

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21095

研究課題名(和文)低温・敏速造形を実現する金属3Dプリンター用合金ナノペーストの開発

研究課題名(英文) Development of metal alloy nanopastes for low-temperature and fast molding with 3D printing

研究代表者

川崎 英也 (Kawasaki, Hideya)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：50322285

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属3Dプリンター用導電材料として、液体金属に銅粒子を分散させた導電ペースト(以下、LTGCペーストと呼ぶ)の開発を目的とした。その結果、従来の高温溶融させた液体金属を冷却凝固させる方法ではなく、室温で液体の液体金属(ガリウム-インジウム共晶(EuGaIn))と銅粒子との合金反応による融点上昇により液体金属を凝固する新たな視点からの金属導電ペーストの開発することができた。LTGCペーストは、180℃の低温で硬化反応を示し、このLTGCペースト調製には、(1)乳酸添加によるGaとCuの合金化促進、エッジ(端部)部分に高い活性面を有する扁平銅粒子の組み合わせが、重要であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したLTGCペーストは、現在の「融点以上で金属粉を高温溶融し、その後冷却して凝固させる方法」から、「液体金属の融点上昇により凝固させる」というこれまでとは異なる視点により、現法で困難な、短時間、低温ヒーター加熱により金属プリンターで積層造形物を製作できる導電ペーストとしての利用が期待される。LTGCペーストの熱硬化物であるGaCu合金は、高い電気伝導性と熱伝導性を有することから、エレクトロニクス材料としても優れている。このLTGCペーストの特徴を活かし、エレクトロニクス3D回路、電池、センサなどのエレクトロニクスの3Dプリントの可能性を示した意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We develop a conductive paste with copper particles dispersed in liquid metal (hereinafter referred to as LTGC paste) as a conductive material for metal 3D printers. The liquid metal (gallium-indium eutectic (EuGaIn)), which is liquid at room temperature, solidifies by an increase in the melting point due to an alloy reaction between copper particles at 180°C, instead of the conventional method of cooling and solidifying liquid metal that was melted at high temperature. The two combinations of (1) lactic acid addition to accelerate the alloying of Ga and Cu and (2) copper nanoplate with a high active surface at the edge were important to achieve the performance of this LTGC paste.

研究分野：ナノ材料化学、界面化学

キーワード：液体金属 銅粒子 導電ペースト 3Dプリンター

## 1. 研究開始当初の背景

金属粉を材料とする金属3Dプリンタによる積層造形技術は、鋳型を用いることなく直接造形できるため、従来の機械加工や鋳造では困難な形状を造形できる。しかし、レーザー走査により金属粉を高温(金属の融点以上、500 - 1000)で溶融・冷却凝固しながら造形する現在の方法では、レーザー源や3Dプリンタの価格も高く(数億程度)、レーザー走査の必要から生産速度が遅く、金属粉塵爆発を避けるための特殊装置が必要である。温和な自条件で造形できる金属3Dプリンタ用導電ペーストの開発が求められる。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属3Dプリンタ用材料として、液体金属に銅ナノ粒子を分散させた導電ペースト(以下、<sup>LT</sup>GCペーストと呼ぶ)の開発を目的とした。従来の高温溶融させた液体金属を冷却凝固させる方法ではなく、200以下の低温で液体の金属と銅ナノ粒子との反応による融点上昇により液体金属を凝固させる。この新たな視点により現存の金属3Dプリンタ用材料(金属粉)では実現できない低温・短時間で金属造形物を作製できる金属造形技術へと展開できる導電ペーストの開発を目指した。

## 3. 研究の方法

ガリウム(Ga)、融点は29.8と室温に近く、人の手の上で溶解して液体金属となる。Gaは導電性に優れ、毒性が低く、自己修復性もある素材である。また、Gaは過冷却傾向が非常に強く、融点以下の温度でも固体になりにくい。しかし、液体金属は流動性や表面張力が高いため形状を維持できず、金属3Dプリンタによる積層造形物には利用できない。本研究では、金属3Dプリンタ用材料として液体金属(Ga)に銅ナノ粒子を混合した<sup>LT</sup>GCペーストを新規に創製することを目的とした。銅粒子が液体金属へ分散した<sup>LT</sup>GCペーストでは次の2つの効果を期待した。(1)高い表面張力をもつ液体金属の液架橋効果(粒子間の接触部分に生じる狭い空間する液体金属による粒子間引力)により、銅粒子(銅ナノ粒子)間の粒子間引力が生じる。その結果、非流動性のペースト状なる<sup>LT</sup>GCペーストは、3Dプリンタによる印刷・造形が可能となる(図1)。(2)銅粒子の高い表面活性により、低温加熱でGaと反応してCuGa合金となる。合金化した液体金属の融点は250以上に上昇するため(図2)、<sup>LT</sup>GCペーストからなる積層造形物は硬化する。

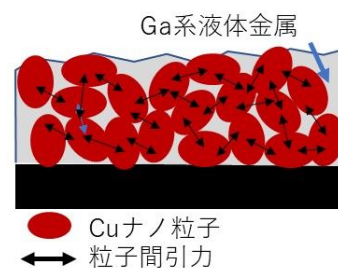


図1 <sup>LT</sup>GCペーストの概念図

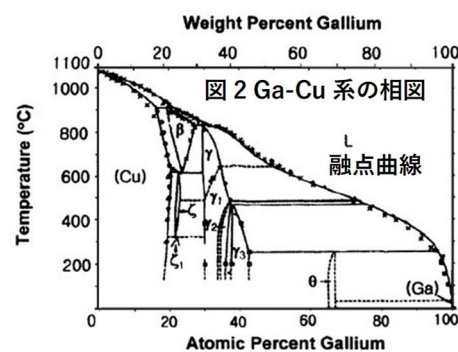


図2 Ga-Cu系の相図

## 4. 研究成果

### (1) <sup>LT</sup>GCペーストの調製

導電性液体金属であるガリウム - インジウム共晶 (EGaIn) を、<sup>LT</sup>GCペーストの液体金属として用いた。しかし、EGaInと銅粒子は、いずれも表面酸化皮膜が存在し、EGaInと銅粒子は、未処理のままでは混合できず、分離した(図3)。本研究では、この問題は乳酸を添加剤として加えることで解決でき、室温でEGaInと銅粒子が混合した<sup>LT</sup>GCペーストを調製できた(図4)。乳酸は、EGaInと銅粒子の酸化皮膜を除去するとともに、銅表面に吸着し、耐酸化性を付与していると考えられる。銅粒子とEGaInとの重量比率を、8:2、7:3、5:5、3:7と変えて<sup>LT</sup>GCペーストを調製しそのペースト状態を調査した結果、7:3の比率が均一混合した<sup>LT</sup>GCペースト調製に最適であることがわかった。

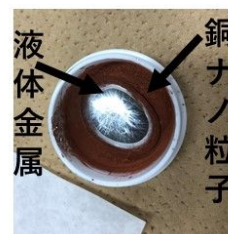


図3 未処理のEGaInと銅粒子の混合物

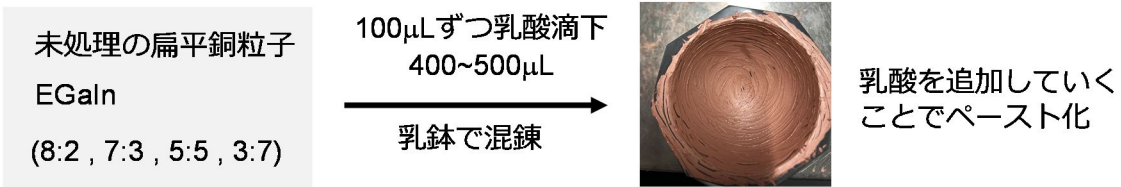


図4 LTGC ペーストの調製 (扁平銅粒子とEGaInとの重量比率: 7:3、計: 1.5 g)

## (2) LTGC ペーストの低温硬化の検証

LTGC ペースト (扁平銅粒子とEGaInとの重量比率: 7:3、乳酸: 500 $\mu$ L) をハロゲンランプにて180 $^{\circ}$ C、10分、加熱硬化する実験を行った。得られた焼結固体の合金化挙動をX線回折 (XRD) により調べた。また、その焼結固体の表面形態やGa、In、Cuの分布を分析型走査電子顕微鏡 (SEM-EDS) で評価した。なお、扁平銅粒子とは、厚さが100~200nm、横方向のサイズが数ミクロンの銅粒子のことである。

図5に焼成前後のLTGCペーストのXRDパターンを示す。焼成前において、既にGaInとCuの合金由来のピークが観測された。乳酸処理を行うことで、扁平銅粒子とEGaInの合金化が促進することが明らかとなった。焼成後は、銅由来の回折ピークが小さくなっており、更に合金化が進行していた。

図6に焼成後のLTGCペーストのSEM-EDSの結果を示す。Cuの元素マッピング像では、銅粒子 (矢印) 以外の箇所にもCuが広く分布していることがわかる。そのCu分布領域にはGaも存在していた。他方、Inは分離析出し、局在していること観測された。これは、GaCu合金が生成し、Inが析出したことを示す。

乳酸添加で活性化された扁平銅粒子とGaIn液体金属は、室温で、GaIn液体とGaCu合金を形成でき、それがLTGCペーストの調製を可能にしていると考えられる。

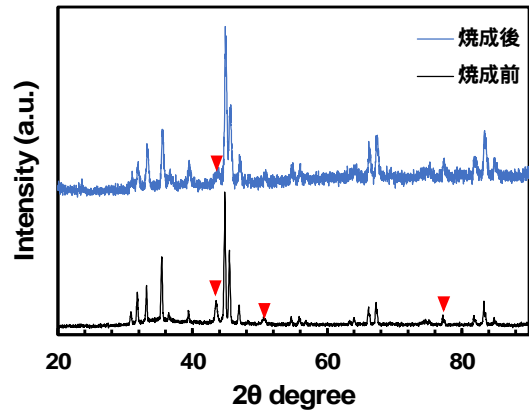


図5 LTGC ペーストの焼成前後のXRDパターン。  
: 銅の回折ピーク

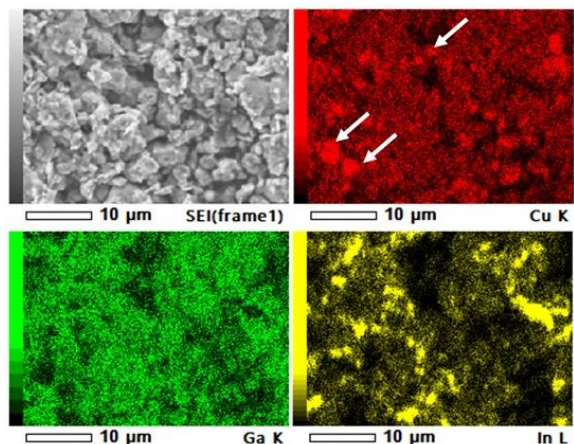


図6 LTGC ペーストの焼成前後のSEM-EDS (Cu, Ga, Inの元素マッピング)

## (3) LTGC ペーストの低温硬化~銅粒子の依存性~

(1)では、乳酸添加による銅粒子の表面活性化がLTGCペーストの調製に重要であることを見出した。この銅粒子の表面活性化は、銅粒子のサイズや形態に依存すると考えられる。そこで本研究では、銅粒子の種類を変えたLTGCペーストの調製とその加熱硬化挙動を調べた。ここでは、先述の扁平銅粒子に加えて、球状の銅粒子(200nm)と球状の銅粒子(500nm)を用いて、比較検討した。

図7に焼成前後のLTGCペーストのXRDパターンを示す。銅粒子(200nm)と銅粒子(500nm)のいずれも、焼成前は銅の回折ピークのみ観測され、室温混合では、GaInとCuの合金は形成しなかった。

焼成後(180℃, 10分)の銅粒子(200nm)からなる<sup>LTGC</sup>ペーストは、銅由来の回折ピークが消失し、GaとCuの合金由来の回折ピークが観測された。しかし、この合金由来の回折ピークの強度は小さく、合金生成の程度は低いと推察される。

銅粒子(500nm)からなる<sup>LTGC</sup>ペーストでは、焼成後も銅由来の回折ピークが強く観測され、合金化が不十分であることがわかる。粒形が小さい銅粒子(200nm)は、銅粒子(500nm)に比べて、表面活性が高く、GaInとCuの合金形成が進行しやすいためと考えられる。

図8に焼成後の銅粒子(200nm)からなる<sup>LTGC</sup>ペーストのSEM-EDSの結果を示す。Cuの元素マッピング像では、Cuが広く分布している。そのCuの分布とGaとInの分布は一致しておらず、GaInが分離析出していた。これは、GaCu合金の生成が不十分であることを示す。銅粒子(500nm)からなる<sup>LTGC</sup>ペーストのSEM-EDSでは(図9)銅粒子とGaInが合金化しておらず、銅粒子とGaInが明確に分離していた。

以上の結果から、低温焼成による銅粒子とGaInの合金化と硬化反応を起こす<sup>LTGC</sup>ペーストは、扁平銅粒子が有効であることがわかった。扁平銅粒子では、エッジ(端部)部分に高い活性面があり、そのエッジ部がGaInとCuの合金形成を促進していると考えられる。

扁平銅粒子からなる<sup>LTGC</sup>ペーストの焼成前後のシート抵抗値は、焼成前： $(4-6) \times 10^{-1} \Omega$ 、焼成後： $(7-9) \times 10^{-2} \Omega$  となり、焼成後の合金化により抵抗値が低下し、導電ペーストとしての特性を有していることがわかった。

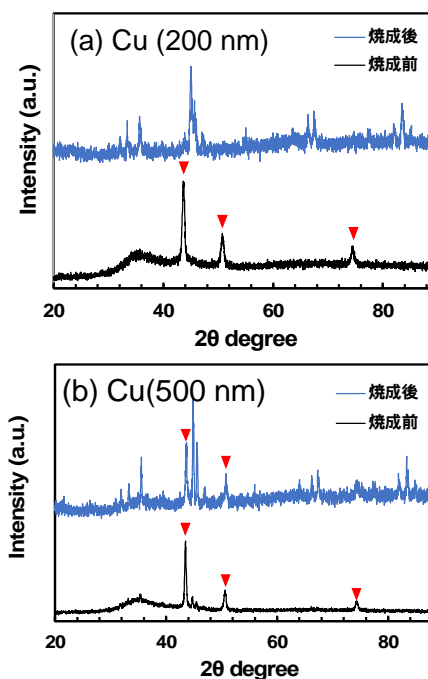


図7 <sup>LTGC</sup>ペーストの焼成前後のXRDパターン。(a) 200nm 粒径の銅粒子、(b)500nm 粒径の銅粒子：銅の回折ピーク

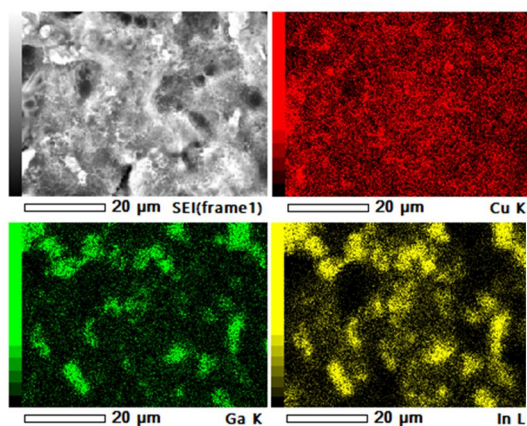


図8 <sup>LTGC</sup>ペーストの焼成前後のSEM-EDS. 200nm 銅粒子.(Cu, Ga, Inの元素マッピング)

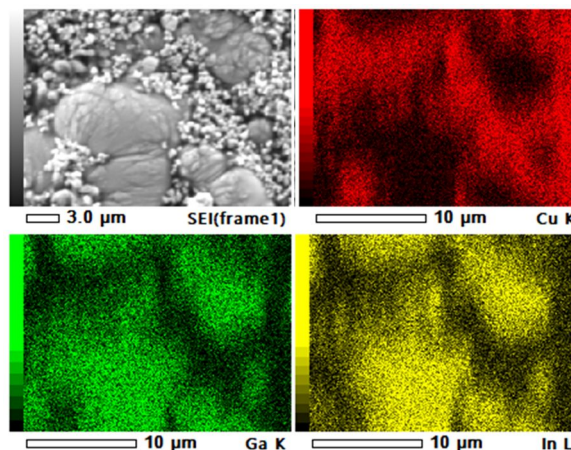


図9 <sup>LTGC</sup>ペーストの焼成前後のSEM-EDS. 500nm 銅粒子.(Cu, Ga, Inの元素マッピング)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomotoshi Daisuke, Kawasaki Hideya	4. 巻 10
2. 論文標題 Surface and Interface Designs in Copper-Based Conductive Inks for Printed/Flexible Electronics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1689 ~ 1689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano10091689	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 D. Tomotoshi, R. Oogami, H. Kawasaki	4. 巻 13
2. 論文標題 Highly Conductive, Flexible, and Oxidation-Resistant Cu-Ni Electrodes Produced from Hybrid Inks at Low Temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 20906-20915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c04235	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 P. Keller and H. Kawasaki	4. 巻 284
2. 論文標題 Conductive leaf vein networks produced via Ag nanoparticle self-assembly for potential applications of flexible sensor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mater. Lett.	6. 最初と最後の頁 128937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.128937	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 該当する
1. 著者名 Chang Ting Hsuan, Maria Adachi, Masato Ueda, Masahiko Ikeda	4. 巻 1016
2. 論文標題 Mechanical Property and Heat Treatment Behaviour of Ti-Zr-Fe Alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mater. Sci. Forum	6. 最初と最後の頁 1479-1487
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.1479	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 小笹良輔, Gupta Mridul, 石本卓也, 松垣あいら, 久世哲嗣, 柳谷彰彦, 上田正人, 池尾直子, 中野貴由	4. 巻 10
2. 論文標題 レーザ粉末床溶融結合法による導電性材料としての銅合金の造形	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 スマートプロセス学会誌	6. 最初と最後の頁 265-269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7791/jspmee.10.265	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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 川崎英也
2. 発表標題 低温焼結・導電性銅ペーストにおける粒子/界面設計
3. 学会等名 第71 回コロナおよび界面化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大神里香
2. 発表標題 優れた耐酸化性を有するCu 微粒子/Ni 錯体混合インクの開発
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 都藤悠佑
2. 発表標題 銅微粒子/銅錯体混合導電ペーストにおける銅微粒子のサイズ・形状効果
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 グブタ ムリドゥル
2. 発表標題 レーザービーム粉末床溶融結合により造形した銅合金の電気抵抗率変化
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 米澤 徹, 畠山 義清, 白石 壮志, 鳥本 司, 亀山 達矢, 津田 哲哉, 桑畑 進, 佐伯 拓, 米谷 紀嗣, 佐藤 進, 林 大和, 清野 智史, 武田 真一, 徳永 智春, 堀 史説, 武居 正史, 川崎 英也, 橋本 夏樹, 大沢 正人	4. 発行年 2020年
2. 出版社 (株) R & D支援センター	5. 総ページ数 368
3. 書名 金属ナノ粒子の合成 / 構造制御とペースト化および最新応用展開	

1. 著者名 Y. B. Pottathara, H. R. Tiyyagura, H. Kawasaki, Z. Ahmad, S. Thomas and V. Kokol	4. 発行年 2021年
2. 出版社 World Scientific Publisher	5. 総ページ数 568
3. 書名 Nanocellulose	

1. 著者名 Y. B. Pottathara, H. Kawasaki	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 342
3. 書名 Nanocellulose Based Composites for Electronics	

〔産業財産権〕

〔その他〕

関西大学 界面化学研究室  
<https://wps.itc.kansai-u.ac.jp/colloid/publications/publications2020>  
Publication List  
<https://scholar.google.co.jp/citations?user=4hE8PwYAAAAJ&hl=en>

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	上田 正人  (Ueda Masato)  (40362660)	関西大学・化学生命工学部・教授   (34416)	

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
---------	---------