

## 表面酸化した銅ナノ粒子による低温焼結に成功

～銀が主流のプリントドエレクトロニクスに、銅という選択肢を提示～

### ポイント

- ・銅ナノ粒子を、ヘキサ酸コートにより表面酸化を抑制して安定・大量に合成することに成功。
- ・表面に微酸化層・ $\text{Cu}_64\text{O}$  を形成させることにより、原子の拡散を高め、低温での焼結が可能。
- ・銀よりもコストの低い銅微粒子が導電材料、接合材料となることを示唆。

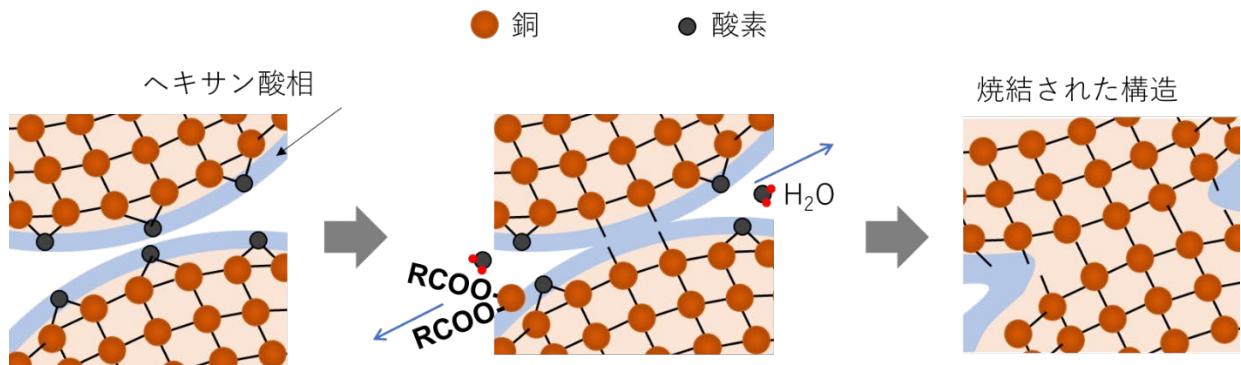
### 概要

北海道大学大学院工学研究院の米澤 徹教授、塚本宏樹研究員、同大学大学院工学院修士課程の戸倉凜太郎氏らの研究グループは、低温焼成によって導電薄膜や接合<sup>\*1</sup>に用いることが可能な銅微粒子として、短鎖脂肪酸の一つであるヘキサ酸<sup>\*2</sup>にコートされた銅微粒子を酸化銅粉末からのヒドラジン<sup>\*3</sup>還元により作成し、ペースト化しました。この銅微粒子は比較的酸化しづらく低温で安定保存可能ですが、X線回折、原子分解透過型電子顕微鏡分析により、表面に $\text{Cu}_64\text{O}$ 構造を有していることが明らかになりました。

さらに、この $\text{Cu}_64\text{O}$ は、加熱時にヘキサ酸と反応し、金属銅に変化することがわかりました。この反応によって、斜方晶の $\text{Cu}_64\text{O}$ が面心立方晶の金属銅に結晶構造が変化することになり、銅原子間距離が変化します(図1)。その結果、銅原子が再配列するため、比較的低温で拡散し、粒子同士が効率的につながり、導電性をもった被膜が形成されます。

この結果は、微酸化銅 $\text{Cu}_64\text{O}$ を材料として用いた初の例であり、こうした微酸化状態とその自己還元が銅の低温焼結に有効であることを世界で初めて示しました。つまり、銅ナノ粒子の酸化状態、結晶構造制御が低温焼結の鍵となることを強く示唆しています。この結果、プリントドエレクトロニクス<sup>\*4</sup>に用いる導電材料やパワー半導体などに用いられる接合材料としての銅微粒子の低温焼成に一つの新たな道筋を拓き、銀から銅への元素代替・低コスト化に大きく貢献する可能性があります。

なお、本研究成果は、2022年4月5日(火)公開のMaterials Advances誌に掲載されました。



$\text{Cu}_{64}\text{O}$  をもつ粒子の焼結時のヘキサ酸との反応によるネッキング形成

## 【背景】

金属微粒子、ナノ粒子などを高濃度に有機溶媒に分散させてインク・ペースト化し、それを印刷して回路などを形成する手法をプリントドエレクトロニクスといいます。この手法は、従来の回路形成手法と比べ、有害物質の削減、低エネルギーでの回路形成、大面積エレクトロニクス製品への要求、多品種少量生産・製品サイクルの短期化により懸念される設備投資リスクの軽減などに有効であるとされ、その市場が広がってきています。例えば、ワイヤレスホンなどのウェアラブル機器やモバイル機器にあるアンテナ、医療用電極やセンサーの回路などを印刷で作るのに利用されています。このプリントドエレクトロニクスは、印刷後に熱をかけて焼成し、ナノ粒子をネッキングにより接続させて、導電性をもった被膜を形成させる技術です。この焼結温度はより低い方が望ましいことが多く、特に高分子を基板とする場合には、低温が求められます。

これまでプリントドエレクトロニクスに用いられるインク・ペーストに含まれる金属ナノ粒子には銀が用いられてきました。銀は、導電性、熱伝導性も金属のなかでもっとも高い上に、空気中でも容易に酸化しないため、粒子の酸化を防ぐための表面処理を必要とせず、微細なナノ粒子を用いることで焼結温度を下げるのが可能です。

しかしながら、現在の銀価格は1gで110円程度まで高騰しており、コストの面からは使いにくい金属です。銅は銀について導電性、熱伝導性の高い金属ですが、銀よりも卑な金属である銅は空気中で酸化しやすく、小さな微粒子・ナノ粒子の場合には自然発火してしまう場合もあります。そのため、酸化防止用の表面コーティングが必要となります。低温焼成に向けて非常に微細な銅ナノ粒子を用いようとするれば、その分、コーティング剤としての有機分子などの量が非常に多くなってしまいうため、高い導電性が得にくくなってしまい、これまであまり使われてきませんでした。金属銅の表面が酸化して $\text{Cu}_2\text{O}$ や $\text{CuO}$ などになった場合には、それらを還元して金属銅表面を露出させる操作が必要となってしまいます。

そこで、本研究では、比較的大きな粒子径をもつ銅ナノ粒子を用いて、その結晶構造・酸化状態を制御して低温焼成を目指すことを試みました。詳細なX線回折などの検証結果から、表面が $\text{Cu}_{64}\text{O}$ という微酸化状態になることがわかりました。この微酸化相は加熱時へキサン酸と反応して、金属銅を表面に出すと同時に結晶構造変化によって銅原子の拡散を引き起こされます。こうした銅ナノ粒子は導電被膜の形成のみならず、低温焼成での接合材料として用いられることが期待されます。

## 【研究手法】

酸化銅(II) ( $\text{CuO}$ ) 粉を原料とし、ヒドラジンを還元剤とし、へキサン酸を保護剤として銅ナノ粒子を合成しました。合成溶液を精製したのち、アルコール系分散媒に高濃度分散させてペースト化しました。分散にはビーズミルを用いました。分析にはX線回折、原子分解透過型電子顕微鏡を用い、焼結には管状炉を用いました。 $\text{CuO}$ 粉からの還元で得られた銅ナノ粒子のX線回折パターンから、この粒子の表面に $\text{Cu}_{64}\text{O}$ という微酸化状態の部分があることがわかりました。得られた粒子は低温で安定に保持できません。ビーズミルを用いて均一に分散させ、濃厚ペーストとすることもできました。得られたペーストをアルミナ基板上にドクターブレードを用いて均一に塗布し、管状炉中で焼成を行いました。得られた導電被膜の抵抗率を測定し評価しました。

## 【研究成果】

得られた銅ナノ粒子は約80nmの粒子径を持ち、FT-IRで確認したところへキサン酸でコートされており、表面は疎水性でした。疎水性表面は水の吸着を抑制でき、さらなる酸化を抑えやすくなります。

このナノ粒子について加熱しながら X 線回折測定をしたところ、80°C ぐらいまで  $\text{Cu}_{64}\text{O}$  相が維持されており、比較的この相は安定であることがわかりました。この粒子は、ビーズミルを用いてアルコール系溶媒に 50wt% で分散させ、ペースト化することが可能です。得られた粒子の表面は完全に金属銅ではなく、 $\text{Cu}_{64}\text{O}$  相や  $\text{Cu}_2\text{O}$  相が見られました。このペーストをアルミナ基板上に塗布し、管状炉を用いて窒素中、3%水素を含む窒素ガス中で焼結を行いました。窒素中での焼結においても、180°C で  $10^{-4}\ \Omega\text{cm}$  レベル、200°C で、 $10^{-5}\ \Omega\text{cm}$  レベルの導電性が発現しました (図 2)。

還元性を持つ水素を含む窒素ガス中での焼結では、銅ナノ粒子同士のネッキングがさらに進み、高い導電性被膜が得られました。得られた被膜の表面及び断面の走査型電子顕微鏡像観察では、銅ナノ粒子同士が焼結によりネッキング形成し、水素を含んだガスの場合、大きくネットワーク形成をします。X 線回折から計算される結晶子<sup>\*5</sup>サイズも、水素を含んだガス中での焼結で 3 倍近く大きくなることがわかりました。

### 【今後への期待】

金属の低温焼成のためには、低温で金属原子を拡散する必要があります。本研究のように、低温での結晶構造変化を使うことができれば、原子の拡散が容易になり、ネッキングが生じて抵抗率の低い被膜が得られると考えられます。特に、微酸化状態から金属への結晶構造変化を利用する低温焼成の例はこれまで報告されておらず、新しい低温焼成材料の創製に寄与すると考えられます。今後は、さらなる高濃度ペースト化、分散媒の制御による低温焼成でのより緻密な導電被膜形成に向けた努力を重ねていきます。

一方、今回得られた銅ナノ粒子ペーストは接合材料にも利用できることから、パワー半導体用の接合材料としての応用可能性を追求していきます。また、さらに微細で安定な銅ナノ粒子の合成も検討し、銅を用いたプリントドエレクトロニクスの実現を目指します。また、これらの銅ナノ粒子材料の低温焼結性を利用した接合材料への応用展開を目指します。

### 【謝辞】

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構の研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 (育成型) JPMJTR20T3、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業、日本学術振興会 科学研究費補助金挑戦的研究 (萌芽) (19K22094)、物質・デバイス領域共同研究拠点基板共同研究などの支援を受けて実施されました。

## 論文情報

論文名	The role of surface oxides and stabilising carboxylic acids of copper nanoparticles during low-temperature sintering (銅ナノ粒子の低温焼成における表面の酸化物と保護剤カルボン酸の役割)
著者名	Rintaro Tokura <sup>1</sup> 、Hiroki Tsukamoto <sup>2</sup> 、Tomoharu Tokunaga <sup>3</sup> 、Mai Thanh Nguyen <sup>2</sup> 、Tetsu Yonezawa <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学大学院工学院、 <sup>2</sup> 北海道大学大学院工学研究院、 <sup>3</sup> 名古屋大学大学院工学研究科)
雑誌名	Materials Advances (材料科学の専門誌 (オープンアクセス))
DOI	10.1039/D1MA01242H
公表日	2022年4月5日(火)(オンライン公開)

### お問い合わせ先 (研究に関すること)

北海道大学大学院工学研究院 教授 米澤 徹 (よねざわてつ)

T E L 011-706-7110 F A X 011-706-7881 メール tetsu@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://nanoparticle.hokkaido.university>

### 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

### 【参考図】

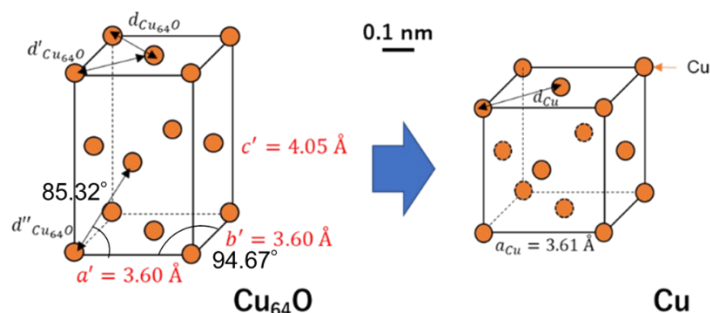


図 1.  $\text{Cu}_{64}\text{O}$  から  $\text{Cu}$  への変化。加熱時にヘキサ酸と反応して金属銅に変化する。この図に示す通り、銅の原子間距離が小さくなる。そのときに、銅原子が拡散していき、銅ナノ粒子同士が繋がると考えられる。(論文図 13 から引用)

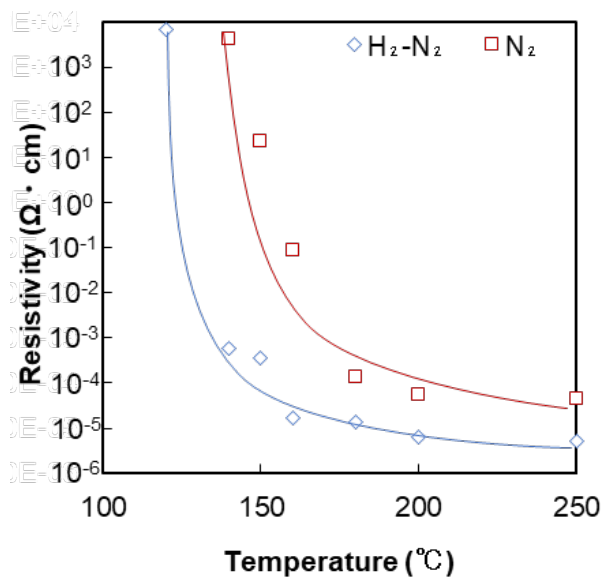


図2. 窒素中 (赤□)、3%水素を含む窒素中 (青◇) で焼結した場合の焼結温度と得られる銅被膜の抵抗率との関係を示したもの。抵抗率が低いほど導電性が高くなる。(論文図8から引用)

### 【用語解説】

- \*1 接合 … つなぎ合わせることを指す。はんだ付けは低融点金属を部材と部品の上に溶けた状態で導入し接合する方法。本研究では、低温焼結する銅ナノ粒子が2つのパーツをつなぎ合わせている。
- \*2 ヘキサン酸 … 別名カプロン酸。CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOHの構造を持つ脂肪酸。
- \*3 ヒドラジン … 分子構造 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。アルカリ条件で分解し、金属イオンを還元することのできる試薬。液体である1水和物がよく用いられる。
- \*4 プリントドエレクトロニクス … 金属微粒子やナノ粒子などの導電基材を含むインク・ペーストを用い、印刷技術を用いてフィルムなどの基材の上に電子回路、センサー、素子などを形成すること。
- \*5 結晶子 … 金属ナノ粒子は一般に単結晶でできておらず、いくつかの結晶子からできている。結晶子とは、結晶粒のなかで単結晶としてみなすことができる最小単位の部分のこと。X線回折で得られるピークの幅から、Scherrerの式を用いて結晶子サイズを見積もることができる。