

令和 4 年 10 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22094

研究課題名(和文) 微酸化銅粒子と低温還元反応を利用したナノ銅吹き出しによる迅速焼結導電膜形成

研究課題名(英文) Preparation of rapid conductive thin film layer by nano-copper blow-out by slightly oxidized copper particles and low temperature sintering

研究代表者

米澤 徹 (Yonezawa, Tetsu)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90284538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低温焼成用銅微粒子として、Cu₈₀以上の微酸化銅ナノ粒子や微酸化相を表層にもつ銅微粒子およびその混合体を合成した。この数十g/バッチ以上得られる工業的合成法を確立した。得られた微粒子・ナノ粒子をジプロピレングリコールなどにビーズミルや旋回法を用いて分散した。分散条件を最適化し、安定なペーストを合成できた。これは半年以上用いることができる。銅微粒子の含有量を80 wt%以上にできた。これを基板に塗布し、200℃以下で焼結させたところ、バルクの数倍以内の低い抵抗率を示す安定な導電被膜の形成に成功した。さらにその被膜形成機構が、原子の拡散強化である「ナノ銅吹き出し」によることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、銅微粒子の焼結において微酸化相(Cu₂₀やCu₀ではなく、酸素比率の少ない酸化物相)の利用を検討し、それが低温で金属銅へ変換し焼結することが可能であることを示した。その際、結晶構造が変化することから銅原子が通常よりも大きく拡散することが期待される。実際の観測結果はそれを支持しその結果は高い学術的意義がある。これは、粒子同士の接合、ネッキング形成が容易になることを示し、高い導電性を持つ被膜の低温形成に役立つ。実際の観測結果もそれを支持しており、こうした結果は、銅微粒子の導電材料、接合材料への応用に大きな一歩を示した点で社会的意義が大きい。また、微酸化銅の材料化も本研究が世界初である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized slightly oxidized (Cu_xO, x>8) copper nanoparticles, copper nanoparticles with slightly oxidized phase on the surface layer and their mixtures as low temperature sintering materials. We succeeded in establishing an industrial synthesis method to obtain more than several tens of grams/batch. The obtained fine particles were dispersed in dipropylene glycol using a bead mill or a film swirling milling method. By determining the optimized milling conditions, we were able to synthesize a stable paste. At present, it was found that the copper particulate content could be as high as 80 wt% or more. When this paste was applied to a substrate and sintered at less than 200 degree C, we succeeded in forming a conductive film with a low resistivity within a few times that of the bulk. They also showed that the film formation mechanism is due to "nano-copper blowout," which is an enhanced diffusion of atoms.

研究分野：ナノ粒子科学

キーワード：銅 微粒子 低温焼結 酸化 原子拡散 ネッキング 導電性 薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまで、導電性インクやペーストには銀が用いられてきたが、そのコストが非常に高いことが問題となっていた。また、ダイボンディング材料では、スズやはんだなどの低融点金属が使われてきたものの、昨今のパワー半導体などの台頭から、より動作温度が高くなっており、高融点で熱伝導性の高い金属を用いたダイボンディング材の設計が欠かせなくなってきた。そこでもやはり銀ナノ粒子・微粒子がターゲット材料として利用されてきた。しかしながら、そのコストの観点や銀のもつマイグレーションしやすさのリスクから、銀と同レベルの融点を有し、熱伝導性・導電性も同程度に高い銅に転換できないかという機運が高まってきた。しかしながら、銅は容易に酸化するために、合成時に表面が十分にコーティングされていなければならず、焼結の際に還元的雰囲気が必要であるなどの困難な部分があった。そうした研究成果を鑑み、研究者らは、0 価の金属銅ではなく、ごく微量の酸素原子を含む、微酸化銅を用いれば、金属銅に比べより高い安定性を保持しながら高い焼結性能を有する銅インク・ペーストを得ることが可能ではないかと考えた。そこで、研究者らが発見した Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子が有望である可能性が高いと考えた。また、それが焼結するとき、銅原子の拡散係数が非常に高くなる現象があることが考えられ、それを「ナノ銅吹き出し」と名付けた。

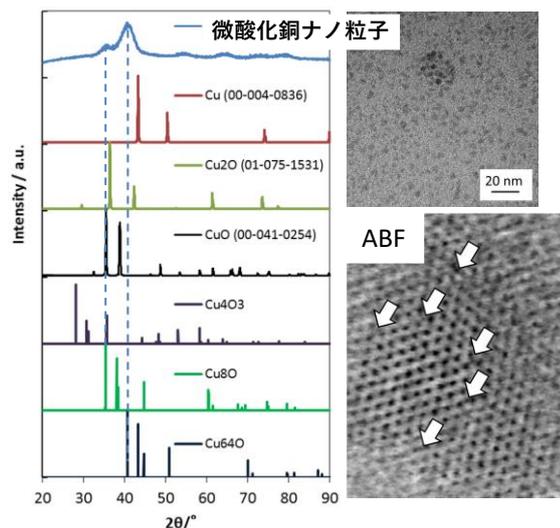


図1 微酸化銅ナノ粒子のXRDパターンとTEM像。直径数 nm の粒子でピークがブロードになり、 Cu_{64}O 、 Cu_8O の結晶パターンと一致している。ABF-STEM 像では、ところどころに酸素原子が確認できる (矢印)。

2. 研究の目的

本研究では、我々が世界で初めて合成に成功した Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子や結晶性を制御して合成した Cu_{64}O を持つ銅微粒子を用いてインクやペーストを作製し、低温で迅速に焼結することを可能としたいと考えています。低温焼結によって低コスト高信頼性銅導電膜の作製を行うとともに、その焼結メカニズムと考えられる「ナノ銅吹き出し」についてその機構を考えたい。

Cu_{64}O は、結晶として 1985 年に報告(R. Guan et al., *Acta Crystallogr. Sect. B*, 41, 219 (1985))された。しかし、それ以外には報告論文がほとんど見当たらない。それに対し、世界で初めて酸素が共存する条件で銅(II)イオンを還元し、 Cu_{64}O 微酸化銅ナノ粒子を合成することに成功した。この Cu_{64}O は準安定酸化物であり、容易にさらなる酸化は起こらない。そのため、金属銅ナノ粒子に比べ安定性が高い。金属銅微粒子は酸化するとその表面は Cu_2O となり、最終的に全部が CuO まで酸化される。 Cu_{64}O とこの粒子に少量含まれる Cu_8O は準安定状態であるから、金属銅微粒子と比べて、粒子の表面酸化を抑制するための有機物の量を格段に減らすことができる。

このようにして合成したナノ粒子や Cu_{64}O 層を表面に持つ銅微粒子をインク・ペースト化し、粒子保護剤として用いるアルコールアミンを還元剤とすることで 100°C 以下、空気下での迅速な焼結を可能とし、高信頼性銅導電膜の作製を行う。このとき Cu_{64}O が金属銅に還元されると、得られた銅は格子欠陥を多く含むことになり、銅原子の拡散係数が 2~3 桁高くなると考えられ、「ナノ銅吹き出し」ともいえる銅原子の移動が起こり迅速に焼結されると考えられる。

3. 研究の方法

まず、 Cu_{64}O ナノ粒子および Cu_{64}O 層を表面に持つ銅微粒子を化学還元法により合成する手法を確立する。得られた粒子については、界面活性剤によって保護されているもので安定な粒子系である。こうした粒子を既設の分散機を用いてよく分散させたインク・ペーストを基板上に塗布し、乾燥後に研究室に既設の環状炉を用いて焼結し、得られた銅被膜の導電性、表面・断面の微細構造を評価し、こうした Cu_{64}O ナノ粒子および Cu_{64}O 層を表面に持つ銅微粒子を用いたペーストの低温焼結への応用可能性を見出す。さらには、この微粒子系の焼結挙動について検証し、その機構についても考察を行う。

4. 研究成果

図2に界面活性剤で保護された銅微粒子で、表面層に Cu_{64}O を持つ粒子のSEM像を示した。平均粒子径は 80 nm 程度で、60 - 100 nm の粒子径を持っていることが示された。粒子は安定で乾燥状態では一部が薄く酸化されることも見られるが、比較的長期間参加せずに保つことが

できる。

こうして得られた微酸化層を表面にもつ銅ナノ粒子やCu₆₄Oナノ粒子は、安定に分散させることができる。初期の研究では分散に乳化機を用いて分散させていたが、それ以外にもビーズミルやローリミルを用いての分散について試みた。

アルコール系溶媒

であるジプロピレングリコールを分散媒にし、ビーズミルを用いてこれらの微粒子を分散させてみた(図3)ところ、30ミクロンのーズ用いて分散させたところ、1000 rpm では分散が不足しているが、3000 rpm では、粒子は粒子がビーズのもつエネルギーが高すぎ、粒子が融合していることが見られた。そこで、2000 rpm で安定に分散させたペーストを用いて 200℃以下で焼結したところ、バルクの約3倍程度の非常に低い抵抗値が得られ優れた導電性被膜となることが示された。このときには、分散後得られるナノ粒子の酸化状態が鍵となっていることが明らかとなった。

この焼成では、ネッキングが広い範囲で生じ、微粒子が大きくネットワークを示している。つまり、銅原子の拡散が強化されていると考えられた。これは、Cu₆₄Oと金属銅の結晶系が異なり、面心立方格子を取る金属銅となるとき、C軸が10%程度小さくなることから、焼結時に銅原子が位置を再決定することになる。

そのため、銅原子の拡散は

金属銅が単に熱によって焼結する場合よりも大きくなることが考えられる。また、表面に吸着している界面活性剤は、焼結時に動きうる。そのときに、酸素原子とCu²⁺イオンが除去され、銅原子が動き金属銅表面が露出する。それは容易に焼結することができるので、ネッキングが容易な広い範囲で形成される。この状態が「ナノ銅吹き出し」であるものと考えられる。

さらに産業的観点からCu₆₄Oナノ粒子、Cu₆₄Oを表層にもつ銅微粒子の大量合成法について検証を行い、原料粉体の拡散、還元時の還元剤の導入方法、その際の緻密な温度制御を通じて、数十グラム/バッチ以上のCu₆₄Oナノ粒子、Cu₆₄Oを表層にもつ銅微粒子の合成法を確立した。これによって、銅微粒子系の工業的合成法への提案にめどが立った。今後、さらなる焼成条件の検証、短時間焼成、短時間接合の条件最適化などを行い、銅ナノ粒子の導電材、接合材としての工業化について、基礎科学データをもとにして、その可能性を大きく広げることができると確信する。

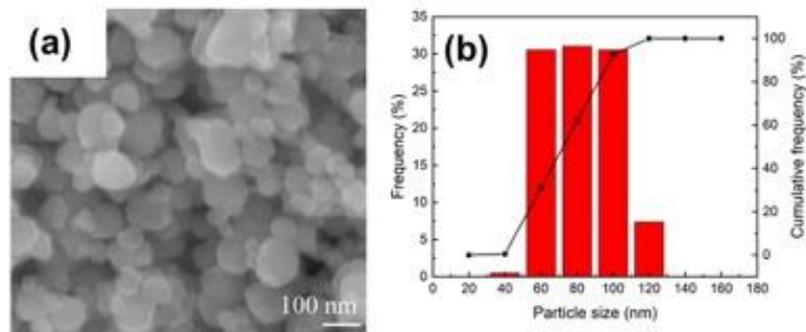


Fig. 2. Cu₆₄O層を表面に有する界面活性剤保護銅微粒子のSEM像および粒子径分布。

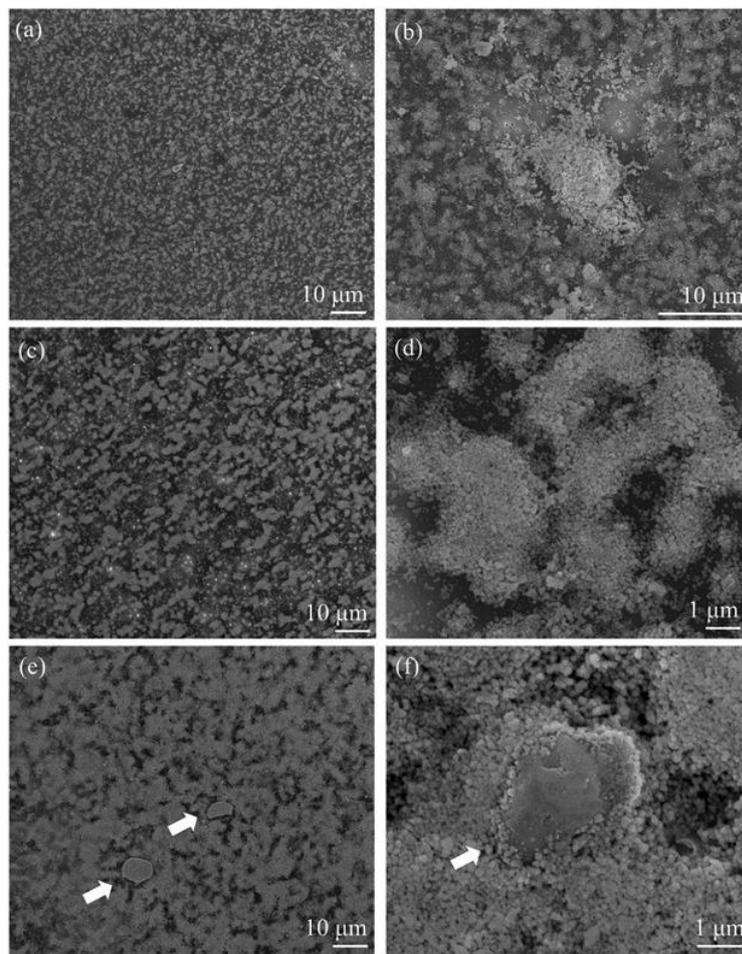


Fig. 3. Fig. 2 で得られた銅微粒子をビーズミルで分散させた。(a, b) 1000 rpm、(c, d) 2000 rpm、(e, f) 3000 rpm で分散させた場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shilei Zhu, Dan Deng, Mai Thanh Nguyen, Yuen-ting Rachel Chau, Cheng-Yen Wen, Tetsu Yonezawa	4. 巻 36
2. 論文標題 Synthesis of Au@Cu ₂ O Core-Shell Nanoparticles with Tunable Shell Thickness and Their Degradation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3386-3392
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c00382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 米澤徹	4. 巻 56
2. 論文標題 濃厚分散系としての導電インク・ペーストの作製ならびに微細構造検証	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 207-213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 松原正樹・蟹江澄志・米澤 徹	4. 巻 5
2. 論文標題 高分子修飾微粒子・ナノ粒子の熱的構造制御	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Materials Science Reserach	6. 最初と最後の頁 11-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Wan-Yu Chung, Yi-Chin Lai, Tetsu Yonezawa, and Ying-Chih Liao	4. 巻 9
2. 論文標題 Sintering Copper nanoparticles with photonic additive for printed conductive patterns by intense pulsed light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1071
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano9081071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Min Jia Saw, Batu Ghosh, Mai Thanh Nguyen, Kridsada Jirasattayaporn, Soorathep Kheawhom, Naoto Shirahata, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 4
2. 論文標題 High Aspect Ratio and Post-processing Free Silver Nanowires as Top Electrodes for Inverted-structured Photodiode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13303-13308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b01479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Min Jia Saw, Mai Thanh Nguyen, Shilei Zhu, Yongming Wang, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of Sn/Ag-Sn nanoparticles via room temperature galvanic reaction and diffusion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21786-21792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra02987g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lyn Marie Z. De Juan-Corpuz, Mai Thanh Nguyen, Ryan D. Corpuz, Tetsu Yonezawa, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga, Tomoharu Tokunaga, and Soorathep Kheawhom	4. 巻 2
2. 論文標題 Porous ZnV2O4 Nanowire for Stable and High-rate Lithium Ion Battery Anodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4247-4256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b00703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tomoharu Tokunaga, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 2
2. 論文標題 Size-tunable Alumina-encapsulated Sn-based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3752-3760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b00649	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Dan Deng, Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Synthesis of noble metal / Cu ₂₀ hybrid core-shell nanoparticles
3. 学会等名 2019年度日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米澤 徹
2. 発表標題 金属微粒子のインク・ペースト化と配線材としての利用
3. 学会等名 第7回 分散・凝集のすべて（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 徹
2. 発表標題 北海道大学材料科学部門 展示会展示
3. 学会等名 SEMICON JAPAN
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 徹
2. 発表標題 金属微粒子のインク・ペースト化と配線材としての利用
3. 学会等名 日本ディスプレイセンター設立記念セミナー（第2回）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 徹
2. 発表標題 低温焼成に向けた銅微粒子系とその分散安定化
3. 学会等名 Mixing Vision 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Min Jia Saw, Mai Thanh Nguyen, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Ag NWs as Top Electrode for Organic/Inorganic Photodiode
3. 学会等名 An International Conference on Colloid & Interface Science Celebrating the 70th Anniversary of the Divisional Meeting of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Structural strategy for low temperature sintering of copper
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Min Jia Saw, Mai Thanh Nguyen, and Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Preparation of Ag-Sn Coated Sn Nanoparticles
3. 学会等名 The 3rd A3 Foresight Symposium on Organic/Inorganic Nanohybrid Platforms for Precision Tumor Imaging and Therapy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤徹 , 塚本宏樹
2. 発表標題 低温焼成システム構築に向けた CuOx 微酸化物系の構築
3. 学会等名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤徹 , 塚本宏樹
2. 発表標題 低温焼結に向けた銅微粒子系
3. 学会等名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>先進材料ハイブリッド工学研究室 https://nanoparticle.hokkaido.university/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	グエン タンマイ (Nguyen Thanh Mai) (00730649)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	徳永 智春 (Tokunaga Tomoharu) (90467332)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	
研究分担者	塚本 宏樹 (Tsukamoto Hiroki) (90629346)	北海道大学・工学研究院・学術研究員 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関