

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-53404

(P2014-53404A)

(43) 公開日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
<b>H05K 1/09 (2006.01)</b>	H05K	1/09	A	4E351		
<b>B22F 9/00 (2006.01)</b>	B22F	9/00	B	4K017		
<b>H05K 3/24 (2006.01)</b>	H05K	3/24	Z	4K018		
<b>B22F 7/00 (2006.01)</b>	B22F	7/00	A	5E343		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2012-196016 (P2012-196016)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成24年9月6日 (2012.9.6)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(72) 発明者	原 靖
			神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	川畑 貴裕
			神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社東京研究センター内
		Fターム(参考)	4E351 BB01 BB31 BB35 CC11 DD04
			DD05 EE03 EE11 EE27 GG16
			4K017 AA08 BA05 DA01 DA07
			4K018 BA01 BA02 BB05 BD04 KA33
			5E343 AA02 BB15 BB24 BB25 BB72
			DD02 ER35 GG06

(54) 【発明の名称】 配線処理用組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 導電性インクで形成した配線の導電性を改良する組成物を提供する。

【解決手段】 ギ酸銅(II)、アミン、ギ酸、さらにアルコールを含む組成物を、金属銅及び/又は金属銀からなる金属配線に塗布し、温度100 以上で加熱して、配線の空隙を減少させる配線処理用組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ギ酸銅（II）、アミン及びギ酸を含むことを特徴とする配線処理用組成物。

## 【請求項 2】

配線が、導電性ペーストで形成された金属配線であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

配線が、金属銅及び/又は金属銀であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

アミンが、アルカノールアミンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 5】

アミンがエタノールアミンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 6】

アミンが、モノエタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N , N , N ' - トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) モルホリン、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン、N - メチル - N ' - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 7】

さらにアルコールを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 8】

金属配線に塗布後、温度 100 以上で加熱し、配線の空隙を減少させることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は導電性ペーストで形成した配線処理用組成物に関する。さらに詳しくは、塗布又は印刷した後、加熱することにより金属電極、金属配線を形成した後、配線の空隙を充填し、導電性を改良するための組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、基板、電子部品などに金属電極、金属配線を形成する方法として、基板、電子部品に金属をメッキした後、これをフォトレジストなどでマスクし、マスクしていない金属をエッチング除去する方法が広く使用されてきた。しかし、この方法は、高導電性の微細配線を形成するには好適だが、工程数が多く、金属資源を無駄にするという問題がある。

## 【0003】

上記の方法以外にも、導電性ペーストを基材に塗布又は印刷した後、加熱して電極又は電気配線等を形成するという方法も、広く用いられている。この方法は、工程数が少なく、金属資源も有効に使われる。金属としては、銀、アルミなどが実用化され、広く使用されている。これらのペーストの多くは、金属微粒子を使用しており、加熱で微粒子を凝集、融着させ、電極、配線を形成するものである。しかし、微粒子が完全に凝集、融着することは難しく、空隙が存在することが多い。配線に空隙が存在すると、導電性の低下、配線強度の低下、耐久性の低下が生じ、また配線を洗浄する際、空隙に薬液などが残存するなど、トラブルの原因となる。

## 【0004】

金属粒子の空隙を埋める方法として、銅ペーストにより形成された素子に銀で置換型無

10

20

30

40

50

電解メッキする方法（特許文献 1 参照）が、銅粒子と銅以外の金属に印加し、放電により銅金属と銅以外の金属を強固に接合する方法（特許文献 2 参照）が開示されている。しかし、銀は高導電性であるものの高価な金属であり、工業的に有利な方法とは言えない。また、銀、銅以外の金属を接合に使用するの、導電性が低下してしまう。

【 0 0 0 5 】

そこで、銅メッキで金属粒子層の表面を覆う方法が開示されている（特許文献 3 ~ 5 参照）。しかし、これらの方法は、表層のみをメッキするため、内部の空隙は改善されない。

【 0 0 0 6 】

以上のように、銅の高い導電性を維持したまま、工業的に入手が容易で安価な銅で、銅粒子の空隙を改良する方法は知られていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 2 2 5 9 9 0 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 1 1 - 2 5 1 7 5 1 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 3 3 5 4 3 0 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 7 - 2 8 3 5 3 8 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 4 - 2 1 4 7 0 3 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、導電性ペーストで形成された配線の空隙を充填し、導電性、強度、耐久性を改良する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 】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、導電性ペーストで形成された配線を改良する組成物について鋭意検討した結果、ギ酸銅、アミン及びギ酸を含む組成物が、金属配線の空隙を改善できるという新規な事実を見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、以下に示すとおり組成物である。

【 0 0 1 1 】

[ 1 ] ギ酸銅（II）、アミン及びギ酸を含むことを特徴とする配線処理用組成物。

【 0 0 1 2 】

[ 2 ] 配線が、導電性ペーストで形成された金属配線であることを特徴とする上記 [ 1 ] に記載の組成物。

【 0 0 1 3 】

[ 3 ] 配線が、金属銅及び / 又は金属銀であることを特徴とする上記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の組成物。

【 0 0 1 4 】

[ 4 ] アミンが、アルカノールアミンであることを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 1 5 】

[ 5 ] アミンがエタノールアミンであることを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 1 6 】

[ 6 ] アミンが、モノエタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N , N , N ' - トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) モルホリン、N - ( 2 - ヒドロキシエ

10

20

30

40

50

チル)ピペラジン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記[1]~[5]のいずれかに記載の組成物。

【0017】

[7]さらにアルコールを含むことを特徴とする上記[1]~[6]のいずれかに記載の組成物。

【0018】

[8]金属配線に塗布後、温度100以上で加熱し、配線の空隙を減少させることを特徴とする上記[1]~[7]のいずれかに記載の組成物。

【発明の効果】

10

【0019】

本発明の配線処理用組成物は、プリント配線基板、太陽電池などの電子デバイスの製造において、多く使用される導電性ペーストを使用した配線の導電性、強度、耐久性を改良できるため、工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の配線処理用組成物は、導電性ペーストで形成された配線の導電性、強度、耐久性などを改良できる。銀や銅などの導電性ペーストは微粒子を含んでおり、導電性ペーストで形成された配線には、これらの微粒子間に空隙が存在する。この空隙のため、配線の導電性、強度、耐久性が低下する。

20

【0021】

本発明の配線処理用組成物は、この空隙に浸透し、金属銅をこの空隙に析出、充填し、空隙を減少させることにより、配線の導電性、強度、耐久性を改善する。また、導電性ペーストで形成された配線に対しては、本発明の配線処理用組成物で処理することで、銀イオンが移動するマイグレーションの問題を抑制することができる。

【0022】

本発明の配線処理用組成物の必須成分は、ギ酸銅(II)、アミン及びギ酸である。

【0023】

本発明の配線処理用組成物は金属銅空隙を充填する。ギ酸銅(II)は加熱時に還元され、金属銅となり、導電性を発現する。なお、配線処理用組成物のギ酸銅(II)、アミン、及びギ酸を混合すると、ギ酸銅(II)の一部又は全部が、銅のアミン錯塩に変化し、加熱時に還元されやすくなる。

30

【0024】

本発明の配線処理用組成物において、使用するギ酸銅(II)には、特に制限はなく、一般に流通しているものを使用することができ、他の原料から合成して使用することもできる。一般にギ酸銅(II)は、水和物の形で流通していることが多い。水和物のまま使用しても良いし、脱水して使用しても良い。ただし、脱水した方が配線処理後、導電性が高くなるので好ましい。

【0025】

他の原料からギ酸銅(II)を合成するには、他の銅塩とギ酸から合成するのが容易である。銅塩には特に制限はなく、例えば銅の無機酸塩、銅の有機酸塩、銅水酸化物、銅酸化物等が挙げられる。本発明の配線処理用組成物において使用できる銅塩の陰イオン成分は、加熱により除去しやすい成分が好ましい。好ましい銅塩を例示すると、例えば硝酸銅、炭酸水素銅、炭酸銅、シュウ酸銅、酢酸銅、ギ酸銅、くえん酸銅、スルホサリチル酸銅、酸化銅、水酸化銅等が挙げられる。この中でも、ギ酸銅が最も高い導電性を発現するため特に好ましい。

40

【0026】

これらの銅塩は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0027】

銅塩は、1価の銅イオンの塩、2価の銅イオンの塩を使用することができ、安定及び溶

50

解性の観点から、2価の銅イオンの塩を使用することが好ましい。

【0028】

これらの銅塩は、あらかじめギ酸と反応させて、ギ酸銅(II)としてから本発明の配線処理用組成物に添加しても良いし、本発明の配線処理用組成物中に銅塩とギ酸を添加してギ酸銅(II)として使用しても良い。

【0029】

本発明の配線処理用組成物において、アミンはギ酸銅(II)の還元を促進するため、また金属銅を保護するため添加する。アミンとしてはアルカノールアミンが好ましく、工業的に入手が容易で安価なエタノールアミンがさらに好ましい。アルカノールアミンを使用することで、安定性を良くすることができる。また、アルカノールアミンは空気中の炭酸ガスを吸収しても固体になりやすく、組成物の物性が損なわれないし、空気中の酸素による銅の酸化も抑制することができる。

10

【0030】

本発明の配線処理用組成物において、アルカールアミンとは、アルキレン鎖にアミノ基と、水酸基が存在する化合物をいう。アルカノールアミンの中でも最も工業的に多く生産されている、エタノールアミンはエチレン鎖の両端にアミノ基と水酸基を有する化合物である。エタノールアミンを例示すると、例えばモノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等が挙げられる。これらのエタノールアミンのいずれを使用しても良く、二種類以上を混合して使用しても良い。

20

【0031】

本発明の配線処理用組成物において、ギ酸には、特に制限はなく、一般に流通しているものを使用することができる。通常、ギ酸は含水晶、あるいは無水晶として流通しており、いずれを使用しても一向に差支えなく、水の含有量が少ないギ酸を使用する方が、高導電性の銅膜、銅配線が形成できるし、配線処理用組成物の安定性が良いため好ましい。

【0032】

本発明の配線処理用組成物において、ギ酸の量は、アミンの量により規定される。ギ酸は、アミンを中和し、本発明の配線処理用組成物を中性から酸性に維持するのに使用される。中性から酸性の時、大気中で安定である。塩基性の時、大気中の水分により、ギ酸銅が加水分解されたり、炭酸ガスの吸収が起こり、配線処理用組成物の物性が変化する。

30

【0033】

本発明の配線処理用組成物を中性から酸性に維持するには、アミンのモル数×アミン分子中の窒素数 > ギ酸のモル数である必要がある。

【0034】

本発明の配線処理用組成物において、ギ酸銅(II)、アミン、ギ酸の量は、ギ酸銅(II)は、導電性の観点から1~50重量%が好ましく、10~50重量%がさらに好ましい。アミンの量は、ギ酸銅(II)の溶解性及び改良効果の観点から1~50重量%が好ましく、5~50重量%がさらに好ましい。ギ酸の量は、導電性の観点から1~50重量%が好ましく、5~50重量%がさらに好ましい。

40

【0035】

本発明の配線処理用組成物は、アルコールを含んでも良い。アルコールは導電性インクの粘度を調整することができ、またアミンの揮発を抑制することもでき、基板への密着性を改善することもできる。添加するアルコールとしては特に制限はなく、インクに一般に添加されているものが使用できる。敢えて例示すると、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ターピネオールなどのモノアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、ソルビトールなどの多価アルコール；ジエチレ

50

ングリコール、ジプロピレングリコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノールなどのエーテルアルコール；等が挙げられる。

【0036】

また、本発明の配線処理用組成物に、防食剤、溶剤、増粘剤、界面活性剤、エタノールアミン以外のアミンを添加することができる。これらの添加剤には一般に使用されているものを使用することができ、特に制限はない。防食剤は、銅膜、銅配線を形成した後、銅の酸化を抑制するのに有効であり、溶剤、増粘剤、界面活性剤は、インクの塗布性、安定性を改良できる。エタノールアミン以外のアミンは、配線処理用組成物の揮発性、粘度の調整や銅塩、銅金属の安定化に使われる。

【0037】

本発明の配線処理用組成物は、プリント配線基板、太陽電池などの銅配線を形成するのに使用され、配線の高導電化が可能であるなどの効果が期待できる。

【0038】

銅配線の製造方法としては、本発明の配線処理用組成物を基板に塗布した後、加熱することで導電性の銅配線を形成できる。用いる基板に特に制限はなく、例えばセラミックス、ガラス、プラスチック等が挙げられる。配線処理用組成物を塗布する方法として、インクジェット、スクリーン印刷など多くの方法が知られており、どの方法でも問題なく塗布できる。

【0039】

加熱する際の加熱温度は、ギ酸銅などのギ酸塩を分解するため、100 以上が好ましく、特に好ましくは120～200 である。高温ほど導電性に優れた膜、配線が形成できるが、基板の耐熱温度以下の温度にする必要がある。

【0040】

加熱する際、酸素、水分、炭酸ガスなどが存在しても、導電性の高い銅膜、銅配線を形成できる。しかし、酸素、水分、炭酸ガスなどが少ない不活性ガス雰囲気又は水素ガス雰囲気で加熱すると、さらに導電性が高くなる。

【実施例】

【0041】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、表記を簡潔にするため、以下の略記号を使用した。

【0042】

A E E A : N - ( 2 - アミノエチル ) エタノールアミン

D E A : ジエタノールアミン

H E M : N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) モルホリン

M E A : モノエタノールアミン

M D E A : N - メチルジエタノールアミン

M M E A : N - メチルエタノールアミン

実施例 1

平均粒径 90 nm の銅金属、樹脂、ターピネオールから成る銅ペーストをガラス基板上にスクリーン印刷し、窒素気流下、200 で焼成し、銅配線を形成した。その体積抵抗は  $29 \mu \cdot \text{cm}$  であり、断面を SEM で観測し、その空隙率を計算すると、6割であった。

【0043】

ギ酸銅 ( I I ) 10 g ( 0 . 065 mol )、M M E A 18 g ( 0 . 240 mol ) を混合し、さらに、これにギ酸 2 g ( 0 . 043 mol )、ジエチレングリコール 2 g を加え、混練し、配線処理ペースト ( 配線処理用組成物 ) を調製した。このペーストを上記の銅配線上にスクリーン印刷し、窒素気流下、160 で焼成した。その体積抵抗は  $12 \mu \cdot \text{cm}$  であり、断面を SEM で観測し、その空隙率を計算すると、5割であった。

【0044】

比較例 1

アミンを用いずギ酸銅 ( I I ) 10 g ( 0 . 0 6 5 m o l ) にギ酸 2 g ( 0 . 0 4 3 m o l ) を加え、混練し、配線処理ペーストを調製した。実施例 1 で使用したのと同じ銅配線に、この配線処理ペーストをスクリーン印刷し、窒素気流下、160 で焼成した。銅配線は褐色化し、その体積抵抗は  $175 \mu \cdot \text{cm}$  に増大した。アミンを用いなかったことから導電性に劣るものであった。

## 【 0 0 4 5 】

## 比較例 2

ギ酸銅 ( I I ) を用いず M M E A 18 g ( 0 . 2 4 0 m o l ) にギ酸 2 g ( 0 . 0 4 3 m o l ) を加え、混合し、配線処理組成物を調製した。実施例 1 で使用したのと同じ銅配線を、この配線処理組成物に室温で 1 時間浸漬し、窒素気流下、160 で焼成した。その体積抵抗は  $29 \mu \cdot \text{cm}$  と変わらなかった。断面を S E M で観測した結果、その空隙率も 6 割で変わらなかった。

10

## 【 0 0 4 6 】

## 実施例 2 ~ 6

銅ペーストで銅配線を形成した。この銅配線を表 1 記載の組成の配線処理組成物に室温で 1 時間浸漬し、窒素中で乾燥した。この操作を 2 回繰り返す、表 1 記載の処理温度で窒素気流下、加熱処理した。なお、表 1 の組成において、残部はエタノールである。処理した前後の配線の体積抵抗を表 1 に示した。

## 【 0 0 4 7 】

## 【 表 1 】

20

実施例	組成(重量%)			アミンの種類	処理温度 ℃	体積抵抗 ( $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ )	
	ギ酸銅	ギ酸	アミン			処理前	処理後
2	5	4	8	MDEA	200	20	12
3	10	12	27	DEA	180	15	12
4	15	16	44	HEM	160	18	15
5	20	25	27	AEEA	150	22	16
6	30	23	30	MEA	120	30	15

## 【 0 0 4 8 】

30

## 実施例 7

市販 ( 藤倉化成社品、グレード X A 9053 ) の銀インクをスクリーン印刷でポリイミド基板に塗布し、大気下、200 で加熱することで、楕円形状 ( ライン / スペース = 300  $\mu \text{m}$  / 300  $\mu \text{m}$  ) に銀配線を形成した。この基板を 2 枚用意し、そのうち 1 枚に、実施例 1 で使用した配線処理ペーストを銀配線上にスクリーン印刷し、窒素気流下、160 で焼成した。

## 【 0 0 4 9 】

2 枚の基板を 25 、湿度 60 %、印加電圧 100 V でマイグレーション試験した。配線処理ペーストで処理していない基板は、180 時間で電極がショートしたが、配線処理ペーストで処理した基板は、240 時間でもショートしなかった。

40

## 【 0 0 5 0 】

本発明の組成物を用いることにより、導電性の向上に加え、強度、耐久性を有する配線を得ることができる。