

格子欠陥を用いて焼結するアミノアルコール保護低温焼結 微酸化銅ナノ粒子システム

北海道大学 大学院工学研究院 米澤 徹

Aminoalcohol-Protected Slightly Oxidized Copper Nanoparticle Systems
Sintered at Lower Temperature Using Defects

Faculty of Engineering, Hokkaido University
Tetsu Yonezawa

本研究では、アミノアルコール保護低温焼結微酸化銅ナノ粒子システムの構築を目指して研究を行っている。アミノアルコール分子は、低温で還元性を有する分子として利用できるほか、アミノ基、アルコール基が金属イオンに配位し、錯形成をすることができる。こうした分子は、銅や酸化銅の表面に配位することが考えられ、ナノ粒子の表面保護コーティング剤として有効であると考えられる。そこで、このアミノアルコール分子を保護剤とした微酸化銅ナノ粒子系を構築し、その低温焼結性を試験し、新たな銅薄膜形成素子として使えることを検証する。

In this study, aminoalcohol molecules have been used to stabilize slightly oxidized copper nanoparticles, such as Cu_{64}O and Cu_8O . Aminoalcohol molecules can be considered as reducing reagents which can work at lower temperatures. Also, amino groups and alcohol groups of amino alcohol compounds can coordinate metal cations to make metal-organic complexes. Amino alcohol compounds can coordinate to the surface of metal and metal oxide, and can be effective as surface protective coating agents for such nanoparticles. Therefore, we will construct a system of slightly oxidized copper nanoparticles using these amino alcohol molecules as a protective agent. Then, the low-temperature sintering properties of the obtained nanoparticles have been investigated.

1. はじめに

プリントドエレクトロニクス(PE)とは印刷技術を用いて、高分子やガラス、セラミックス、シリコンなどで構成される基板上に金属薄膜を形成する技術のことを言う。¹⁾これは、従来の配線形成技術であるフォトリソグラフィ法、蒸着法、メッキ法などの電子デバイスの製造法²⁾に比べて、簡便であり、低コストであるほか、廃棄物が少ない、多品種少量生産に向く、さらにはもちろん大量生産にも適する方法として注目が高まってきている。

これまでよく用いられてきたフォトリソグラフィによるデバイス製造では、大規模な装置、特に真空装置を必要とする場合が多く、初期コストが非常に高いことが難点であった。さらには、蒸着からのエッチングプロセスの利用なども、酸・塩基性廃棄物が多量に発生することや、毒性の高い試薬の利用などが行われており、環境に有害なことが多いと

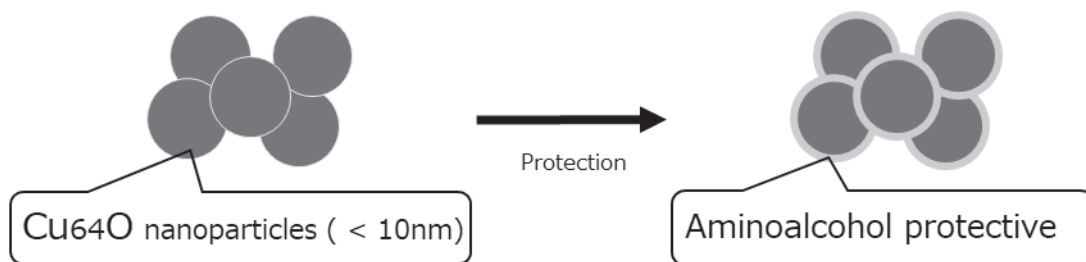
いうデメリットがある。こうしたプロセスは当然、排出する二酸化炭素量も必然的に多くなることから、地球温暖化の観点からも好ましいプロセスとは言えなくなっている。それに対して、プリントエレクトロニクス・PEは、一般的には、金属粉・金属微粒子、ナノ粒子・金属錯体を導電部材として主に含むペーストやインクを基板上に印刷したのちに、多くの場合は焼成操作を行って、導電性金属被膜を形成する。これによって導電性のある金属配線形成が可能となる。さらに、従来のセラミックスやガラス、シリコンなどの基板だけでなく、フレキシブルな高分子基板上に印刷し、焼成できれば、非常に安価にRFIDタグ³⁾や電子ペーパー・フレキシブルデバイス⁴⁾などへの展開も可能となることが考えられる。さらに、低温焼結によって熱伝導性の高い接着被膜を作ることができれば接合材料としても非常に期待できる。

こうしたPE用材料には銀がこれまで最もよく用いられてきた。しかしながら、銀の価格は大幅に上昇してきている。また、銀にはイオンマイグレーションが生じやすいという欠点がある。一方で、銅は銀と同等の導電性を有し、耐イオンマイグレーション性が高く、安価であるという特徴を有する。しかしながら、銅は微粒子化すると常温・空気下でも容易に酸化してしまうという問題がある。銀は、酸化が起こりにくいため、安定なナノ粒子を用いることができるが、銅はナノサイズ化してしまうと比表面積の大幅な増大で、非常に簡単に酸化してしまうことから、ナノ粒子化による融点降下を利用した低温焼結性の確保は難しい。また、この酸化を防止するために、有機・無機の酸化防止保護層が表面に導入されているが、一般にその保護層は低温で分解されないため、低温焼結をより困難にするとともに、得られた導電性被膜の特性も向上させられない。これらの理由から銅を低温で焼結したという学術的報告は殆どなく、当然ながら汎用の高分子フィルム上への印刷による銅配線板形成は普及の目途がたっていない。

銅微粒子の印刷による配線形成への利用が電子機器用配線板の低価格化と信頼性を革新的に向上させることは、現在までに至るプリント配線基板などの開発経緯からみて明らかである。こうしたPE用の材料に対し、私たちは微酸化銅を用いることを考えた。酸化銅は一般的に酸化銅(I)の Cu_2O と酸化銅(II)の CuO が知られている。しかし、そのほかにもより銅を相対的に多く含む、 Cu_8O 、 Cu_{64}O 結晶が結晶格子として報告されている。これらを微酸化銅と呼ぶこととする。こうした微酸化銅は、これまで材料としては報告されておらず、未知の分野であるといえる。そこで、本研究ではこれらの微酸化銅を材料化することを目標とした。そのために、微酸化銅ナノ粒子の合成法を確立し、その構造を知り、材料化する試みをした。この場合、焼結時に Cu_8O 、 Cu_{64}O が還元されて粒子内に格子欠陥が多数生じることで、銅原子の拡散速度が格段に向上し、低温で迅速に焼結が進むことが期待される。

2. アミノアルコール保護 Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子の合成

本研究では、アミノアルコール保護 Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子の合成を行う。本手法では、酸素を反応系内に取り込んだ条件で、 Cu^{2+} イオンを還元することを行う。酸素の取り込みは空気からの取り込みで行うため、還元系を開放系とする。空気に触れた条件で、比較的高速で攪拌を行い、 Cu^{2+} イオンの濃厚溶液に液体還元剤を投入する。液体還元剤の還元反応は発熱反応であり、温度が急激に上昇し発泡するために、反応条件の最適化は重要である。 Cu^{2+} イオンの還元速度の制御は適切に制御しナノ粒子化する。

Fig. 1. Schematic illustration of aminoalcohol-protected Cu_{64}O nanoparticles.

得られたナノ粒子は、ジエチルアセトアミドなどで洗浄し、過剰なアミノアルコールを除去して精製する。精製後は、適切な溶媒に再分散し、インクもしくはペースト化することとした。また、大量合成法として 80 – 100g レベルの合成も可能とした。ペースト化にはロールミルを用いた。ロールミルは、三本ロールともいわれる分散装置で、ペーストのような粘度の高い分散液を作るときに良く用いられる。仕込みロール、中間ロール、仕上げロールの3つのロールからなり、低速、中速、高速と仕上げに向かうほど回転速度が速くなる。そして、そのロール間のギャップを小さくすることで発生するずり応力で粒子塊を粉砕し分散させる。

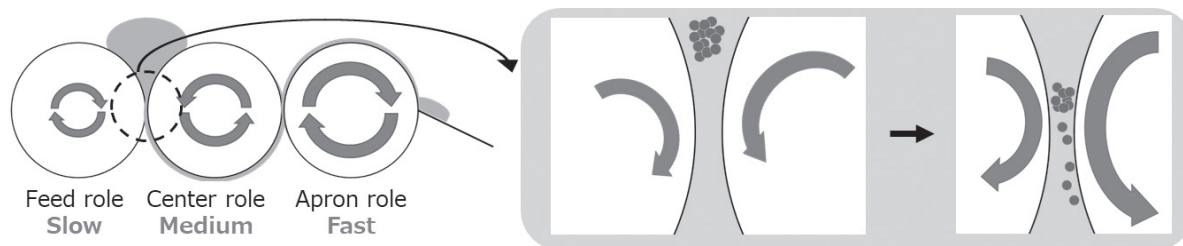
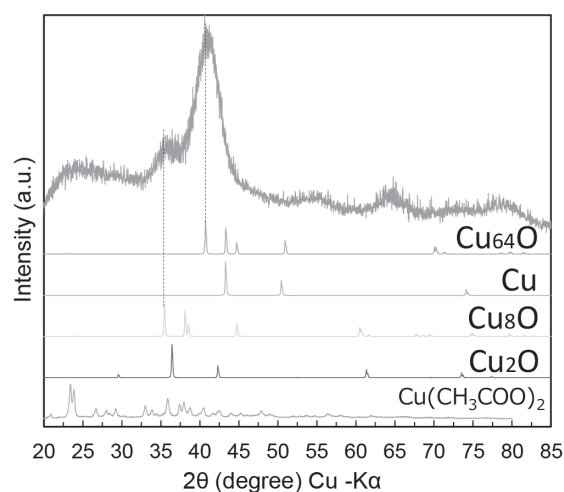


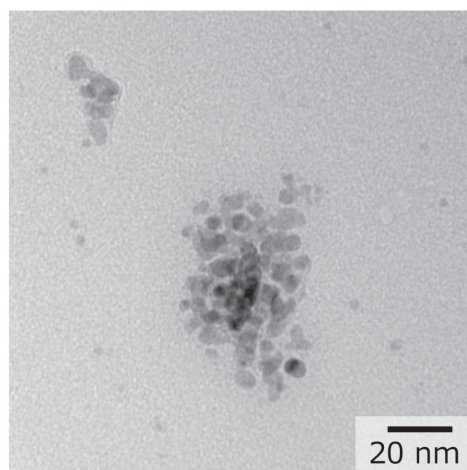
Fig. 2. Schematic illustration of roll mill for preparation of nanoparticle pastes.

3. アミノアルコール保護 Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子の解析結果

得られた Cu_{64}O ナノ粒子の XRD パターンを図 3 に示した。得られた粒子はナノ粒子であり、ブロードなピークを示すことから、その粒子径が数 nm 程度であることが分かる。メインピークは Cu_{64}O に相当し、サブピークとして Cu_8O が検出された。一方で、 Cu_2O や CuO 、さらには金属銅に相当するピークは見られず、目的の微酸化銅が得られたことが分かる。また、電子顕微鏡観察を行った結果を図 4 に示す。得られた粒子は均一な粒子径を持っており、平均粒子径 5nm 程度であった。アルコールアミン分子を数種類試したが、いずれも同程度の粒子径の粒子が得られている。粒子は安定で、低温保存では酸化還元を生じないことが分かった。さらに、得られた粒子はジ

Fig. 3. XRD Pattern of the obtained Cu_{64}O nanoparticles.

メチルアセトアミドなどで洗浄し濃厚分散液として、ペースト化に供した。ペースト化するためにはロールミルを用いた。分散媒として、粘性の高いトリエチレングリコールを用いた。ロールミルは適切なロール間隔を設定し、粒子の融合を防ぎつつ、ずり応力をペーストにかけることができた。ロールミルには、得られた分散液を3回通してペースト化した。分散性は、ろ紙を用いて溶媒を覗いてSEM写真を撮影し凝集度合いを検証した。得られたペーストをアルミナ基板の上にドクターブレードで塗布し、図5に示すように印刷した。印刷厚さは40ミクロンである。



$5.1 \pm 0.8 \text{ nm}$

Fig. 4. TEM image and average particle size of alcoholamine-protected Cu_{64}O nanoparticles.

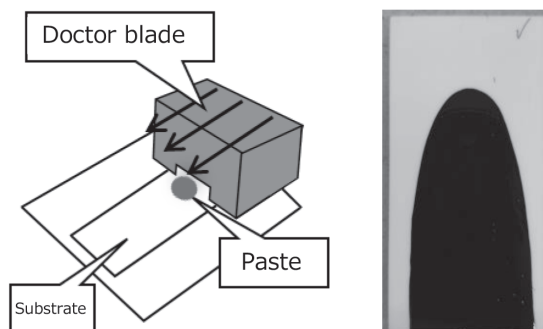


Fig. 5 Image of the printing technique of the Cu_{64}O nanoparticle paste obtained by roll milling on alumina substrates and the photograph of resulting coatings.

4. 塗膜の焼結と物性

ペースト化は、ロールミルで分散しても大きく粒子が酸化する状況は見受けられず、均一な分散度が向上していることが分かった。塗布した被膜を窒素下もしくは、3%水素を含む窒素気流下で焼結させた。水素存在下で焼結させた方が、焼結後の塗膜のXRDでは金属銅ピークがよりシャープになり、結晶子サイズが窒素下で焼結した場合の1.5倍程度になることが分かった。一方で、XRDでは窒素下での焼結後においても、 Cu_{64}O やそのほかの酸化銅ピークが見られておらず、アミノアルコール分子によって還元が進んでいることが分かる。結晶子サイズが大きくなれば、導電性が高くなることが期待された。実際、 120°C の低温でも得られた塗膜には $10^{-4} \Omega\text{cm}$ オーダーの導電性が得られ、 Cu_{64}O ナノ粒子の高い低温焼成能が明らかとなった。一方で、水素を含んだ気流下での焼成で、 200°C まで温度を上げると、 $10^{-5} \Omega\text{cm}$ 前半の非常に高い導電性が得られていた。

さらに導電性を上げるための方策を考えるために、得られた焼成被膜の表面SEM像を撮影したところ、比較的大きなクラックが生成していることが明らかとなった。このクラックは被膜の導電性を下げているものと考えられ、このクラックの減少が導電性のさらなる向上、バルクに近い導電性の低温発現に有効であると考えられる。そのためには、分散媒の最適化が欠かせないことが分かる。今後さらなる検討を必要としている。

5. 結論

本研究によって Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子の安定性を証明することができ、さらにペースト化が可能であることが明らかとなった。ロールミルで合成した濃厚ペーストは安定で、基板上に被膜を塗布することができた。塗布した被膜は低温焼成でも導電性が発現し、このナノ粒子の効果が明確となった。今後、焼成被膜のクラック量の低下が求められる。

6. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

7. 参考文献

- 1) W. Wu, *Nanoscale*, 9, 7342 (2017).
- 2) C. Luo, C. Xu, L. Lv, H. Li, X. Huang, W. Liu, *RSC Adv.*, 10, 8385 (2020).
- 3) S. Kim, *Electronics*, 10, 1636 (2020).
- 4) J. Kwon, H. Cho, Y. D. Suh, J. Lee, H. Lee, J. Jung, D. Kim, D. Lee, S. Hong, S. H. Ko, *Adv. Mater. Technol.*, 2, 1600222 (2017).