中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、若しくはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R^a は、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基を表し、 p は、 Ar^2 が置換又は無置換のベンゼン環である場合には 1～5 の整数を表し、 Ar^2 が置換又は無置換のナフタレン環である場合には 1～7 の整数を表す。 R^a 及び Ar^2 は、相互に結合して環構造を形成してもよく、 p が 2～7 の整数である場合には、複数の R^a は相互に異なっている

よい。前記一般式（A－II）中、 $A r^3 \sim A r^5$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、若しくはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R^b は、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基を表し、 q は、 $A r^5$ が置換又は無置換のベンゼン環である場合には1～5の整数を表し、 $A r^5$ が置換又は無置換のナフタレン環である場合には1～7の整数を表す。 R^b 及び $A r^5$ は、相互に結合して環構造を形成してもよく、 q が2～7の整数である場合には、複数の R^b は相互に異なっているもよい。

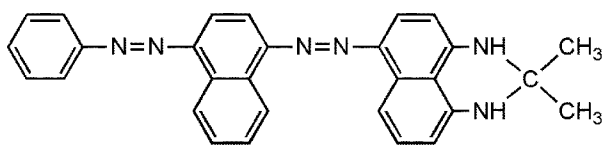
[0037] 一般式（A－I）で表される色素化合物としては、例えば、下記化合物No. 14～No. 17を挙げることができる。

[0038]

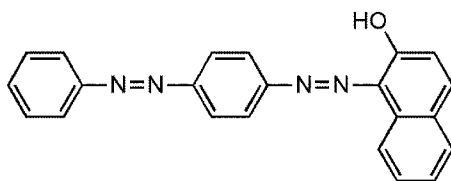


[0039] また、一般式（A－II）で表される色素化合物としては、例えば、下記化合物No. 18～No. 20を挙げることができる。

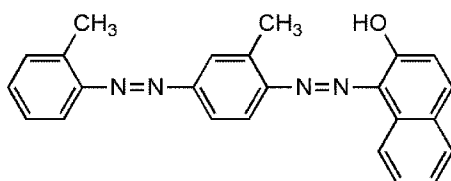
[0040]



No. 18



No. 19



No. 20

[0041] 本発明の銅膜形成用組成物中の上記色素化合物の含有量は、0.001～20質量%であり、0.005～15質量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることがさらに好ましい。0.001質量%未満であると、色素化合物を配合した効果が認められない。一方、20質量%を超えると、配合したことによる効果は飽和する。また、上記色素化合物は、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。

[0042] 上記に列挙した色素化合物のなかでも、4-フェニルアゾフェノール（化合物No. 14）、ソルベントブラック3（化合物No. 18）、スーダン3（化合物No. 19）、スーダンR（化合物No. 15）、メチルレッド（化合物No. 16）、チモールブルー及びケルセチンは、ギ酸銅又はその水和物及びジオール化合物と組み合わせて銅膜形成用組成物に含有させた場合に、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法により銅膜に転化させる際に必要なエネルギーを低減させる効果が大いいため好ましい。さらに、上記に列挙した色素化合物のなかでも、4-フェニルアゾフェノール（化合物No. 14）、ソルベントブラック3（化合物No. 18）、及びスーダ

ン3（化合物No. 19）は、キセノンランプを用いたフラッシュランプ法により銅膜に転化させる際に必要なエネルギーを低減させる効果が特に大きいために好ましい。

[0043] 本発明の銅膜形成用組成物を構成する有機溶剤は、上記のギ酸銅（又はその水和物）、ジオール化合物、色素化合物、及びその他の成分を安定に溶解することができるものであればよい。この有機溶剤は、単一組成でも混合物でもよい。本発明のお銅膜形成用組成物に用いられる有機溶剤の具体例としては、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤（但し、一般式（1）及び（1'）で表される化合物を除く）、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、その他の溶剤等を挙げることができる。

[0044] 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）プロパノール等を挙げることができる。

- [0045] 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を挙げることができる。
- [0046] 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を挙げることができる。
- [0047] 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、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、 γ -ラクトン、 δ -ラクトン等を挙げることができる。

[0048] 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、ジオキサン等を挙げることができる。

[0049] 脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤としては、例えば、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を挙げることができる。

[0050] 芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、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、テトラリン等を挙げることができる。

[0051] シアノ基を有する炭化水素溶剤としては、例えば、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を挙げることができる。

[0052] その他の有機溶剤としては、例えば、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等を挙げることができる。

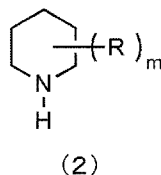
[0053] 本発明においては、上記の有機溶剤の中でも、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤及びエステル系溶剤が安価であり、しかも溶質に対する十分な溶解性を示し、さらに、シリコン基体、金属基体、セラミックス基体、ガラス基体、樹脂基体等の様々な基体に対する塗布溶媒として良好な塗布性を示すので、好ましい。なかでも、アルコール系溶剤及びジオール系溶剤等の構造中に水酸基を有する溶剤が、溶質に対する溶解性が高く、特に好ましい。

[0054] 本発明の銅膜形成用組成物中の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、形成しようとする銅膜の厚さや、銅膜の製造方法に応じて適宜調節すればよい。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）100質量部に対して、有機溶剤を0.01～5,000質量部使用することが好ましい。有機溶剤の量が0.01質量部より少ないと、得られる銅膜にクラックが発生する、或いは塗布性が悪化する等の不具合が生ずる場合がある。また、有機溶剤の割合が増すほど得られる銅膜が薄くなるので、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、スピンコート法によって銅膜を製造する場合には、ギ酸銅100質量部に対して、有機溶剤を20～1,000質量部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100質量部に対して、有機溶剤を0.01～20質量部使用することが好ましい。

[0055] 本発明の銅膜形成用組成物には、下記一般式（2）で表されるピペリジン

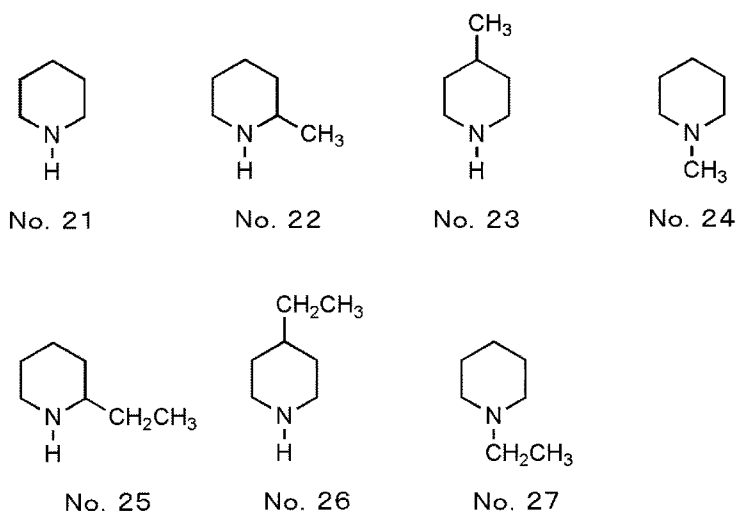
化合物を含有させることができる。このピペリジン化合物を含有させることで、銅膜形成用組成物の塗布性を良好にするとともに、保存安定性を向上させることができ、かつ、得られる銅膜の導電性を向上させることができる。

[0056]



[0057] 上記一般式（２）で表されるピペリジン化合物としては、例えば、下記化合物No. 21～No. 27を挙げることができる。

[0058]



[0059] 以上列挙したピペリジン化合物のなかでも、特に２－メチルピペリジン（化合物No. 22）を用いることが好ましい。２－メチルピペリジンを用いることで、特に良好な塗布性と保存安定性を示す銅膜形成用組成物を得ることができる。

[0060] 本発明の銅膜形成用組成物中の上記ピペリジン化合物の含有量は、ギ酸銅又はその水和物の含有量と、酢酸銅又はその水和物の含有量との合計を１モル／kgとした場合に、０．１～６．０モル／kgの範囲であることが好ましく、０．２～５．０モル／kgであることがさらに好ましい。０．１モル／kg未満であると、塗布性が低下し、均一な銅膜が得られなくなる場合がある。一方、６．０モル／kg超であると、得られる銅膜の導電性が不十分

となる場合がある。より好ましい範囲は、0.2～5.0モル／kgである。

[0061] また、本発明の銅膜形成用組成物における、ジオール化合物とピペリジン化合物の含有量の合計は、ギ酸銅又はその水和物の含有量と、酢酸銅又はその水和物の含有量との合計を1モル／kgとした場合に、0.5～2.0モル／kgの範囲であることが好ましく、1.0～1.5モル／kgの範囲であることがさらに好ましい。これにより、銅膜形成用組成物の塗布性や保存安定性、及び得られる銅膜の導電性が良好となるので好ましい。0.5モル／kg未満であると、沈殿物が発生する場合がある。一方、2.0モル／kg超であると、塗布性が低下する場合がある。

[0062] 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、電気特性に優れた銅膜が得られるため、特に好ましい。

[0063] 本発明の銅膜形成用組成物は、必須成分以外の任意の成分を、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、染料、顔料、顕色剤、増感剤、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を挙げることができる。これらの任意の成分を使用する場合の含有量は、銅膜形成用組成物の全体に占める割合で、50質量％以下であることが好ましく、20質量％以下であることがさらに好ましい。

[0064] 染料としては、例えば、3,3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-フェニル-3-インドリル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1,2-ジメチル-3-インドリル）フタリド、3,3-

ビス（９－エチル－３－カルバゾリル）－５－ジメチルアミノフタリド、３，３－ビス（２－フェニル－３－インドリル）－５－ジメチルアミノフタリド、３－（４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス〔２－（４－ジメチルアミノフェニル）－２－（４－メトキシフェニル）ビニル〕－４，５，６，７－テトラクロロフタリド等のトリアリールメタン系化合物；４，４－ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、Ｎ－２，４，５－トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系化合物；（３）ローダミン－β－アニリノラクタム、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－オクチルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（２－フルオロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（２，４－ジメチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－７－ジベンジルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－（β－エトキシエチルアミノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－（γ－クロロプロピルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－エトキシエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－テトラヒドロフルフリルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジブチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－トリルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジペンチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ピペリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（４－アニリノ）アニリノ－６－メチル－７－クロロフルオラン等のキサンテン系化合物；ベンゾイルロイコメチレンブルー、p－ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系化合物；３－

メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフトー（3-メトキシベンゾ）スピロピランなどのスピロ系化合物；その他3, 5', 6-トリス（ジメチルアミノ）-スピロ〔9H-フルオレン-9, 1'-（3'H）-イソベンゾフラン〕-3'-オン、1, 1'-ビス〔2-（4-ジメチルアミノフェニル）-2-（4-メトキシフェニル）エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロ（3H）イソベンゾフラン-3-オン、3-（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド、3-（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド等を挙げることができる。これらの染料は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0065] 顔料としては、例えば、酸化鉄系顔料、チタン系顔料、青、緑系無機顔料、カーボン顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系、縮合多環顔料等を挙げることができる。酸化鉄系顔料としては、例えば、鉄黒、べんがら、亜鉛フェライト顔料等を挙げることができる。チタン系顔料としては、例えば、酸化チタン、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムアンチモンチタンイエロー等を挙げることができる。青、緑系無機顔料としては、例えば、群青、コバルトブルー、酸化クロム、スピネルグリーン等を挙げることができる。アゾ系顔料としては、例えば、レーキレッドC、ウォッチングレッド、ブリリアントカーミン6B等のアゾレーキ顔料；ホスタパーミイエローH4G、ノバパーミイエローH2G、ノバパームレッドHFT、PVファストイエローHG、PVファストイエローH3R、PVボルドーHF3R、PVカーミンHF4C、PVレッドHF2B、PVファストマルーンHMF01、PVファストブラウンHFR等のベンズイミダゾロン顔料；ジアリリドイエロー、ジアリリドオレンジ、ピラゾロンレッド、PVファストイエローHR等のジアリリド顔料；クロモフタルイエロー8GN、クロモフタルイエロー6G、クロモフタルイエロー3G、クロモフタルイエローGR、クロモフタルオ

レンジ4 R、クロモフタルオレンジG P、クロモフタルスカーレットR N、クロモフタルレッドG、クロモフタルレッドB R N、クロモフタルレッドB G、クロモフタルレッド2 B、クロモフタルブラウン5 R等の縮合アゾ系顔料等を挙げることができる。フタロシアニン系顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等を挙げることができる。縮合多環顔料としては、例えば、P VファストピンクE、シンカシャレッドB、シンカシャレッドY等のキナクリドン系顔料；イルガジンイエロー2 G L T、イルガジンイエロー3 R L T N、クロモフタルオレンジ2 G等のイソインドリノン系顔料；ペリレンレッド、ペリレンマルーン、ペリレンスカーレット等のペリレン系顔料；ペリノンオレンジ等のペリノン系顔料；ジオキサジンバイオレット等のジオキサジン系顔料；フィレスタイエローR N、クロモフタルレッドA 3 B、スレンブルー等のアントラキノン系顔料；パリオートルイエローL 0 9 6 0 H G等のキノフタロン系顔料等を挙げることができる。また、これらの顔料は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。染料及び顔料の添加量は、銅膜形成用組成物中の銅に量に対して、0.02～20質量%であることが好ましく、0.1～15質量%であることがさらに好ましい。

[0066] 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、これまでに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、塗布された銅膜形成用組成物の少なくとも一部にキセノンランプを用いて光照射する照射成膜工程とを有する。必要に応じて照射成膜工程の前に、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さらに有してもよい。また、照射成膜工程の後に、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さらに有してもよい。

[0067] 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、刷毛塗り等を挙げることができる。

[0068] 上記の照射成膜工程における照射条件は特に限定されないが、例えば、照射時間0.1～100ミリ秒、電圧400～4,000V、照射エネルギー0.1～10J/cm²のような照射条件を挙げることができる。

[0069] 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、塗布工程から照射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。

[0070] 上記の乾燥工程及び照射成膜工程の雰囲気は、通常、大気中、還元性ガス、及び不活性ガスのいずれかであり、大気中である場合は経済的である。また、アニール工程の雰囲気は、通常、還元性ガスと不活性ガスのいずれかである。還元性ガス雰囲気下でアニールすると、より導電性に優れた銅膜を得ることができるために好ましい。還元性ガスとしては水素を挙げることができる。また、不活性ガスとしてはヘリウム、窒素、及びアルゴンを挙げることができる。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

[0071] 以下、実施例をもって本発明をさらに詳細に説明する。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。

[0072] <銅膜形成用組成物の調製1>

[実施例1～20]

表1に記載の化合物をそれぞれカッコ内の数値の濃度(mol/kg、質量%)となるように配合して銅膜形成用組成物1～20を得た。具体的には、表1に示したように、ギ酸銅化合物、ジオール化合物、及び色素化合物の種類と使用量を変化させて20種類の銅膜形成用組成物1～20を製造した。なお、残分は全てエタノールである。また、表1に記載した各化合物の濃

度 (mol/kg) は、製造した組成物 1 kg 中の量である。

[0073]

表 1

	銅膜形成用 組成物	ギ酸銅化合物 (mol/kg)	ジオール化合物 (mol/kg)	色素化合物 (質量%)
実施例1	1	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.14 (2.0)
実施例2	2	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.14 (0.3)
実施例3	3	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.14 (0.6)
実施例4	4	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.14 (1.0)
実施例5	5	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.18 (0.2)
実施例6	6	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.18 (0.3)
実施例7	7	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.18 (0.6)
実施例8	8	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.18 (1.0)
実施例9	9	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.19 (0.2)
実施例10	10	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.19 (0.3)
実施例11	11	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.19 (0.6)
実施例12	12	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)	No.19 (0.9)
実施例13	13	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.1 (2.0)	No.14 (0.3)
実施例14	14	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.1 (2.0)	No.18 (0.3)
実施例15	15	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.1 (2.0)	No.19 (0.3)
実施例16	16	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.6 (2.0)	No.14 (0.3)
実施例17	17	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.6 (2.0)	No.18 (0.3)
実施例18	18	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.6 (2.0)	No.19 (0.3)
実施例19	19	ギ酸銅四水和物 (0.5)	No.2 (1.0)	No.19 (0.3)
実施例20	20	ギ酸銅四水和物 (2.0)	No.2 (4.0)	No.19 (0.3)

[0074] [比較例 1 ～ 3]

表 2 に記載の化合物をそれぞれカッコ内の数値 (mol/kg) となるように配合して比較組成物 1 ～ 3 を得た。なお、残分は全てエタノールとした。また、表 2 に記載した各化合物の濃度 (mol/kg) は、製造した組成物 1 kg 中の量である。

[0075]

表 2

	比較組成物	ギ酸銅化合物 (mol/kg)	ジオール化合物 (mol/kg)
比較例 1	1	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.2 (2.0)
比較例 2	2	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.1 (2.0)
比較例 3	3	ギ酸銅四水和物 (1.0)	No.6 (2.0)

[0076] <銅膜の製造 1>

[評価用銅膜 1 ～ 2 2]

銅膜形成用組成物 1 ～ 20 を、それぞれ PET 基板 (50 mm × 50 mm、厚さ 0.1 mm) 上にキャストした。500 rpm で 5 秒及び 2,000 rpm で 20 秒の条件にてスピコート法によって各銅膜形成用組成物を塗布した。次いで、ホットプレートを用いて大気中、100℃で 30 秒間乾燥した。乾燥後の PET 基板を、キセノンフラッシュランプ装置 (商品名「SUS686」、ウシオ電機社製) を用いて大気中、表 3 に示す条件で光照射して銅薄膜 (評価用銅膜 1 ～ 2 2) を形成した。なお、キセノンフラッシュランプで光照射した PET 基板に変色及び変形は生じなかった。

[0077] [比較用銅膜 1 ～ 1 2]

比較組成物 1 ～ 3 を、それぞれ PET 基板 (50 mm × 50 mm、厚さ 0.1 mm) 上にキャストした。500 rpm で 5 秒及び 2,000 rpm で 20 秒の条件にてスピコート法によって各比較組成物を塗布した。次いで、ホットプレートを用いて大気中、100℃で 30 秒間乾燥した。乾燥後の PET 基板を、キセノンフラッシュランプ装置 (商品名「SUS686」、

ウシオ電機社製）を用いて大気中、表 3 に示す条件で光照射して銅薄膜（比較用銅膜 1 ～ 1 2）を形成した。なお、キセノンフラッシュランプで光照射した P E T 基板に変色及び変形は生じなかった。

[0078] <評価 1 >

[表面抵抗値の測定]

抵抗率計（ロレスタ G P : 三菱化学アナリティック社製）を使用し、評価用銅膜 1 ～ 2 2 及び比較用銅膜 1 ～ 1 2 の表面抵抗値を測定した。測定した表面抵抗値を表 3 に示す。

[0079]

表3

		照射エネルギー (J/cm ²)	照射時間 (msec)	表面抵抗値 (Ω /cm ²)
評価用銅膜1	銅膜形成用組成物1	5.5	5	5.6
評価用銅膜2	銅膜形成用組成物2	4	3	5.5
評価用銅膜3	銅膜形成用組成物3	4	3	6.3
評価用銅膜4	銅膜形成用組成物3	3.5	3	8.9
評価用銅膜5	銅膜形成用組成物4	4	3	5.5
評価用銅膜6	銅膜形成用組成物4	3.5	3	8.4
評価用銅膜7	銅膜形成用組成物5	3.8	4	7.4
評価用銅膜8	銅膜形成用組成物6	3	3	6.2
評価用銅膜9	銅膜形成用組成物7	3.5	3	5.8
評価用銅膜10	銅膜形成用組成物8	3.5	3	5.7
評価用銅膜11	銅膜形成用組成物9	4.5	4	7.2
評価用銅膜12	銅膜形成用組成物10	3.5	3	8.6
評価用銅膜13	銅膜形成用組成物11	3	3	7.1
評価用銅膜14	銅膜形成用組成物12	3	3	6.5
評価用銅膜15	銅膜形成用組成物13	4.5	4	3.9
評価用銅膜16	銅膜形成用組成物14	3.2	5	8.5
評価用銅膜17	銅膜形成用組成物15	3.8	4	7.8
評価用銅膜18	銅膜形成用組成物16	4.5	4	3.2
評価用銅膜19	銅膜形成用組成物17	3	3	3.5
評価用銅膜20	銅膜形成用組成物18	3.5	3	2.5
評価用銅膜21	銅膜形成用組成物19	3.5	3	5.5
評価用銅膜22	銅膜形成用組成物20	3.5	3	5.1
比較用銅膜1	比較組成物1	5.5	5	7.0
比較用銅膜2	比較組成物1	5	5	∞ ^{※1}
比較用銅膜3	比較組成物1	4	3	∞ ^{※1}
比較用銅膜4	比較組成物1	3.5	3	∞ ^{※1}
比較用銅膜5	比較組成物2	5.5	5	∞ ^{※1}
比較用銅膜6	比較組成物2	5	5	∞ ^{※1}
比較用銅膜7	比較組成物2	4	3	∞ ^{※1}
比較用銅膜8	比較組成物2	3.5	3	∞ ^{※1}
比較用銅膜9	比較組成物3	5.5	5	∞ ^{※1}
比較用銅膜10	比較組成物3	5	5	∞ ^{※1}
比較用銅膜11	比較組成物3	4	3	∞ ^{※1}
比較用銅膜12	比較組成物3	3.5	3	∞ ^{※1}

※1: 導電性を示さなかった。

[0080] 表3に示すように、評価用銅膜1～22は全て良好な導電性を有する膜であったが、比較用銅膜2～12は導電性を有しない膜であった。これにより

、本発明の銅膜形成用組成物は、低いエネルギーで銅膜に転化可能なものであることがわかった。また、評価用銅膜 1 と比較用銅膜 1 の表面抵抗値を比較すると、照射エネルギーが同じであるにも関わらず、評価用銅膜 1 は比較用銅膜 1 よりも 20% も表面抵抗値が低く、優れた導電性を有する銅薄膜であることが分かった。

[0081] <銅膜形成用組成物の調製 2>

[実施例 21～24]

以下に示すように、所定の化合物をそれぞれカッコ内の数値の濃度 (mol/kg、質量%) となるように配合して銅膜形成用組成物 21～24 を得た。なお、残分は全てエタノールである。また、以下に示す各化合物の濃度 (mol/kg) は、製造した組成物 1 kg 中の量である。

[0082] 銅膜形成用組成物 21

ギ酸銅四水和物 (1.0 mol/kg)

化合物 No. 2 (1.0 mol/kg)

化合物 No. 14 (5 質量%)

化合物 No. 22 (1.0 mol/kg)

[0083] 銅膜形成用組成物 22

ギ酸銅四水和物 (1.0 mol/kg)

化合物 No. 2 (1.0 mol/kg)

チモールブルー (5 質量%)

化合物 No. 22 (1.0 mol/kg)

[0084] 銅膜形成用組成物 23

ギ酸銅四水和物 (1.0 mol/kg)

化合物 No. 2 (1.0 mol/kg)

ケルセチン (5 質量%)

化合物 No. 22 (1.0 mol/kg)

[0085] 銅膜形成用組成物 24

ギ酸銅四水和物 (0.5 mol/kg)

酢酸銅四水和物 (0.5 mol/kg)

化合物 No. 2 (1.0 mol/kg)

化合物 No. 14 (5 質量%)

化合物 No. 22 (1.0 mol/kg)

チモールブルー (5 質量%)

化合物 No. 18 (5 質量%)

[0086] [比較例 4]

以下に示すように、所定の化合物をそれぞれカッコ内の数値の濃度 (mol/kg 及び質量%) となるように配合して比較組成物 4 を得た。なお、残分は全てエタノールである。また、また、以下に示す各化合物の濃度 (mol/kg) は、製造した組成物 1 kg 中の量である。

[0087] 比較組成物 4

ギ酸銅四水和物 (0.5 mol/kg)

酢酸銅四水和物 (0.5 mol/kg)

化合物 No. 2 (1.0 mol/kg)

化合物 No. 22 (1.0 mol/kg)

プルプリン (5 質量%)

[0088] <銅膜の製造 2>

[評価用銅膜 23~26]

銅膜形成用組成物 21~24 を、それぞれ PET 基板 (50 mm×50 mm、厚さ 0.1 mm) 上にキャストした。500 rpm で 5 秒及び 2,000 rpm で 20 秒の条件にてスピコート法によって各銅膜形成用組成物を塗布した。次いで、ホットプレートを用いて大気中、100℃で 30 秒間乾燥した。乾燥後の PET 基板を、キセノンフラッシュランプ装置 (商品名「SUS686」、ウシオ電機社製) を用いて大気中、表 4 に示す条件で光照射して銅薄膜 (評価用銅膜 23~26) を形成した。なお、キセノンフラッシュランプで光照射した PET 基板に変色及び変形は生じなかった。

[0089] [比較用銅膜 13]

比較組成物4をPET基板（50mm×50mm、厚さ0.1mm）上にキャストした。500rpmで5秒及び2,000rpmで20秒の条件にてスピンコート法によって比較組成物4を塗布した。次いで、ホットプレートを用いて大気中、100℃で30秒間乾燥した。乾燥後のPET基板を、キセノンフラッシュランプ装置（商品名「SUS686」、ウシオ電機社製）を用いて大気中、表4に示す条件で光照射して銅薄膜（比較用銅膜13）を形成した。なお、キセノンフラッシュランプで光照射したPET基板に変色及び変形は生じなかった。

[0090] <評価2>

[表面抵抗値の測定]

抵抗率計（ロレスタGP：三菱化学アナリテック社製）を使用し、評価用銅膜例23～26及び比較用銅膜13の表面抵抗値を測定した。測定した表面抵抗値を表4に示す。

[0091]

表4

		照射エネルギー (J/cm ²)	照射時間 (msec)	表面抵抗値 (Ω/cm ²)
評価用銅膜23	銅膜形成用組成物21	4	3	2.1
評価用銅膜24	銅膜形成用組成物22	5	6	2.2
評価用銅膜25	銅膜形成用組成物23	4	3	3.8
評価用銅膜26	銅膜形成用組成物24	3.2	5	3.1
比較用銅膜13	比較組成物4	5	6	∞ ^{※2}

※2: 導電性を示さなかった。

[0092] 表4に示すように、評価用銅膜23～26は全て非常に良好な導電性を有する膜であったが、比較用銅膜13は導電性を有しない膜であった。また、表4に示す結果と、表3に示す結果とを併せて考察すると、評価用銅膜23～26は評価用銅膜1～22よりも表面抵抗値が低く、より導電性に優れた銅膜であることが分かる。

[0093] <評価3>

[密着性の評価]

評価用銅膜1～26及び比較用銅膜1を、それぞれ1mm間隔で10×1

〇の基盤目状にクロスカットして評価用試料を作製した。作製した評価用試料について、J I S K - 5 6 0 0 に準拠した剥離試験を実施し、以下に示す評価基準にしたがって密着性を評価した。結果を表 5 に示す。

○：剥離した部分の面積が全体面積の 0 % 以上 1 0 % 未満である。

×：剥離した部分の面積が全体面積の 1 0 % 以上である。

[0094]

表5

	密着性
評価用銅膜1	○
評価用銅膜2	○
評価用銅膜3	○
評価用銅膜4	○
評価用銅膜5	○
評価用銅膜6	○
評価用銅膜7	○
評価用銅膜8	○
評価用銅膜9	○
評価用銅膜10	○
評価用銅膜11	○
評価用銅膜12	○
評価用銅膜13	○
評価用銅膜14	○
評価用銅膜15	○
評価用銅膜16	○
評価用銅膜17	○
評価用銅膜18	○
評価用銅膜19	○
評価用銅膜20	○
評価用銅膜21	○
評価用銅膜22	○
評価用銅膜23	○
評価用銅膜24	○
評価用銅膜25	○
評価用銅膜26	○
比較用銅膜1	×

[0095] 表 5 に示すように、評価用銅膜 1 ～ 2 6 は全て高い密着性を有する膜であることが分かる。一方、比較用銅膜 1 は密着性の低い膜であることが分かる。

。

請求の範囲

[請求項1]

ギ酸銅又はその水和物 0.01～3.0モル/kg と、

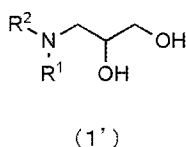
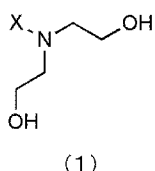
酢酸銅又はその水和物 0～3.0モル/kg と、

下記一般式（1）で表される化合物及び下記一般式（1'）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種のジオール化合物と、

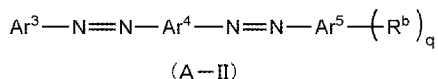
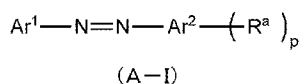
下記一般式（A-I）で表される化合物、下記一般式（A-II）で表される化合物、チモールブルー、及びケルセチンからなる群より選択される少なくとも1種の色素化合物 0.001～20質量%と、

これらの成分を溶解する有機溶剤と、を含有し、

前記ギ酸銅又はその水和物の含有量と、前記酢酸銅又はその水和物の含有量との合計を1モル/kgとした場合に、前記ジオール化合物を0.1～6.0モル/kgの範囲で含有する銅膜形成用組成物。



（前記一般式（1）中、Xは、水素原子、メチル基、エチル基、又は3-アミノプロピル基を表す。前記一般式（1'）中、R¹及びR²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、R¹及びR²は、相互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）



（前記一般式（A-I）中、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、炭素

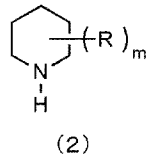
原子数 1～4 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、若しくはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R^a は、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基を表し、 p は、 $A r^2$ が置換又は無置換のベンゼン環である場合には 1～5 の整数を表し、 $A r^2$ が置換又は無置換のナフタレン環である場合には 1～7 の整数を表す。 R^a 及び $A r^2$ は、相互に結合して環構造を形成してもよく、 p が 2～7 の整数である場合には、複数の R^a は相互に異なってもよい。前記一般式 (A-II) 中、 $A r^3 \sim A r^5$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、若しくはビニル基で置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、 R^b は、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基を表し、 q は、 $A r^5$ が置換又は無置換のベンゼン環である場合には 1～5 の整数を表し、 $A r^5$ が置換又は無置換のナフタレン環である場合には 1～7 の整数を表す。 R^b 及び $A r^5$ は、相互に結合して環構造を形成してもよく、 q が 2～7 の整数である場合には、複数の R^b は相互に異なってもよい)

[請求項2] 前記ジオール化合物が、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、及び3-ジメチルアミノ-1, 2-プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項3] 前記色素化合物が、4-フェニルアゾフェノール、ソルベントブラック3、スーダン3、スーダンR、メチルレッド、チモールブルー、及びケルセチンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項4] さらに、下記一般式(2)で表されるピペリジン化合物を、前記ギ酸銅又はその水和物の含有量と、前記酢酸銅又はその水和物の含有量

との合計を 1 モル／k g とした場合に、0.1 ～ 6.0 モル／k g の範囲で含有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の銅膜形成用組成物。



(前記一般式 (2) 中、R は、メチル基又はエチル基を表し、m は、0 又は 1 を表す)

[請求項5] 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 4 に記載の銅膜形成用組成物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 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、

塗布された前記銅膜形成用組成物の少なくとも一部にキセノンランプを用いて光照射する照射成膜工程と、を有する銅膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/14(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B13/00(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)

C23C18/14, H01B1/20, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013-194257 A (ADEKA Corp.), 30 September 2013 (30.09.2013), entire text & US 2014/0349017 A & WO 2013/136937 A1 & TW 201348184 A & CN 104169463 A	1-6
A	JP 2010-242118 A (ADEKA Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2009-256218 A (Toray Industries, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
03 April 2015 (03.04.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053068

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 2012-112022 A (ADEKA Corp.), 14 June 2012 (14.06.2012), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-328252 A (Hyper Photon System, Inc.), 28 November 2000 (28.11.2000), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 7-238382 A (Tetsuo SAJI), 12 September 1995 (12.09.1995), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/14(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B13/00(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. C23C18/14, H01B1/20, 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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2013-194257 A (株式会社A D E K A) 2013. 09. 30, 文献全体 & US 2014/0349017 A & WO 2013/136937 A1 & TW 201348184 A & CN 104169463 A	1-6
A	JP 2010-242118 A (株式会社A D E K A) 2010. 10. 28, 文献全体（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2009-256218 A (東レ株式会社) 2009. 11. 05, 文献全体（ファミリーなし）	1-6

☒ 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 3 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

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）

伊藤 寿美

4 E

4 1 4 3

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

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 2012-112022 A (株式会社A D E K A) 2012. 06. 14, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-328252 A (株式会社ハイパー・フォトン・システム) 2000. 11. 28, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-238382 A (佐治 哲夫) 1995. 09. 12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6