

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6202763号  
(P6202763)

(45) 発行日 平成29年9月27日(2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日(2017.9.8)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>HO 1 B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 B	13/00	5 0 3 D
<b>HO 5 K</b>	<b>3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 K	3/12	6 1 0 B
			HO 5 K	3/12	6 1 0 D

請求項の数 16 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-545022 (P2015-545022)	(73) 特許権者	511009710
(86) (22) 出願日	平成24年12月3日(2012.12.3)		エヌシーシー ナノ, エルエルシー
(65) 公表番号	特表2016-501431 (P2016-501431A)		アメリカ合衆国 テキサス 75251,
(43) 公表日	平成28年1月18日(2016.1.18)		ダラス, メリット ドライブ 122
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/067607		21, スリー フォレスト プラザ,
(87) 国際公開番号	W02014/088546		スイート 930
(87) 国際公開日	平成26年6月12日(2014.6.12)	(74) 代理人	100078282
審査請求日	平成27年7月9日(2015.7.9)		弁理士 山本 秀策
前置審査		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹
		(72) 発明者	エッド, アンドリュー イー.
			アメリカ合衆国 テキサス 78727,
			オースティン, ダブリュー. パルマ
			ー レーン 3401 ナンバー1312

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に薄膜導体を形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜導体を基板上に形成する方法であって、前記方法は、  
 薄膜前駆体材料を多孔性基板上に堆積させることと、  
 前記薄膜前駆体材料を光パルスを用いて照射することにより、前記薄膜前駆体材料を薄膜に変換することであって、前記薄膜は、前記薄膜前駆体材料より電気伝導性である、ことと、

一対のピンチローラにより前記薄膜および前記多孔性基板に圧縮応力を与えることにより、前記薄膜の電気伝導性をさらに増加させることであって、前記ピンチローラは、 $\omega = v / r$ で駆動され、 $\omega$ は、前記ピンチローラの角速度であり、 $r$ は、前記ピンチローラの半径であり、 $v$ は、前記薄膜の移動速度であり、前記圧縮応力を与えることは、時間に伴って、大きさにおいて振動する、ことと

を含む、方法。

【請求項 2】

前記堆積させることは、印刷によって行なわれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記多孔性基板は、紙である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記多孔性基板は、ポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記圧縮応力のピーク圧力は、標準的溫度および圧力において、前記薄膜の終局引張強度の25%を超える、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記薄膜前駆体材料は、粒子状金属を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記粒子状金属は、銅、ニッケル、コバルト、銀、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される金属である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記薄膜前駆体材料は、粒子状金属酸化物および還元剤を含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項9】

前記薄膜前駆体材料は、金属塩および還元剤を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

薄膜導体を基板上に形成する方法であって、前記方法は、

薄膜前駆体材料を基板上にパターンで堆積させることと、

前記薄膜前駆体材料を光パルスを用いて照射することにより、前記薄膜前駆体材料を薄膜に変換することであって、前記薄膜は、前記薄膜前駆体材料より電気伝導性である、ことと、

一対のピンチローラにより前記薄膜および前記基板のパターン化された領域にのみ圧縮応力を与えることにより、前記薄膜の電気伝導性をさらに増加させることであって、前記ピンチローラは、 $\omega = v / r$ で駆動され、 $\omega$ は、前記ピンチローラの角速度であり、 $r$ は、前記ピンチローラの半径であり、 $v$ は、前記薄膜の移動速度であり、前記圧縮応力を与えることは、時間に伴って、大きさにおいて振動する、ことと

20

を含む、方法。

【請求項11】

前記堆積させることは、印刷によって行なわれる、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記基板は、紙である、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記基板は、ポリマーである、請求項10に記載の方法。

30

【請求項14】

前記圧縮応力のピーク圧力は、標準的溫度および圧力において、前記薄膜の終局引張強度の25%を超える、請求項10に記載の方法。

【請求項15】

前記薄膜前駆体材料は、粒子状金属を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項16】

前記パターンは、前記基板の総面積の50%未満をおおう、請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、一般に、薄膜に関し、より具体的には、基板上に薄膜導体を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光硬化は、閃光灯からの光パルスを使用する、薄膜の高温熱処理である。光硬化は、低温基板上の薄膜が、炉を用いた（数秒から数分かかる）よりもはるかに短時間（約1ミリ秒）において処理されることを可能にする。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

50

本発明の好ましい実施形態によると、薄膜前駆体材料が、最初に、多孔性基板上に堆積される。薄膜前駆体材料は、次いで、薄膜が薄膜前駆体材料より電気伝導性であるように、薄膜前駆体材料を薄膜に変換するために、光パルスを用いて照射される。最後に、圧縮応力が、薄膜および多孔性基板に与えられ、薄膜の電気伝導性をさらに増加させる。

本明細書は、例えば、以下の項目も提供する。

(項目 1)

薄膜導体を基板上に形成する方法であって、前記方法は、  
薄膜前駆体材料を多孔性基板上に堆積させることと、  
前記薄膜前駆体材料を光パルスを用いて照射し、前記薄膜前駆体材料を薄膜に変換することであって、前記薄膜は、前記薄膜前駆体材料より電気伝導性である、ことと、  
圧縮応力を前記薄膜および前記多孔性基板に与え、前記薄膜の電気伝導性をさらに増加させることと  
を含む、方法。

10

(項目 2)

前記堆積させることは、印刷によって行なわれる、項目 1 に記載の方法。

(項目 3)

前記多孔性基板は、紙である、項目 1 に記載の方法。

(項目 4)

前記多孔性基板は、ポリマーである、項目 1 に記載の方法。

(項目 5)

前記圧縮応力を与えることは、圧延またはカレンダ加工によって遂行される、項目 1 に記載の方法。

20

(項目 6)

前記圧縮応力は、標準的溫度および圧力において、前記薄膜の終局引張強度の 25% を超える、項目 1 に記載の方法。

(項目 7)

前記圧縮応力を与えることは、時間に伴って、大きさにおいて振動する、項目 1 に記載の方法。

(項目 8)

前記薄膜前駆体材料は、粒子状金属を含む、項目 1 に記載の方法。

30

(項目 9)

前記粒子状金属は、銅、ニッケル、コバルト、銀、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される金属である、項目 8 に記載の方法。

(項目 10)

前記薄膜前駆体材料は、粒子状金属酸化物および還元剤を含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 11)

前記薄膜前駆体材料は、金属塩および還元剤を含む、項目 1 に記載の方法。

(項目 12)

薄膜導体を基板上に形成する方法であって、前記方法は、  
薄膜前駆体材料を基板上にパターンで堆積させることと、  
前記薄膜前駆体材料を光パルスを用いて照射し、前記薄膜前駆体材料を薄膜に変換することであって、前記薄膜は、前記薄膜前駆体材料より電気伝導性である、ことと、  
前記薄膜および前記基板のパターン化された領域にのみ圧縮応力を与え、前記薄膜の電気伝導性をさらに増加させることと  
を含む、方法。

40

(項目 13)

前記堆積させることは、印刷によって行なわれる、項目 12 に記載の方法。

(項目 14)

前記基板は、紙である、項目 12 に記載の方法。

(項目 15)

50

前記基板は、ポリマーである、項目 1 2 に記載の方法。

(項目 1 6)

前記圧縮応力を与えることは、圧延またはカレンダー加工によって遂行される、項目 1 2 に記載の方法。

(項目 1 7)

前記圧縮応力は、標準的の温度および圧力において、前記薄膜の終局引張強度の 2 5 % を超える、項目 1 2 に記載の方法。

(項目 1 8)

前記圧縮応力を与えることは、時間に伴って、大きさにおいて振動する、項目 1 2 に記載の方法。

(項目 1 9)

前記薄膜前駆体材料は、粒子状金属を含む、項目 1 2 に記載の方法。

(項目 2 0)

前記パターンは、前記基板の総面積の 5 0 % 未満をおおう、項目 1 2 に記載の方法。

【 0 0 0 4 】

本発明の全ての特徴および利点は、以下の詳述された説明において明白となるであろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 5 】

本発明自体、ならびにその好ましい使用形態、さらなる目的、および利点は、付随の図面と併せて熟読されることによって、例証的实施形態の以下の発明を実施するための形態を参照することによって最も良く理解されるであろう。

【 図 1 】 図 1 は、本発明の好ましい実施形態による、薄膜導体を基板上に形成する方法の高レベルプロセス流れ図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の好ましい実施形態による、光硬化装置の略図である。

【 図 3 】 図 3 は、図 1 に描写される方法を使用して圧縮される前および後の紙基板上の銅膜の高さプロファイルを示す、グラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 6 】

光硬化によって可能となる比較的短い処理時間は、問題を引き起こし得る。光硬化のアーチファクトの 1 つは、薄膜の高速加熱が薄膜内にガスを発生させ得ることである。ガスの発生が十分に強烈である場合、薄膜は、完全凝集破壊を受け、すなわち、それは、爆発し得る。より一般には、薄膜は、若干の多孔性を発達させる。多くの場合、多孔性は、重要ではないが、ある条件下では、薄膜がそのより密度の高い対応物より機械的に脆弱であることをもたらし得る。さらに、薄膜が、電気伝導性等の何らかの電子機能性を有する場合、そのシート抵抗は、多孔性の結果、より高くなるであろう。薄膜内の多孔性の増加はまた、表面粗度の増加も同様に呈し得る。これは、電気構成要素の取り付けを阻害し、かつ薄膜の審美的外観を低下させ得る。加えて、多孔性の増加は、処理される薄膜が、一般に、環境中に見出される水または酸素等の元素に敏感である場合、経時的に薄膜の劣化の増進を引き起こし得る。したがって、薄膜導体を基板上に形成するための改良された方法を提供することが望ましいであろう。

【 0 0 0 7 】

ここで図面、特に、図 1 を参照すると、本発明の好ましい実施形態による、薄膜導体を基板上に形成する方法の流れ図が、描写される。ブロック 1 0 0 から開始して、薄膜前駆体材料が、最初に、ブロック 1 1 0 に示されるように、基板上に堆積される。材料は、次いで、ブロック 1 2 0 に描写されるように、薄膜前駆体材料が薄膜材料になるように、光硬化装置を用いて熱的に処理される。薄膜材料の電気伝導性は、薄膜前駆体材料のそれより高い。最後に、ブロック 1 3 0 に示されるように、圧縮応力が、基板上に位置する薄膜材料に与えられ、薄膜材料のその電気伝導性がさらに増加され得るように、薄膜材料の密度が高くなることをもたらす。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

## ( A . 薄膜前駆体材料の堆積 )

薄膜前駆体材料は、粒子状形態であることができる。薄膜前駆体材料はまた、液体中に分散されることができる。薄膜前駆体材料は、スクリーン印刷、インクジェット、エアロゾルジェット、フレキソ印刷、グラビア印刷、レーザ、パッド、浸漬ペン、注入器、あるいはエアブラシ、塗料、ロールコーティング、スロットダイコーティング等のコーティング方法等、印刷方法の1つまたはその組み合わせによって、基板上に堆積されることができる。

## 【 0 0 0 9 】

代替として、薄膜前駆体材料は、化学蒸着 ( C V D )、P E C V D、蒸発、スパッタリング等の真空堆積技法を含む、液体を伴わずに堆積されることができる。薄膜前駆体材料が堆積され得る、他のドライコーティング技法は、静電堆積、ゼログラフィ等を含む。

10

## 【 0 0 1 0 】

薄膜前駆体材料は、好ましくは、金属、および/または、酸化物、塩、または有機金属等の金属化合物を含む。薄膜前駆体材料は、銅、ニッケル、コバルト、銀、炭素、アルミニウム、シリコン、金、スズ、鉄、亜鉛、チタン等であることができる。酸化物の実施例は、 $Cu_2O$ 、 $CuO$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Co_2O_3$ 、 $NiO$ 等を含む。塩の実施例は、硝酸銅 ( I I )、塩化銅 ( I I )、酢酸銅 ( I I )、硫化銅 ( I I )、ならびにコバルト、ニッケル、銀等の硝酸化物、塩化物、酢酸化物、および硫化物を含む。薄膜前駆体材料が、金属化合物を含む場合、還元剤も、概して、それに伴われる。

20

## 【 0 0 1 1 】

多孔性であり得る基板は、好ましくは、450 未満の最大作業温度を有する。実施例は、ポリマーおよびセルロースを含む。多孔性基板の実施例は、セルロース ( 例えば、紙 ) またはポリエチレン ( 例えば、DuPont ( 登録商標 ) 製 Tyvek ( 登録商標 ) ) 等のカレンダ加工される繊維系膜を含む。代替として、多孔性は、基板材料を発泡させることによって、基板内に誘発され得る。

## 【 0 0 1 2 】

## ( B . 薄膜前駆体材料の光硬化 )

薄膜前駆体材料が、液体内で印刷されるとき、薄膜前駆体材料の熱処理が、溶媒を蒸発させる。薄膜前駆体材料が、最終薄膜の粒子状形態である場合、光硬化は、加えて、薄膜前駆体材料を焼結させる。薄膜前駆体材料が、互に化学的に反応するように設計される複数の種 ( 金属化合物および還元剤等 ) から成る場合、熱処理は、加えて、前駆体薄膜材料を反応させ、概して、金属である最終薄膜を形成する。

30

## 【 0 0 1 3 】

薄膜前駆体材料は、光硬化装置を使用して、熱的に処理されることができる。ここで図2を参照すると、本発明の好ましい実施形態による、光硬化装置の略図が、図示される。示されるように、光硬化装置200は、コンベヤシステム210と、ストロボヘッド220と、リレーラック230と、リール/リール送り出しシステム240とを含む。光硬化装置200は、比較的的高速でストロボヘッド220を過ぎて運搬されるウェブ上に位置する基板203上に堆積される薄膜前駆体材料202を照射可能である。

40

## 【 0 0 1 4 】

ストロボヘッド220は、基板203上に位置する薄膜前駆体材料202を硬化させるための高強度キセノン閃光灯221を含む。キセノン閃光灯221は、異なる強度、パルス長さ、およびパルス繰り返し周波数のパルスを提供することができる。例えば、キセノン閃光灯221は、最大1kHzのパルス繰り返し率において、3インチ×6インチ幅の専有面積を伴う10 $\mu$ s ~ 10msパルスを提供することができる。キセノン閃光灯221から放射のスペクトル成分は、200nm ~ 2,500nmに及ぶ。スペクトルは、石英灯をセリウムドープ石英灯と交換し、350nmを下回る放射の大部分を除去することによって調節されることができる。石英灯はまた、約140nm ~ 約4,500nmまで放射を広げるために、サファイア灯と交換されることもできる。キセノン閃光灯221は

50

また、時として、方向性プラズマアーク（DPA）灯と称される、水冷壁式閃光灯であることができる。

【0015】

リレーラック230は、調節可能電力供給源と、コンベヤ制御モジュールと、ストロボ制御モジュールとを含む。調節可能電力供給源は、パルスあたり最大4kJのエネルギーを伴うパルスをもたらすことができる。調節可能電力供給源は、キセノン閃光灯221に接続され、キセノン閃光灯221からの放射の強度は、キセノン閃光灯221を通る電流量を制御することによって、変動させられることができる。

【0016】

調節可能電力供給源は、キセノン閃光灯221の放射強度を制御する。キセノン閃光灯221からの放射のパワー、パルス持続時間、およびパルス繰り返し周波数は、リアルタイムで電子的に調節され、ウェブスピードに同期させられ、薄膜前駆体材料202および基板203の光学、熱、および幾何学的特性に応じて、基板203を損傷せずに、薄膜前駆体材料202の最適硬化を可能にする。好ましくは、各光パルスの照射の持続時間は、基板203上の薄膜前駆体材料202を備えるスタックの熱平衡時間に対する時間未満である。

10

【0017】

光パルスを用いた照射の間、基板203ならびに薄膜前駆体材料202は、コンベヤシステム210によって移動させられる。コンベヤシステム210は、薄膜前駆体材料202をストロボヘッド220下に移動させ、そこで、薄膜前駆体材料202は、キセノン閃光灯221からの高速光パルスによって硬化させられる。キセノン閃光灯221からの放射のパワー、持続時間、および繰り返し率は、ストロボ制御モジュールによって制御され、基板203がストロボヘッド220を過ぎて移動させられるスピードは、コンベヤ制御モジュールによって決定される。

20

【0018】

キセノン閃光灯221が、光パルスを放射しているとき、薄膜前駆体材料202は、瞬時的に加熱され、薄膜前駆体材料202を硬化させるためのエネルギーを提供する。高速パルス列が、移動する基板203に同期させられると、均一硬化が、任意の大きい面積にわたって達成されることができる。薄膜前駆体材料202の各区画が、炉等の連続硬化システムに近い複数の光パルスに露出され得るからである。

30

【0019】

（C．処理材料の圧縮）

基板203上に位置する薄膜前駆体材料202が、閃光灯221を用いて光硬化させられ、薄膜材料202'を形成した後、圧縮応力が、薄膜材料202および基板203の密度を高くするために、薄膜材料202'および基板203に与えられる。基板203上の薄膜材料202'は、スタンピング、鋳造、圧延、カレンダー加工、プレス加工、エンボス加工、積層等、既存の技術の1つまたはそれらの組み合わせによって圧縮されることができる。

【0020】

圧延が、好ましくは、一組のピンチローラ260によってリール/リール製造設定において使用される。ピンチローラ260は、薄膜材料202'および基板203に与えられるピーク圧力が、標準的条件において、光硬化後、バルク薄膜材料の終局引張強度（UTS）の25%を超えるように、圧縮で負荷をかけられる。銅のような比較的軟質かつ延性の金属の場合、好ましい圧縮圧力範囲は、7,500~30,000psi（すなわち、標準的条件におけるその終局引張強度の25%~100%）である。

40

【0021】

基板203は、多孔性であるため、圧縮可能であり、紙のような繊維系基板等のように同一の幅を保ちながら、厚さを減少させることによって圧縮に回答する。この単一寸法変化は、薄膜材料202'が基板203の側方変形によって損傷されないことを確実にする。ピンチローラ260によって、PET等の非多孔性であるポリマー基板に適用可能なビ

50

ーク圧力は、PETが、比較的軟質である傾向にある、低温ポリマーであるため、限定され得る。PETは、他の基板より低い圧力閾値において、側方に変形するであろう。それは、薄膜材料202'および基板203に損傷を生じさせ得る。

【0022】

ピンチローラ260は、角速度  $= v / r$  で駆動され(式中、 $v$  は、ピンチローラ260の角速度であり、 $r$  は、ピンチローラ260の半径である)、調節され、ウェブスピード $v$ に同期させられ、薄膜材料202'および基板203の機械的および幾何学的特性に応じて、基板203を劣化させずに、薄膜材料202'の最適高密度化を可能にする。

【0023】

ある状況では、基板203上の薄膜材料202'に、ある周波数で駆動されるピンチローラ260を用いて、動的圧縮応力(経時的に振動する大きさ)を与え、ピンチローラ260上でより低い平均力を用いて、高ピーク圧力を達成し、ツール寿命時間を延長し、および/または最大ウェブスピードを増加させることが有利であり得る。

【0024】

ピンチローラ260を基板203の標準的溫度と最大作業溫度との間の溫度に加熱することは、圧縮の間、薄膜材料202'の軟化のため、標準的溫度ピンチローラ260を用いて同様の結果を達成するために要求される圧力を低下させることができる。

【0025】

基板203上に堆積される薄膜材料202'に与えられる圧縮応力は、薄膜材料202'の密度を増加させることができる。粒子または溶液ベースの堆積材料は、堆積される層内の残留細孔構造により、バルク前駆体材料より低い密度を有する。加えて、光硬化プロセスは、追加の多孔性を薄膜材料202'内に導入し得る。層体積に対する細孔空間の体積(体積割合)は、材料、プロセス、および粒子サイズに応じて、変動するであろう。細孔空間体積割合を減少させることは、材料の密度を高め、電気伝導性の増加(伝導性である場合)、改良された機械的安定性および硬度の観点からその性能を改善し、表面粗度を減少させること、およびはんだ能力を改善することのような表面特性を改変し、体積に対する表面積の比率を幻想させることによって、化学的抵抗を改善する(材料が腐食を受けやすい場合)。薄膜材料202'を圧縮することは、その密度を増加させ、それは、堆積される薄膜材料202'をバルク薄膜材料の特性により近づける。

【0026】

以下の実施例は、基板上に位置する薄膜材料に圧縮応力を与える種々の方法を図示する。圧縮応力の結果は、基板上の薄膜材料の高密度化であり、薄膜材料の伝導性、機械的安定性、および化学抵抗が改良され得る。

【0027】

(実施例1)紙基板上のメソ多孔性銅の薄膜に与えられる圧縮応力

銅酸化物還元インクのスクリーン印刷可能バージョン(NovaCentrix(Austin, Texas)から利用可能な製品番号ICI-021)が、230メッシュフラットスクリーンを用いて、Wausau 110 lb精密インデックス紙上に印刷された。印刷物は、次いで、140の炉内で5分間乾燥され、過剰溶媒を除去した。最初に、インクは、約1G/のシート抵抗を有していた。すなわち、通常マルチメータによって測定される抵抗は、開回路であった。

【0028】

インクは、光硬化装置(NovaCentrix(Austin, Texas)によって製造されるPulseForge(登録商標)3300 X2光硬化システム等)を使用して、伝導性メソ多孔性銅薄膜に変換された。硬化のために使用される機械上の設定は、430V、1,600ms、重複係数5、およびウェブスピード16フィート/分であった。光硬化後のシート抵抗は、17.2m/であった。

【0029】

メソ多孔性銅薄膜は、以下のプロセスを介して、高密度化を受けた。一對の鋼鉄ローラ(直径1.7インチ×長さ3.0インチ)が、ローラを通して引っ張られる場合、圧縮力

10

20

30

40

50

2, 875 lbf を紙上の発泡された銅薄膜に与えた。圧縮の断面積は、 $0.074 \text{ in}^2$  であり、平均  $38,850 \text{ psi}$  が印刷された導体に与えられた。メソ多孔性銅の圧縮を介した高密度化は、シート抵抗を  $9.3 \text{ m} / \Omega$  まで減少させた。したがって、メソ多孔性銅の圧縮は、その抵抗率を  $46\%$  減少させた。

#### 【0030】

改良された電気伝導性に加えて、圧縮された銅膜の全体的性能の追加の利点は、表面搭載デバイス (SMD) 取り付け評価、機械的安定性試験、および環境試験の間、明白となった。

#### 【0031】

圧縮された銅は、変換後のメソ多孔性銅の上への SMD 構成要素の取り付けの有意に改良された成功率を実証した。失敗率は、メソ多孔性銅へのサーモド接合 (thermo bonded) された SMD シリコンチップの場合、 $50\%$  であった。圧縮された銅は、その低表面粗度により、 $90\%$  のはるかに高い成功率を実証した。加えて、表面粗度の減少は、変換された銅の光学特性を、高圧力において、マットから略鏡面反射性に改変する。

#### 【0032】

ここで図 3 を参照すると、圧縮前および後における紙上の発泡銅の高さプロファイルを示すグラフが、図示される。総高さおよび表面粗度は両方とも、減少され、銅膜の密度増加および表面粗度の減少を示す。具体的には、表面粗度は、 $25 \text{ ミクロン} \sim 5 \text{ ミクロン}$  に減少された。薄膜スタック全体は、厚さにおいて約  $50 \text{ ミクロン}$  減少した。

#### 【0033】

紙上の銅の場合、UTS より下で、圧力が純銅の電気伝導性を改善する、飽和点が存在する。変換後のメソ多孔性銅は、シート抵抗において約  $30 \text{ m} / \Omega$  であった。 $8,300 \text{ psi}$  (純銅の  $27\%$  UTS) で圧縮されたメソ多孔性銅膜は、シート抵抗において  $22 \text{ m} / \Omega$  であった。圧力  $12,000 \text{ psi}$  (純銅の  $40\%$  UTS) では、シート抵抗は、最小値  $20 \text{ m} / \Omega$  (飽和点) に到達した。さらに、与えられる圧力を  $25,000 \text{ psi}$  (純銅の  $83\%$  UTS) まで増加させると、銅膜のシート抵抗に改良は見られなかった。しかしながら、経時的に伝導性を追跡すると、 $12,000 \text{ psi}$  で圧縮された銅膜が、空気中で 40 日にわたって  $20\%$  シート抵抗を増したことが観察された。 $25,000 \text{ psi}$  で圧縮された銅膜は、空気中で 40 日にわたって  $5\%$  のみシート抵抗を増した。したがって、純銅の  $40\%$  UTS ( $12,000 \text{ psi}$ ) を超える圧力が、銅薄膜のための経時的腐食抵抗および安定性のために要求される。

#### 【0034】

与えられる応力を 2 倍増加させても、膜の電気伝導性を改良しなかったが、安定性が、著しく改良された。これは、細孔空間体積割合が、圧力増加 ( $25,000 \text{ psi}$ ) に伴って減少し、および/または、銅材料が、完全に降伏され、半分の圧力で圧縮された膜のように「復活」しなかったことを意味する。復活効果は、一般に、従来のシート金属形成において見られる。製造環境では、シート金属の部品の寸法を減少させるために、材料は、複数の段階を通して、圧縮または圧延されなければならない。単一段階の寸法減少は、プロセスの弾性変形成分のために、減少後の厚さにおいて拡張する金属の傾向により、有用ではない。この場合、 $80\%$  UTS で圧縮された発泡銅は、完全に降伏し、残留弾性応力が圧縮された膜の全体的性能および安定性を劣化させることを防止する。

#### 【0035】

光硬化後、変換されたメソ多孔性銅は、高表面積対体積比を有し、その不良天然腐食抵抗に寄与する。メソ多孔性銅の圧縮は、銅の表面積対体積比を著しく減少させ、材料の腐食抵抗を改善する。環境試験が、紙基板上の剥き出しの変換後かつおよび圧縮された銅膜上で行なわれた。圧縮された銅は、24 時間、 $85 / 100\%$  相対湿度における環境で試験された場合、有意に改良された腐食抵抗を実証する。紙上のコーティングされていないメソ多孔性銅は、そのような環境試験に耐えられないが、圧縮された銅は、コーティングされず、かつ検出可能伝導性変化を伴わずに、耐えられる。コーティングされていない

10

20

30

40

50



圧縮された銅膜は、20%の抵抗率の増加のみ伴って、業界基準(85 / 85%相対湿度で1,000時間)に合格した。生産に関する追加のコスト利点は、圧縮された銅膜を封入するための材料の要求される体積が、変換後の銅に対して減少されるため、明白となる。

【0036】

薄膜の表面粗度のみ減少させることが望ましいとき、有意に低い圧力が、使用され得る。平均表面粗度5ミクロンを呈する、紙基板上のメソ多孔性銅の硬化させられた後の膜が、2,600 psi(純銅の9%UTS)で圧縮され、平均表面粗度を2ミクロンまで減少させた。この圧力では、メソ多孔性銅膜の電気伝導性は、変わらなかった。

【0037】

(実施例2)紙基板上のニッケルの多孔性薄膜に与えられる圧縮応力

ニッケルフレキインクのスクリーン印刷可能バージョン(NovaCentrix(Austin, Texas)から利用可能な製品番号79-89-16)が、230メッシュフラットスクリーンを用いて、Wausau 110 lb精密インデックス紙上に印刷された。印刷物は、乾燥され、150 炉内で5分間乾燥され、過剰溶媒を除去した。炉乾燥後、シート抵抗は、77 / を測定した。

【0038】

乾燥されたインクは、光硬化させられ、光硬化装置(NovaCentrix(Austin, Texas)によって製造されるPulseForge(登録商標)3300 X2光硬化システム等)を使用して、高伝導性多孔性ニッケル薄膜を形成した。硬化のために使用される光硬化装置上の設定は、540V、1,100ms、重複係数4、ウェブスピード14フィート/分であった。光硬化は、紙基板上のニッケル膜のシート抵抗を550m / まで減少させた。

【0039】

多孔性ニッケル薄膜は、以下のプロセスを介して、高密度化を受けた。一对の鋼鉄ローラ(直径1.7インチx長さ3.0インチ)が、ローラを通して引っ張られている場合、圧縮力2,464 lbfを紙上の多孔性ニッケル薄膜に与えた。圧縮の断面積は、0.074 in<sup>2</sup>であり、平均33,300 psiが印刷された導体に与えられた。多孔性ニッケルの圧縮を介した高密度化は、シート抵抗を60m / まで減少させた。多孔性ニッケルの圧縮は、その抵抗率を89%減少させた。

【0040】

(実施例3)紙基板上の銀の薄膜に与えられる圧縮応力

銀フレキインクのスクリーン印刷可能バージョン(NovaCentrix(Austin, Texas)から利用可能な製品番号HPS-030LV)が、230メッシュフラットスクリーンを用いて、Wausau 110 lb精密インデックス紙上に印刷された。印刷物は、170 炉内で5分間乾燥され、過剰溶媒を除去し、銀フレキの焼結を生じさせた。炉乾燥後、シート抵抗は、16.9m / を測定した。

【0041】

紙基板上の5ミクロン厚の銀トレースは、以下のプロセスを介して、高密度化を受けた。一对の鋼鉄ローラ(直径1.7インチx長さ3.0インチ)は、ローラを通して引っ張られている場合、圧縮力1,848 lbfを紙上の銀薄膜に与えた。圧縮の断面積は、0.074 in<sup>2</sup>であり、平均24,970 psiが印刷された導体に与えられた。銀の圧縮を介した高密度化は、シート抵抗を14.2m / まで減少させた。銀膜の圧縮は、抵抗率を16%減少させた。

【0042】

(実施例4)PET基板上のメソ多孔性銅の薄膜に与えられる圧縮応力

銅酸化物還元インクのスクリーン印刷可能バージョン(NovaCentrix(Austin, Texas)から利用可能な製品番号ICI-021)が、230メッシュフラットスクリーンを用いて、ST505テレフタル酸ポリエチレン(PET)膜上に印刷された。印刷物は、次いで、140 炉内で5分間乾燥され、過剰溶媒を除去した。最初

10

20

30

40

50

に、インクは、約1 G / のシート抵抗を有していた。すなわち、通常マルチメータによって測定される抵抗は、開回路であった。

【0043】

インクは、光硬化装置(NovaCentrix(Austin, Texas))によって製造されるPulseForge(登録商標)3300 X2光硬化システム等)を使用して、伝導性メソ多孔性銅薄膜に変換された。硬化のために使用される機械上の設定は、360 V、2,500 ms、重複係数1、およびウェブスピード16フィート/分であった。光硬化後のシート抵抗は、46 m / であった。

【0044】

メソ多孔性銅薄膜は、以下のプロセスを介して、高密度化を受けた。一对の鋼鉄ローラ(直径1.7インチ×長さ3.0インチ)が、ローラを通して引っ張られている場合、圧縮力1,027 lbfを紙上の発泡銅薄膜に与えた。圧縮の断面積は、0.074 in<sup>2</sup>であり、平均13,873 psiが印刷された導体に与えられた。メソ多孔性銅の圧縮を介した高密度化は、平均シート抵抗を34 m / まで減少させた。したがって、メソ多孔性銅の圧縮は、その抵抗率を26%減少させ、その表面粗度を減少させた。

10

【0045】

PET上のメソ多孔性銅の薄膜に与えられる圧力は、実施例1において使用された圧力の約半分であった。これは、15,000 psiのその降伏圧力を超える圧力で側方に変形するPETの傾向に起因して、銅膜を保存するために行なわれた。

【0046】

圧縮応力が、薄膜の印刷された領域のみ(すなわち、薄膜および基板全体ではない)に与えられると、有意により高い圧力(PET等の基板の降伏圧力を上回る)が、メソ多孔性銅の薄膜および非多孔性PET基板に与えられ、薄膜の密度および電気伝導性を増加させ得る。非多孔性基板の降伏圧力を上回る圧力における圧延圧縮の制限は、薄膜導体に局所的側方変形が、完全領域圧縮がそうであるように、薄膜導体の隣接を妨害しないので、除去される。印刷された回路のこのタイプの領域特定の圧縮は、エンボス加工ローラ等のスタンピングツールの使用を通して遂行され得る。エンボス加工ローラは、印刷される回路パターンに一致する隆起パターンを有し得、基板上の印刷される領域にのみ接触し、それを圧縮し、基板の大部分を圧縮させずに残す。概して、本技法は、基板の50%未満を被覆する印刷堆積のために有用である。堆積面積の割合が100%まで増加するにつれて、領域特定の圧縮は、圧延圧縮のように挙動する傾向となり、基板のウェブ全体が圧縮され、したがって、利点を失う。

20

【0047】

説明されたように、本発明は、薄膜導体を基板上に形成する方法を提供する。

【0048】

本発明は、特に、好ましい実施形態を参照して、図示および説明されたが、形態および詳細における種々の変更が、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、そこに行なわれ得ることは、当業者によって理解されるであろう。

30

【図1】

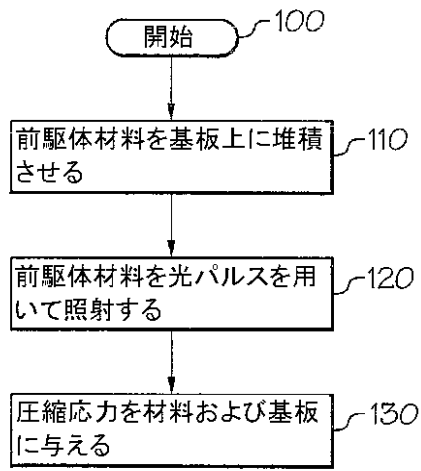


FIG. 1

【図2】

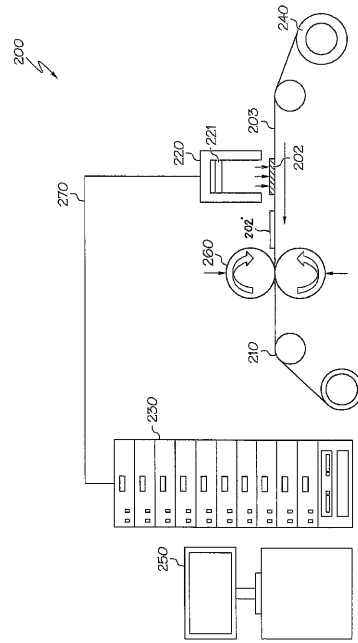


FIG. 2

【図3】

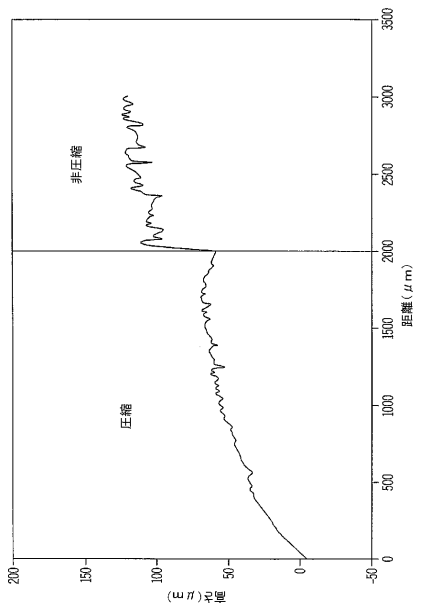


FIG. 3

---

フロントページの続き

(72)発明者 マンソン, チャールズ シー.  
アメリカ合衆国 テキサス 75230, ダラス, クリーク フォーレスト ドライブ 12  
208

審査官 神田 太郎

(56)参考文献 特開2001-064547(JP, A)  
特表2010-528428(JP, A)  
米国特許出願公開第2011/0248026(US, A1)  
特開2008-086895(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01B 13/00  
H05K 3/12