

博士學位論文

論文題目

導電材料やダイアタッチ材料としての

低温焼結と高接合特性を有する銅ペースト

Doctoral Thesis Title

Nano copper Pastes with Low Temperature Sintering and

High Bonding Properties as Conductive materials and

Die Attach materials obtained from Copper Nano Particles

提出者

東北大学大学院工学研究科

応用化学 専攻

学籍番号 B5TD9402

氏名 上郡山 洋一

Name Yoichi Kamikoriyama

博 士 学 位 論 文

導電材料やダイアタッチ材料としての
低温焼結と高接合特性を有する銅ペースト

東北大学 工学研究科

応用化学専攻

上郡山 洋一

平成30年度

Nano copper Pastes with Low Temperature Sintering and High Bonding Properties as Conductive materials and Die Attach materials obtained from Copper Nano Particles

ABSTRACT: In widely studied of low-temperature sintering type silver paste using silver nanoparticles. This low temperature sintered silver paste is attracting attention as materials for forming a conductive circuit of a flexible device^[1] whose market is expanding in the future and as die attach materials for next generation power semiconductor (SiC, GaN) which can not use conventional solder^[2]. However, since silver is an expensive precious metal and fluctuation in the price of metal ingot is also large, there is a risk that the application range will be limited, so research on sintered copper paste utilizing copper nanoparticles has been studied extensively in recent years. However, sintering conditions of copper particles of a conventional copper paste require high-temperature sintering (300 ° C or more) in an N₂ atmosphere or special sintering (reducing or vacuum atmosphere sintering)^{[3],[4],[5]}. That is different from low temperature sintering (300 ° C or lower) under the N₂ atmosphere demanded by the market. The reason for requiring a special sintering condition for the past copper paste is that organic substances (polymers and surfactants) added for suppressing aggregation of particles generated at the time of synthesis of copper nanoparticles and preventing oxidation, it is for decomposition^[6]. The above

sintered metal paste utilizes the melting point lowering phenomenon of metal nanoparticles^[7]. From the above, it was considered that copper particles that can be fired at low temperature in a nitrogen atmosphere have a small particle diameter, no high-temperature decomposing organic matter on the particle surface, and polycrystalline particles are ideal. In order to realize practical application, it is necessary to prepare copper particles at low cost. Therefore, it was considered to prepare copper particles by aqueous phase synthesis at room temperature without using organic materials (ex. polymer) for preventing aggregation and oxidation of precipitated particles. In this study, we aimed to establish a practical application process of fabricating copper paste that can be sintered at low temperature under atmospheric pressure · N₂ atmosphere. In this study, copper complex aqueous solution was prepared using a complexing agent, and then a reducing agent was added to this solution at room temperature to

prepare copper particles (Figure 1). The reason for choosing the copper complex as the starting material is that it is considered that the complexing agent component has suppression of aggregation and oxidation preventing function of the precipitated copper particles. Criteria for selecting complexing agents are inexpensive, low temperature decomposing, nitrogen containing compounds capable of forming a moderately stable water soluble copper complex, and have carboxylic acids in order to suppress aggregation and oxidation of the precipitated particles. Therefore, Nitrilotriacetic disodium (NTA · 2Na) and Ethylenediaminetetraacetic disodium (EDTA · 2Na) were selected from

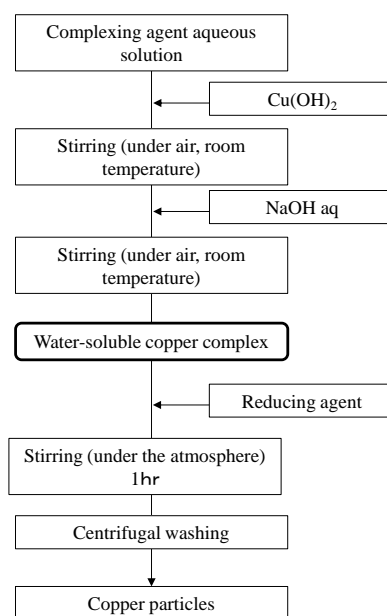
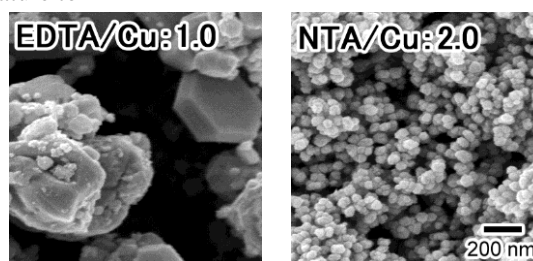


Figure 1 Copper particle synthesis flow



Crystallite diameter, Yield : (Left figure) 97.0 nm, 43 %, (Right figure) 14.0 nm, 84 %

Figure 2 Effect of complexing agent species (Synthesis conditions) Complexing agent: EDTA or NTA (EDTA/Cu:1.0, NTA/Cu:2.0), [Cu²⁺]: 0.27 M, NaOH/Cu:1.0, N₂H₄/Cu:4.0, Aging: room temp. × 1hr

polyaminocarboxylic acids. As a result of investigating the effect of the complexing agent species, it became clear that the shape and yield of the copper particles produced differ due to the difference in the stability of the copper complex (Figure 2). In the N_2H_4 reduction of NTA copper complex, it was clarified that it is possible to control the size of copper particles produced by adjusting the pH, NTA concentration, N_2H_4 concentration and temperature during synthesis (the control range of primary particle diameter: 35 nm ~ 100 nm). A copper paste was prepared from the obtained copper nanoparticles, and evaluation of sintering characteristics under N_2 atmosphere, formation of thick film copper wiring on PEN, PI film, adhesion strength and adhesion state of simulated bonding structure (chip: copper, substrate: copper) were conducted. The sintering property was evaluated by printing a copper paste on a glass substrate and subjecting it to reflow heating ($180\text{ }^\circ\text{C}$ to $260\text{ }^\circ\text{C}$ \times 30 min) under N_2 atmosphere and observing the cross section of the conductor film by SEM. The specific resistance ($<20\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$) of the conductor required from the market can be cleared by sintering at $200\text{ }^\circ\text{C}$, and its sintering state was good (Figure 3). Furthermore, by optimizing the copper paste formulation, resistivity value of $16\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$ was obtained

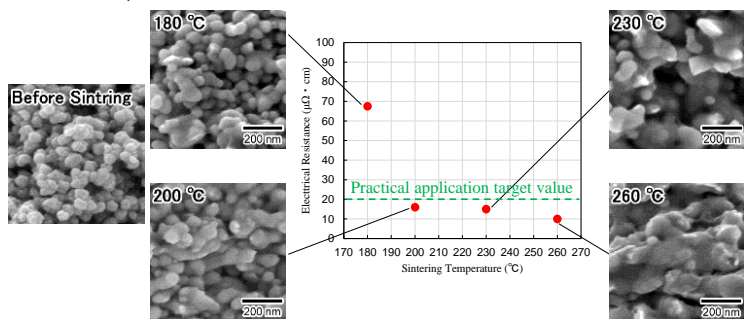


Figure 3 Sintering temperature characteristics of copper paste (Sintering condition) Normal pressure · N_2 atmosphere

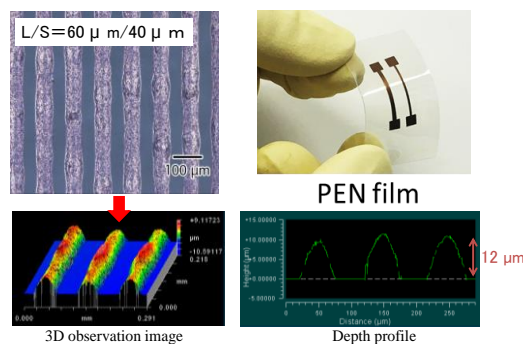


Figure 4 Wiring formability of copper paste (Firing Conditions) Normal pressure · N_2 atmosphere · $200\text{ }^\circ\text{C}$ \times 30 min

even at $180\text{ }^\circ\text{C}$ sintering. In the wiring formation evaluation, a copper paste was screen-printed on the PEN film and subjected to reflow heating ($200\text{ }^\circ\text{C}$ \times 30 minutes under N_2 atmosphere), and as a result a wiring having L (line) / S (space) was $60\text{ }\mu\text{m} / 40\text{ }\mu\text{m}$ and thickness $12\text{ }\mu\text{m}$ was obtained (Figure 4). In the evaluation of die-attach, a copper paste was printed on a copper substrate, a copper substrate was mounted as a chip, and this was reflow heating ($200\text{ }^\circ\text{C}$ \times 30 min under N_2 atmosphere), and the die shear strength was measured. The result was a high strength (39 MPa) above the die shear strength required by the market ($> 30\text{ MPa}$). As a result of cross-sectional TEM observation of the die-attach simulation structure, it was revealed that the copper

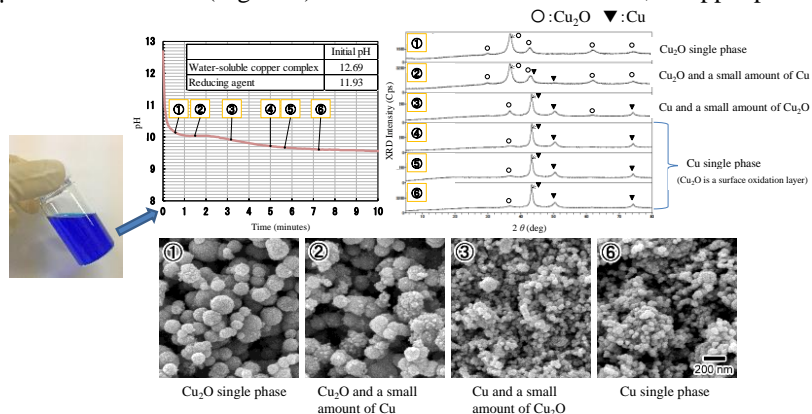


Figure 5 Changes over time in the synthesis of copper particles [Cu 2 +]: 0.27 M, NTA / Cu: 2.0, NaOH / Cu: 1.0, N_2H_4 / Cu: 4, Aging: room temperature.

substrate and the copper particles mutually diffuse and metal-bond even when heated at low temperature, normal pressure, N_2 atmosphere at about $200\text{ }^\circ\text{C}$. This was considered to be the reason for manifesting high shear strength. Next, for the purpose of further imparting low-temperature sinterability, aiming at elucidation of particle generation and sintering mechanism was aimed. In order to elucidate the copper particle formation mechanism, the process of reducing NTA

copper complex with N_2H_4 was investigated (Figure 5). As a result, it was found that when NTA copper complex was reduced with N_2H_4 , Cu_2O precipitated instantaneously as a solid phase, which contributed to the improvement of the monodispersity of the copper particles. For the obtained copper particles, firing behavior analysis by TG-DTA and X-ray diffraction (N_2 atmosphere) measurement was carried out (Figure 6). From the crystallite diameter change rate, it can be

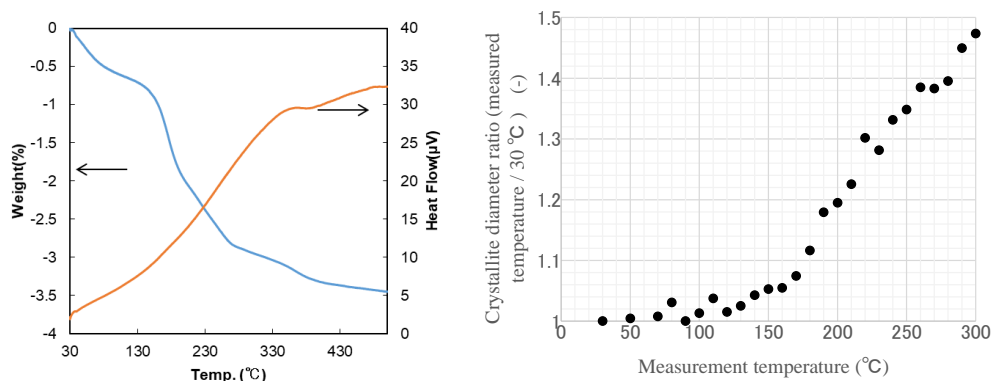


Figure 6 Evaluation of sintering characteristics

Left figure: TG - DTA (N_2 atmosphere) measurement. Right figure: Measurement of change rate of crystallite diameter by multipurpose X-ray diffractometer (N_2 atmosphere)

seen that the sintering of the copper particles proceeds at around $140\text{ }^\circ\text{C}$ at which the NTA-derived component begins to decompose. It is understood that NTA derived components present on the copper particle surface are removed at a low temperature, which leads to low temperature sinterability. In this study, it was clarified that Cu_2O was instantaneously produced when the NTA copper complex was reduced with N_2H_4 , and control of the Cu ion concentration in the solution by the Cu_2O leads to the control of the Cu particle size (35 nm to 100 nm). The copper paste prepared from the copper nanoparticles was sintered at low temperature reflow heating ($200\text{ }^\circ\text{C} \times 30\text{ min}$) under atmospheric pressure and N_2 atmosphere to obtain a low resistance thick film wiring demanded by the market. Moreover, it was revealed that the high shear strength ($> 30\text{ MPa}$) in the die-attach simulated structure was attributable to the fact that the copper substrate and the copper particles mutually diffuse and metal-bond together even at low temperature firing at $200\text{ }^\circ\text{C}$. We believe that it is possible to lower the sintering temperature of copper paste by investigating further reduce particle size of copper and by broadly investigating organic decomposable groups at low temperature which do not inhibit low temperature sinterability. Further, it is thought that the technique of reducing the metal complex can be applied also to the method of preparing other metal particles and alloy particles.

References

- [1] X. Li, H. Andersson, J. Sidén, T. Schön, *Flex. Print. Electron.*, **3** (2018) 015003.
- [2] S. Sakamoto, T. Sugahara, K. Suganuma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **24** (2012) 1332-1340.
- [3] T. Ishizaki, T. Satoh, A. Kuno, A. Tane, M. Yanase, F. Osawa, Y. Yamada, *Microelectron. Reliab.*, **53** (2013) 1543-1547.
- [4] Y. Gao, H. Zhang, W. Li, J. Jiu, S. Nagao, T. Sugahara, K. Suganuma, *J. Electron. Mater.*, **46** (2017) 4575-4581.
- [5] T. Ishizaki, R. Watanabe, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 25198-25206.
- [6] V. Abhinav K, V. K. Rao R, P. S. Karthik, S. P. Singh, *RSC Adv.*, **5** (2015) 63985-64030.
- [7] P. Pawlow, *Z. Phys. Chem.*, **65U** (1909) 1-35.

目次

第一章 序論

1.1 研究背景	2
1.2 金属粒子の粒子径と融点（焼結開始温度）	6
1.3 低温焼結性ナノ銀粒子とその課題.....	7
1.4 低温焼結性銅ナノ粒子の現状とその課題.....	8
1.5 低温焼結の駆動力	9
1.6 銅粒子を低温焼結させるための指針.....	11
1.7 低温焼結性銅粒子調製のための指針.....	12
1.8 本研究の目的とコンセプト.....	13
1.9 本論文の構成と各章の目的.....	14

第二章 水溶性銅錯体の溶液相室温還元による実用的な銅ナノ粒子の合成

2.1 緒言	22
2.2 銅ナノ粒子合成の指針	23
2.3 錯化剤の選定	24
2.4 銅ナノ粒子の合成	25
2.4.1 実験	25
2.4.2 錯化剤種が生成粒子に与える影響.....	30
2.4.3 合成 pH が生成粒子の粒子径に与える影響.....	32
2.4.4 錯化剤（NTA）濃度が粒子径に与える影響.....	33
2.4.5 還元剤種が粒子径に与える影響.....	35
2.4.6 還元剤（ N_2H_4 ）濃度が粒子径に与える影響	36
2.4.7 N_2H_4 水溶液の添加速度が銅粒子の粒子径に与える影響.....	37
2.4.8 合成温度が粒子径に与える影響.....	38
2.4.9 合成濃度が粒子径に与える影響.....	39

2.4.10	銅ナノ粒子内部構造の解析.....	41
2.5	NTA 銅錯体を出発原料とした銅粒子合成のスケールアップ	43
2.5.1	実験	43
2.5.2	スケールアップ合成した銅粒子の粒子径.....	44
2.5.3	スケールアップ合成で合成温度が銅粒子の粒子径に与える影響.....	45
2.6	結言	46

第三章 導電材料およびダイアタッチ材料としての低温焼結と高接合特性を有する銅ナノペースト

3.1	緒言	47
3.2	銅ペーストの調製と焼結特性.....	50
3.2.1	実験	50
3.2.2	銅ペースト調製における銅ナノ粒子の洗浄度の影響.....	54
3.2.3	銅ペースト中の銅濃度が銅膜の比抵抗値へ与える影響.....	55
3.2.4	焼成温度の影響と耐酸化性の評価.....	55
3.2.5	銅ペースト処方 of 収縮調整剤添加量の影響.....	57
3.3	銅ペーストの回路形成材料やダイアタッチ材料としての応用.....	59
3.3.1	実験	59
3.3.2	フレキシブル基板への銅配線形成.....	63
3.3.3	ダイアタッチ模擬接続構造の作製と接合強度及び接合界面の観察	65
3.4	結言	67

第四章 銅ナノ粒子の生成機構および銅ペーストの低温焼結性の解明

4.1	緒言	70
4.2	水溶性銅錯体の溶液相室温還元による銅ナノ粒子生成機構の解明	71

4.2.1	実験	71
4.2.2	水溶性銅錯体の溶液相室温還元反応における固相析出物の調査	77
4.2.3	紫外・可視分光法 (UV-vis) を利用した銅ナノ粒子生成反応機構の考察	80
4.3	銅ナノ粒子と銅ペーストの低温焼結機構の解明	85
4.3.1	実験	85
4.3.2	銅ナノ粒子表面に存在する有機物の解析	88
4.3.3	銅ナノ粒子表面状態の解析	90
4.3.4	銅ナノ粒子の熱重量変化挙動	91
4.3.5	銅粒子の焼結温度依存性	92
4.3.6	銅ペーストの溶媒種が銅ナノ粒子の焼結性に与える影響	93
4.3.7	銅ペースト溶媒への銅ナノ粒子の溶解性	95
4.4	結言	96
第五章 総論		
5.1	本研究のまとめ	98
5.2	今後の展望と課題点	100

第一章
序論

1.1 研究背景

スマートデバイス（タブレット PC やスマートフォン）に使用される銅回路基板は、従来技術であるフォトリソグラフィ法により製造されている。フォトリソグラフィ法は、微細な回路形成が可能でかつ信頼性も高い技術であるが巨額な設備投資を必要とする。一方、2000 年頃に研究が盛んとなったプリントド・エレクトロニクス（PE）^[1-10] は、金属インク・ペースト（銀や銅）を基板に印刷した後に焼成することで導電回路パターンを形成する手法で、安価に回路基板を作製できる技術として注目されたが、フォトリソグラフィ法に比べ微細配線の形成が困難であったことや焼成温度が高かったこと、又、金属インクが高価であったこと等の理由で、極限られた高付加価値の用途でしか実用化されなかった（Figure 1.1）。

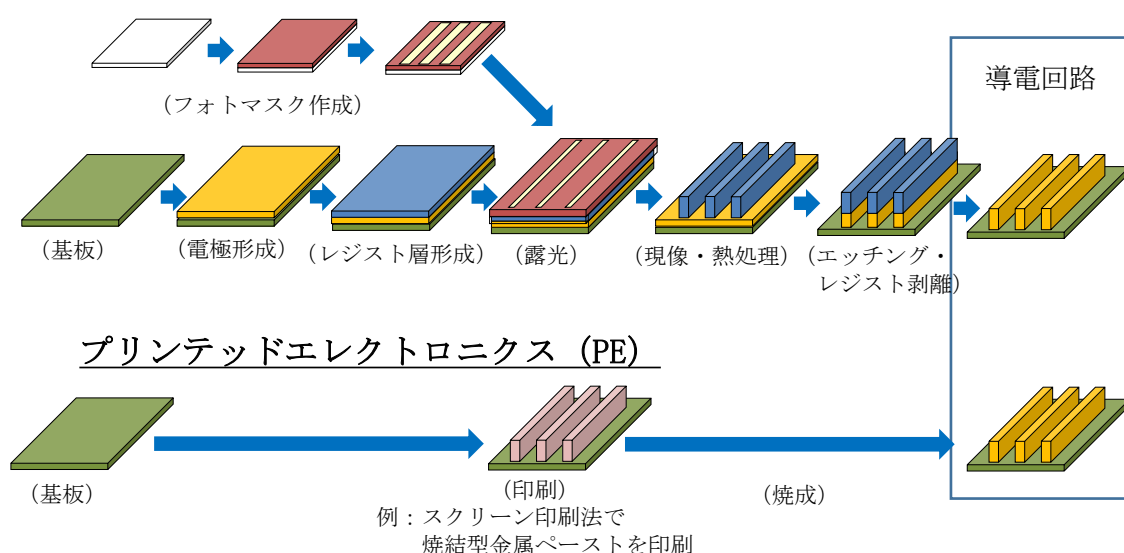


Figure 1.1 フォトリソグラフィ法と PE 技術の導電回路形成工程の比較

今後到来する IoT 社会では、各種センサーデバイス（形状、位置、圧力、重量、速度、回転数、温度、湿度、光、電磁気、ガス、臭い、etc.）やウェアラブルセンサーデバイス（体温、脈拍、血圧、etc.）の市場が大きく成長すると予想されている。その想定される IoT デバイスの種類と構造は多岐に渡る。デバイス毎に導電配線幅や厚みも異なる仕様となるため、近年、安価な回路形成技術として PE 技術と既存の IC 製造技術を組み合わせたフレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクス（FHE）の研究^[11-15]が注目されている。この回路形成に利用される金属インク・ペーストとしては、銀ナノ粒子を利用した焼結型銀インク・ペーストや銅ナノ粒子や銅化合物を利用した焼結型銅インク・ペーストが挙げられる。

これら金属粒子を含有した焼結型金属インク・ペーストとは、バルクの融点よりも低温で金属粒子間が焼結（ネッキング）する現象（P.Pawlow を初めとする報告に、金属粒子の見かけの融点は粒子径サイズに依存するという現象^[16-19]）を利用したものである。

特に焼結型銀インク・ペーストの研究は盛んで、既に一部の用途で実用化されていると見られている。一方、焼結型銅インク・ペーストの場合、市場から要求される焼成条件は常圧・窒素雰囲気下・低温（200 °C 以下）であることに対して、既往の焼結型銅インク・ペーストは、窒素雰囲気焼成の場合、銅粒子を焼結させるために 300 °C 以上の加熱焼成が必要になってしまう。この焼成温度を低温にするための工夫として特殊な焼成雰囲気（還元性ガス、真空）やフラッシュランプ及びレーザーを利用する研究報告も多いが、プラスチックフィルム基板にダメージを与えてしまうこと及び新規に雰囲気が制御できる焼成炉を導入しなければならないこと等から銅回路パターンを安価に形成することが困難である^[20-29]。

これら金属インク・ペーストから回路を形成する手法は PE 技術を利用する。フィルム基板に金属インク・ペーストを印刷（インクジェット、スクリーン、グラビア、オフセット、ドクターブレード、バーコーター）した後、焼成（リフロー焼成、フラッシュランプ焼成、レーザー焼成等）して金属粒子を焼結させるものである^[2,20-29]。市場から要求される焼成条件は、ロール to ロールのリフロー焼成（窒素雰囲気）である。また、FHE の場合、得られた導電回路パターンに電子部品をはんだによって実装するため、導電回路の膜厚は、8 μm 以上が必要とされている。薄膜導電回路の場合、電子部品の実装時にはんだ食われが起り、導電回路の一部が消失してしまい導通が取れなくなってしまうためである。

一方、次世代パワー半導体（SiC、GaN）のダイアタッチ材料や車載用電子部品の実装材料では、従来のはんだに代わり、銀ナノ粒子を利用した金属間接合材料（低温焼結型銀ペースト）^[30-32] や安価なミクロンサイズの銀粒子を利用した金属間型接合材料^[33] の研究が数多く報告されている（Figure 1.2）。

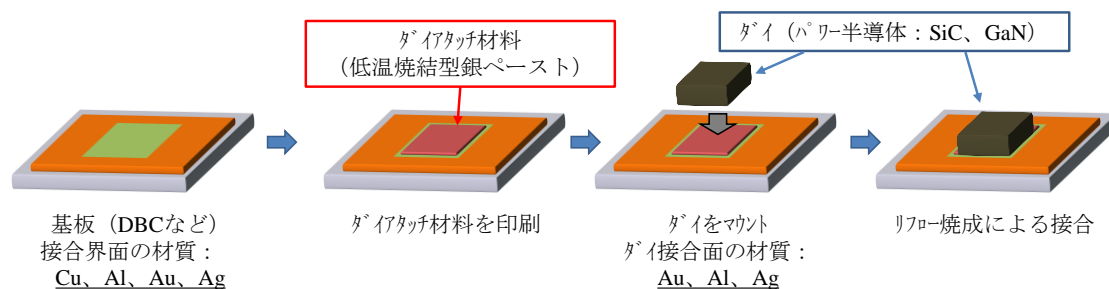


Figure 1.2 パワー半導体のダイアタッチ工程

パワーエレクトロニクスは、半導体を用いて直流から交流、交流から直流への変換、電圧や電流、周波数を自在に制御する技術であり、電気エネルギーの発生・輸送・消費を効率的に行う上でのキーテクノロジーである。現行品は Si パワーデバイスが主流だが、次世代品はワイドギャップ半導体 (SiC、GaN) を利用したパワーデバイスにより、インバータ・コンバータを小型化でき、又スイッチング損失を大幅に低減できることから省エネ化に大きく貢献すると見られているが、駆動温度が高いという技術的な課題がある。

ダイアタッチ材料である低温焼結型銀ペーストは、300 °C 程度の加熱によってチップ (SiC、GaN) と基板を接合し、その接合強度はシエア強度で 30 MPa 以上という高強度を実現する [30,34-39]。また、さらに接合強度を向上させるための技術として、銀と接する面 (チップ (SiC、GaN) や基板) を予め銀膜に加工する工夫 (バックメタル) も検討されている [35-37] (Figure 1.3)。

焼結型銀ペーストの利用が研究される理由は、次世代パワー半導体デバイスの駆動温度が、鉛フリーはんだの融点近傍 (200 °C 以上) であることや、デバイスの動作安定性を確保するために、金属間接合材料に高放熱性、高耐熱性が求められるためである (バルク銀の熱伝導率は $420 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [30, 40-42]。

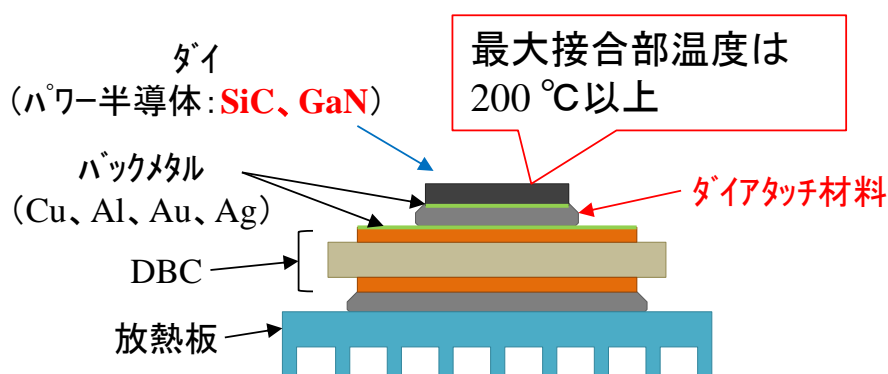


Figure 1.3 パワー半導体の断面構造図

しかし、銀は高価な貴金属であることと地金相場の変動が大きいことにより、適用範囲が限定されてしまう懸念がある。よって銀に代わる接合材料として安価な銅 (バルク銅の熱伝導率は $398 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) を利用する研究 [43-45] が広がりつつある (Table 1.1)。しかし銅は銀とは異なり、酸化しやすい金属であり、低温焼結性が発現する粒子サイズ (200 nm 以下) になると銅粒子表面は著しく酸化しやすくなる。焼結型銀ペーストの研究が先行されてきた

理由の一つに、この銅が酸化しやすいという課題が挙げられる。

金属間接合用の焼結型銅ペースト用に検討されている銅ナノ粒子は、表面が酸化した状態の銅粒子（コアシェル構造）や酸化防止のために銅粒子表面を有機物で被覆したもの等がある [2,20-23,25,26,44]。既往の銅ナノ粒子を用いた焼結型銅ペーストは、従来の金属間接合材料であるはんだで使用されてきた焼成条件（大気雰囲気下、200 °C 程度の加熱）とは異なり、銅粒子表面の酸化層や被覆した有機物層を分解除去しながら銅ナノ粒子を焼結させる必要があるため、焼成条件は還元雰囲気下・300 °C 程度の加熱が必要となる [2,20-23,25,26,44]。このため市場からは、窒素雰囲気下での低温焼成が望まれている。この焼成温度の低温化が望まれる理由は、金属間接合を行う焼成温度より十分に低温で焼結する銅粒子であれば、300 °C 程度の加熱によって銅粒子間のネッキングが豊かになり（銅体の密度が高くなる）、結果として接合強度や信頼性の向上に繋がると考えられているからである。

Table 1.1 各種ダイアタッチ材料のバルク金属特性

Material	Thermal conductivity (W/(m·K))	Melting Point (°C)
Pb Solder	20-40	183-186
Pb-Free Solder	20-40	190-227
Ag	420	962
Cu	398	1084

1.2 金属粒子の粒子径と融点（焼結開始温度）

金属粒子をナノサイズまで微粒子化すると、粒子表面に占める表面エネルギーの高い原子の割合が増大する。Pawlow は、この表面効果によりナノ粒子の融点がバルク結晶より低下することを見出した (Equation 1, Figure 1.4) ^[16]。この融点低下現象は、粒子サイズ効果と言われている。

$$\text{Pawlowの式} \quad \frac{T_r - T_\infty}{T_\infty} = -\frac{4}{\rho_s L 2r} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] \dots (1)$$

T_r : 融点 (粒子)、 T_∞ : 融点 (バルク)、 ρ_s : 密度 (固体)、 ρ_l : 密度 (液体)、 L : 融解熱
 r : 半径 (粒子)、 γ_s : 表面エネルギー (固体)、 γ_l : 表面エネルギー (液体)

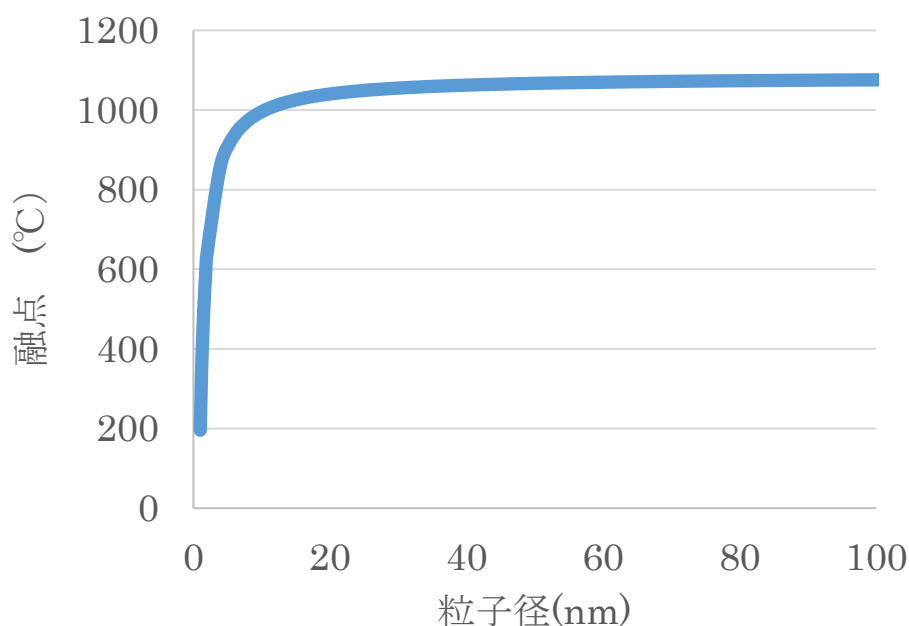


Figure 1.4 金属粒子のサイズに対する融点の変化

粒子サイズが小さくなると融点が降下 (粒子サイズ効果) する金属材料として特に知られていりのは銀である。特に銀粒子の調製技術は長年に渡り研究され、現在ではサブミクロンサイズからシングルナノサイズまで、粒子サイズの調整が可能になっている。低温での回路形成やダイアタッチ材料として使用されている銀ナノインク・ペーストは、主に銀粒子サイ

ズが 10-50 nm 程度のものが使用され、粒子間を焼結（ネッキング）させるための焼成温度は大気雰囲気下 200-400 °C 程度であると報告されている^[30-42]。バルクの銀の融点（961.9 °C）に比べ遥かに低温で銀粒子間の焼結が進行する（Figure 1.5）。

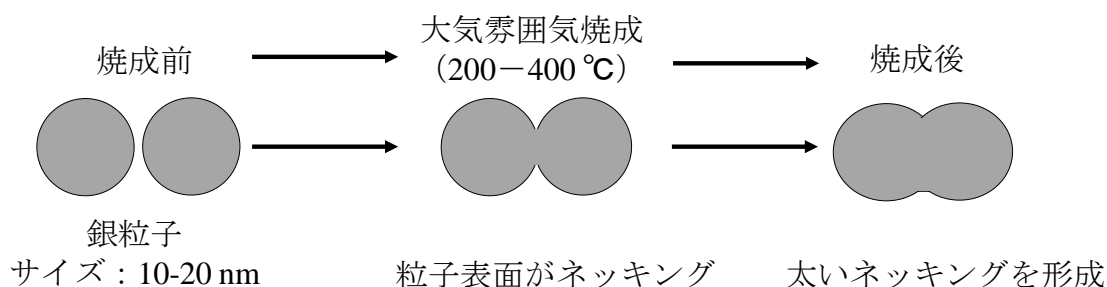


Figure 1.5 銀ナノ粒子の焼結進行過程の模式図

1.3 低温焼結性銀ナノ粒子の現状とその課題

導電回路形成性材料やダイアタッチ材料として、低温で焼結可能な銀ナノ粒子の研究が盛んである。これは、銀が金属の中で最も導電率が高い（約 $1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）こと、酸化されづらいこと、熱伝導率が高いことによる（バルク銀の熱伝導率は $420 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）。この低温で焼結可能な銀ナノ粒子の調製法の報告の殆ど全ては液相合成法である。代表的な合成法として溶液中に溶解している銀の前駆体を還元剤によって銀ナノ粒子に調製する手法や、銀の前駆体を加熱して銀ナノ粒子に調製する手法等がある^[2, 30, 46, 47]。Ag⁺イオンを Ag に還元する標準酸化還元電位が 0.799 V であるため、弱還元剤でも容易に銀ナノ粒子を生成させることが可能であり、溶媒種、前駆種及び還元剤種の組み合わせと液相合成時のパラメータ調整（濃度、温度、時間）や凝集抑制剤の利用などによって、現在では容易に粒子径サイズをコントロールすることができる（8~100 nm）。しかし銀は高価な貴金属であることや銅に比べイオンマイグレーションが発生し易い等の課題があるため、実用化を狙うアイテムが限定されてしまう懸念がある^[42, 44]。

1.4 低温焼結性銅ナノ粒子の現状とその課題

高価な銀に代わる金属として、安価な銅（バルク銅の導電率は約 $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、熱伝導率は $398 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）の利用が研究されている。回路形成やダイアタッチ材料として研究されている焼結型銅インク・ペーストに用いる銅ナノ粒子の合成法として報告されている殆どは液相合成法である。Cu²⁺イオンをCuに還元する標準酸化還元電位が0.337 Vであるため、銅の前駆体から銅ナノ粒子を生成させるためには、銀粒子を生成させるときよりも強い還元力が必要となる。代表的な合成法としては、銅前駆体をヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウム等で還元し銅ナノ粒子を析出させる手法^[48-51]や銅前駆体をグリコール中で加温しながら還元するポリオール法がある^[52-54]。他に、銅前駆体を溶液中で熱分解して銅ナノ粒子を得る手法も報告されている^[55]。これら銅ナノ粒子の合成手法は、有機溶媒の使用、生成粒子の凝集抑制及び酸化防止のために高分子や界面活性剤等の有機物を添加し、析出した粒子の凝集抑制や酸化を防止することで、核生成期と粒子成長期の分離（LaMerが提唱^[56]）を可能とし銅ナノ粒子を合成しているため、得られた銅粒子表面に有機物が多く残存する。この銅粒子表面に残存する有機物を分解除去することで銅粒子の焼結が進行するため、有機物を分解させるために窒素雰囲気焼成であれば300°C以上の加熱が必要とされる。焼成温度を下げるためには、特殊な焼成条件（還元雰囲気焼成や真空焼成）が必要となる^[2,20-23,25,26,43-45]（Figure 1.6）。このため、市場からは実用化のために窒素雰囲気下での低温焼成（200°C以下）によって銅ナノ粒子が焼結できることが望まれている。これらのことから銅粒子合成に有機物を用いる場合は、低温分解性のものが良いと考えられる。

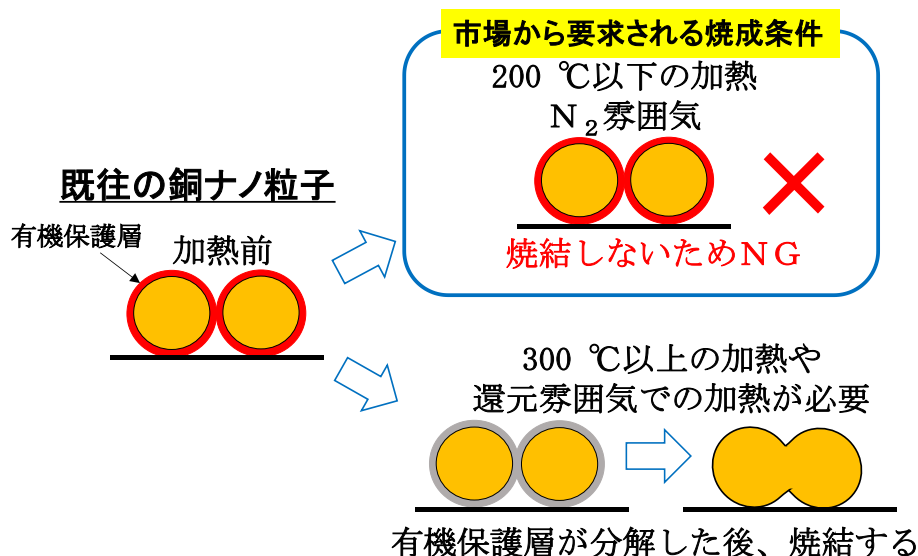


Figure 1.6 既往の銅粒子の焼結特性

1.5 低温焼結の駆動力

1.2 に記述した粒子サイズ効果以外の低温焼結の駆動力として粒界エネルギーが考えられる。Burke^[57] と Kusma^[58] は、粒界の移動速度は粒界の彎曲の半径、又は粒径に反比例すると考え、粒成長過程で粒界の平均表面張力が変化しないと仮定した場合の粒成長速度モデルを提案した (Equation 2)。結晶粒の成長速度は粒界の移動速度と考えられるので、ギブス・トムソン効果による速度式に表すことができる (Equation 3)^[59-61]。この (3) 式より、結晶粒は $2\sigma V/R$ を駆動エネルギーとして粒成長すると考えられる。結晶粒界が存在する多結晶性は、結晶粒界が存在しない単結晶性よりも、粒界エネルギーが高い状態にある。よって、同じ多結晶性でも、より結晶粒界が多く結晶子サイズ (本研究では結晶子サイズの算出にシェラー法^[62] 用いている) が小さい方が粒界エネルギーは高く、より低温で粒成長が起こると考えられる。この考えを銅粒子に当てはめると、単結晶性粒子よりも多結晶性粒子の方が低温焼結に有利であると考えられる (Figure 1.7)。

$$R^n - R_0^n = k t \quad \dots (2)$$

$$\frac{dr}{dt} = M \times \frac{2\sigma V}{R} \quad \dots (3)$$

- R : 粒成長後の結晶粒径 (m)
- R₀ : 粒成長前の結晶粒径 (m)
- k : 粒成長の速度定数 (m²・s⁻¹)
- n : 律速段階によってnは2~4
- M : 粒界移動度 (m・s⁻¹・J⁻¹・mol)
- σ : 粒界エネルギー (J・m⁻²)
- V : モル体積 (m³・mol⁻¹)

結晶子サイズが焼結性に及ぼす影響を三井金属鉱業 (株) 製の銅粒子を用いて予察試験を実施した。ほぼ同じ粒子径 (約 700 nm) の銅粒子を還元雰囲気下 (3 % H₂・97 % N₂) で 230 °C × 1 h 焼成した結果を (Figure 1.8) に示す。結晶子サイズが小さな銅粒子は粒子間が焼結した。このことから結晶子サイズは焼結温度に影響すること考えられた。

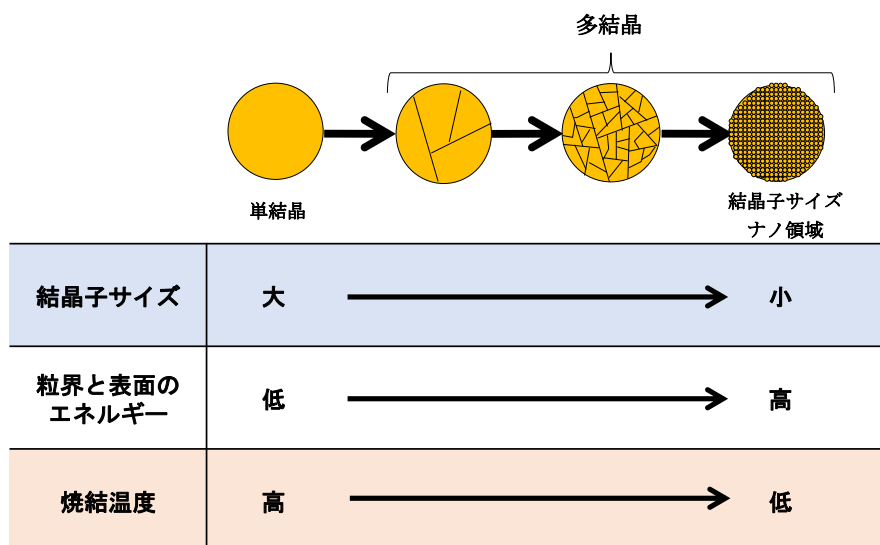


Figure 1.7 単結晶性粒子と多結晶性粒子の特徴

	高結晶銅粒子	低結晶銅粒子
焼成前		
平均粒子径	770 nm	720 nm
結晶子サイズ	93 nm	42 nm
還元雰囲気焼成 (230 °C × 1 h) 後の状態		

Figure 1.8 下図：結晶子サイズの異なる銅粒子の焼結能

1.6 銅粒子を低温焼結させるための指針

上記より、低温焼結性に優れる銅粒子は、低粒子サイズ（粒子サイズ効果）で粒子表面に低温焼結を阻害するような高温で分解する有機物が無い多結晶粒子であることが理想と考えた（Figure 1.9）。また、適用アイテムに対して実用化を目指すためには安価に銅粒子を調製する必要がある。よって、液相反応場となる溶媒は水だけとし、凝集抑制や酸化防止剤として機能する界面活性剤や高分子等も含まず、室温で銅粒子を調製できることが望ましいと考えた。

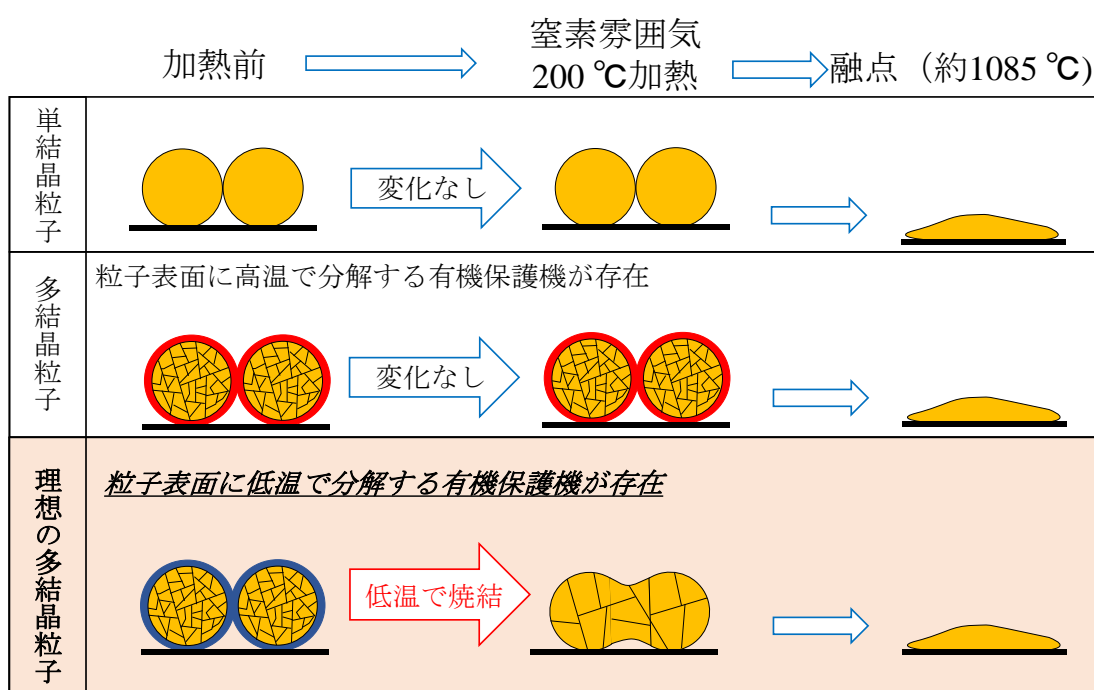


Figure 1.9 理想の多結晶性銅粒子構造図

1.7 低温焼結性銅粒子調製のための指針

以上を踏まえ、本研究では以下の方法を用いることで低温焼結性に優れる銅粒子の調製を目指した。

まず、錯化剤を用いて銅錯体水溶液を調製し、次に、室温下でこの溶液に還元剤を添加し、銅錯体を還元することで銅粒子の調製を行う (Figure 1.10)。

本手法は従来法と異なり、生成粒子の凝集抑制や酸化防止のための高分子助剤を使用しないことや特殊な有機溶媒を使用しないため、銅粒子中に低温焼結性を阻害する有機物が残存しないと考えられる。したがって、錯化剤種、pH、還元剤種といった液相合成時のパラメータを評価し銅錯体の安定度^[63, 64]を調整することで、低温焼結性に優れた銅ナノ粒子の調製が可能であると考えられる。また、銅粒子調製で銅錯体から分離し還元処理された錯化剤由来の成分が、得られた銅粒子表面に配位すると考えられ、これが銅粒子の凝集抑制や酸化防止機能を有すると考えられる。

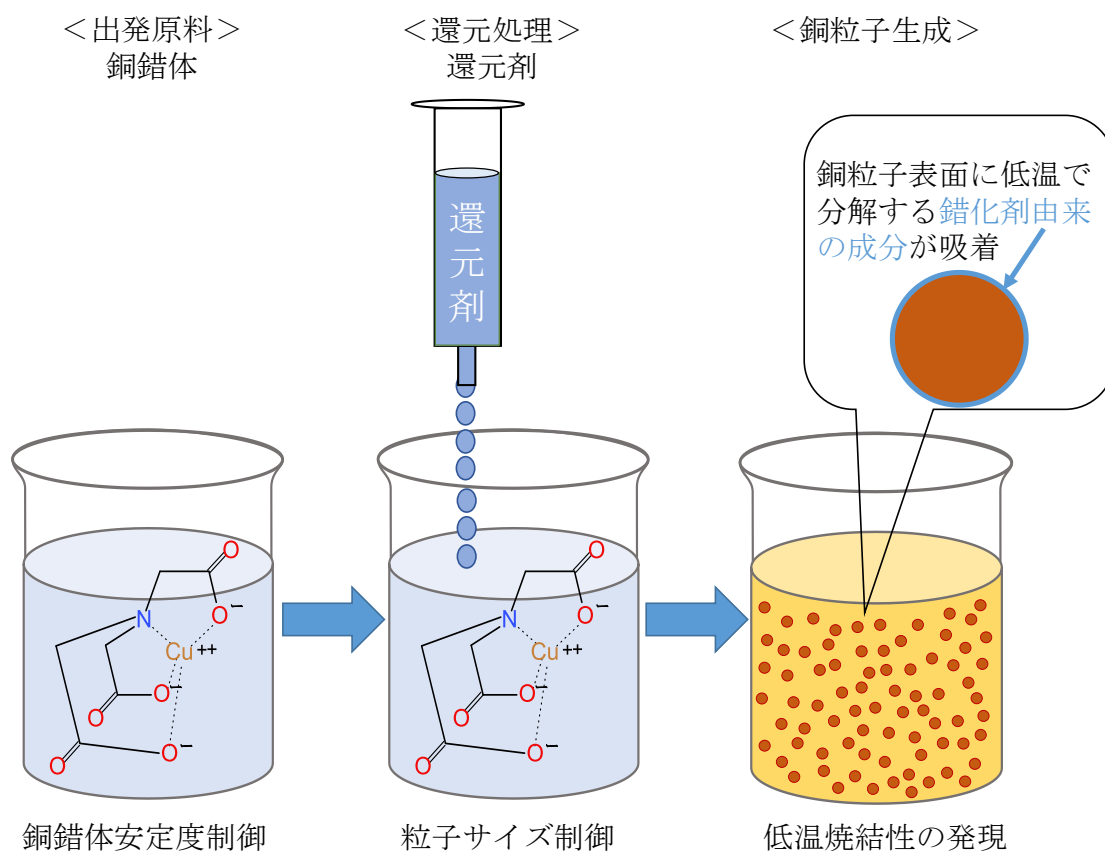


Figure 1.10 理想の多結晶粒子構造図

1.8 本研究の目的とコンセプト

本研究では、プリントド・エレクトロニクス (PE) やPE技術と既存のIC製造技術を組み合わせたフレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクス (FHE) の回路パターン形成用の導電材料や次世代パワーデバイス用のダイアタッチ材料として期待されている低温焼結型金属インク・ペーストに使用される高価な銀ナノ粒子に代わり、銅ナノ粒子を利用することをターゲットとし、窒素性雰囲気下かつ200°C程度の焼成で銅粒子間が焼結する銅ナノ粒子の調製とこれを利用した銅ペーストの調製を目指す。

銅ナノ粒子の調製に関しては、出発物質として錯化剤を用いて銅錯体を調製し、これを還元処理することで窒素雰囲気下・200°C程度の焼成で銅粒子間が焼結する多結晶な銅ナノ粒子の調製を目指す。

銅ペーストの調製に関しては、銅ナノ粒子と還元力の強い溶媒であるトリエタノールアミン^[65]と収縮調整剤(シランカップリング剤)の混合比を最適化し、200°C以下の低温焼結性を有し、実用化可能なレベルの導体抵抗(<20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)かつ基材との高接合強度を有する銅ペーストの調製を目指す。

そこで本論文では、銅ペースト作製の実用化プロセスの確立を最大の目的とした。

本研究のコンセプト図をFigure 1.11に示す。

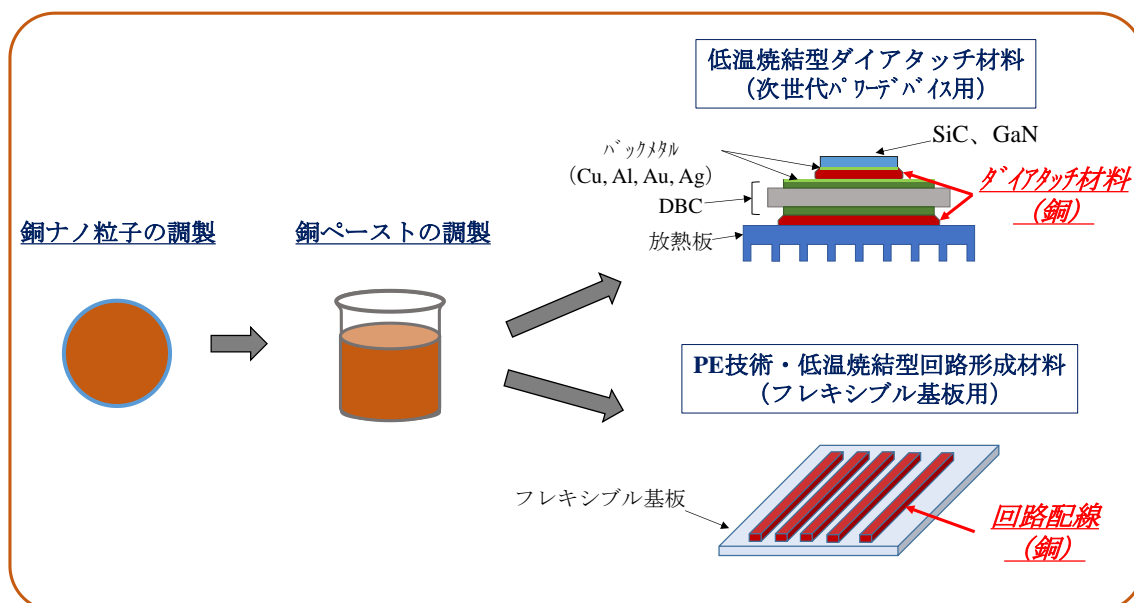


Figure 1.11 本研究のコンセプト

1.9 本論文の構成と各章の目的

以下に本論文の構成を示す。

本論文は全五章で構成される。

第一章 序論

第二章 水溶性銅錯体の溶液相室温還元による実用的な銅ナノ粒子の合成

第三章 導電性およびダイアタッチ材料としての低温焼結と高接合特性を有する銅ナノペースト

第四章 銅ナノ粒子生成機構および銅ペーストの低温焼結特性解明

第五章 総論

第一章では、本研究においてターゲットとした低温焼結型金属ペーストに銅ナノ粒子を利用するための課題点とその解決指針について示した。また、本研究の目的と意義について述べた。

第二章では、常圧・ N_2 雰囲気下において低温（ $200^\circ C$ 程度）で銅粒子間が焼結可能な銅ナノ粒子の迅速液相合成と粒子サイズ及び内部構造制御を研究の目的とした。出発原料にNTA銅錯体を用いることで銅ナノ粒子を調製した。

第三章では、第二章で高分子を使用せずに調製した銅ナノ粒子を原料に銅ペーストを調製し、フレキシブル基板への銅配線形成とダイアタッチ材料としての特性を評価することを目的に、銅ナノ粒子とトリエタノールアミンと収縮調整剤から構成される銅ペーストから銅粒子間が焼結した良好な導体膜を得るための焼成条件を明らかとした後、PENフィルム上への銅配線形成とダイアタッチ模擬接合構造（チップ：銅、基板：銅）の作製と接合特性評価を実施した。

第四章では、さらなる低温焼結性付与のための粒子生成機構と焼結機構の解明のため、銅ナノ粒子生成過程の調査、銅ナノ粒子表面状態の調査及び N_2 雰囲気下での銅粒子間の焼結開始温度の調査及び銅ナノ粒子から調製した銅ペーストの焼結開始温度の評価を実施した。

第五章で本論文をまとめる。

文献

- 1 Khan, S., Lorenzelli, L. & Dahiya, R. S. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sens. J.* **15**, 3164-3185, (2015).
- 2 Kamyshny, A. & Magdassi, S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small* **10**, 3515-3535, (2014).
- 3 Wu, W. Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review. *Nanoscale* **9**, 7342-7372, (2017).
- 4 Perelaer, J. *et al.* Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials. *J. Mater. Chem.* **20**, 8446-8453, (2010).
- 5 Li, X., Andersson, H., Sidén, J. & Schön, T. Soldering surface mount components on screen-printed Ag patterns on paper and polyimide substrates for hybrid printed electronics. *Flexible and Printed Electronics* **3**, (2018).
- 6 Yamada, T. *et al.* Nanoparticle chemisorption printing technique for conductive silver patterning with submicron resolution. *Nat. Commun.* **7**, 11402, (2016).
- 7 Aoshima, K. *et al.* Unique coexistence of dispersion stability and nanoparticle chemisorption in alkylamine/alkylacid encapsulated silver nanocolloids. *Sci. Rep.* **8**, 6133, (2018).
- 8 Balliu, E. *et al.* Selective laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks on paper substrates to achieve highly conductive patterns. *Sci. Rep.* **8**, 10408, (2018).
- 9 Lin, S. K. *et al.* Nano-volcanic Eruption of Silver. *Sci. Rep.* **6**, 34769, (2016).
- 10 Shiokawa, D. *et al.* Development of a silver nanoparticle ink for fine line patterning using gravure offset printing. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 05EA04-1-05EA04-4, (2017).
- 11 Khan, Y. *et al.* Flexible Hybrid Electronics: Direct Interfacing of Soft and Hard Electronics for Wearable Health Monitoring. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 8764-8775, (2016).
- 12 Chang, J. S., Facchetti, A. F. & Reuss, R. A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches. *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* **7**, 7-26, (2017).

- 13 Li, X., Andersson, H., Sidén, J. & Schön, T. Soldering surface mount components on screen-printed Ag patterns on paper and polyimide substrates for hybrid printed electronics. *Flexible and Printed Electronics* **3**, 015003, (2018).
- 14 Arrese, J. *et al.* Flexible hybrid circuit fully inkjet-printed: Surface mount devices assembled by silver nanoparticles-based inkjet ink. *J. Appl. Phys.* **121**, 104904-1-104904-9, (2017).
- 15 Matsuhisa, N. *et al.* Printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes. *Nature Materials* **16**, 834-840, (2017).
- 16 Pawlow, P. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. *Z. Phys. Chem.* **65U**, 1-35, (1909).
- 17 Buffat, P. & Borel, J. P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A* **13**, 2287-2298, (1976).
- 18 Ercolessi, F., Andreoni, W. & Tosatti, E. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 911-914, (1991).
- 19 Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583-592, (2006).
- 20 Abhinav K, V., Rao R, V. K., Karthik, P. S. & Singh, S. P. Copper conductive inks: synthesis and utilization in flexible electronics. *RSC Adv.* **5**, 63985-64030, (2015).
- 21 Jeong, S. *et al.* Controlling the Thickness of the Surface Oxide Layer on Cu Nanoparticles for the Fabrication of Conductive Structures by Ink-Jet Printing. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 679-686, (2008).
- 22 Lee, Y., Choi, J. R., Lee, K. J., Stott, N. E. & Kim, D. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. *Nanotechnology* **19**, 415604, (2008).
- 23 Ryu, C.-H., Joo, S.-J. & Kim, H.-S. Two-step flash light sintering of copper nanoparticle ink to remove substrate warping. *Appl. Surf. Sci.* **384**, 182-191, (2016).
- 24 Kim, H.-S., Dhage, S. R., Shim, D.-E. & Hahn, H. T. Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics. *Appl. Phys. A* **97**, 791-798, (2009).
- 25 Kwon, J. *et al.* Low-Temperature Oxidation-Free Selective Laser Sintering of Cu Nanoparticle Paste on a Polymer Substrate for the Flexible Touch Panel Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 11575-11582, (2016).

- 26 Min, H., Lee, B., Jeong, S. & Lee, M. Laser-direct process of Cu nano-ink to coat highly conductive and adhesive metallization patterns on plastic substrate. *Optics and Lasers in Engineering* **80**, 12-16, (2016).
- 27 Magdassi, S., Grouchko, M. & Kamyshny, A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability. *Materials (Basel)* **3**, 4626-4638, (2010).
- 28 Niittynen, J., Sowade, E., Kang, H., Baumann, R. R. & Mantysalo, M. Comparison of laser and intense pulsed light sintering (IPL) for inkjet-printed copper nanoparticle layers. *Sci. Rep.* **5**, 8832, (2015).
- 29 Chen, X. *et al.* Hybrid Printing Metal-mesh Transparent Conductive Films with Lower Energy Photonically Sintered Copper/tin Ink. *Sci. Rep.* **7**, 13239, (2017).
- 30 Peng, P. *et al.* Joining of Silver Nanomaterials at Low Temperatures: Processes, Properties, and Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 12597-12618, (2015).
- 31 Siow, K. S. Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials. *J. Alloys Compd.* **514**, 6-19, (2012).
- 32 Bai, J. G., Calata, J. N. & Lu, G.-Q. Processing and Characterization of Nanosilver Pastes for Die-Attaching SiC Devices. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* **30**, 241-245, (2007).
- 33 Sakamoto, S., Nagao, S. & Suganuma, K. Thermal fatigue of Ag flake sintering die-attachment for Si/SiC power devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 2593-2601, (2013).
- 34 Khazaka, R., Mendizabal, L. & Henry, D. Review on Joint Shear Strength of Nano-Silver Paste and Its Long-Term High Temperature Reliability. *J. Electron. Mater.* **43**, 2459-2466, (2014).
- 35 Kewei, X., Calata, J. N., Hanguang, Z., Ngo, K. D. T. & Guo-Quan, L. Simplification of the Nanosilver Sintering Process for Large-Area Semiconductor Chip Bonding: Reduction of Hot-Pressing Temperature Below 200 °C. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **3**, 1271-1278, (2013).
- 36 Zhang, H., Nagao, S., Suganuma, K., Albrecht, H.-J. & Wilke, K. Thermostable Ag die-attach structure for high-temperature power devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 1337-1344, (2015).
- 37 Sakamoto, S., Sugahara, T. & Suganuma, K. Microstructural stability of Ag sinter joining in

- thermal cycling. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 1332-1340, (2012).
- 38 Bai, J. G. & Lu, G. Q. Thermomechanical Reliability of Low-Temperature Sintered Silver Die Attached SiC Power Device Assembly. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **6**, 436-441, (2006).
- 39 Suganuma, K. *et al.* Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste. *Microelectronics Reliability* **52**, 375-380, (2012).
- 40 Manikam, V. R. & Kuan Yew, C. Die Attach Materials for High Temperature Applications: A Review. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **1**, 457-478, (2011).
- 41 Li, M., Xiao, Y., Zhang, Z. & Yu, J. Bimodal sintered silver nanoparticle paste with ultrahigh thermal conductivity and shear strength for high temperature thermal interface material applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9157-9168, (2015).
- 42 Kisiel, R. & Szczepański, Z. Die-attachment solutions for SiC power devices. *Microelectronics Reliability* **49**, 627-629, (2009).
- 43 Ishizaki, T. *et al.* Thermal characterizations of Cu nanoparticle joints for power semiconductor devices. *Microelectronics Reliability* **53**, 1543-1547, (2013).
- 44 Gao, Y. *et al.* Die Bonding Performance Using Bimodal Cu Particle Paste Under Different Sintering Atmospheres. *J. Electron. Mater.* **46**, 4575-4581, (2017).
- 45 Kahler, J. *et al.* Sintering of Copper Particles for Die Attach. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **2**, 1587-1591, (2012).
- 46 Togashi, T. *et al.* Synthesis of Water-Dispersible Silver Nanoparticles by Thermal Decomposition of Water-Soluble Silver Oxalate Precursors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **14**, 6022-6027, (2014).
- 47 Itoh, M. *et al.* Direct Transformation into Silver Nanoparticles via Thermal Decomposition of Oxalate-Bridging Silver Oleylamine Complexes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **9**, 6655-6660, (2009).
- 48 Khodashenas, B. & Ghorbani, H. R. Synthesis of copper nanoparticles : An overview of the various methods. *Korean J. Chem. Eng.* **31**, 1105-1109, (2014).
- 49 Dhas, N. A., Raj, C. P. & Gedanken, A. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles. *Chem. Mater.* **10**, 1446-1452, (1998).

- 50 Yonezawa, T., Tsukamoto, H. & Matsubara, M. Low-temperature nanoredox two-step sintering of gelatin nanoskin-stabilized submicrometer-sized copper fine particles for preparing highly conductive layers. *RSC Adv.* **5**, 61290-61297, (2015).
- 51 Yong, Y., Yonezawa, T., Matsubara, M. & Tsukamoto, H. The mechanism of alkylamine-stabilized copper fine particles towards improving the electrical conductivity of copper films at low sintering temperature. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 5890-5895, (2015).
- 52 Hokita, Y., Kanzaki, M., Sugiyama, T., Arakawa, R. & Kawasaki, H. High-Concentration Synthesis of Sub-10-nm Copper Nanoparticles for Application to Conductive Nanoinks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19382-19389, (2015).
- 53 Ishizaki, T. & Watanabe, R. A new one-pot method for the synthesis of Cu nanoparticles for low temperature bonding. *J. Mater. Chem.* **22**, 25198-25206, (2012).
- 54 Park, B. K. *et al.* Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 417-424, (2007).
- 55 Togashi, T. *et al.* *N,N*-Diethyl-diaminopropane-copper(ii) oxalate self-reducible complex for the solution-based synthesis of copper nanocrystals. *Dalton Trans* **46**, 12487-12493, (2017).
- 56 LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847-4854, (1950).
- 57 Burke, J. E. & Turnbull, D. Recrystallization and grain growth. *Progress in Metal Physics* **3**, 220-292, (1952).
- 58 Kusama, T. *et al.* Ultra-large single crystals by abnormal grain growth. *Nat. Commun.* **8**, 354, (2017).
- 59 Hillert, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica* **13**, 227-238, (1965).
- 60 Atkinson, H. V. Overview no. 65. *Acta Metallurgica* **36**, 469-491, (1988).
- 61 Michels, A., Krill, C. E., Ehrhardt, H., Birringer, R. & Wu, D. T. Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials. *Acta Mater.* **47**, 2143-2152, (1999).
- 62 Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **56**, 978-982, (1939).

- 63 Moeller, T. & Ferrus, R. Observations on the Rare Earths. LXXIV. The Enthalpy and Entropy of Formation of the 1:1 and 1:2 Chelates of Nitrilotriacetic Acid with Tripositive Cations. *Inorganic Chemistry* **1**, 49-55, (1962).
- 65 Kanie, K. *et al.* Size-Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Sodium and Bismuth Potassium Titanates Fine Particles and Application to Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Mater. Trans.* **52**, 1396-1401, (2011).
- 64 Schwarzenbach, G., Gut, R. & Anderegg, G. Komplexe XXV. Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure. *Helvetica Chimica Acta* **37**, 937-957, (1954).

第二章
水溶性銅錯体の溶液相室温還元による
実用的な銅ナノ粒子の合成

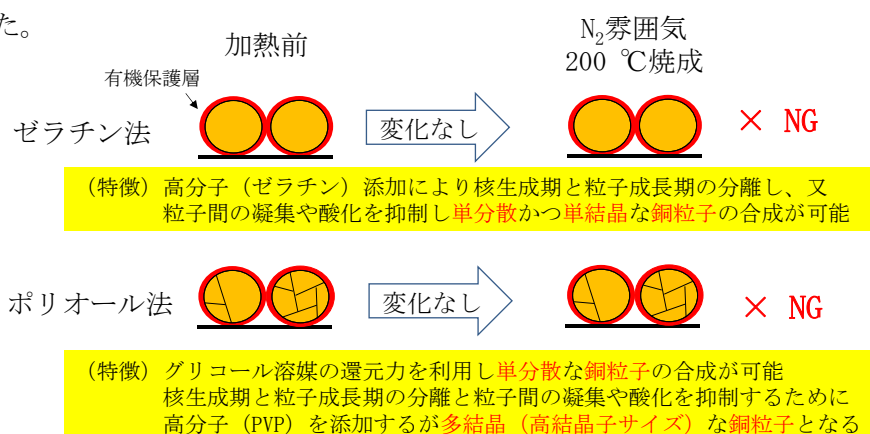
2.1 緒言

第一章で述べた通り、本研究では、PE や FHE の回路パターン形成用の導電材料や次世代パワーデバイス用のダイアタッチ材料として期待されている低温焼結型銀ペーストに代わり、銅ナノ粒子を利用した低温焼結型銅ペーストの開発を目指した。窒素雰囲気下かつ 200°C 程度で焼結する銅ナノ粒子と銅ペーストの調製が目的である。銅粒子としては粒子サイズ効果を得るために粒子径が小さく（ナノオーダー）、粒子内部の構造が多結晶性であること及び銅粒子表面に高温で分解する有機保護層が無いことが理想である。また、実用的に市場からは安価であることが要求されるため、合成溶媒として有機溶媒は使用せずに水相系の非加熱合成反応であることが必要と考えた。

<本章の目的>

本章の目的は、常圧・窒素雰囲気下において低温（200°C 程度）で銅粒子間が焼結可能な銅ナノ粒子の迅速液相合成と粒子サイズと内部構造の制御である。

既往の銅ナノ粒子合成法は高分子添加により析出した粒子の凝集抑制や酸化を防止することで、核生成期と粒子成長期の分離を可能とし、ナノ粒子を合成している。しかしながら、添加する高分子成分が粒子表面に残存するために窒素雰囲気下の低温焼成では有機保護層が分解せず焼結しない（Figure 2.1）。従って窒素雰囲気下の低温焼成で銅粒子を焼結させるためには、析出した粒子の凝集抑制や酸化防止のために高分子類を使用しない新規合成手法が必要と考えた。



高分子を添加（凝集抑制や酸化防止）してするため、N₂雰囲気下の低温焼成では有機保護層が分解せず、銅粒子間は焼結しない

Figure 2.1 既往の銅ナノ粒子合成法の課題

2.2 銅ナノ粒子合成の指針

窒素雰囲気下で低温焼結できる銅粒子は、銅粒子の表面に酸化防止機能として存在する有機物が低温で分解する必要がある。銅粒子の表面に有機物が存在する構造と似ているのが銅原子に有機物が配位した銅錯体である。銅錯体種を選んで出発原料とすることで、錯化剤成分が粒子間の凝集抑制と酸化を防止しすることで、実質的に高分子を使用せずに粒子径の制御が可能になると考えた (Figure 2.2)。そこで本章では、銅錯体の安定度定数を調整し核生成数を変化させることで銅粒子のサイズ制御を試みた。また、合成条件を検討することで粒子径と結晶子径を制御できる範囲を調査した。

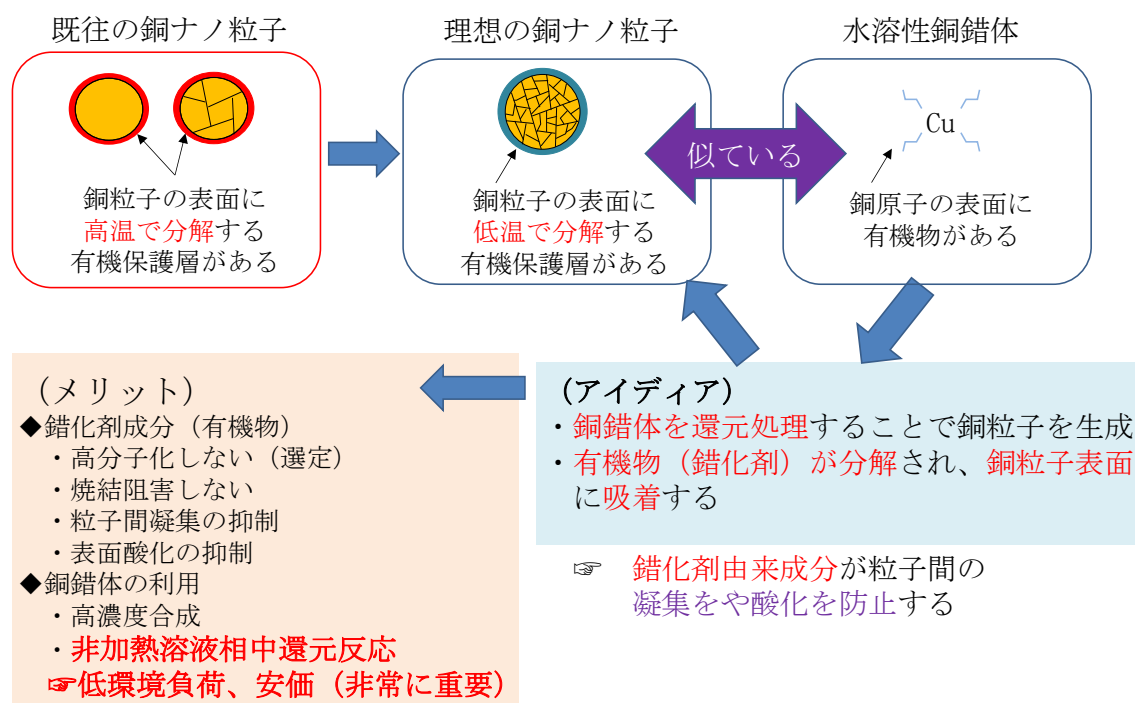


Figure 2.2 本研究の銅ナノ粒子合成法のコンセプト

2.3 錯化剤の選定

銅ナノ粒子合成に用いる錯化剤の選定基準を下記のものとした。

- ・安価である（大量に生産されているもの）
- ・銅と安定な錯体を形成できる → 含窒素化合物
- ・生成粒子の凝集と酸化を抑制する → 官能基としてカルボン酸を有する
- ・低温で分解する → 低分子量

上記選定基準から選ばれる錯体種の中から、本研究ではアミノポリカルボン酸類の利用を検討することとした。代表的なアミノポリカルボン酸を Table 2.1 にまとめた。大量に生産販売されていて安価購入が可能及び銅と適度に安定な錯体を形成する（安定度定数が中庸な）ニトリロ三酢酸（Nitrilotriacetic Acid, NTA）とエチレンジアミン四酢酸（Ethylenediaminetetraacetic Acid, EDTA）を選定した。

Table 2.1 代表的なアミノポリカルボン酸

錯化剤	銅錯体の安定度定数	分子量 (g/mol)
イミノ二酢酸 (Iminodiacetic Acid, IDA)	10.6	133.10
ニトリロ三酢酸 (Nitrilotriacetic Acid, NTA)	13.2	191.14
エチレンジアミン四酢酸 (Ethylenediaminetetraacetic Acid, EDTA)	18.5	292.24
ジエチレントリアミン五酢酸 (Diethylenetriaminepentaacetic Acid, DTPA)	21.1	393.35

2.4 水溶性銅錯体の溶液相室温還元による実用的な銅ナノ粒子の合成

2.4.1 実験

用いた試薬

ナノ銅粒子の調製には以下の試薬を用いた。全ての化学薬品は、特に精製することなく購入した状態で使用した。

- ・ニトリロ三酢酸二ナトリウム (NTA·H·2Na、99.5 %、キレスト株式会社)
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA·2Na·2H₂O、99.0 %、富士フイルム和光純薬株式会社)
- ・水酸化銅 (Cu(OH)₂、90.0 %、富士フイルム和光純薬株式会社)
- ・テトラヒドロほう酸ナトリウム (NaBH₄、95%、富士フイルム和光純薬株式会社)
- ・水酸化ナトリウム (NaOH、97.0 %、関東化学株式会社)
- ・ヒドラジン・一水和物 (N₂H₄·H₂O、98.0 %、関東化学株式会社)
- ・エタノール (CH₃CH₂OH、99.5 %、関東化学株式会社)、

溶媒としての水は、電気抵抗率 17.5 MΩ·cm の超純水をメンブレンフィルターでろ過してから使用した。

銅ナノ粒子の調製方法

典型的な合成例として、銅—ニトリロ三酢酸錯体の[Cu²⁺] : 0.27 mol/L、Cu²⁺に対する還元剤のモル比 : 4.0、反応温度 : 室温で 1h 反応を行った時のナノ銅粒子調製法を Figure 2.3-2.5 に示す。

3L 容量のビーカーに錯化剤である NTA·H·2Na を 243.42 g (1.03 mol) 秤量した。そこへ溶媒となる超純水を 1,202.02 g 加えた後マグネチックスターラーを用いて溶液を攪拌 (250 rpm) し、NTA 水溶液を得た。次に、50.62 g (0.51 mol) の水酸化銅を NTA 水溶液に加えて溶解させた後、203.94 g の 10 wt.% 水酸化ナトリウム水溶液 (0.51 mol) を加え、ろ過して Cu-NTA 錯体を得た。Cu-NTA 錯体の比重は 1.122 g/cc (24.8 °C) であった (Cu 濃度=0.34 mol/l)。次に 98.08 g (1.92 mol) のヒドラジン一水和物を 301.92 g の超純水に添加し、ヒドラジン水溶液を得た。ヒドラジン水溶液の比重は 1.022 g/cc (24.8 °C) であった (ヒドラジン濃度=4.91 mol/l)。1,600.00 g の Cu-NTA 錯体を 200 rpm で攪拌しながら、室温で 400.00 g のヒドラジン水溶液を添加した。室温、大気下で 300 rpm での攪拌を 1 時間続けることで反

応を行った。反応終了後、超純水を用いて遠心分離洗浄（10,000 G×10 min.）を3回行った。その後、エタノールを用いて遠心分離洗浄（10,000 G×10 min.）を3回行った。最終的に得られた粒子は酸化を抑制するためにエタノール中で保管した。

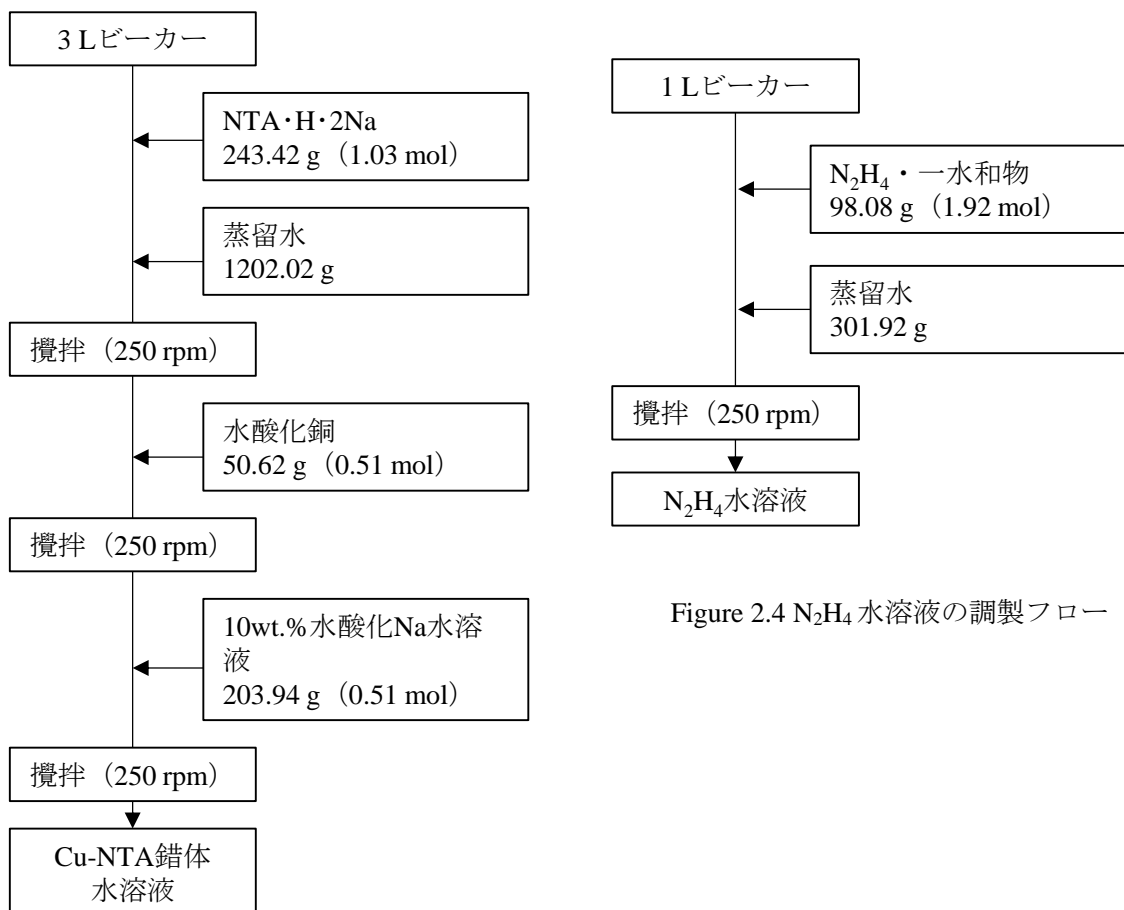


Figure 2.4 N₂H₄ 水溶液の調製フロー

Figure 2.3 Cu-NTA 錯体水溶液の調製フロー

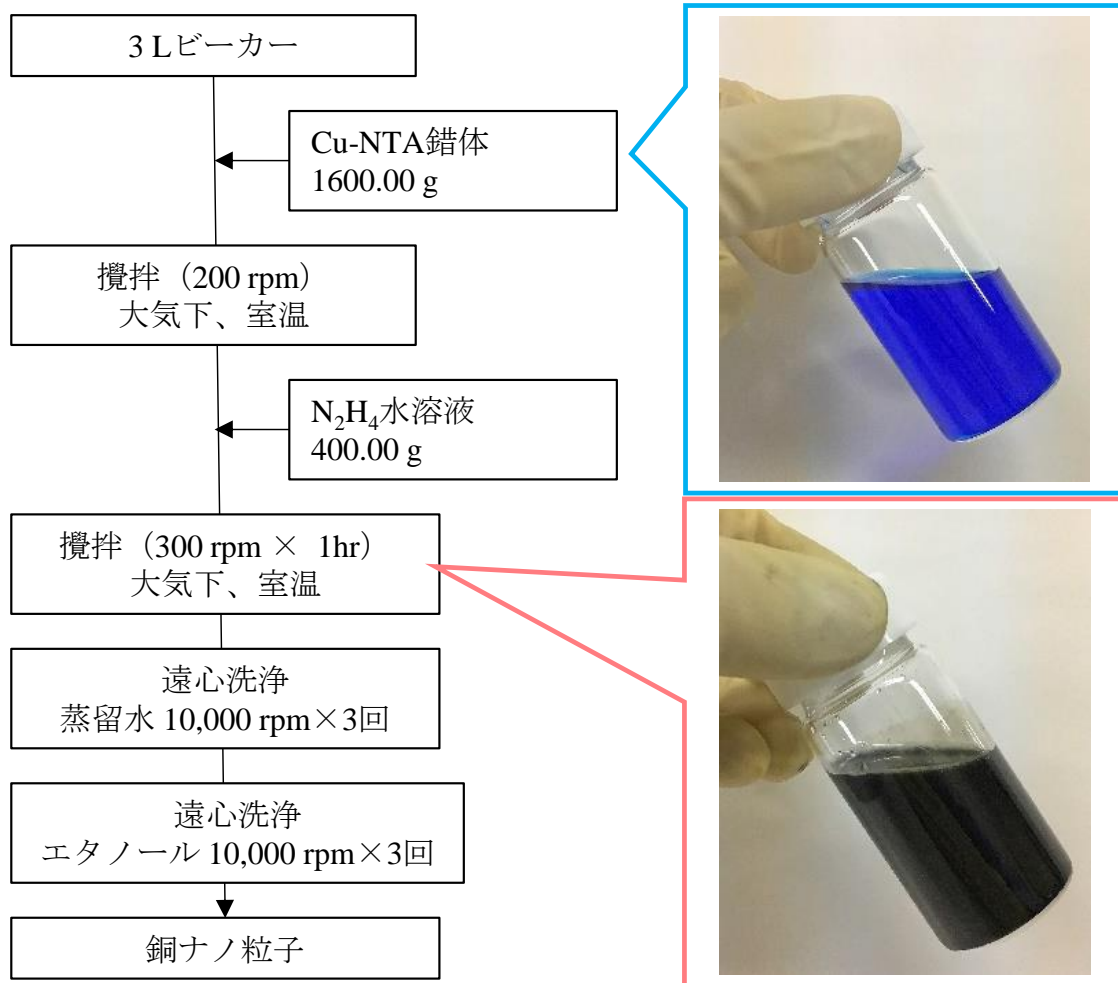


Figure 2.5 Cu-NTA 錯体を出発原料とした銅ナノ粒子調製フロー

キャラクターゼーション

粒子形態と粒子径は走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。

また、結晶構造と結晶子径、及び、結晶子径の温度依存性は粉末 X 線回折 (XRD) を用いて評価した。

・走査型電子顕微鏡 (SEM)

装置	日本エフイー・アイ (株) 製 X L 3 0 S F E G
加速電圧	5kV

・透過型電子顕微鏡 (TEM)

装置	日本電子 (株) 製 JEM-2100F
加速電圧	200kV
エミッション電流	20 μ A

・粉末 X 線回折 (XRD)

結晶構造と結晶子径の解析

装置：株式会社リガク製 リガク全自動水平型多目的 X 線回折装置

検出器：高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra

測定条件：

対陰極：Cu K α

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

発散スリット：2/3°

長手制限スリット：10 mm

散乱スリット：20 mm

受光スリット：20 mm

サンプリング幅：0.02° (結晶子径の算出には 0.01° で測定した結果を使用)

測定角度範囲：5~80° (結晶子径の算出には 20~80° で測定した結果を使用)

スキャン速度：20°/min (結晶子径の算出には 5°/min で測定した結果を使用)

回折ピーク：Cu (111)

算出法：算出法：シェラー法により算出した

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad \dots \text{シェラーの式}$$

D：結晶子径、K：シェラー定数（1.33 を用いた）、

λ ：X線波長、 β ：積分幅、 θ ：(111)のブラッグ角)

・ pH 測定

測定装置：堀場製作所製 pH@navi

使用電極：堀場製作所製:9615S-10D

2.4.2 錯化剤種が生成粒子に与える影響

錯化剤を EDTA、又は、NTA として、錯化剤種の影響について調査した。得られた粒子の XRD パターンと SEM 像を Figure 2.6 と Figure 2.7 に示す。XRD パターンから錯化剤種に関わらず、銅粒子単相が生成していた。錯化剤種が NTA である銅粒子に見られる Cu_2O のピークは後処理工程で酸化したものと考えられた。錯化剤種が EDTA である銅粒子は、不定形粒子と六面板状粒子から構成され、粒子径は $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 、結晶子径が $97\ \text{nm}$ であった。これに対して錯化剤種が NTA である銅粒子は、粒子径は $59\ \text{nm}$ 、結晶子径が $14.0\ \text{nm}$ の球状粒子であった。また、収率は錯化剤種が EDTA の場合は 43% 、NTA の場合は 84% であった。

使用した EDTA と NTA の銅キレート合成条件の pH 12 における安定度定数は、 $\text{Cu(II)-EDTA} : 18.8$ 、 $\text{Cu(II)-NTA} : 13.1$ (Table 2.2) であり、 Cu(II)-EDTA の方が安定である。

このため、 Cu(II)-EDTA を N_2H_4 で還元する際、安定度が高いため N_2H_4 では還元反応が進行しづらく、溶液中の Cu イオン濃度が低い。このため核生成数が少なく、その後の粒子成長反応も遅くオストワルドライクの粒子成長となり高結晶な板状粒子が生成したと推測した。一方、 Cu(II)-NTA を N_2H_4 で還元したものは溶液中の Cu イオン濃度が Cu(II)-EDTA の時よりも高く、このため核生成数が多く微粒で低結晶な球状粒子になったと推測した。

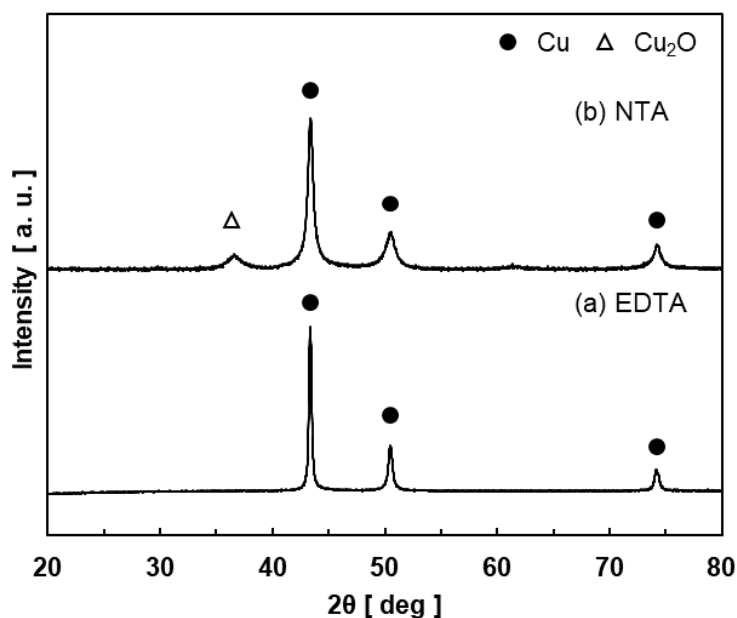
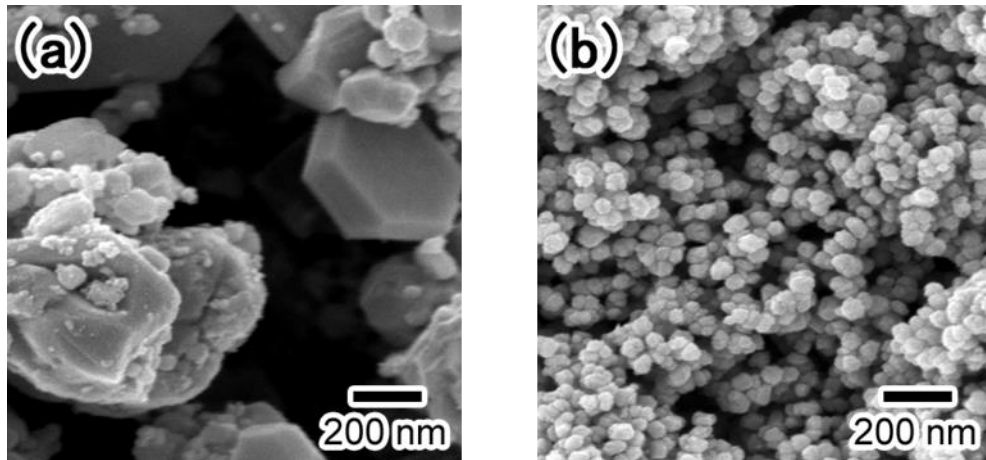


Figure 2.6 EDTA、又は、NTA を錯化剤として合成した銅粒子の XRD パターン
(a)錯化剤 : EDTA (EDTA/Cu : 1.0)、(b)錯化剤 : NTA (NTA/Cu : 2.0)
<統一条件> $[\text{Cu}^{2+}] : 0.27\text{M}$ 、 $\text{NaOH/Cu} : 1.0$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 4.0$ 、エージング : 室温 $\times 1\ \text{h}$



結晶子径：37.0 nm
収率：43 %

結晶子径：14.0 nm
収率：84 %

Figure 2.7 EDTA、又は、NTA を錯化剤として合成した銅粒子の SEM 像
(a)錯化剤：EDTA (EDTA/Cu : 1.0) 、(b)錯化剤：NTA (NTA/Cu : 2.0)

Table 2.2 銅錯体の安定度定数 (pH 12)

銅錯体	安定度定数
Cu(II)-NTA	13.1
Cu(II)-EDTA	18.8

2.4.3 合成 pH が生成粒子の粒子径に与える影響

錯化剤種を NTA とすることにより高収率（84%）で比較的シャープな粒度分布の銅粒子が得られることがわかった。また、安定度定数が高い銅錯体を出発原料とした場合、ヒドラジン還元では低収率（43%）で、かつ、高結晶な銅粒子が生成することがわかった。本項では高収率で球状の銅粒子が得られた NTA を用いた合成の pH を変えて、安定度定数の影響を調査した。

得られた粒子の SEM 像を Figure 2.8 に示す。初期 pH を低くして合成した銅粒子（Figure 2.8 (a)、(b)）は、初期 pH を高くして合成した銅粒子（Figure 2.8 (c)）に比べ一次粒子は微粒であるものの凝集粒であった。Cu(II)-NTA 錯体の安定度定数と pH との関係を Table 2.3 に示す。pH が低いと Cu(II)-NTA の安定度定数は小さく、このため核生成数が多くなり一次粒子は微粒化すると考えられる。但し、凝集防止剤を添加していないため、凝集粒が生成したと推測した。

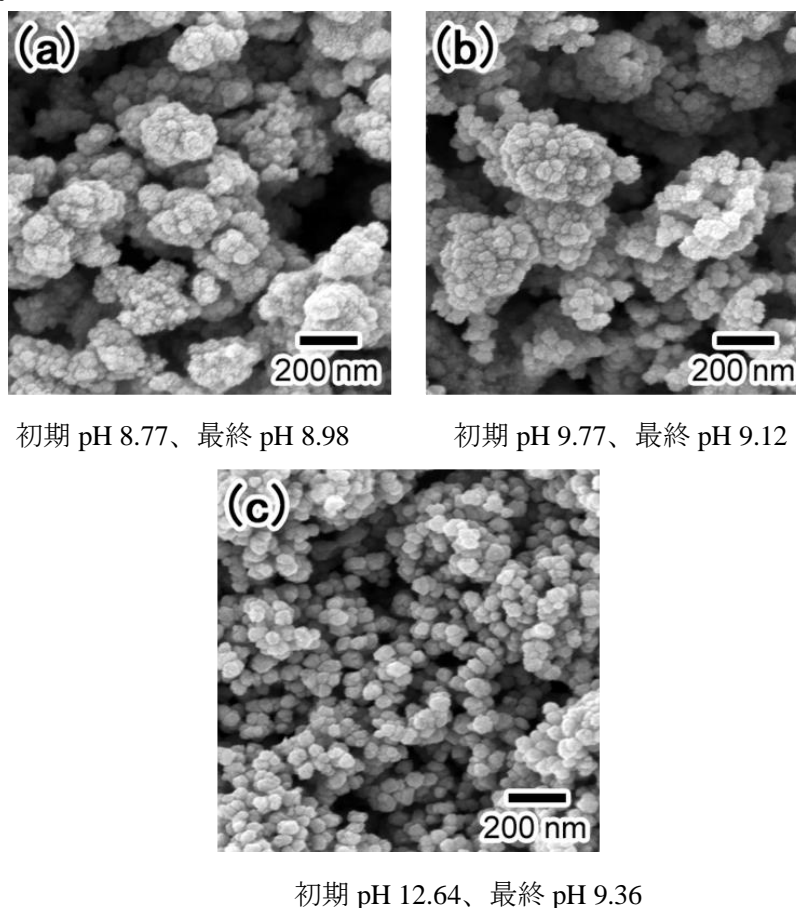


Figure 2.8 NaOH 添加量により合成 pH を変えて合成した銅粒子の SEM 像

NaOH/Cu : (a) 0、(b) 0.21、(c) 1.0

<統一条件> [Cu²⁺] : 0.27 M、NTA/Cu : 2.0、N₂H₄/Cu : 4.0、エージング : 室温×1 h

Table 2.3 Cu(II)-NTA 錯体の安定度定数

pH	安定度定数
9	12.4
10	13.0
11	13.1
12	13.2
13	13.2

2.4.4 錯化剤 (NTA) 濃度が粒子径に与える影響

これまでに、出発原料とする銅錯体の安定度定数 (pH に依存する) が生成する銅粒子の粒子径に大きく影響することがわかった。pH 以外に錯化剤濃度も核生成数に影響すると考えられる。本合成における銅の前駆体は、銅イオンと錯化剤で形成される銅錯体であり、錯化剤の濃度は重要なパラメータと考えられる。そこで本項では NTA 濃度を変えて銅粒子を合成し、粒子径への影響を調査した。

得られた粒子の SEM 像を Figure 2.9 に示す。NTA 濃度の増加に伴い結晶子径と粒子径は小さくなる傾向であった。但し、NTA 濃度が最も高い合成条件 (Figure 2.9 (d)) では凝集粒が見られた。これは凝集防止剤を添加していないため、粒子成長期に凝集したものと考えられる。合成時の NTA 濃度は銅前駆体の生成量を調整するため、NTA 濃度が高い場合、核生成数の増加をもたらす一次粒子が微粒化したと推測した。

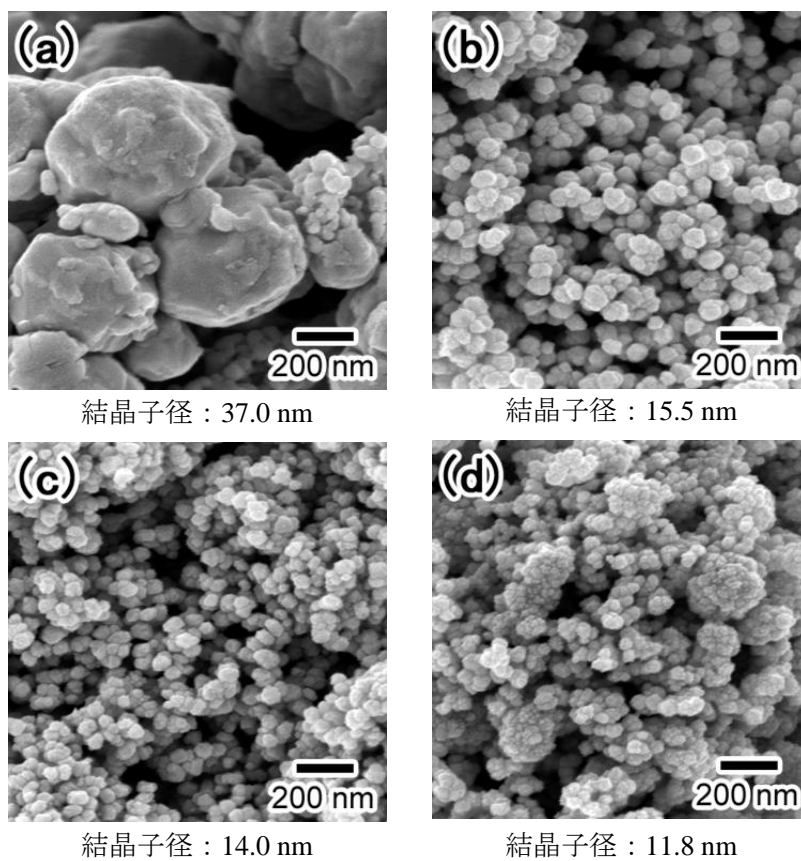


Figure 2.9 NTA 濃度を変えて合成した銅粒子の SEM 像
 NTA/Cu : (a) 0、(b) 1.69、(c) 2.0、(d) 2.35
 <統一条件> $[Cu^{2+}]$: 0.27 M、NaOH/Cu : 2.0、 N_2H_4/Cu : 4.0、エージング : 室温×1 h

2.4.5 還元剤種が粒子径に与える影響

これまでに錯化剤種と合成 pH を変化させ、異なる安定度定数の銅錯体を還元して銅粒子を合成し、安定度定数と生成した銅粒子の粒子径との関係を調査し、安定度定数によって核生成数の制御が可能であることがわかった。但し、安定度定数が小さい場合、核生成数は増加するが、凝集防止剤を添加していないため成長期の粒子凝集を抑制できないことがわかった。本項では、NTA 銅錯体を利用した合成において制御可能な粒子径の範囲を調査するために、最も成長期の凝集が少ない微粒子であった NTA/Cu : 2.0 の場合において、まずは還元剤種の効果を調査した。

還元剤種を NaBH_4 、または、 N_2H_4 として合成した銅粒子の SEM 像を Figure 2.10 に示す。還元力の強い NaBH_4 を用いて合成した銅粒子は一次粒子が微細な凝集粒子が生成した。これは NaBH_4 の強い還元力により初期の核生成数が増加し微粒化するものの、凝集防止剤を添加していないため凝集したと推測した。

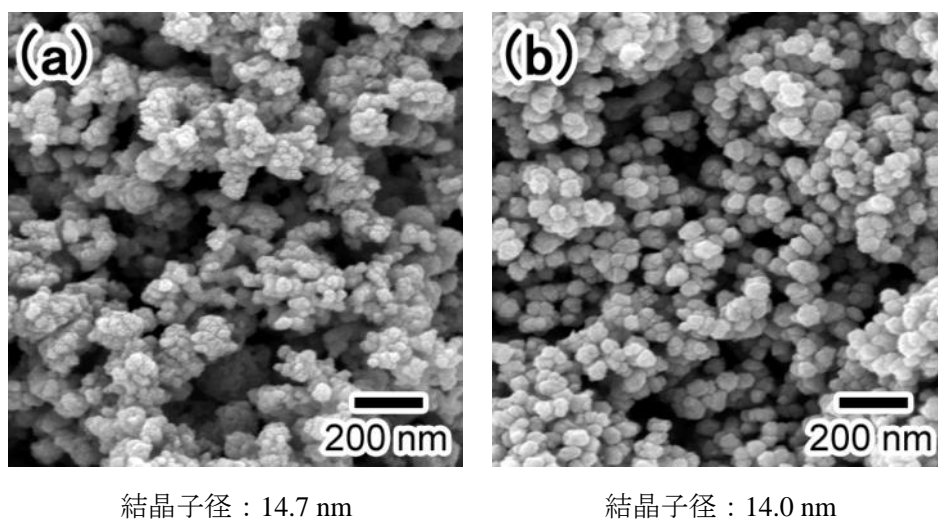


Figure 2.10 錯化剤種を変えて合成した銅粒子の SEM 像

還元剤 : (a) NaBH_4 ($\text{NaBH}_4/\text{Cu} : 1.0$)、(b)還元剤 : N_2H_4 ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 4.0$)
統一条件 $[\text{Cu}^{2+}] : 0.27 \text{ M}$ 、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、エージング : 室温 $\times 1 \text{ h}$

2.4.6 還元剤 (N₂H₄) 濃度が粒子径に与える影響

前項では還元剤種を変えて合成し、還元力が強い場合は粒子径が微細化することがわかった。本項では、N₂H₄を還元剤とし、N₂H₄濃度と生成する銅粒子の粒子径との関係を詳細に調査した。

N₂H₄濃度を変えて合成した銅粒子のSEM像をFigure 2.11に示す。N₂H₄/Cu : 1.0~4.0の範囲ではN₂H₄濃度の増加に伴い、生成銅粒子は微粒化した。N₂H₄/Cuの比率 : 4.0~8.0の範囲ではN₂H₄濃度を変化させても粒子径は変化しなかった。N₂H₄濃度を変化させることで粒子径の制御が可能であることがわかった。

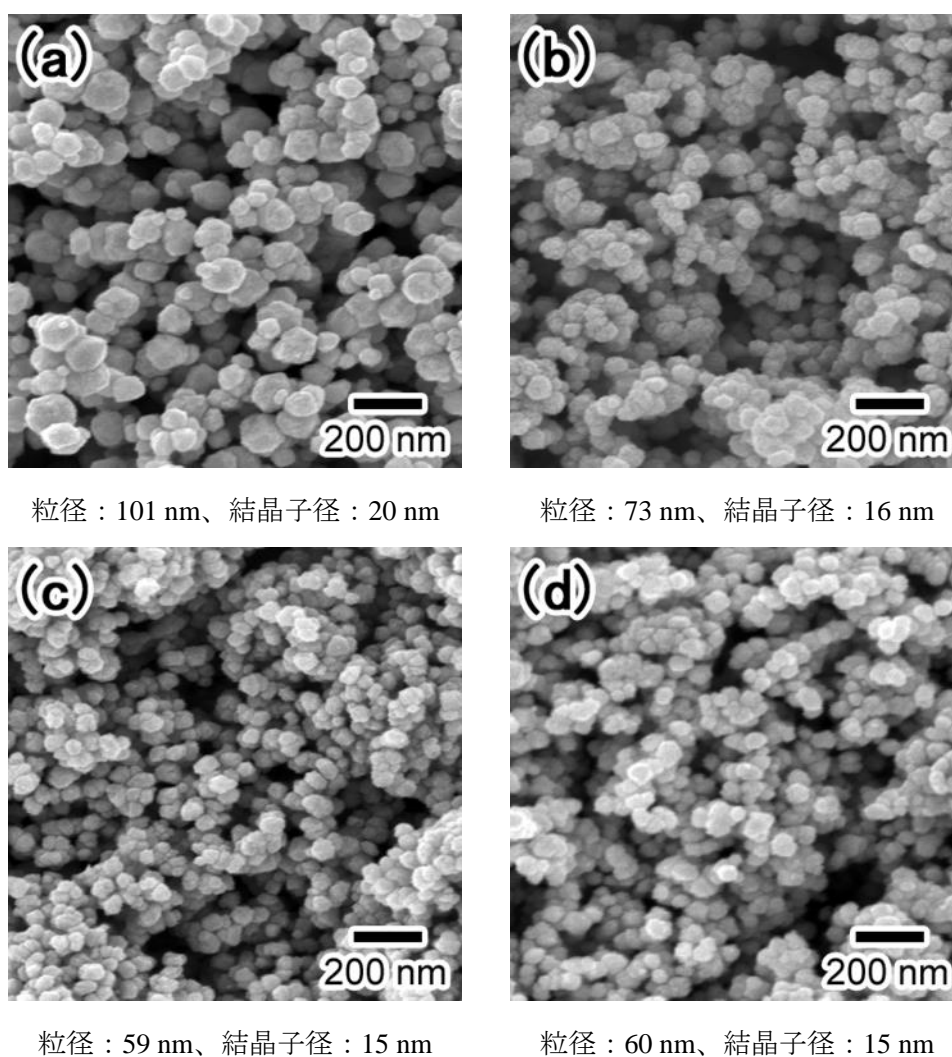


Figure 2.11 N₂H₄濃度を変えて合成した銅粒子のSEM像

(a) N₂H₄/Cu : 1.0、(b) N₂H₄/Cu : 2.0、(c) N₂H₄/Cu : 4.0、(d) N₂H₄/Cu : 8.0
統一条件 [Cu²⁺] : 0.27 M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、エージング : 室温×1 h

2.4.7 N_2H_4 水溶液の添加速度が銅粒子の粒子径に与える影響

金属粒子を合成する際、還元剤を短時間で添加する（一括添加）と微粒化し、長時間にかけて添加すると粒子径が大きくなることが知られている。これは短時間の一括添加では初期の核生成数の増加により微粒化し、長時間添加では初期の核生成数が少ないため粒子径が大きくなるためである。Figure 2.12 に N_2H_4 添加時間を(a)30 分、(b)30 秒として合成した銅粒子の SEM 像を示す。30 分間に渡り N_2H_4 を添加した合成で生成した銅粒子は、30 秒で N_2H_4 を添加した銅粒子に比べて粒子径が大きく、かつ、多分散粒子であった。

N_2H_4 を長時間に渡り添加することにより、初期に核生成するだけではなく、 N_2H_4 を添加している間に別の核生成が起こることによって多分散化したと考えられる。

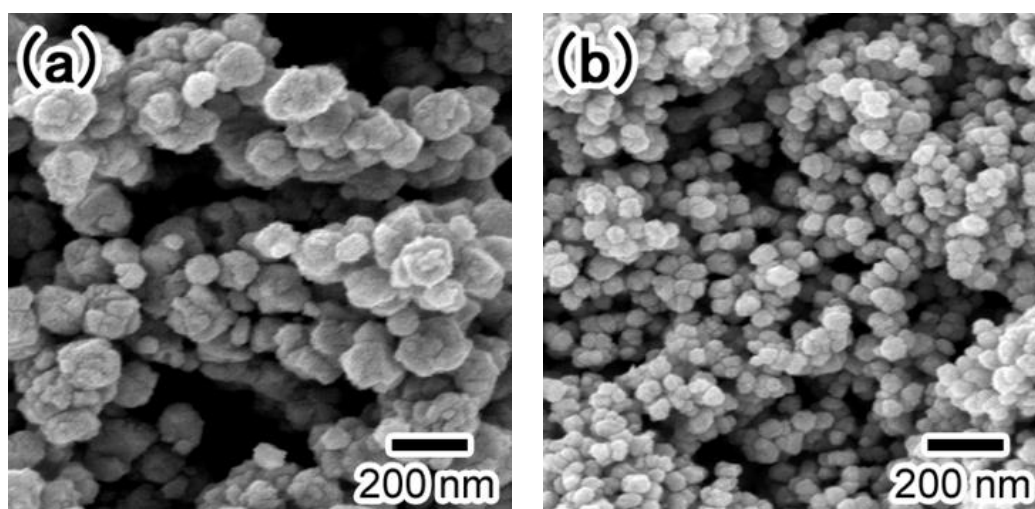


Figure 2.12 N_2H_4 添加速度を変えて合成した銅粒子の SEM 像

N_2H_4 添加時間：(a) 30 分間、(b) 30 秒間

統一条件 $[\text{Cu}^{2+}]$: 0.27 M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、エージング : 室温 \times 1 h

2.4.8 合成温度が粒子径に与える影響

合成温度は溶液中に溶解する Cu イオン濃度に影響するため、核生成数や粒子成長速度にも影響を与える。合成温度を 10~60 °C に変えて合成した銅粒子の SEM 像を Figure 2.13 に示す。合成温度が低いほど微細な粒子が生成し、合成温度を変えることで粒子径が 52~75nm で制御可能であった。高温条件の方が溶液中の Cu イオン濃度が高くなり、初期の核生成数は多いはずであるが、粒子成長期に凝集しながら成長したため粗大な粒子になったと推測した。凝集防止剤を使用しない本合成法は、加温することで凝集が促進し粗大な粒子になってしまうと考えられる。本合成は水相系かつ室温で銅ナノ粒子が得られるため非常に環境に優しく経済的である。

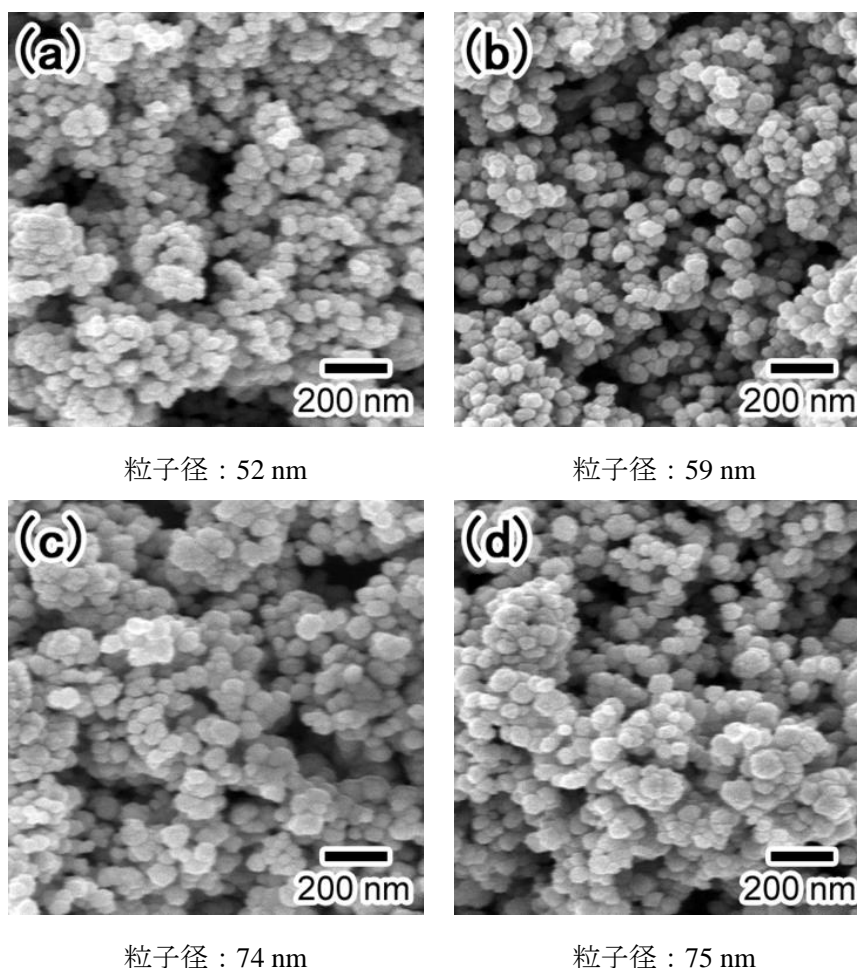


Figure 2.13 合成温度を変えて合成した銅粒子の SEM 像

合成温度 : (a) 10 °C、(b) 室温、(c) 50 °C、(d) 60 °C

<統一条件> [Cu²⁺] : 0.27 M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、N₂H₄/Cu : 4.0

エージング : 1 h

2.4.9 合成濃度が粒子径に与える影響

合成濃度は溶液中に溶解出す Cu イオン濃度とその速度に影響すると考えられるため、粒子径にも影響があると考えられる。本項では、合成濃度 ($[\text{Cu}^{2+}]$: 0.027, 0.27, 0.41, 0.54 M) を変えて合成した。Figure 2.14 に得られた銅粒子の SEM 像と Figure 2.15 に XRD パターンを示す。 $[\text{Cu}^{2+}]$: 0.027 M の希薄系では得られた粒子は Cu_2O であり、XRD パターンから粒子としては確認できなかったが極僅かに銅が生成していたことが分かった。今回の合成条件における低濃度合成では、Cu イオンが溶液中へ溶解する速度が極端に遅く、銅粒子の核が生成されなかったため Cu_2O が得られたと推測した。また、今回の合成条件では、 $[\text{Cu}^{2+}]$: 0.41 M 以上では生成した銅粒子の粒子径に大きな差はなく、 $[\text{Cu}^{2+}]$ 濃度を変えることでの粒子径の制御範囲は、49~59 nm という狭いものであった。今後、さらなる高濃度合成を実施し、粒子径への影響を明らかにする必要がある。

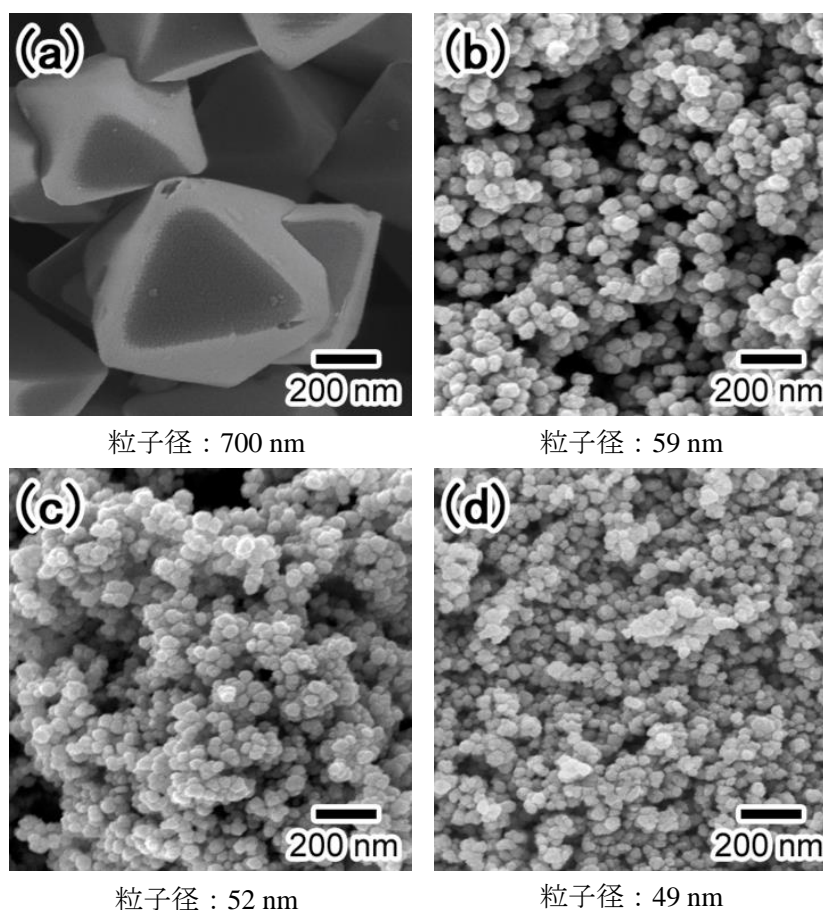


Figure 2.14 合成濃度を変えて合成した銅粒子の SEM 像
合成濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$: (a) 0.027, (b) 0.27, (c) 0.41, (d) 0.54

<統一条件> NTA/Cu : 2.0, NaOH/Cu : 1.0, N_2H_4 /Cu : 4.0、エージング : 室温×1 h

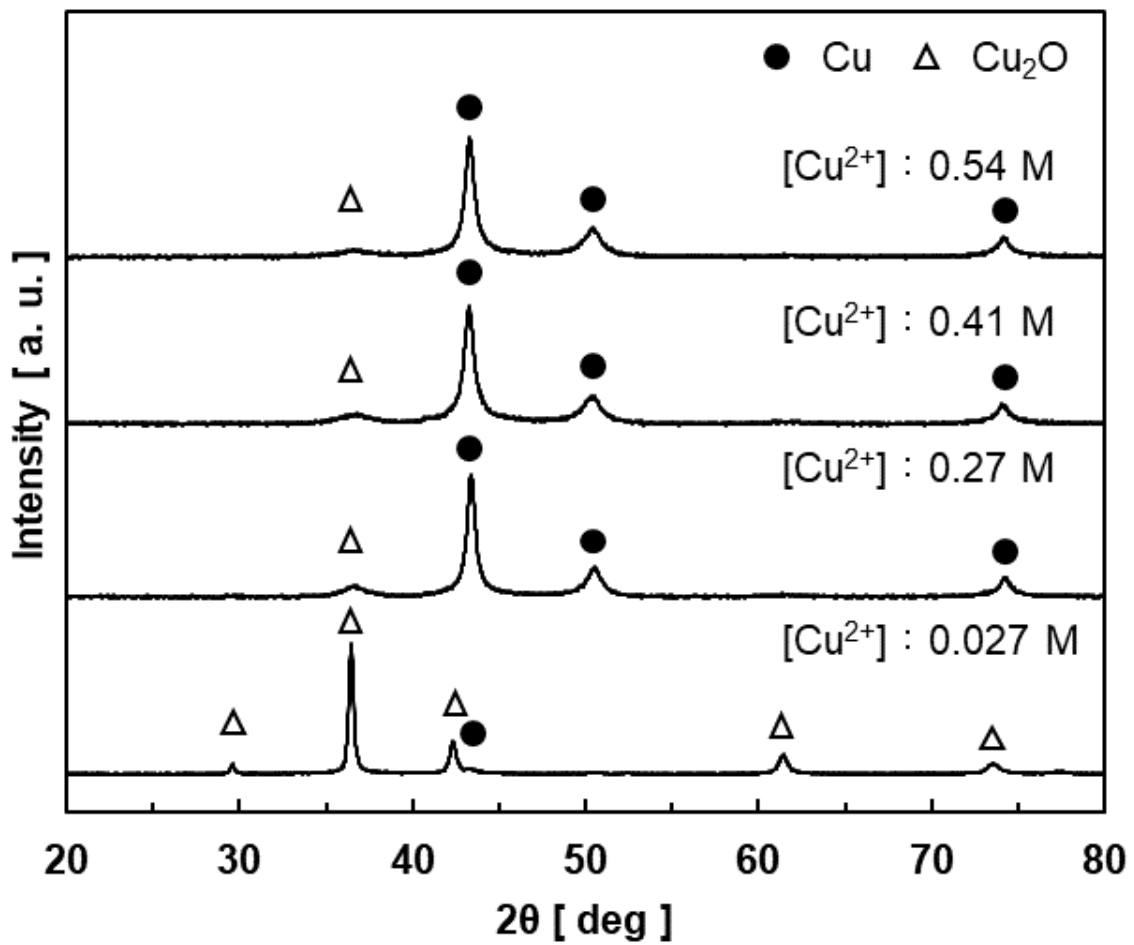


Figure 2.15 合成濃度を変えて合成した銅粒子の XRD パターン
 合成濃度 [Cu²⁺] : (a) 0.027、(b) 0.27、(c) 0.41、(d) 0.54
 <統一条件> NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、N₂H₄/Cu : 4.0、エージング : 室温×1 h

2.4.10 銅ナノ粒子内部構造の解析

第1章で述べた通り、低温焼結用（窒素雰囲気下）の銅ペーストに用いる銅粒子は、粒子サイズ効果と粒界エネルギーが大きい多結晶性粒子であることが望ましい。これまでにNTA銅錯体の還元により銅ナノ粒子が得られることが分かった。本項では得られた銅ナノ粒子をTEM観察することで粒子内部構造を調査した。Figure 2.16にNTA銅錯体を異なる N_2H_4 濃度条件で合成した平均粒子径101 nm ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 1.0$) と59 nm ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 4.0$)の銅粒子と既往の銅ナノ粒子合成法の一つであるゼラチン法で合成した銅ナノ粒子のTEM像を示す。なお、NTA銅錯体還元粒子は粉体をグリッドに直接載せて観察し、ゼラチン法粒子は銅粒子を樹脂に包埋後ウルトラミクロトームで断面加工した物を観察した。 N_2H_4 濃度が $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 4.0$ で合成した平均粒子径59 nmの粒子 (Figure 2.16 (a),(b)) は大部分が多結晶粒子であった。 N_2H_4 濃度が $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 1.0$ で合成した平均粒子径101 nmの粒子 (Figure 2.16 (c),(d)) は単結晶粒子と多結晶粒子の混相であった。一方、ゼラチン法で合成した粒子 (Figure 2.16 (e),(f)) は大部分が単結晶粒子であった。NTA銅錯体を還元して得られる銅粒子は多結晶性粒子であることから既往の銅ナノ粒子に比べ低温で焼結することが期待される。

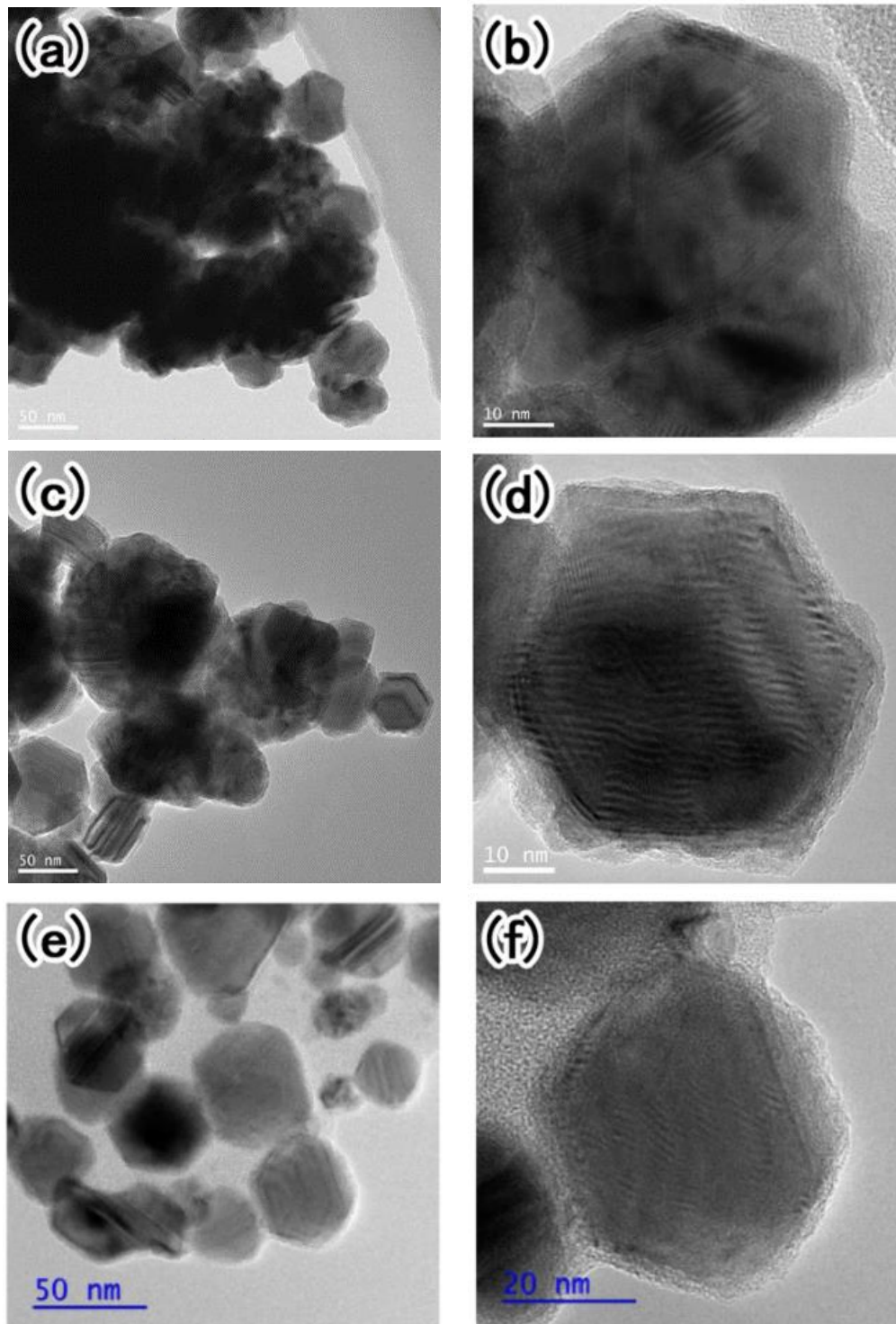


Figure 2.16 NTA 銅錯体を還元して得られた銅ナノ粒子と既往のゼラチン法で得られた銅ナノ粒子の TEM 像
 (a)~(d) NTA 銅錯体還元銅ナノ粒子 ((a)、(b) $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 1.0$ 、(c)、(d) $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 4.0$)、
 (e)、(f) 既往の合成法(ゼラチン法)で得られた銅ナノ粒子

2.5 NTA 銅錯体を出発原料とした銅粒子合成のスケールアップ

これまでに NTA 銅の N_2H_4 還元によりシャープな粒度分布、かつ、二次凝集の少ない銅ナノ粒子が得られることがわかった。さらに合成時の pH、NTA 濃度、ヒドラジン濃度、温度を調整することで、粒子径が 35 nm~100 nm の範囲で制御することが可能であった。

本項では合成した銅ナノ粒子から銅ペーストを再現良く調製し、ペースト評価するためには 300 g 以上の銅ナノ粒子を確保する必要があるため銅ナノ粒子合成のスケールアップを試みた。

2.5.1 実験

2.4.1 項で述べた銅ナノ粒子合成フローで試験のスケールを 10 倍の 20 L とし、合成を行った。スケールアップにおいてはジャケット式付きの SUS 容器により温度を制御し、チュービングポンプを使用して還元剤である N_2H_4 を一定速度で添加した。

20 L スケールでの銅ナノ粒子合成

ジャケット式付きの 36 L SUS 容器に $[\text{Cu}^{2+}] : 0.27 \text{ M}$ 、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0 処方の NTA 銅錯体水溶液を 16 kg 添加した。そこに $[\text{N}_2\text{H}_4] = 4.9 \text{ M}$ の N_2H_4 水溶液をチュービングポンプで 5 分間 (800 cc/min.) かけて添加した。なお、元のスケールでは 400 g の N_2H_4 水溶液を約 30 秒間 (800 g/min.) で添加している。この時の Cu に対する N_2H_4 の濃度は $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu} : 4.0$ である。 N_2H_4 水溶液添加後、1 hr エージングし銅粒子を得た。エージング後に 1 時間静置した後、上澄み液を除去した。その後、(株)アドバンテック社製の加圧ろ過器とろ紙 (No. 131) を使用して窒素ガスで加圧しながらろ過し、ろ液の導電率と Na イオン濃度を測定した。ろ過終了後にろ紙の表面のケーキを回収し、自転公転ミキサーでケーキと超純水を混合しスラリー化した。このスラリーを再度加圧ろ過した。この操作をろ液の導電率が $< 0.15 \text{ mS/cm}$ 、Na イオン濃度が $< 50 \text{ ppm}$ になるまで繰り返し洗浄した。

次に、洗浄後のケーキを自転公転ミキサーでエタノールと混合しスラリー化した後、スラリーを N_2 ガスで加圧しながらろ過した。この操作を 3 回繰り返した。なお、以降はスケールアップした合成をスケールアップ合成、元のスケールの合成をラボスケール合成と称する。

2.5.2 スケールアップ合成した銅粒子の粒子径

Figure 2.17 にスケールアップ合成した銅粒子の SEM 像を示す。スケールアップ合成した銅粒子はラボスケール合成した銅粒子に比べ若干粗大な粒子であった。N₂H₄ 添加後のエージング中の液温変化を Table 2.4 にまとめた。スケールアップ合成はラボスケール合成よりもエージング中の液温が高いことが分かる。これはスケールアップ合成では、系内に発生した反応熱が外部に放熱されづらいためである。これまでに示した合成温度と粒子径との関係からスケールアップ合成では液温上昇により生成粒子が粗大化したと考えられる。

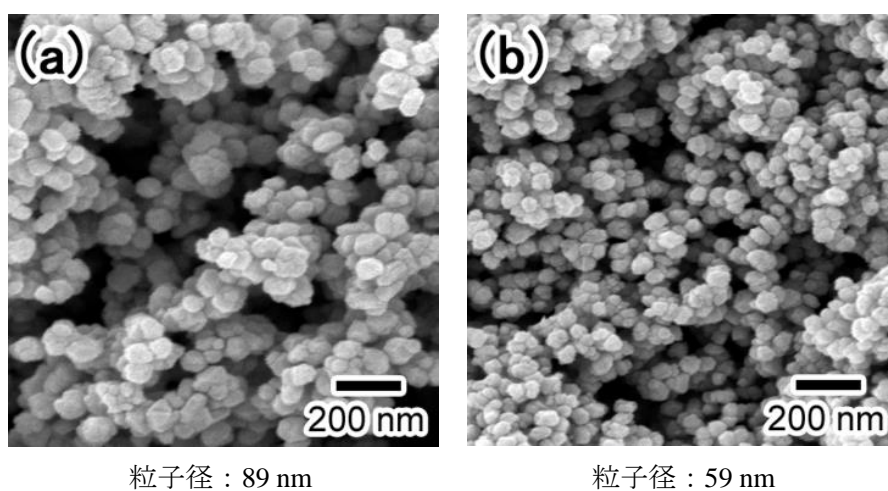


Figure 2.17 異なるスケールで合成した銅粒子の SEM 像
 合成スケール : (a) 20 L、(b) 2 L
 <統一条件> [Cu²⁺] : 0.27 M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、N₂H₄/Cu : 4.0
 エージング : 室温×1 h

Table 2.4 合成中の液温変化

Aging Time (min)	Temperature (°C)	
	20L Scale	2L Scale
0	29.0	26.0
5	30.5	28.6
10	32.1	29.8
16	33.0	30.0
30	33.4	29.9
60	33.4	29.0

2.5.3 スケールアップ合成で合成温度が銅粒子の粒子径に与える影響

前項でスケールアップ合成では合成中の液温の上昇により生成粒子が粗大化することがわかった。そこで、スケールアップ合成における合成温度と生成粒子の粒子径との関係を調査した。Figure 2.18 にスケールアップ合成で合成温度を 10 °C、又は 40 °C として合成した銅粒子の SEM 像を示す。40 °C で合成すると粗大化し、10 °C で合成すると微粒化した。10 °C で合成した銅粒子の粒子径は 62 nm で、ラボスケール合成粒子と同等であり、スケールアップ合成でも温度を制御することによって粒子径の制御が可能であることが明らかとなった。

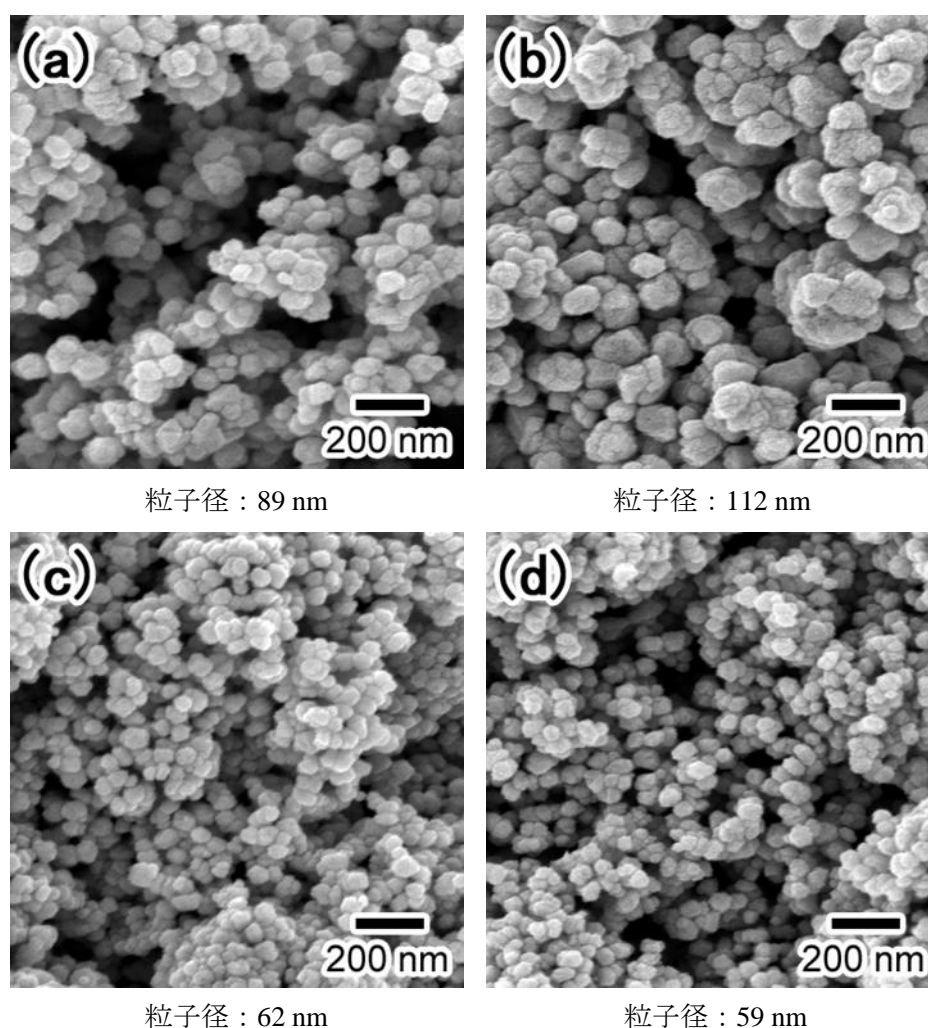


Figure 2.18 スケールアップ合成で温度を変えて合成した銅粒子とラボスケールで合成した銅粒子の SEM 像
合成スケール／温度：(a) 20L／室温、(b) 20L／40 °C、(c) 20L／10 °C、(d) 2L／室温

2.6 結言

NTA 銅錯体のヒドラジン還元により、高分子類を使用せず、球状の多結晶な銅ナノ粒子の合成に成功した。安価な原料から非加熱かつ溶液中で銅ナノ粒子の高濃度合成が可能であることを明らかとした。

合成時の pH、NTA 濃度、ヒドラジン濃度、温度を調整することで、生成する銅粒子サイズの制御が可能であり、一次粒子径の制御範囲は 35 nm～100 nm であった。

合成のスケールアップでは、反応熱が外部に放熱されづらいために液温度が上昇し、生成した粒子はラボスケールと比べ粗大化していた。スケールアップ合成では液温を管理することにより、ラボスケールを再現する銅ナノ粒子の合成が可能であることを明らかとした。

また、さらに微粒化するためには、合成時に析出した銅粒子の凝集を防止する材料を添加する必要がある。但し、凝集防止剤を使用する場合は、窒素雰囲気下で低温分解する有機物であることが必要になると考える。

第三章

導電性およびダイアタッチ材料としての低温焼結と
高接合特性を有する銅ナノペースト

3.1 緒言

第二章において NTA 銅の N_2H_4 還元により、高分子類を使用せず、球状の多結晶な銅ナノ粒子の合成に成功した。合成時の pH、NTA 濃度、ヒドラジン濃度、温度を調整することで、一次粒子径の制御範囲は 35 nm~100 nm であった。本章では第二章で得られたシャープな粒度分布、かつ、二次凝集が少ない銅粒子の中で、最も微粒である 60nm 程度の銅粒子を用いて銅ペーストを調製し、その焼結特性を評価した。

既往の銅ペーストの課題

既往の銅ペーストは銅ナノ粒子表面に凝集抑制/酸化防止のために添加した高分子が存在するため N_2 雰囲気下では低温焼結しない (Figure 3.1)。低温焼結させるためには還元雰囲気焼成などの特殊焼成や N_2 雰囲気下で 300 °C 以上の高温焼成が必要である。既往の銅ペーストは実用的に市場化から求められる焼成条件 (常圧・ N_2 雰囲気下・200 °C 以下) では焼結しない。一方、第二章で合成した銅ナノ粒子は合成時に凝集抑制や酸化防止のために高分子を使用していないため既往の銅ナノ粒子に比べ低温で焼結することが期待できる。

<本章の目的>

第二章で高分子を使用せずに調製した銅ナノ粒子を原料に銅ペーストを調製し、フレキシブル基板への銅配線形成材料、又は、ダイアタッチ材料としての特性を評価する。

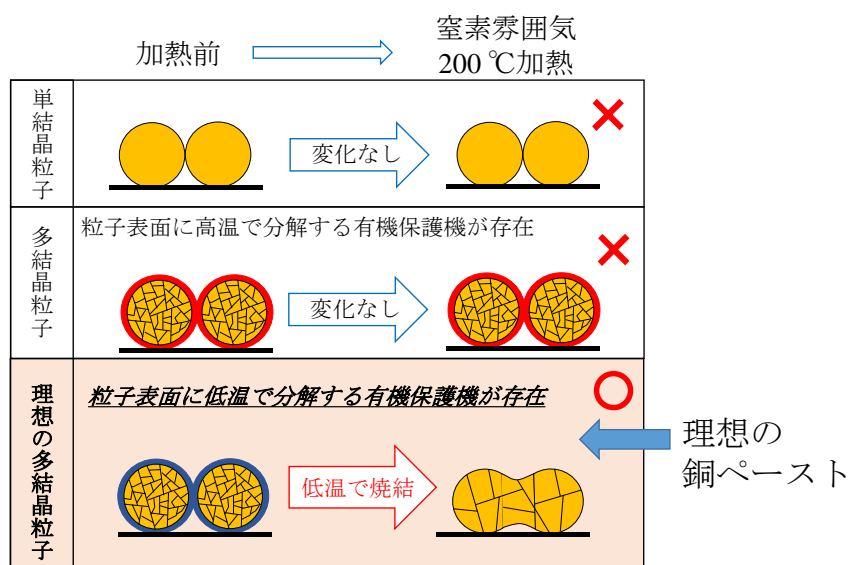


Figure 3.1 既往の銅ナノ粒子を用いた銅ペーストの課題

実用化に向けた目標値

開発した銅ペーストを利用して実証試験（実際にデバイスを作製し各種特性・信頼性評価）を進めるためには最低限クリアすべき目標値がある。以下に目標値をまとめた。

◆フレキシブル基板への銅配線形成（PE 技術、IoT デバイス）

- ・ 焼成条件 : リフロー焼成（常圧・N₂ 雰囲気下の低温焼成）
- ・ 配線形成性 : L （ライン幅）/ S （スペース幅） = $<100 \mu\text{m} / <100 \mu\text{m}$ （印刷特性）
- ・ 配線厚 : $>8 \mu\text{m}$ （厚膜形成が可能であることが特に重要とされる）
- ・ 比抵抗 : $<20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
- ・ 耐酸化性 : $150^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ （大気雰囲気）後の比抵抗値が $< 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

◆ダイアタッチ

- ・ 焼成条件 : N₂ 雰囲気下の低温焼成（ $<250^\circ\text{C}$ が求められている）
- ・ ダイシエア強度 : $>30 \text{ MPa}$ （特に重要とされる）
- ・ 比抵抗 : $<20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ （熱伝導率の目安として利用される）

上記目標値に対して本章では下記の銅ペースト評価を実施した。

- 1) フレキシブルフィルム上への銅配線形成とその評価
- 2) ダイアタッチ模擬接合構造（チップ：銅、基板：銅）の作製とその評価

3.2 銅ペーストの調製と焼結特性

3.2.1 実験

用いた試薬

銅ペーストの調製には以下の試薬を用いた。全ての化学薬品は、特に精製することなく購入した状態で使用した。

- ・トリエタノールアミン (TEA、2,2',2''ニトリロトリエタノール、99.0%、関東化学株式会社)
- ・プロピレングリコール (PG、99.0%、関東化学株式会社)
- ・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM403、信越化学工業株式会社)
- ・メタノール (脱水) (有機合成用試薬、99.8%、関東化学株式会社、)

銅ペーストの調製方法

銅ペースト処方 は 下記の特許記載の処方を使用した。

Figure 3.2 に銅ペースト調製フローを示す。洗浄後にエタノール中で保管していた銅粒子を遠心分離 (10,000 G×10 min.) により固液分離した。遠心分離後のケーキに対し銅粒子と TEA の重量比が 85 : 15 となるように TEA を加え自転公転ミキサー ((株) シンキー製あわとり練太郎 ARE-310) で混合した。その後、3 本ロールミルで混練し、銅-TEA ペーストを得た (銅濃度 : 85 wt.%)。得たペーストを目開き 20 μm のステンレス篩 (東京スクリーン (株) 製) を通過させ粗粒を除去した後、収縮調整剤 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) とメタノールの混合溶液 (重量比で 63:17) を加え、自転公転ミキサーで混合し銅ペーストを得た (銅濃度 80 wt.%)。

特許

1)三井金属鉱業 (株). 上郡山洋一. 導電体の接続構造及びその製造方法、導電性組成物並びに電子部品モジュール. 特許第 6279691 号. 2018-02-14.

2)三井金属鉱業 (株). 上郡山洋一. 導電体の接続構造及びその製造方法、導電性組成物並びに電子部品モジュール. 特許第 6121001 号. 2017-04-26

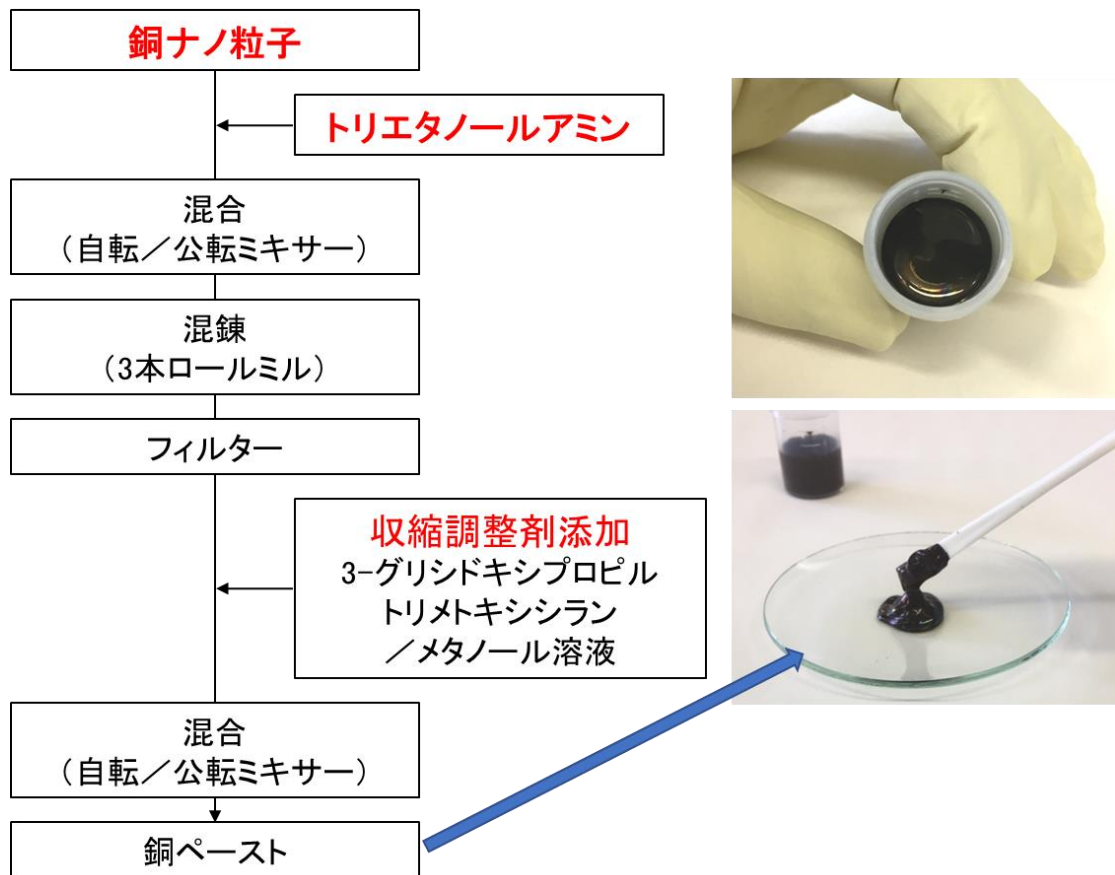


Figure 3.2 銅ペーストの調製フロー

銅ペースト焼成膜の作製と評価

Figure 3.3 に銅ペーストから銅膜を作製するフローを示す。銅ペーストを 15 mm×30 mm×0.7 mm のガラス基板 ((株) 日本電子硝子製、OA10G) に 10 mm×20 mm のパターンを有するメタルマスク ((株) 東京プロセスサービス製) と手刷機 ((株) ミノグループ製、スクリーン印刷 WHT) を用いて厚み 55 μm でスクリーン印刷し、自作したリフロー電気炉を用いて窒素雰囲気下 180~260 °C で焼成した。焼成プロファイルを Figure 3.4 に示す。

得られた銅膜の比抵抗値を低抵抗抵抗率計で測定した。また、銅膜についてデジタルマイクロスコープで膜質を調査した。銅膜内部の粒子間の焼結状態の評価は、焼成膜をダイヤモンドガラス切りで裏面からガラスを切断し、その断面を SEM 観察した。さらに銅膜内部の粒子の結晶子サイズを調査するために銅膜の XRD 測定を行った。

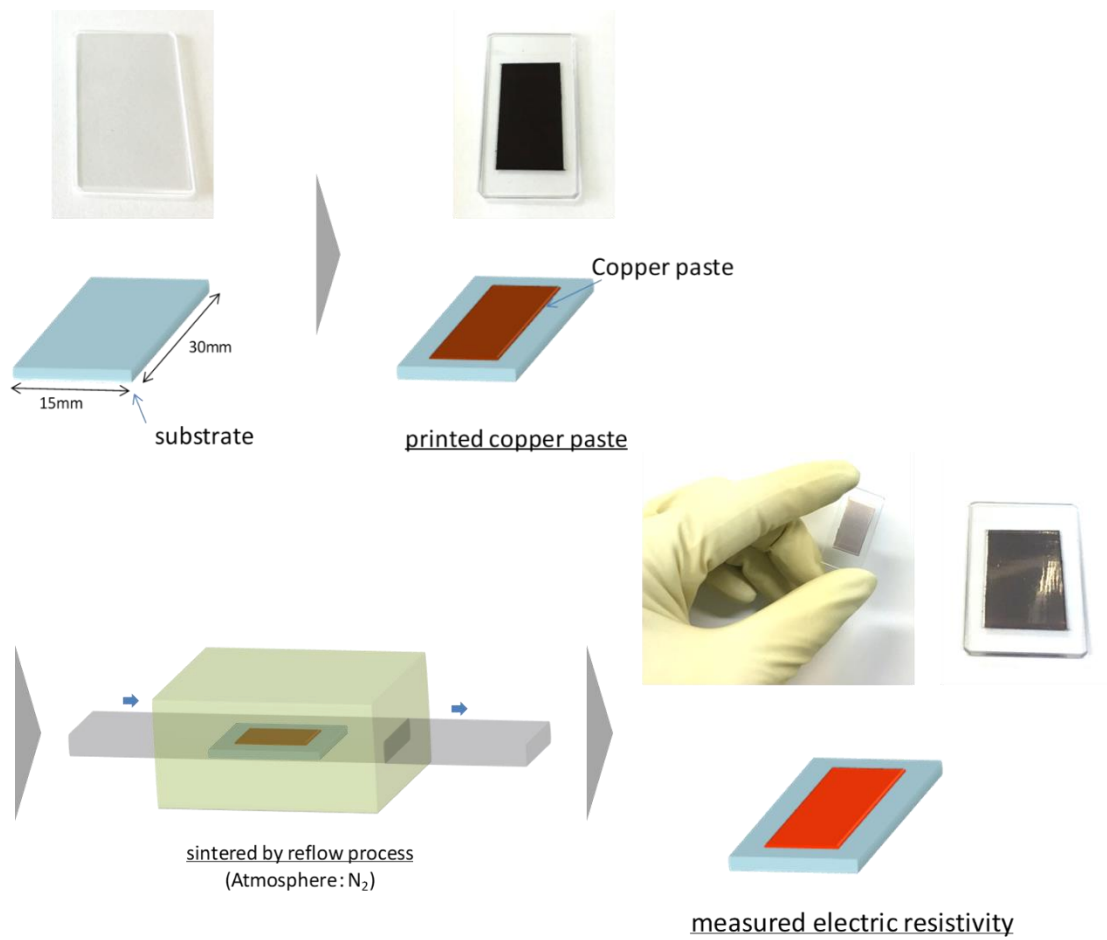


Figure 3.3 銅ペーストから銅膜を作製するフロー

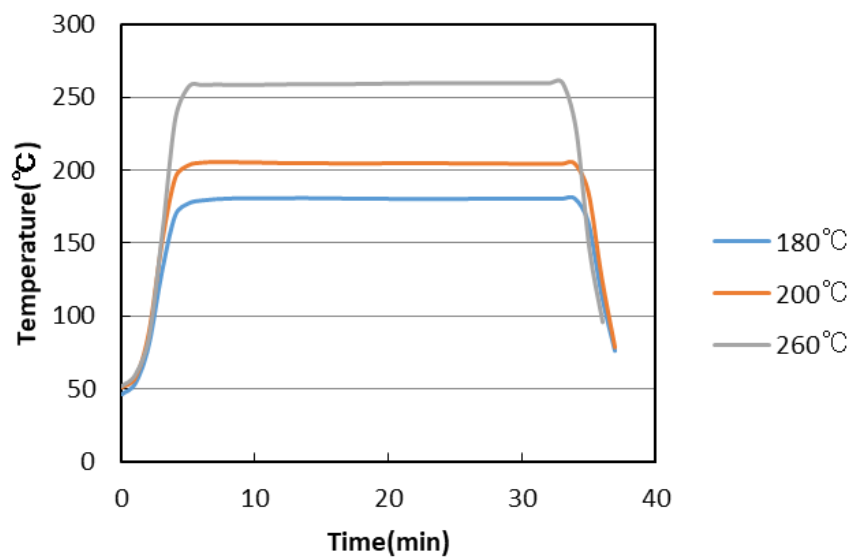


Figure 3.4 リフロー焼成プロファイル

キャラクターゼーション

- ・低抵抗抵抗率計を用いた銅膜の比抵抗測定

装置：三菱化学アナリテック株式会社製、ロレスタ-GX MCP-T700

プローブ：PSP プローブ MCP-TP06P RMH112

- ・焼成膜状態の観察

装置：オリンパス（株）製、デジタルマイクロスコープ DSX510

- ・SEM

装置：日本エフイー・アイ（株）製、XL30SFEG

加速電圧：5kV

- ・XRD（結晶子サイズ測定）

装置：株式会社リガク製 リガク全自動水平型多目的X線回折装置

検出器：PILATUS 100K

回折ピーク：Cu（111）

算出法：シェラー法により算出した

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad \dots \text{シェラーの式}$$

D：結晶子径、K：シェラー定数（1.33 を用いた）、

λ ：X線波長、 β ：積分幅、 θ ：(111)のブラック角

3.2.2 銅ペースト調製における銅ナノ粒子の洗浄度の影響

NTA 銅錯体を出発原料とした合成において、反応終了直後の液相には NTA の残差（不純物）が多量に含有されている。この不純物が銅粒子に過度に含有されると焼結を阻害する可能性が有る。そこで本項では合成後に洗浄したスラリーに含有される不純物量と焼結特性との関係を調査し、最適な銅ペースト調製フローの確立を目指した。

Table 3.1 に超純水による洗浄条件を変えて作製した銅スラリー（超純水と銅粒子からなるスラリー）の Na イオン濃度、pH 及び銅粒子の比抵抗値をまとめた。超純水洗浄をしないものは合成液中の Na イオン濃度が >9999 ppm と高く比抵抗値も測定できなかった。これは、不純物が銅粒子表面に多量に存在し焼結を阻害したと考えられる。一方、銅スラリーの Na イオン濃度を超純水洗浄により 250 ppm 以下にして調製した銅ペーストは、Na イオン濃度が低いほど銅膜が高抵抗になることが明らかとなった。過剰な超純水洗浄はスラリーの pH を低下させ、これが銅粒子表面の酸化を促したことで焼結特性が低下したものと推測した。

Table 3.1 洗浄工程での液相の Na イオン濃度と pH 及び
銅ペースト焼成膜の比抵抗

Na ion conc. (ppm)	pH	Electrical Resistance ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
>9999	—	Over Load
250	9.7	21
60	9.3	23~25
24	8.8	23~26
1	6.4	26~27

3.2.3 銅ペースト中の銅濃度が銅膜の比抵抗値へ与える影響

銅濃度を変えて調製した銅ペーストの焼結特性を調査した。Table 3.2 に銅ペースト中の銅濃度、リフロー焼成条件及び焼結特性をまとめた。焼成条件に関わらず高銅濃度で銅ペーストを調製した銅膜の方が低抵抗であった。銅ペースト中の銅濃度が高いほど、銅膜中の銅密度が高くなるため低抵抗化したと考えられる。

Table 3.2 銅濃度が異なる銅ペーストのリフロー焼成条件と銅膜の比抵抗値

Cu conc. (wt. %)	Sintering Condition (Atmosphere: N ₂)		Electrical Resistance ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
	Temp. (°C)	Time (min.)	
74	200	30	95
78	200	30	24
80	200	30	16

3.2.4 焼成温度の影響と耐酸化性の評価

銅濃度を 80 wt.% に調製した銅ペーストを常圧、窒素雰囲気下で温度 180 °C、200 °C、230 °C、260 °C の 4 条件とし 30 分間リフロー焼成し、焼成温度の影響を調査した。

Figure 3.5 に銅ペーストを焼成して得られた銅膜の比抵抗値と銅膜断面の SEM 像を示す。それぞれの焼成温度における銅膜の比抵抗値、結晶子サイズ、結晶子サイズ比率（比率：焼成後の結晶子サイズ／焼成前の結晶子サイズ）を Table 3.3 に示す。焼成温度の上昇に伴い結晶子サイズが大きくなり、かつ、銅膜は低抵抗化した。銅膜断面の SEM 像から焼成温度の上昇に伴い粒子間の焼結が進み、260 °C 焼成では焼成前の銅粒子を確認することができないほどの焼結状態であることが確認された。調製した銅ペーストは常圧・窒素雰囲気下・200 °C 程度の焼成で銅粒子間が焼結し、実用化可能なレベルの比抵抗値を有する導体膜が得られることがわかった。また、200 °C 焼成で得られた銅膜(比抵抗値:16 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)を熱風乾燥機(大気)で加熱処理(150 °C×24 h)し、取り出した後に比抵抗値を測定したところ 16 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、市場が要求する耐酸化性を有することが明らかとなった。

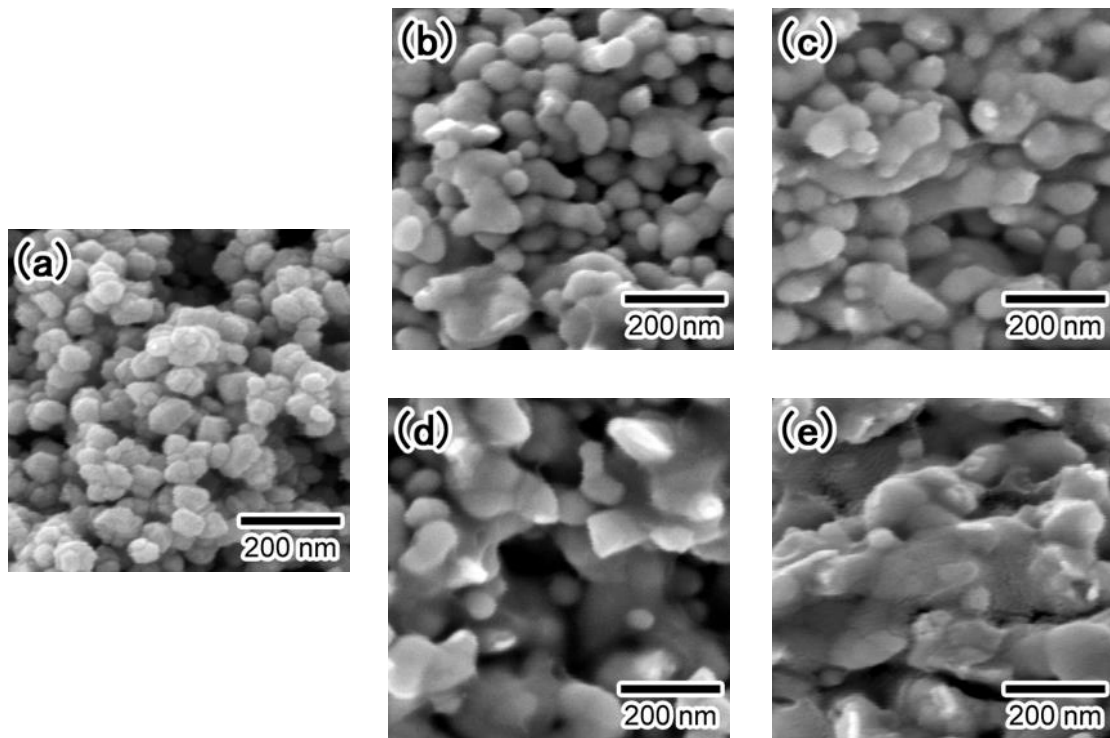
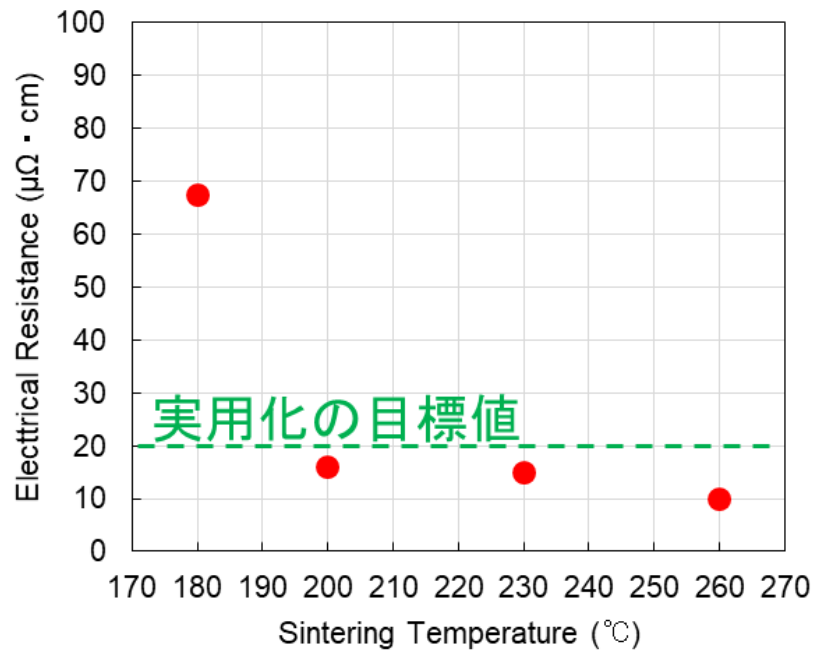


Figure 3.5 銅濃度 80 wt.%の銅ペーストを焼成して得られた銅膜の比抵抗値と銅膜断面のSEM像

上図：銅膜の比抵抗値

下図：銅膜断面のSEM像

(a) 焼成前、(b) 180 °C×30 min.、(c) 200 °C ×30 min.、

(d) 230 °C×30 min.、(e) 260 °C ×30 min.

Table 3.3 各焼成温度における銅膜の比抵抗値、結晶子サイズ、結晶子サイズ比率
(結晶子サイズ比率：焼成後の結晶子サイズ／焼成前の結晶子サイズ)

Cu conc. (wt. %)	Sintering Condition (Atomosphere: N ₂)		Electrical Resistance ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Crystallite size (nm)	The ratio of the crystallite size (-)
	Temp. (°C)	Time (min.)			
84	180	30	67.5	26.3	1.88
84	200	30	16	32.8	2.34
84	230	30	15	40.8	2.91
84	260	30	10.0	42.1	3.01

3.2.5 銅ペースト処方の収縮調整剤添加量の影響

金属ナノ粒子を焼結型金属ペーストに用いた場合、ナノ粒子の焼結に伴う大幅な体積収縮により焼結体へクラックが発生する問題が起こる。回路形成材料として用いる場合、クラック発生による断線や導通不良が起こる。又、ダイアタッチ材料として用いる場合、クラックが起点となり接続構造の破断が起こり、接合強度が低下する懸念がある。さらに焼結に伴う体積収縮は、回路や接続構造の寸法安定性を妨げる懸念がある。本研究で用いた銅ペースト処方は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを収縮調整剤として添加することで粒子焼結に伴う銅膜の収縮を抑制している。詳細は上述した特許に記載されている。本項では収縮調整剤の添加量が銅膜の比抵抗に与える影響を調査し、最適な銅ペースト処方を検討した。

Figure 3.6 に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加量を変えて調製した銅ペーストを窒素雰囲気下、180 °C×1 h 焼成して得られた銅膜の比抵抗値を、Figure 3.7 には得られた銅膜のデジタルマイクロスコープ観察像を示す。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加量が 5 wt. % as Cu のときに比抵抗値が最も低くなり、4 wt. % as Cu 以下の濃度では比抵抗値が上昇した。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加量が 4 wt. % as Cu 以下の濃度では膜観察像において多数のクラックが確認されたことから、粒子焼結に伴う銅膜の収縮を抑制できず、クラックが発生し比抵抗値が上昇したと推測した。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加量が 6 wt. % as Cu 以上の濃度で

は、クラックの発生は無いものの、絶縁成分である収縮調整剤が多いための高抵抗化したと推測した。

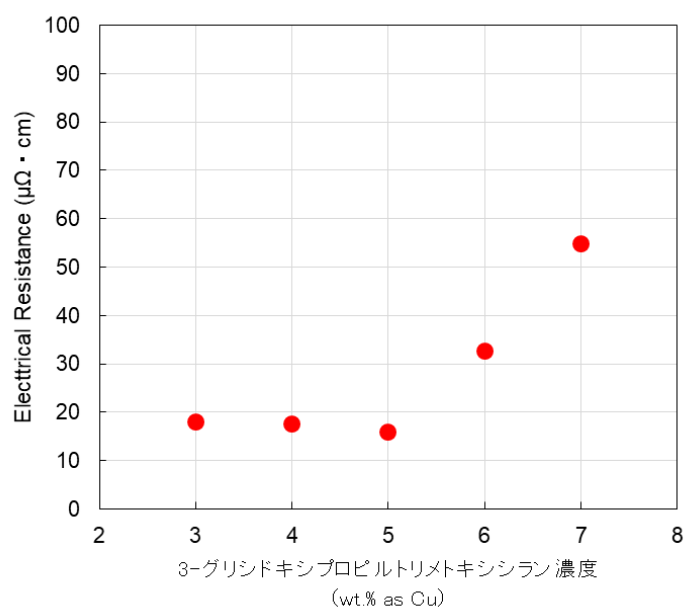


Figure 3.6 3-グリンドキシプロピルトリメトキシシランの添加量を変えて調製した銅ペーストを窒素雰囲気下、180 °C×1 h 焼成して得られた銅膜の比抵抗値

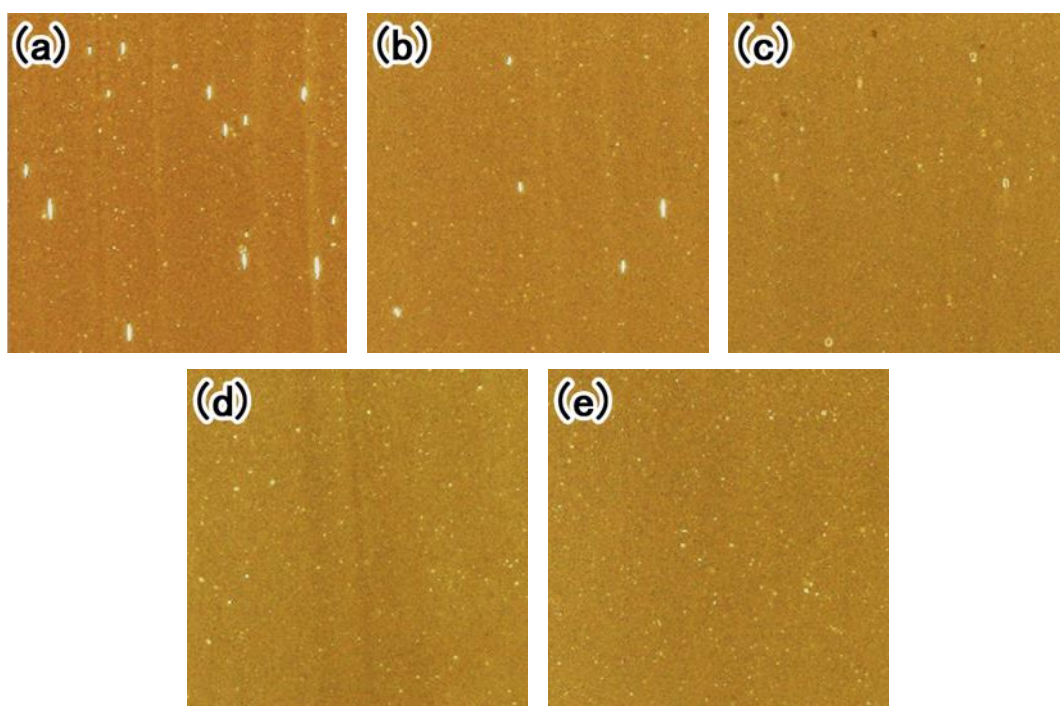


Figure 3.7 3-グリンドキシプロピルトリメトキシシランの添加量を変えて調製した銅ペーストを窒素雰囲気下、180 °C×1 h 焼成して得られた銅膜のデジタルマイクروسコープ観察像

3-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン添加量：(a) 3 wt. % as Cu、(b) 4 wt. % as Cu、(c) 5 wt. % as Cu、(d) 6 wt. % as Cu、(e) 7 wt. % as Cu

3.3 銅ペーストの回路形成材料やダイアタッチ材料としての応用

第1章で述べた通り、PE技術（FHE）では耐熱温度が260°C以下のプラスチック基板（フレキシブル基板）の利用が必須である。これまで示した結果から、本研究の銅ナノ粒子を用いた銅ペーストは180°C程度でも低抵抗な導体膜が得られる。この温度域で利用できるフレキシブル基板は、PI（ポリイミド）とPEN（ポリエチレンナフタレート）である。PC（ポリカーボネート）やPET（ポリエチレンテレフタレート）基板はさらに焼成温度を下げなければ利用できない。本銅ペーストはPIやPENフィルム上に回路形成できる可能性が有る。また、ダイアタッチ材料として銅ペーストに要求される焼成条件と比抵抗値も満たしているため本銅ペーストを利用できる可能性がある。本項では調製した銅ペーストをフレキシブル基板へ印刷し配線形成性（配線厚と印刷特性）を評価し、また、ダイアタッチの模擬接続構造体を作製しダイシェア強度を評価する。

3.3.1 実験

フレキシブル基板への銅配線形成

フレキシブル基板として耐熱温度が240°Cのポリイミド（PI）と180°Cのポリエチレンナフタレート（PEN）にライン&スペース（L/S）：40 μm/40 μm～90 μm/90 μmのスクリーン版を用いて銅ペーストを印刷した後に焼成し、銅配線を試作し配線形成性を調査した。なお、PIは宇部興産（株）製のユープレックス（厚み：25 μm）を用い、PENは帝人（株）製のテオネックス Q65FA（厚み 200 μm）を用いた。

Figure 3.8 にフレキシブル基板への銅配線形成フローを示す。銅ペーストは、L/S が 40 μm/40 μm～90 μm/90 μm に加工されたパターンを有するスクリーン版（（株）東京プロセスサービス製）と手刷機（株式会社ミノグループ製、スクリーン印刷 WHT）を用いて基板にスクリーン印刷し、リフロー電気炉を用いて窒素雰囲気下、200°C×30 min. 焼成した。試作した配線はデジタルマイクロスコープで観察し、レーザー干渉計で配線厚と形状を評価した。

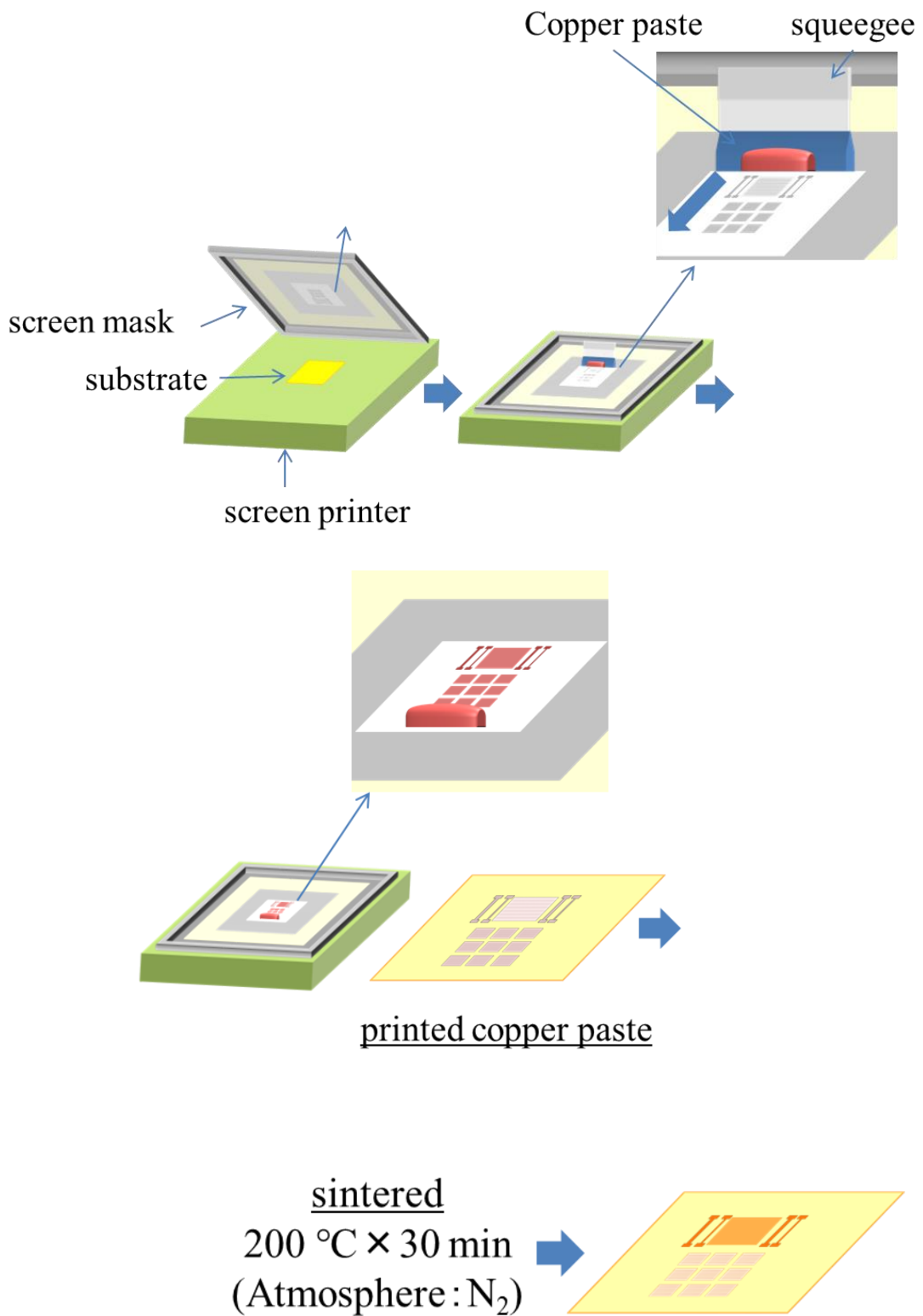


Figure 3.8 フレキシブル基板への銅配線形成フロー

ダイアタッチ模擬接続構造の作製と接合強度評価及び接合界面の観察

Figure 3.9 にダイアタッチ模擬接続構造の作製フローを示す。1 mm×1 mm のパターンを有するメタルマスクと手刷機を用いて、基材と見立てた 5 mm×5 mm×1 mm の無酸素銅板に銅ペーストを印刷した。印刷した銅ペースト上にチップと見立てた 3 mm×3 mm×1 mm の無酸素銅板をマウントし、窒素雰囲気下、180~260 °C×30 min. 焼成し模擬接合体を得た。なお、無酸素銅基板は (株) アイジェクトから購入し、使用前に 4,000 番の耐水研磨紙で研磨した後にアセトンで超音波洗浄 (3 回) して試験に用いた。

得られた接合体についてボンドテスターで接合強度を測定した。また、銅インクと銅基板の接合界面付近を収束イオンビーム装置 (FIB) で断面加工し、STEM で接合状態を観察した。

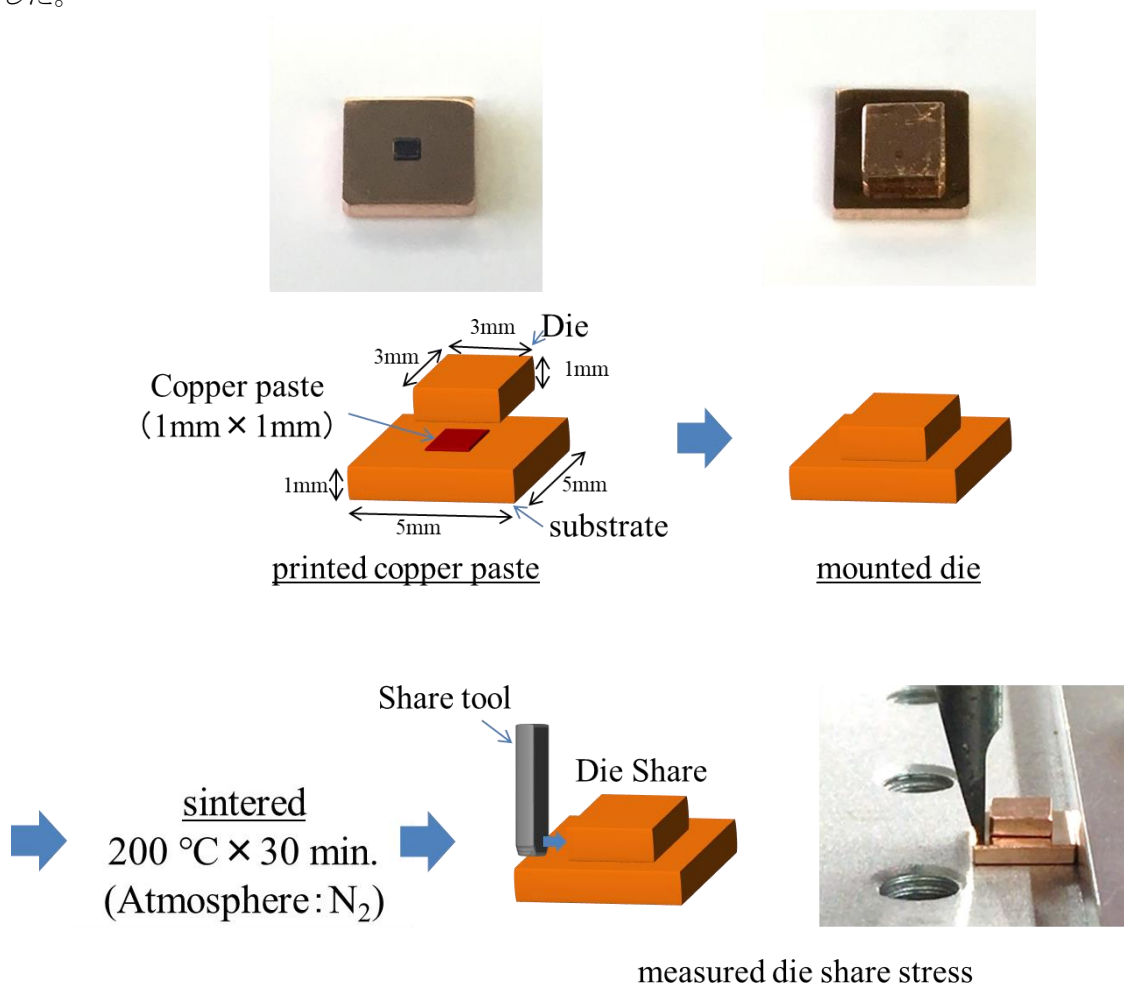


Figure 3.9 ダイアタッチ模擬接続構造の作製フロー

キャラクターゼーション

- ・ 試作配線の観察と配線間隔の測定

装置：オリンパス（株）製、デジタルマイクロスコープ DSX510

- ・ 試作配線の配線厚の測定

装置：ZYGO コーポレーション製レーザー干渉計 ZYGO

- ・ 模擬接続構造の接合強度測定

装置：XYZTEC 製ボンドテスター Condor Sigma

ダイシェア条件：シェアツールスピード： $50\mu\text{m s}^{-1}$

- ・ FIB 装置による模擬接続構造の接合界面の断面加工

装置：(株)日立ハイテクノロジーズ社製 FB2100

加工条件：FIB にて TEM 薄片試料を作製後、Ga イオンダメージを除去するため
ブロードイオンミリング装置（※）にて仕上げ加工を実施した。

※ブロードイオンミリング装置：Fischione 社製 Model 1040

- ・ STEM による模擬接続構造の接合界面の観察

装置：日本電子（株）製 JEM-2100F

加速電圧：200 kV

エミッション電流：20 μA

3.3.2 フレキシブル基板への銅配線形成

Figure 3.10 に PI と PEN に電極配線を印刷し、窒素雰囲気、 $200^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min.}$ リフロー焼成して得られたフィルムの写真を示す。得られた膜は基板を湾曲させても破断することなく、柔軟性を有していた。

Figure 3.11 に銅ペーストを PI 又は PEN にスクリーン印刷版の $L/S=40/40\ \mu\text{m}$ 、 $50/50\ \mu\text{m}$ 、 $90/90\ \mu\text{m}$ で印刷し窒素雰囲気、 $200^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min.}$ リフロー焼成して作製した試作配線のデジタルマイクロスコープ観察像とレーザー干渉計で観察した 3 次元観察像及びデプスプロファイル像を示す。リフロー焼成後に得られた配線の L/S は、 $50/30\ \mu\text{m}\sim 120/70\ \mu\text{m}$ であった。スクリーン印刷版の L/S が $40/40\ \mu\text{m}$ の場合、得られた L/S は $50/30\ \mu\text{m}$ でクラックも無い良好な形状をしていた。スクリーン印刷版のサイズ通りに配線は形成されていないが、所望する L/S を得るためのスクリーン印刷技術はノウハウが多く（版サイズ、印刷スピード、スキージ角度、etc.）、本論文では試作配線形成に留める。また、デプスプロファイルから作製した配線の厚みは $8\sim 14\ \mu\text{m}$ であった。調製した銅ペーストは市場ニーズをクリアできる厚膜、かつ、微細配線の形成が可能であった。

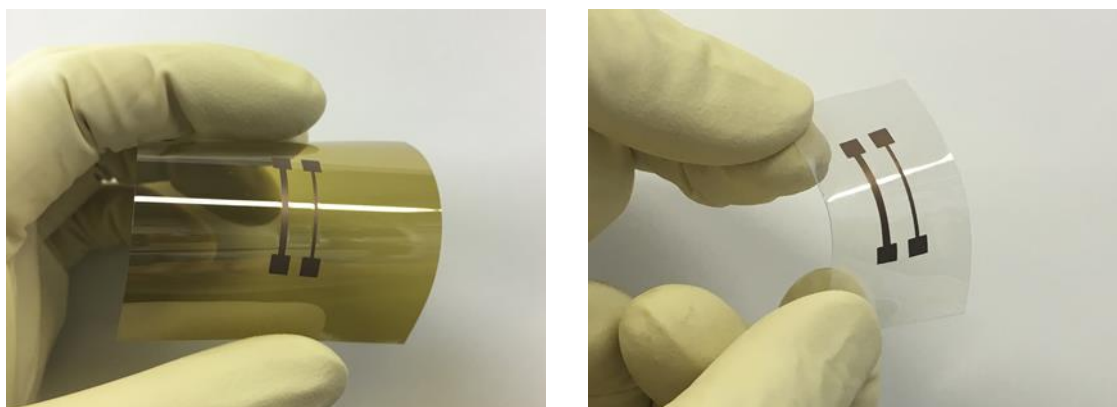


Figure 3.10 PI と PEN に電極配線を印刷し窒素雰囲気、 $200^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min.}$ リフロー焼成して得られたフィルムの写真
(左図) PI フィルム、(右図) PEN フィルム

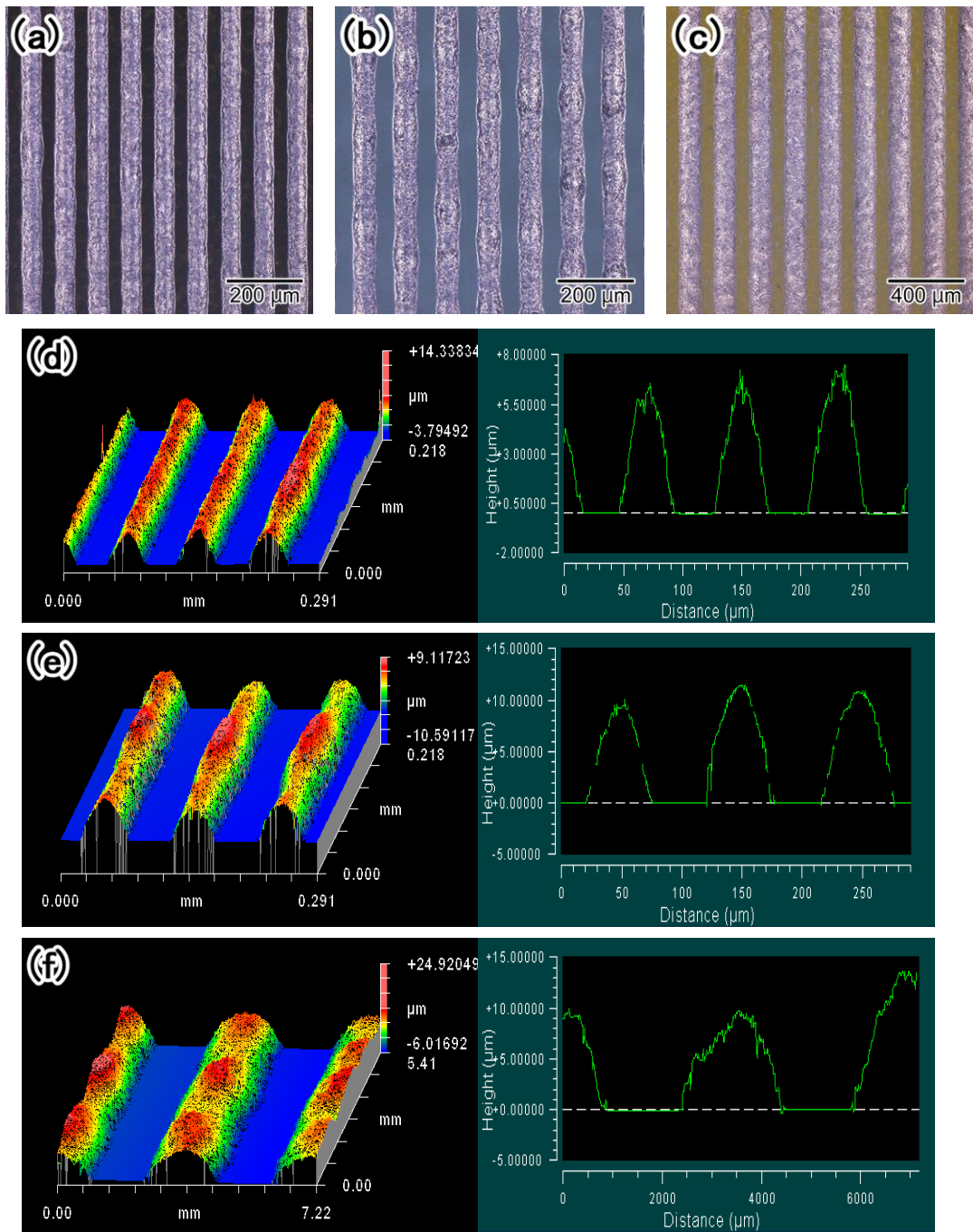


Figure 3.11 銅ペーストをPI又はPENにスクリーン印刷版のL/S=40/40 μm、50/50 μm、90/90 μmで印刷し窒素雰囲気、200 °C×30 min. リフロー焼成して作製した試作配線のデジタルマイクロ鏡観察像とレーザー干渉計で観察した3次元観察像とデプスプロファイル像

(デジタルマイクロ鏡観察像)

スクリーン印刷版のL/S: (a) 40/40 μm、(b) 50/50 μm (c) 90/90 μm

(レーザー干渉計観察像 (左: 3次元観察像、右: デプスプロファイル))

スクリーン印刷版のL/S: (d) 40/40 μm、(e) 50/50 μm (f) 90/90 μm

3.3.3 ダイアタッチ模擬接続構造の作製と接合強度及び接合界面の観察

Figure 3.12 に窒素雰囲気、180 °C、200 °C、260 °C×30 min.リフロー焼成して得たダイアタッチ模擬接続構造のダイシヤ強度を示す。n-3 での平均接合強度は 180 °C 焼成で 17 MPa、200 °C 焼成で 36 MPa、260 °C 焼成で 33 MPa であった。

実用化の目標値であるダイシヤ強度 30 MPa を 200 °C 焼成でクリアできることが確認され、ダイアタッチ材料として有望であることが示された。

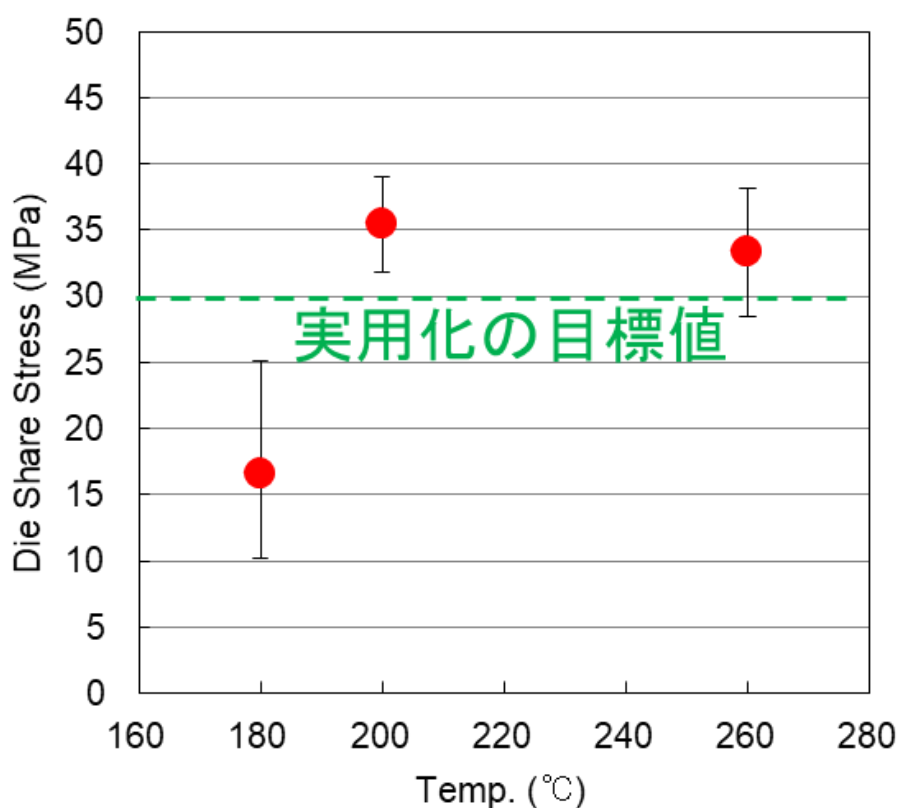


Figure 3.12 窒素雰囲気、180 °C、200 °C、260 °C×30 min. リフロー焼成して得たダイアタッチ模擬接続構造のダイシヤ強度

Figure 3.13 に窒素雰囲気、200 °C×30 min.リフロー焼成して得た模擬接続構造の銅基板と銅ペースト焼結体の接合界面を断面加工し STEM で観察した結果を示す。

銅基板と銅ペースト焼結体の銅粒子が、200 °C 焼成でもネッキングしていることが確認された。ネッキング部分をさらに詳細に観察したところ銅基材と銅粒子界面の結晶方位が

揃っていることが確認された。調製した銅ペーストは 200 °C 焼成で銅基材と銅粒子界面で銅原子が相互拡散し、金属結合することで強固な接合体を形成したと推測された。

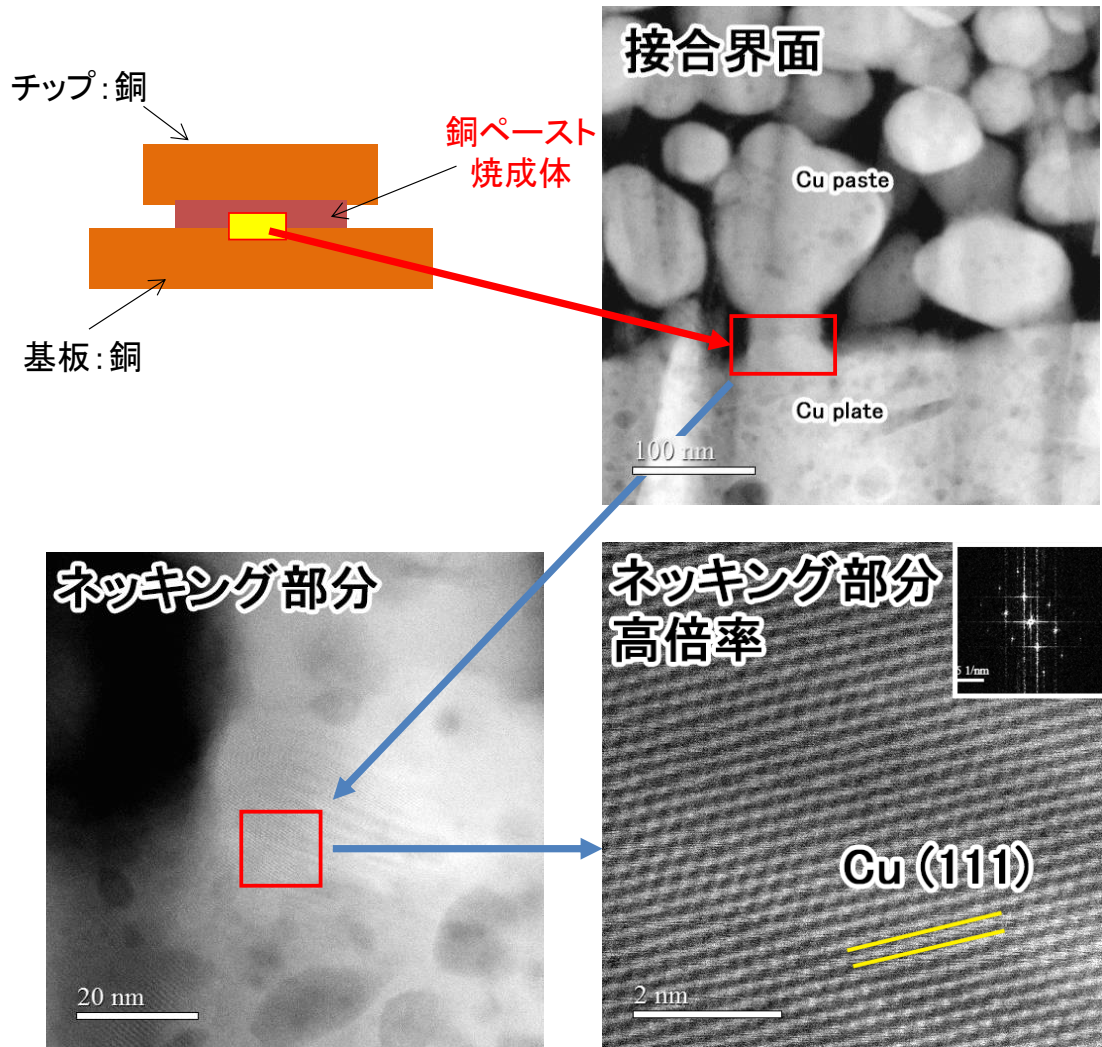


Figure 3.13 窒素雰囲気、200 °C×30 min.リフロー焼成して得た模擬接続構造の銅基板と銅ペースト焼結体の接合界面の STEM 像

3.4 結言

本章では、第二章で高分子を使用せずに調製した銅ナノ粒子を原料に銅ペーストを調製し、フレキシブル基板への銅配線形成材料、又は、ダイアタッチ材料としての特性を評価することを目的とした。調製した銅ナノ粒子を利用した銅ペーストは、窒素雰囲気下の低温焼成（200°C×30 min）で良好な焼結特性を示した。また、収縮調整剤の濃度を最適化すると、窒素雰囲気下 180°C×60 min.の焼成条件でも実用化レベルの比抵抗値（16 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）と耐酸化性を示した。

銅ペーストは PEN や PI フィルムに厚膜配線形成可能（厚：8~14 μm ）、かつ、微細配線形成が可能であった。ダイアタッチに銅ペーストを使用した模擬接合体（チップ：銅／基板：銅）は、窒素雰囲気下の低温焼成（200°C×30 min）で、高いシヤ強度（>30 MPa）を示し、これは 200°C 程度の低温焼成でも銅基材と銅粒子の界面で銅原子の相互拡散が進行し、金属結合することに起因することを明らかにした。

現在、世界 Top の低温焼結型銅ペースト（三井金属鉱業（株）製、常圧・窒素雰囲気下・260°C 焼成品）を凌駕する低温焼結性を有する銅ペーストの調製に成功した。

第四章

銅ナノ粒子の生成機構および銅ペーストの低温焼結性の解明

4.1 緒言

これまでに NTA 銅錯体のヒドラジン還元により、高分子類を使用せず、球状の多結晶な銅ナノ粒子の合成に成功し、合成時の pH、NTA 濃度、ヒドラジン濃度、温度を調整することで生成する銅粒子サイズの制御が可能であった（一次粒子径の制御範囲は 35 nm~100 nm）。また、銅ナノ粒子を原料に調製した銅ペーストは、窒素雰囲気下の低温焼成（200 °C×30 min.）で良好な焼結特性を示した。さらに銅ペースト処方を最適化すると窒素雰囲気下 180 °C×60 min.の焼成条件でも実用化レベルの比抵抗値（16 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）と耐酸化性を示した。銅ペーストは PEN や PI フィルムに厚膜配線形成可能（厚：8-14 μm ）、かつ、微細配線形成が可能であることを明らかにした。しかし、市場から強く要求されるのは、さらなる焼成温度の低温化である。これは、2025 年以降の IoT 社会において、センサーデバイス等をポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）基板で作製する動きがあるためである。

PET 基板の耐熱性は 75 °C~140 °C とされ、市場からは 120 °C 以下の焼成で、焼結する銅ペーストが望まれている。また、次世代の SiC パワーデバイス用のダイアタッチ材料としてもさらなる焼成温度の低温化が望まれている。実際のダイアタッチ工程は 300 °C~350 °C の焼成により SiC チップと基板を接合するため、より低温で焼結できる銅ペーストであれば、300 °C~350 °C の焼成により銅粒子間のネッキングがさらに豊かになり、接合強度もさらに向上すると考えられているからである。

<本章の目的>

本章の目的は、さらなる低温焼結性付与のための粒子生成機構と焼結機構の解明である。そこで銅ナノ粒子生成機構の解明と銅ナノ粒子と銅ペーストの低温焼結特性の解明を行い、さらなる低温焼結性を付与できるか明らかとする。

4.2 水溶性銅錯体の溶液相室温還元による銅ナノ粒子生成機構の解明

4.2.1 実験

用いた試薬

水溶性銅錯体の溶液相室温還元反応には以下の試薬を用いた。全ての化学薬品は、特に精製することなく購入した状態で使用した。

- ・ニトリロ三酢酸二ナトリウム (NTA・H・2Na、99.5 %、キレスト株式会社)
- ・水酸化銅 (Cu(OH)₂、90.0 %、富士フイルム和光純薬株式会社)
- ・水酸化ナトリウム (NaOH、97.0 %、関東化学株式会社)
- ・硝酸 (HNO₃、60～61 %、富士フイルム和光純薬株式会社)
- ・ヒドラジン・一水和物 (N₂H₄・H₂O、98.0%、関東化学株式会社)
- ・エタノール (CH₃CH₂OH、99.5 %、関東化学株式会社)、

溶媒としての水は、電気抵抗率 17.5 MΩ・cm の超純水をメンブレンフィルターでろ過してから使用した。

銅ナノ粒子生成反応における固相析出物（中間生成物）の調査

容量 500 cc のビーカーに錯化剤を NTA とした水溶性銅錯体溶液を 200.0 g 秤量しマグネチックスターラーで攪拌しながら還元剤である N₂H₄ 溶液 50.0 g を約 10 秒間で一括添加し反応を開始した。

ヒドラジン水溶液添加後、所定時間でチュービングポンプを用いて反応液をサンプリングし、即座にメンブレンフィルターでろ過し固液分離した。続いてメンブレンフィルターの上部から固形分に対し超純水を通液させ洗浄した後、エタノールを通液させ洗浄した。その後、得られた固形分を真空乾燥し乾燥粉末を得た。Figure 4.1 に銅ナノ粒子合成フローとサンプリング法を示す。

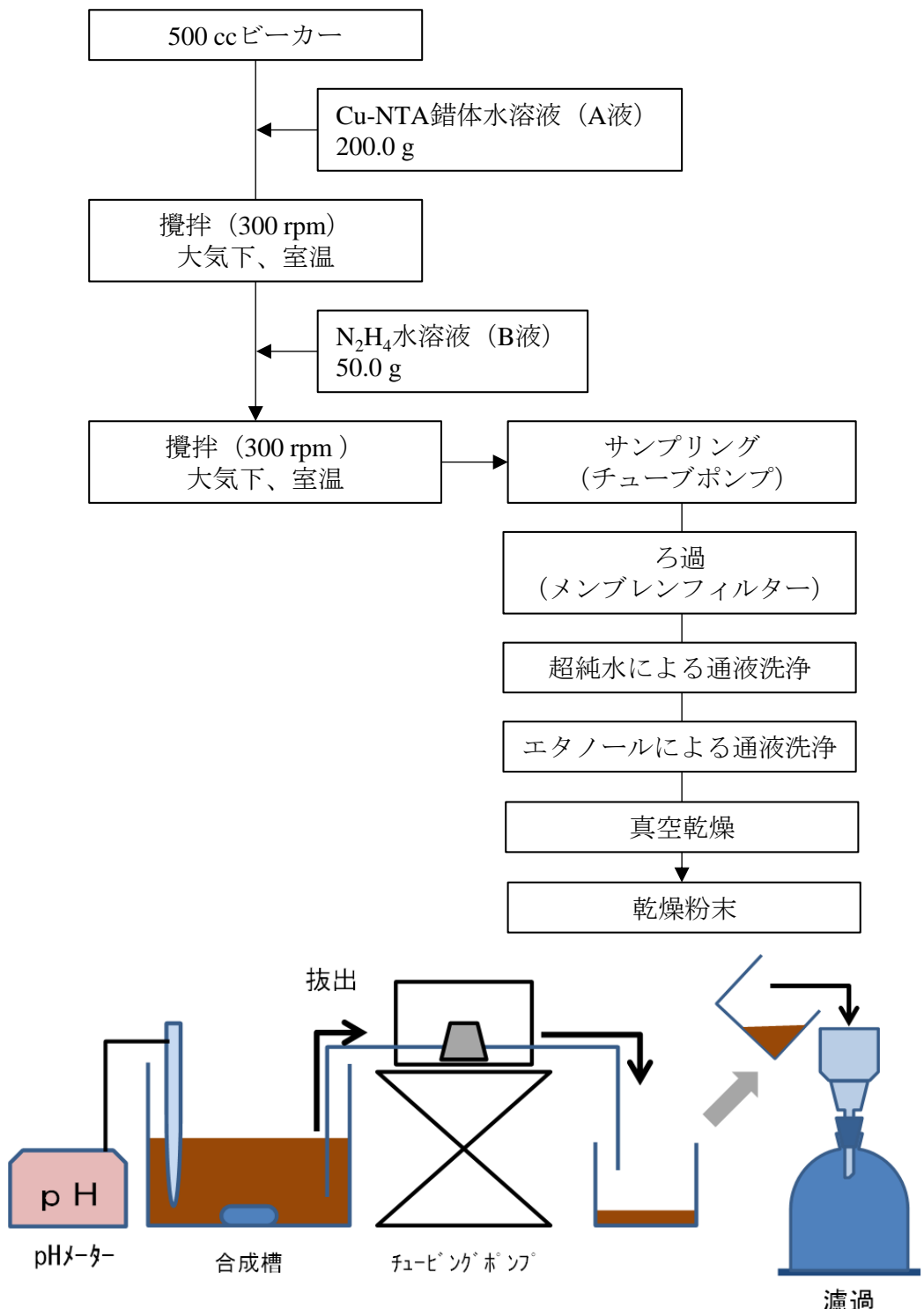


Figure 4.1 銅ナノ粒子合成フローとサンプリング法
 (合成条件) [Cu²⁺] : 0.27 M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 1.0、N₂H₄/Cu : 4、
 エージング : 室温

紫外・可視分光法 (UV-vis) を利用した銅ナノ粒子生成反応機構の調査

銅粒子スラリーの UV-vis 吸収スペクトル測定

三井金属鉱業 (株) 製のサブミクロンサイズの銅粒子とエタノールを混合し、これをジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカー処理し、銅エタノールスラリーを得た。この銅エタノールスラリーを所望の濃度となるよう超純水で希釈した後、超音波ホモジナイザーで分散処理して UV-vis 測定用の銅スラリーを得た。この銅スラリーについて光路長 10mm の光学セルを用いて UV-vis 吸収スペクトルを調査した (Figure 4.2)。

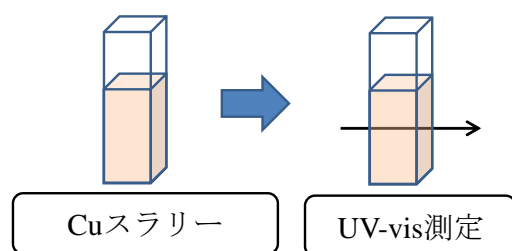


Figure 4.2 銅エタノールスラリーの UV-vis 吸収スペクトル測定

Cu₂O スラリーの UV-vis 吸収スペクトル測定

三井金属鉱業 (株) 製の Cu₂O ナノ粒子と超純水を試験管に加え、超音波ホモジナイザーで分散処理して Cu₂O スラリーを得た。その後、銅濃度が 5×10^{-4} M となるように Cu₂O スラリーを超純水と NaOH 水溶液 (0.1 wt.%) で希釈し Cu₂O スラリーを得た。最終の NaOH 濃度は 1×10^{-4} M であり、pH は 9.8 であった。この Cu₂O スラリーについて光路長 10mm の光学セルを用いて UV-vis 吸収スペクトルを調査した (Figure 4.3)。

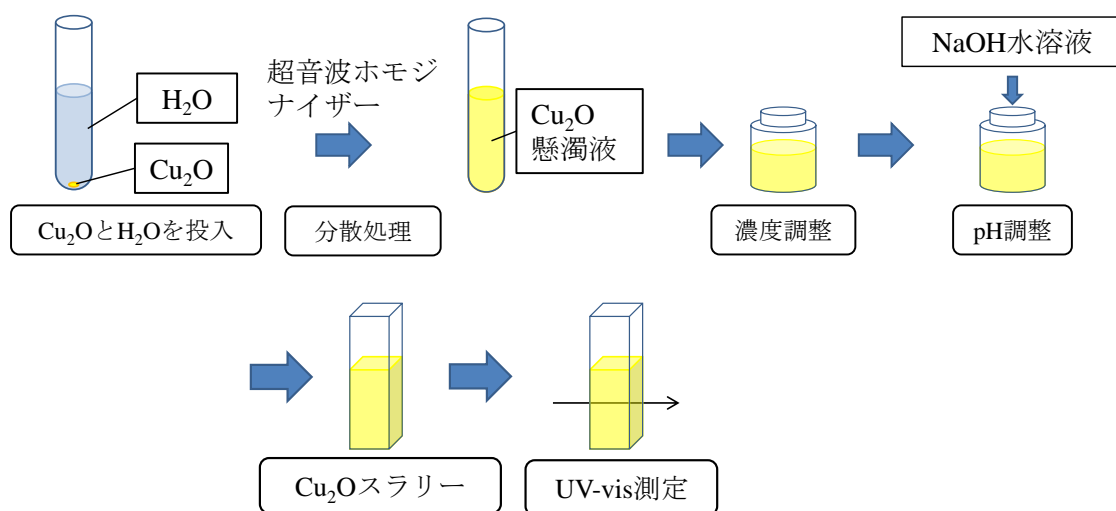


Figure 4.3 Cu₂O エタノールスラリーの UV-vis 吸収スペクトル測定フロー

NTA 銅錯体水溶液の UV-vis 吸収スペクトルの pH 依存性調査

[Cu²⁺] : 1×10⁻³ M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 0、HNO₃/Cu : 1.0 で調製した pH 4.93 の NTA 銅錯体を 1 L のビーカーに 200 g 添加し、これに MCPD の含浸プローブと pH 電極を投入し攪拌を開始した。その後、[Cu²⁺] : 1×10⁻³M、NTA/Cu : 2.0、NaOH/Cu : 12.6 で調製した pH 11.88 の NTA 銅錯体を少しずつ添加しながら、pH と UV-vis 吸収スペクトルを測定した。Figure 4.4 にマルチチャンネル分光器 (MCPD9800) を用いた NTA 銅錯体水溶液の pH 依存性の UV/in-situ 測定フローを示す。

NTA 銅錯体の N₂H₄ 還元反応の UV-vis 吸収スペクトル変化のモニタリング

[Cu²⁺] : 5×10⁻⁴ M、1×10⁻³ M、1×10⁻² M で調製した NTA 銅錯体を 1 L のビーカーに 400.00g 添加し、MCPD の含浸プローブと pH 電極を投入し攪拌を開始した。その後、N₂H₄/Cu : 40.1 の濃度で N₂H₄ 水溶液 100.00 g を一括添加し、pH と UV-vis 吸収スペクトルを測定した。Figure 4.5 にマルチチャンネル分光器 (MCPD9800) を用いた NTA 銅錯体のヒドラジン還元反応の UV/in-situ 測定フローを示す。

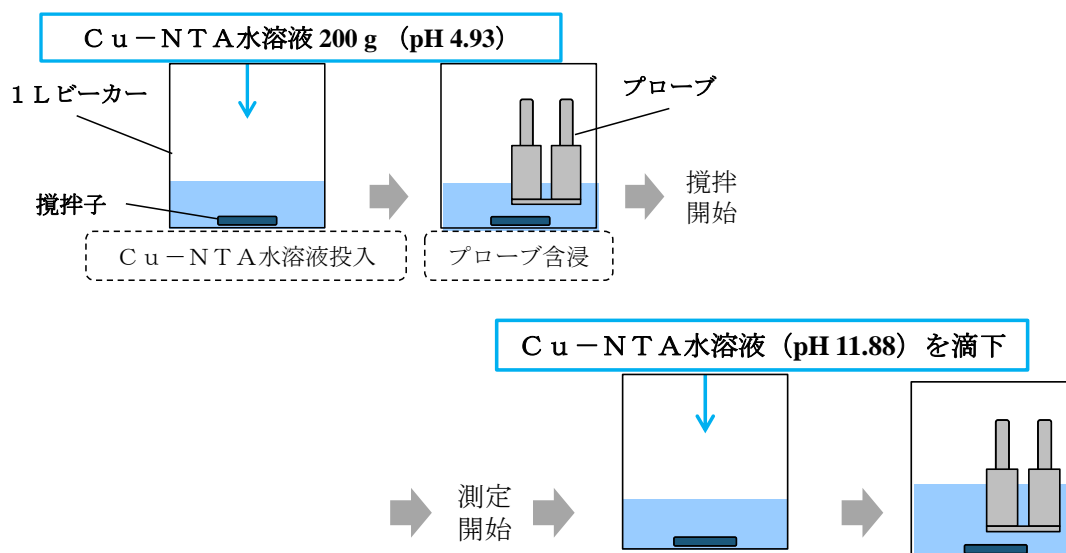


Figure 4.4 マルチチャンネル分光器 (MCPD9800) を用いた NTA 銅錯体水溶液の pH 依存性の UV/in-situ 測定フロー

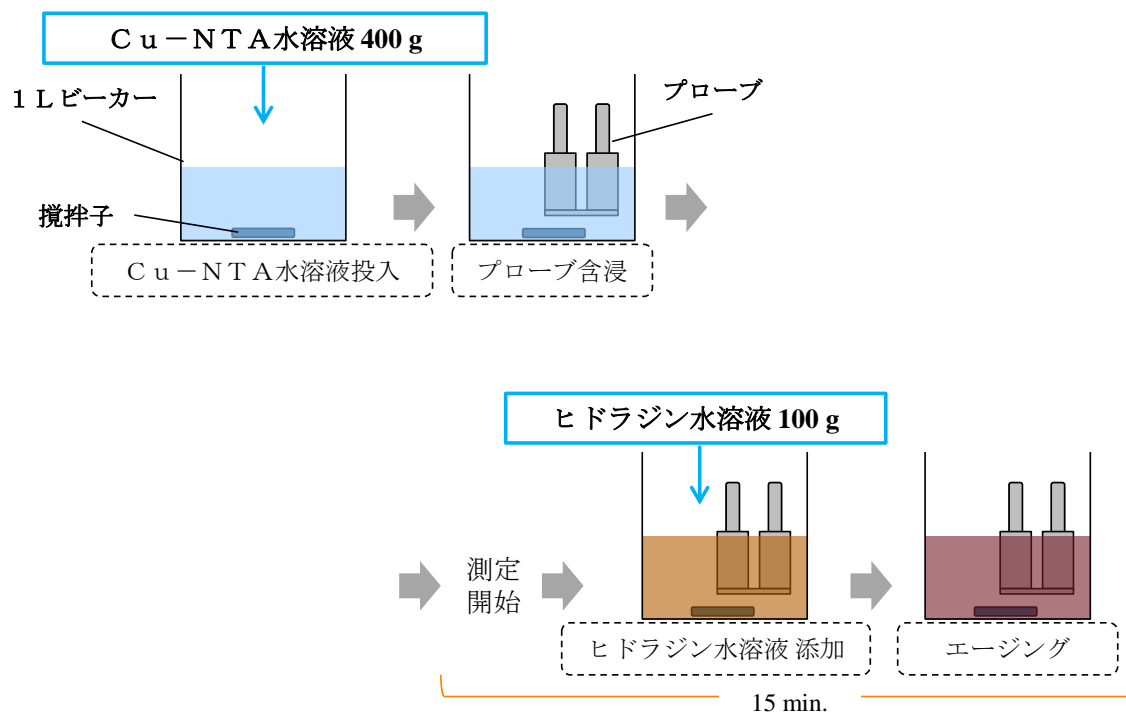


Figure 4.5 マルチチャンネル分光器（MCPD9800）を用いたNTA銅錯体水溶液の N_2H_4 還元反応のUV-vis in-situ測定フロー

キャラクターゼーション

粒子形態と粒子径は走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて評価した。

また、銅粒子生成の反応機構解明に紫外・可視分光法（UV-vis）を用いて考察した。

・走査型電子顕微鏡（SEM）

装置：日本エフイー・アイ（株）製XL30SFEG

加速電圧：5 kV

エミッション電流：

・pH測定

測定装置：堀場製作所製 pH@navi

使用電極：堀場製作所製 9615S-10D

・紫外・可視分光法 (UV-vis)

Ex-situ 測定

装置：株式会社日立ハイテクノロジーズ製 U-3310 型分光光度計

測定条件：波長範囲：200～800 nm

測定モード：透過

光路長：1～10 mm (使用した光学セルの光路長)

In-situ 測定

装置：大塚電子株式会社製 マルチチャンネル分光器 MCPD-9800

測定条件：波長範囲：152.7～863.4 nm

測定モード：透過

露光時間：0.697 sec.

測定間隔：10 sec.

4.2.2 水溶性銅錯体の溶液相室温還元反応における固相析出物の調査

NTA 銅錯体に N_2H_4 を添加し銅ナノ粒子を合成する反応過程の pH 変化を Figure 4.6 に、 N_2H_4 添加後、30 秒、1 分 30 秒、3 分 20 秒、5 分、5 分 40 秒、及び、7 分 30 秒でサンプリングした生成物の XRD パターンを Figure 4.7 に、粒子の SEM 像を Figure 4.8 に示す。 N_2H_4 添加直後約 30 秒間で、反応液の pH は急激に低下した。この時、析出物はサブミクロンサイズの Cu_2O であった。その後、1 分～2 分の間は pH の変動は殆ど無く安定に推移し、1 分 30 秒の時点で銅が生成していることがわかった。銅粒子の粒子径は十数 nm で Cu_2O 粒子上に析出していることが SEM 像から確認された。2 分以降、再び pH は低下し、更に XRD パターンから Cu_2O のピーク強度が弱くなり、銅のピーク強度が強くなっていることが確認された。また、SEM 像から、先に析出した Cu_2O 粒子が微細化しつつ銅粒子が成長していることが確認された。反応開始 5 分後には銅粒子単相であった。

以上の結果から、本合成法では N_2H_4 を添加すると瞬時 (30 秒以内) に中間体として Cu_2O 粒子が生成する。 N_2H_4 を添加すると瞬時 (30 秒以内) に pH が下がる理由が、多量の水酸基を消費し Cu_2O 粒子が析出することが明らかとなった。その後、銅粒子の核生成が起こり、1 分～1 分 30 秒間で銅粒子が析出し、1 分 30 秒以降に Cu_2O を消費しながら銅粒子が成長することが明らかとなった。

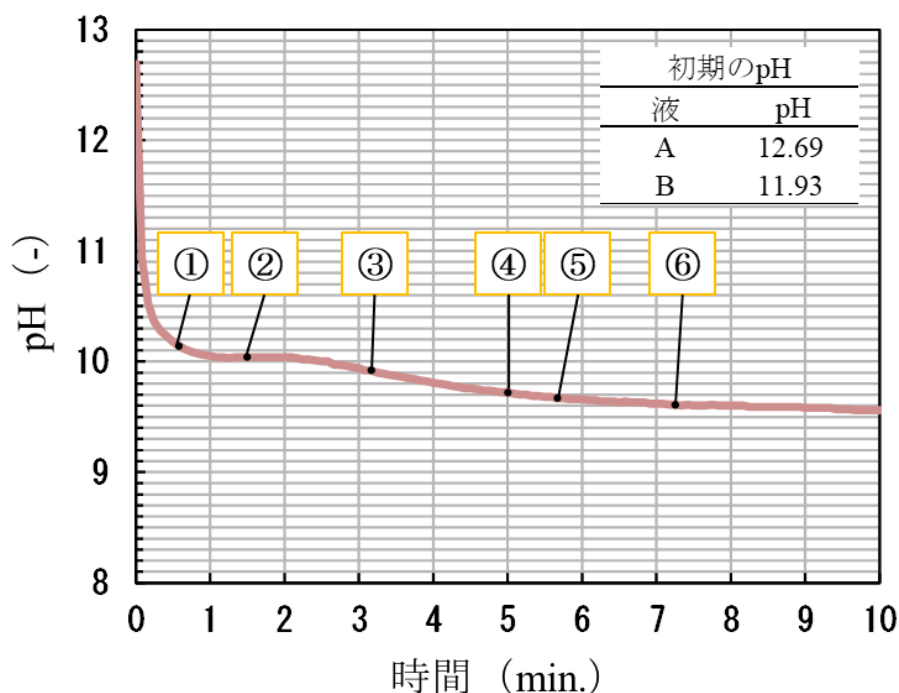


Figure 4.6 NTA 銅錯体に N_2H_4 を添加し銅ナノ粒子を合成する反応過程の pH 変化 (①～⑥はサンプリングを実施した点)

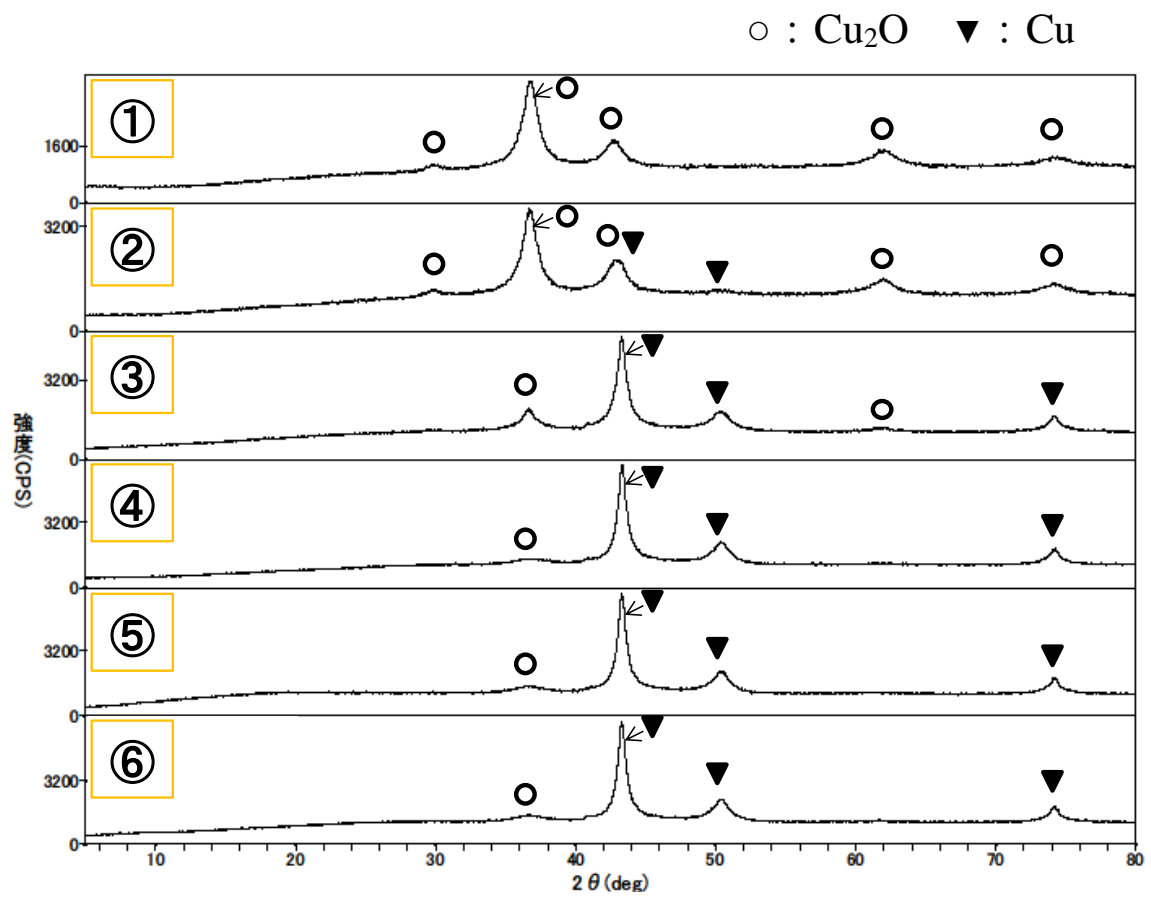


Figure 4.7 サンプリングした生成物の XRD パターン

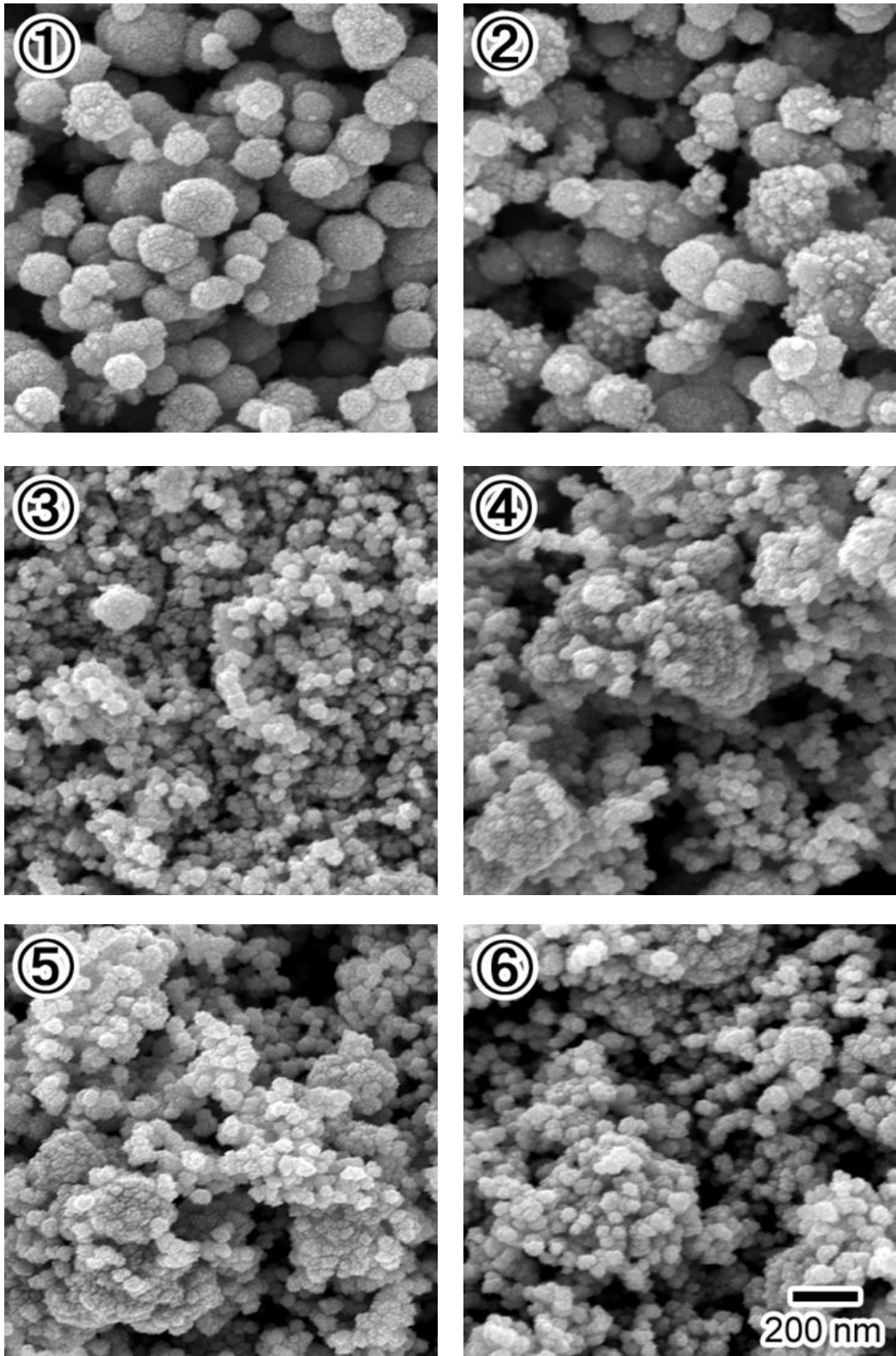


Figure 4.8 サンプリングした生成物の SEM 像

4.2.3 紫外・可視分光法 (UV-vis) を利用した銅ナノ粒子生成反応機構の考察

Figure 4.9 に銅スラリーと Cu_2O スラリーの UV-vis 吸収スペクトルを示す。銅スラリーの吸収波長は 605 nm 近傍、 Cu_2O スラリーの吸収波長は 500 nm 近傍であった。以降、これらの吸収波長を元に NTA 銅錯体の N_2H_4 還元反応における銅と Cu_2O の析出の有無を考察した。

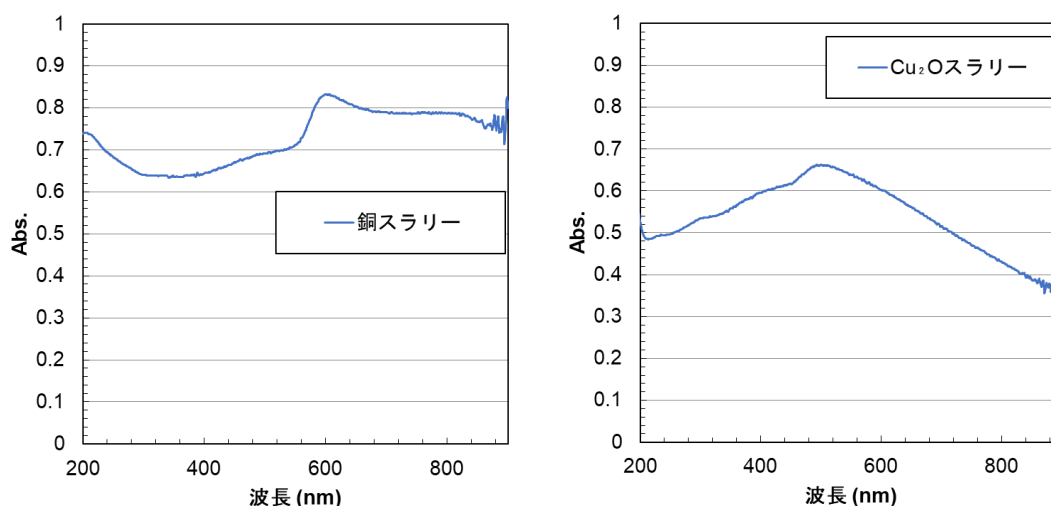


Figure 4.9 UV-vis 吸収スペクトル
左図：銅スラリー、右図： Cu_2O スラリー

Figure 4.10 に NTA 銅錯体の UV-vis 吸収スペクトルの pH 依存性を示す。NTA 銅錯体は $\text{pH} < 7$ の領域では 245 nm 付近に吸収ピークを有するスペクトルであった。 $\text{pH} 7 \sim 10$ の変化に伴い、245 nm 付近のピークは 240 nm 付近にシフトし、300 nm 付近に新たなピークが出現し、 $\text{pH} 10$ の時、240 nm と 300 nm にピークを有するスペクトルに変化した。 $\text{pH} 10 \sim 12$ の変化に伴い、240 nm 付近のピークは 230 nm 付近にシフトし、300 nm 付近のピークは 270 nm 付近にシフトし、 $\text{pH} 12$ の時、230 nm と 270 nm にピークを有するスペクトルに変化した。

水溶液熱力学計算ソフトを利用して、 $[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 、NTA/Cu : 2.0 の条件で pH を変化させた際の生成物の存在比率を示す (Figure 4.11)。この条件では $\text{pH} 7 \sim 12$ 間で NTA の 1 配位ヒドロキシ錯体、NTA の 1 配位錯体、NTA の 2 配位錯体の存在が示唆された。この結果から、Figure 4.8 で確認された $\text{pH} < 7$ 以下のピークは NTA の 1 配位錯体、 $\text{pH} 10$ 付近のピークは NTA の 2 配位錯体、 $\text{pH} 12$ 付近のピークは NTA の 1 配位ヒドロキシ錯体であると考えられる。

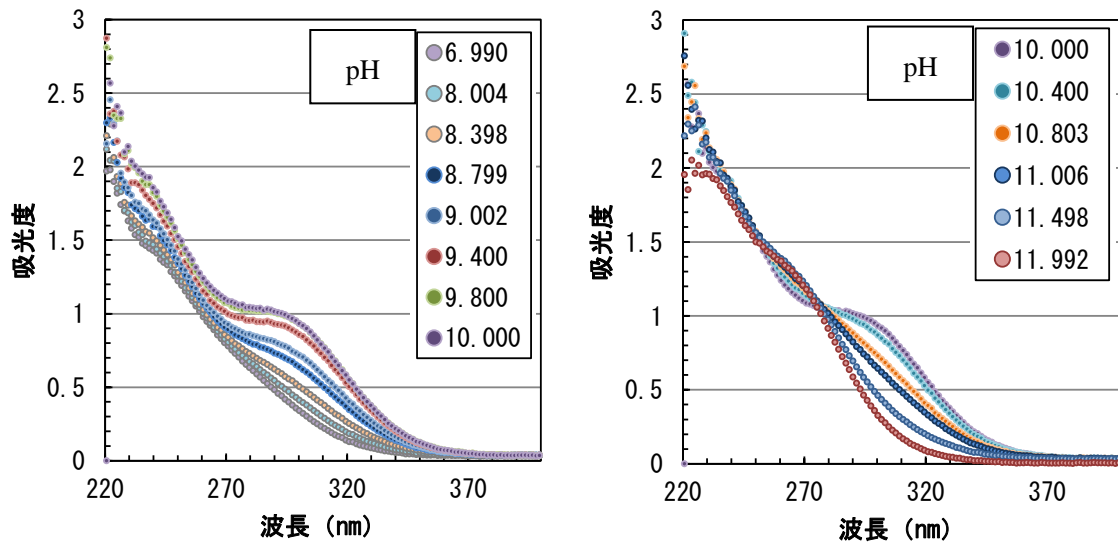


Figure 4.10 NTA 銅錯体の UV-vis 吸収スペクトルの pH 依存性
 ($[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-3} \text{M}$, NTA/Cu : 2.0)

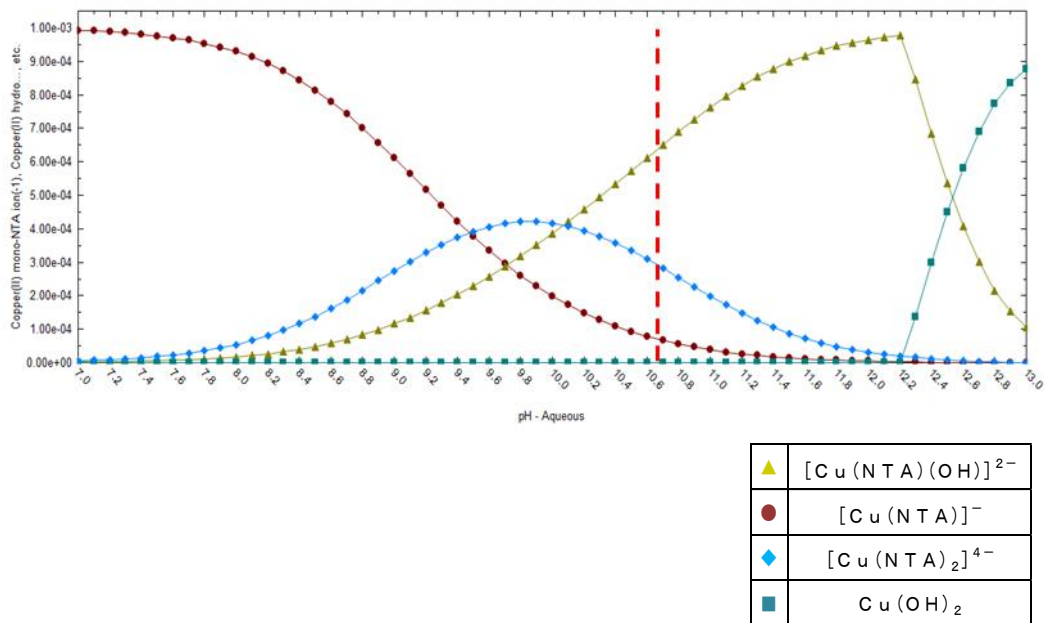


Figure 4.11 水溶液熱力学計算ソフトによる NTA 銅錯体の UV-vis 吸収
 スペクトルの pH 依存性
 ($[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-3} \text{M}$, NTA/Cu : 2.0)

Figure 4.12 と Table 4.1 に $[\text{Cu}^{2+}] : 5 \times 10^{-4} \text{M}$ の NTA 銅に N_2H_4 を添加した時の 0~120 分間における UV-vis スペクトル変化と pH 変化を示す。 N_2H_4 添加の 5 分後に可視域で Cu_2O 由来のピークが確認された。その後、90 分頃まで Cu_2O の吸光度ピークが大きくなった。

この間、紫外域では 300 nm 付近のショルダー状のピークが増大していた。 Cu_2O 生成に伴い pH が低下したことにより液相の NTA 銅錯体は NTA の 2 配位錯体へ変化したと考えられる。120 分後、可視域ではほんの僅かに銅由来のピークが確認された。2.4.9 で述べた希薄系で得られる粒子は Cu_2O で極僅かに銅が生成していたことと矛盾しない結果となった。

この時、紫外域の 300 nm 付近のショルダーの吸光度が小さくなり、240 nm 付近の吸光度ピークが増大していた。紫外域の変化について詳細は不明であるが、pH 変化、又は、 Cu_2O 粒子生成に伴い液相の NTA 銅錯体の構造も変化することがわかった。

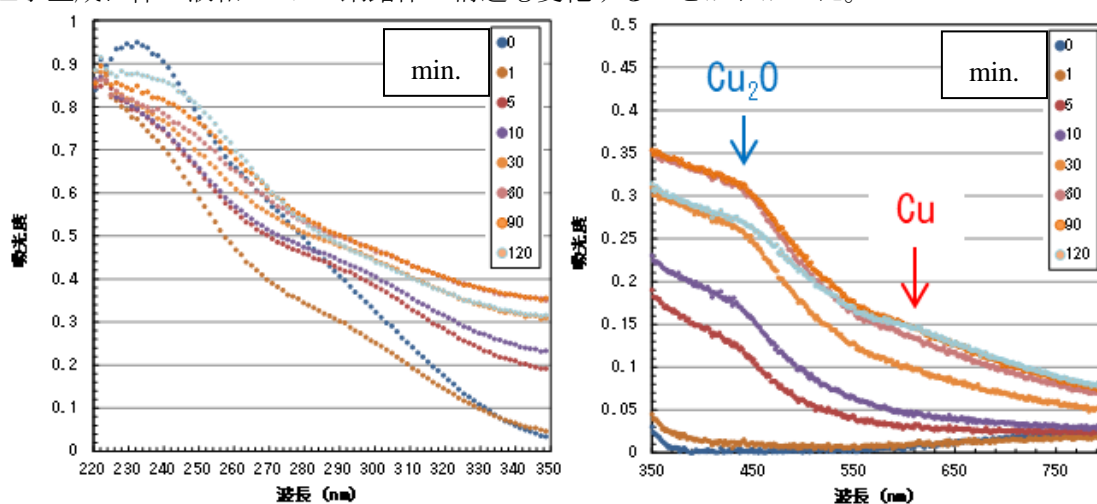


Figure 4.12 NTA 銅 ($[\text{Cu}^{2+}] : 5 \times 10^{-4} \text{M}$)に N_2H_4 を添加した時の 0~120 分間における UV-vis スペクトル変化

Table 4.1 NTA 銅 ($[\text{Cu}^{2+}] : 5 \times 10^{-4} \text{M}$)に N_2H_4 を添加した時の 0~120 分間における pH の変化

Time (min.)	pH
0	10.44
1	10.47
5	10.43
10	10.33
30	10.08
60	9.79
90	9.60
120	9.46

Figure 4.13 と Table 4.2 に $[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-3} \text{M}$ の NTA 銅に N_2H_4 を添加した時の 0~15 分間における UV-vis スペクトル変化と pH 変化を示す。これらの結果も $[\text{Cu}^{2+}] : 5 \times 10^{-4} \text{M}$ とほぼ同じ傾向であり銅の明確なピークは確認できなかった。溶液中には Cu_2O 粒子が生成されていると推測した。

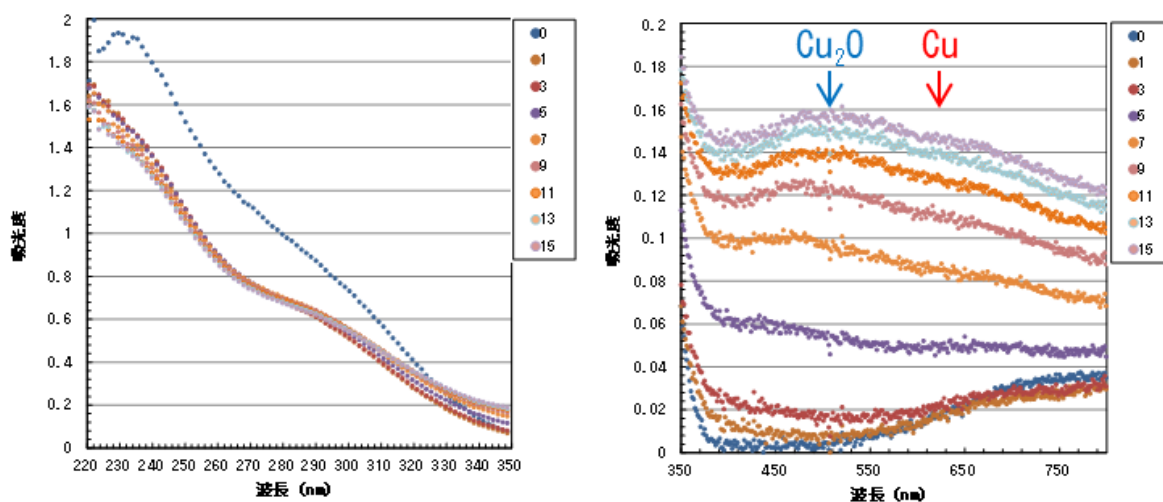


Figure 4.13 NTA 銅 ($[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-3} \text{M}$)に N_2H_4 を添加した時の 0~15 分間における UV-vis スペクトル変化

Table 4.2 NTA 銅 ($[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-3} \text{M}$)に N_2H_4 を添加した時の 0~15 分間における pH の変化

Time (min.)	pH
0	10.73
1	10.79
3	10.77
5	10.73
7	10.69
9	10.65
11	10.62
13	10.60
15	10.57

Figure 4.14 と Table 4.3 に $[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-2} \text{M}$ の NTA 銅に N_2H_4 を反応させた時の 0~15 分間における UV-vis スペクトル変化と pH 変化を示す。 $[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-2} \text{M}$ の条件では、濃度が高すぎるために紫外域の吸光度が観測できなかった。可視域では N_2H_4 添加 3 分後に Cu_2O のピークが観測され、5~7 分間で Cu_2O の吸光度ピーク強度が小さくなった。一方、銅由来の吸光度ピーク位置には 5 分後にブロードなピークが、7 分後に明確なピークが観測されたことから、5 分以降に銅粒子が析出したと考えられる。5 分以降は Cu_2O の吸光度ピークが小さくなったことから、中間体として生成した Cu_2O を消費しながら銅粒子が成長したことを示すと考えられる。

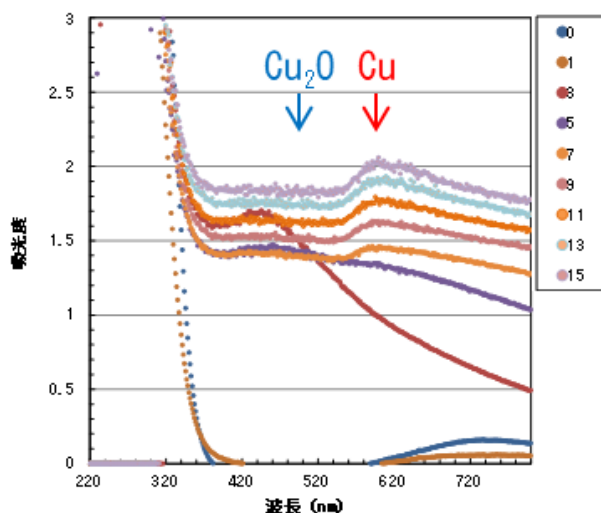


Figure 4.14 NTA 銅 ($[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-2} \text{M}$)に N_2H_4 を添加した時の 0~15 分間における UV-vis スペクトル変化

Table 4.3 NTA 銅 ($[\text{Cu}^{2+}] : 1 \times 10^{-2} \text{M}$)に N_2H_4 を添加した時の 0~15 分間における pH の変化

Time (min.)	pH
0	11.58
1	11.58
3	11.29
5	10.83
7	10.74
9	10.67
11	10.65
13	10.61
15	10.59

4.3 銅ナノ粒子と銅ペーストの低温焼結機構の解明

第2章で述べたように本研究の銅ナノ粒子合成ではNTA銅錯体を N_2H_4 で還元すること銅ナノ粒子が生成する。粒径制御された銅ナノ粒子が得られる理由は、NTA成分が合成反応中の粒子間の凝集抑制や酸化を防止するためだと考えられる。更にNTA成分は低温分解するため、焼結は阻害しない。

本項では上記について、得られた銅ナノ粒子の表面状態、熱重量変化及び結晶子径の温度変化を明らかにすることで低温焼結性について考察する。また、銅ペーストの溶媒種が銅ナノ粒子の焼結性に与える影響を調査した。

4.3.1 実験

用いた試薬

銅ナノ粒子と銅ペーストの低温焼結性の調査には以下の試薬を用いた。全ての化学薬品は、特に精製することなく購入した状態で使用した。

- ・ニトリロ三酢酸 (NTA·3H、99.0 %、(株) 同仁化学研究所)
- ・エチレングリコール (EG、99.5 %、富士フイルム和光純薬 (株))
- ・トリエタノールアミン (TEA、98.0 %、関東化学 (株))
- ・プロピレングリコール (PG、99.0 %、関東化学 (株))
- ・モノエタノールアミン (MEA、99.0 %、関東化学 (株))
- ・ジエタノールアミン (DEA、99.0 %、富士フイルム和光純薬 (株))

溶媒としての水は、電気抵抗率 $17.5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ の超純水をメンブレンフィルターでろ過してから使用した。

銅ペーストの溶媒種が銅ナノ粒子の焼結性に与える影響の調査

銅ナノ粒子を溶媒に分散させたスラリーを所定温度で熱処理した後にSEM観察することで溶媒が銅ナノ粒子の焼結性に与える影響を調査した。

銅濃度が10 wt.%になるように溶媒と銅ナノ粒子を秤量し、自転公転ミキサーを用いて2,000 rpmで1分間攪拌した。得られた銅スラリーを試験管に移し替え、精密恒温器(ヤマト科学(株)製DH410)で $140\sim 180^\circ\text{C}\times 30$ 分間熱処理した。熱処理後のスラリーを目開き $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて減圧ろ過しながらエタノールで通液洗浄した。

洗浄後のケーキを真空乾燥して銅粒子を乾粉として回収し、銅粒子の焼結状態を SEM で観察した。

溶媒への銅ナノ粒子の溶解性の調査

銅ナノ粒子と溶媒を混合し、室温で放置した際の色変化と溶媒中に溶解した銅濃度から反応性を評価した。30 cc の樹脂容器に銅ナノ粒子 0.3 g と溶媒 2.7 g を添加し（銅濃度：10 wt.%）、自転公転ミキサーを用いて 2,000 rpm で 2 分間攪拌した。攪拌後、28 °C に設定したインキュベーター内で約 15 時間静置した。静置後、超純水で希釈しながら遠心分離の容器に移した。その後、20,000 G で 10 分間遠心分離し固液分離した。得られた液相について目開き 0.2 μm のメンブレンフィルターで固形分（銅粒子）をカットし、ICP 発光分光分析で溶媒中に溶解した銅濃度を測定した。

キャラクターゼーション

銅ナノ粒子表面の表面状態（有機物に関する情報）を X 線光電子分光法（XPS）により調査した。また、銅ナノ粒子から熱分解脱離する有機物の構造を昇温脱離ガス分析（TDS）により調査した。銅ナノ粒子について STEM と EDS 分析を行い、酸化物層の有無と有機物の分布を考察した。

銅ナノ粒子の熱重量変化を熱重量・示差熱（TG-DTA）分析により調査した。銅ナノ粒子の結晶子径の温度変化を窒素雰囲気下で加熱しながら XRD 測定した。

・ X 線光電子分光（XPS）

装置：アルバック・ファイ株式会社製 VersaProbe II

X線源：モノクロ Al-K α 線（ $h\nu=1486.7\text{ eV}$ 、100 W）

測定条件： Pass Energy：26 eV

エネルギーステップ：0.1 eV

検出器と試料台の角度：45°

帯電中和：低速イオンと電子を使用

データの解析： ソフトウェア：同社製 MultiPak 9.0

帯電補正：C 1 s の結合エネルギー284.8 eV を使用

スムージング処理：Savitzky-Golay法

バックグラウンド処理：Shirley法

・昇温脱離ガス分析（TDS）

装置：TDS 1200II 型

測定条件：室温~600 °C(昇温速度：30 °C/min.)

・高分解能 TEM（HR-TEM）および EDS マッピング画像

装置：JEOL ARM200F および FEI TITAN 80-300 によって 200kV で撮影

EDS：シリコンドリフト検出器（日本電子製：ドライ SD100GV）

・熱重量・示差熱（TG-DTA）分析

装置：株式会社リガク製 Thermo plus EVO2 差動型示差熱天秤 TG8121

測定条件： 雰囲気：窒素

サンプルパン：アルミナ

昇温速度：1 °C/min.

・結晶子径の温度依存性

装置：株式会社リガク製 リガク全自動水平型多目的X線回折装置

検出器：株式会社リガク製 高速二次元X線検出器 P I L A T U S 3 R 1 0 0 K

測定条件： 雰囲気：窒素

測定温度：30~500 °C

昇温速度：1 °C/min.

測定角度範囲： $2\theta=38\sim48^\circ$

算出法：シェラー法により算出した（シェラー定数 K は 1.33 を用いた）。

・高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法

装置日立ハイテクノロジー製 ICP-OES 3250DD

4.3.2 銅ナノ粒子表面に存在する有機物の解析

第2章で述べたように本研究の銅ナノ粒子合成ではNTA銅錯体を N_2H_4 で還元すること銅ナノ粒子が生成する。粒径制御された銅ナノ粒子が得られる理由は、NTA成分が合成反応中の粒子間の凝集抑制や酸化を防止するためだと考えられる。更にNTA成分は低温分解するため、焼結は阻害しない。これらについて実際に得られた銅ナノ粒子の表面状態をXPSで調査することにより考察した。なお、NTA銅錯体を使用せずに合成し、粗大、かつ、多分散な銅粒子とNTA銅錯体を $NaBH_4$ 還元し一次粒子は微細ながら凝集粒子となった銅粒子のXPSスペクトルを比較した。

Figure 4.15 に銅粒子とNTAのN1sスペクトルとC1sスペクトルを示す。NTA銅錯体を N_2H_4 還元した銅粒子のN1sスペクトルは、NTAのN1sピーク近傍にNのピークが存在している。また、C1sスペクトルにおいて COO^- 位置に強いピークが確認された。これらNTA銅錯体を N_2H_4 還元して得られた銅粒子に特徴的なピークは、他の粒子には存在しなかった。

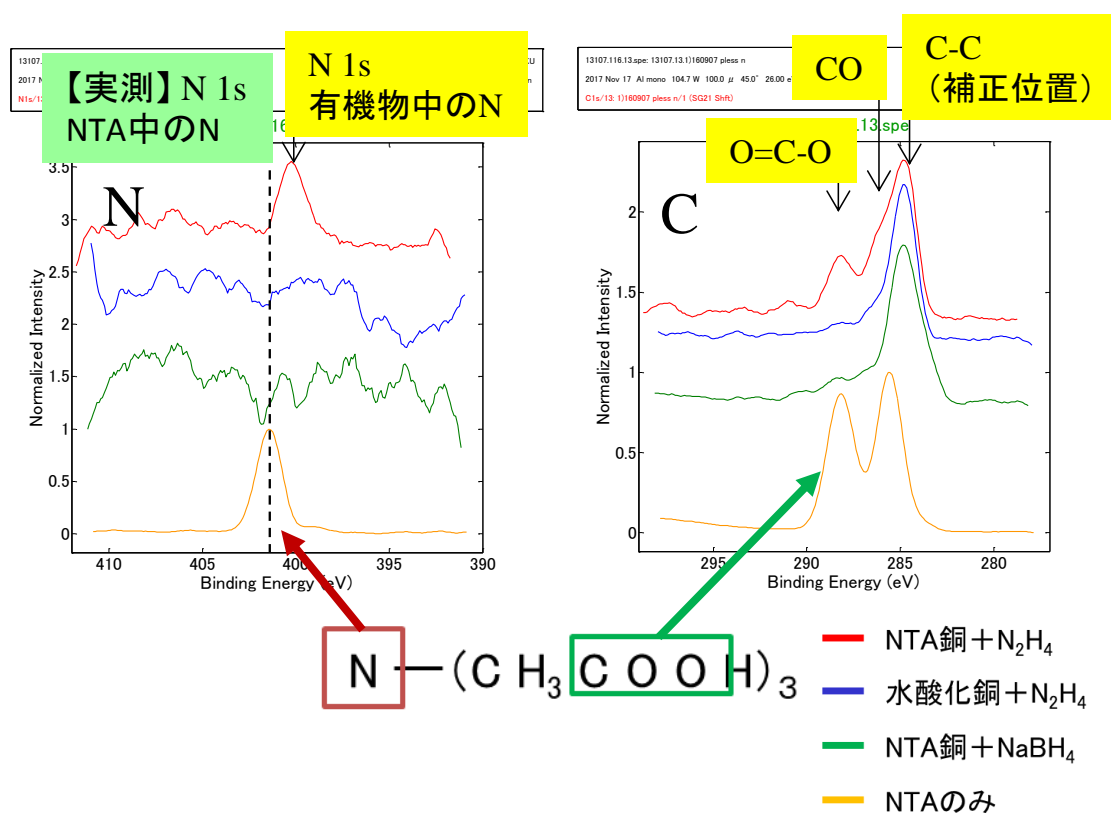


Figure 4.15 銅粒子のXPSスペクトル

次に、Figure 4.16 に NTA 銅錯体を N_2H_4 還元して得られた銅ナノ粒子と NTA の TDS 測定結果を示す。銅ナノ粒子には NTA から観測されたフラグメントが存在し、NTA 由来の有機物が含まれていることが分かった。しかし TDS の測定原理上、表面に存在するとは限らないため粒子内部に含有されている可能性もあると考えられた。

XPS 測定で観測された銅粒子表面に NTA 由来の成分が存在する事実から、NTA 銅錯体を N_2H_4 で還元した場合、NTA 由来の成分が粒子表面に存在し粒子間の凝集を抑制していると推察された。

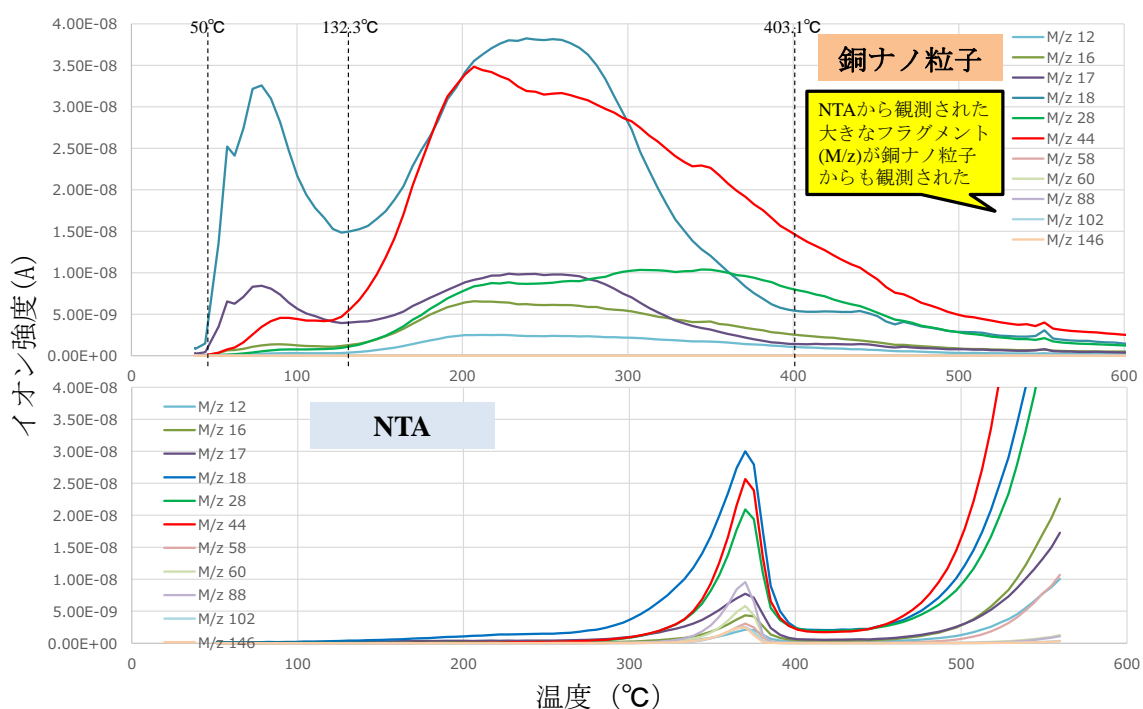


Figure 4.16 TDS 測定結果
上図：銅ナノ粒子、下図：NTA

4.3.3 銅ナノ粒子表面状態の解析

Figure 4.17 にエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) システムを備えた高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) による NTA 銅錯体の N_2H_4 還元により得られた銅ナノ粒子の内部構造と表面状態の評価結果を示す。Figure 4.17 (a) は、銅ナノ粒子の HR-TEM 像を示しており、多結晶構造の形成による格子縞や粒界が粒子内部にはっきりと見られる。この画像はまた、銅ナノ粒子の表面上に約 5 nm の厚さのシェル構造が存在することを示唆している。表面の薄い層を詳細に観察すると層に格子縞がいくつか存在し、格子間隔は 0.248 nm であった。この格子間隔は Cu_2O 相の (111) 面に割り当てることができた (Figure 4.17 (b))。EDS 画像 (Figure 4.17 (e) 及び (f)) は、それぞれ炭素原子および酸素原子のマッピング像である。両方の元素は銅ナノ粒子表面上に分布しており、NTA 分子の炭素原子と酸素原子および Cu_2O 相中の酸素原子として認識することができた。上述した XRD の結果 (Figure 4.7) 及び XPS の結果 (Figure 4.15) と合わせて、銅ナノ粒子は銅金属コアと Cu_2O シェルからなる構造を持ち、銅金属コアの酸化を防ぐために Cu_2O シェル層に NTA 由来の分子が吸着していることが明らかとなった。

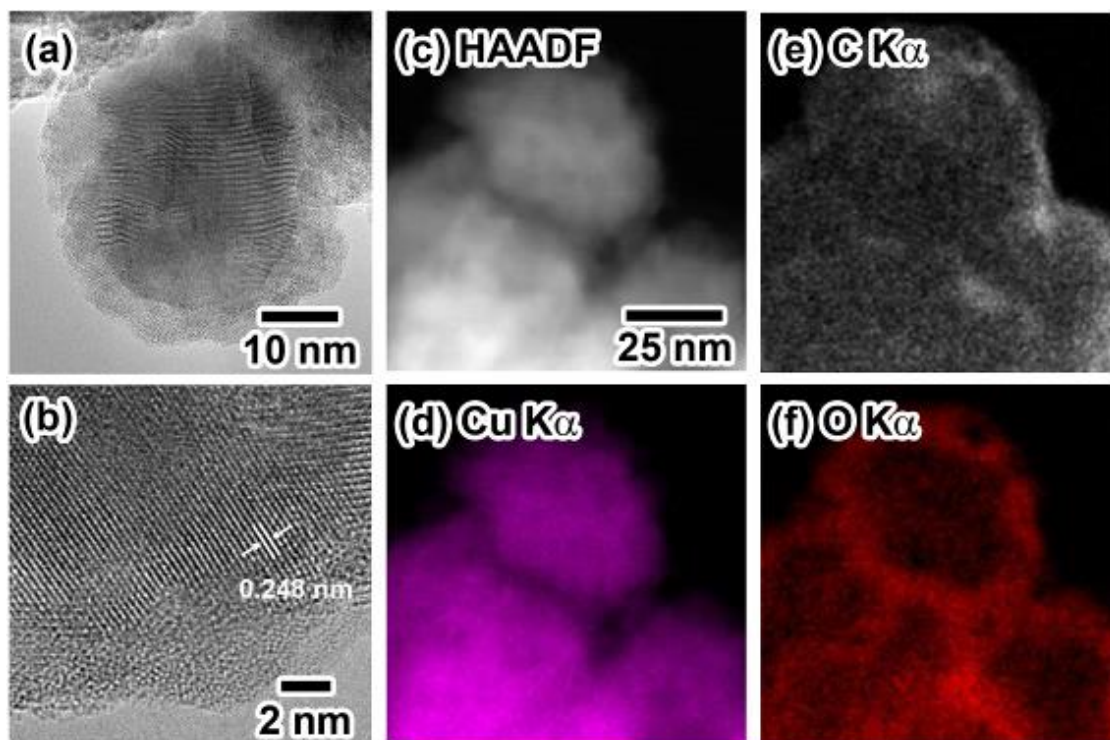


Figure 4.17 銅ナノ粒子の HR-TEM 及び EDS 像
(a)HR-TEM 像、(b)(a)のクローズアップ像、(c)EDS 分析領域の HAADF 像、
(d)銅 $\text{K}\alpha$ 、(e)炭素 $\text{K}\alpha$ 、(f)酸素 $\text{K}\alpha$ 。

4.3.4 銅ナノ粒子の熱重量変化挙動

NTA を窒素雰囲気中、昇温速度： $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. で測定した TG-DTA 測定結果を Figure 4.18 に示す。NTA の分解は 230°C 付近で始まり、 250°C 付近で終了することが確認された。また、同じ条件で NTA 銅錯体の N_2H_4 還元により得られた銅ナノ粒子を測定した結果を Figure 4.19 に示す。 140°C 付近で重量減少が始まり、大部分は 250°C 付近で終了することが確認された。銅ナノ粒子表面に存在する NTA 由来の成分は、NTA よりも低温で分解し始めることが確認できた。なお、 130°C 以前の重量減少は吸着水によるものと考えられる。

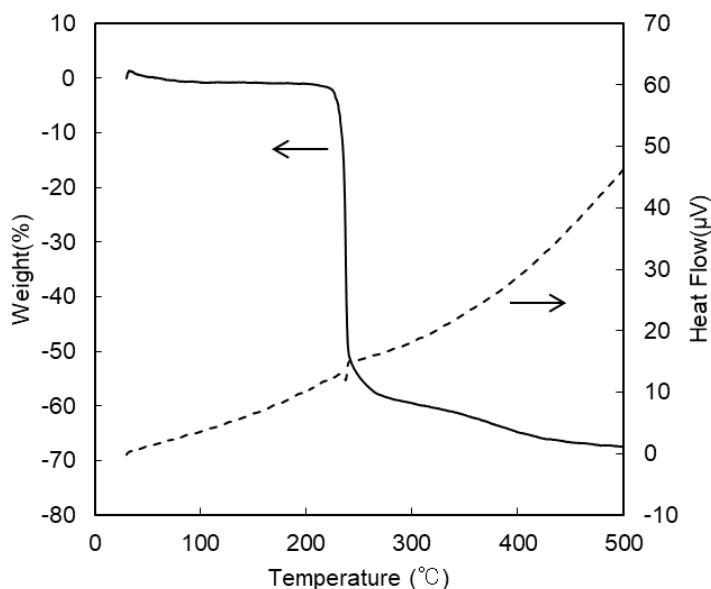


Figure 4.18 NTA の TG-DTA 測定結果

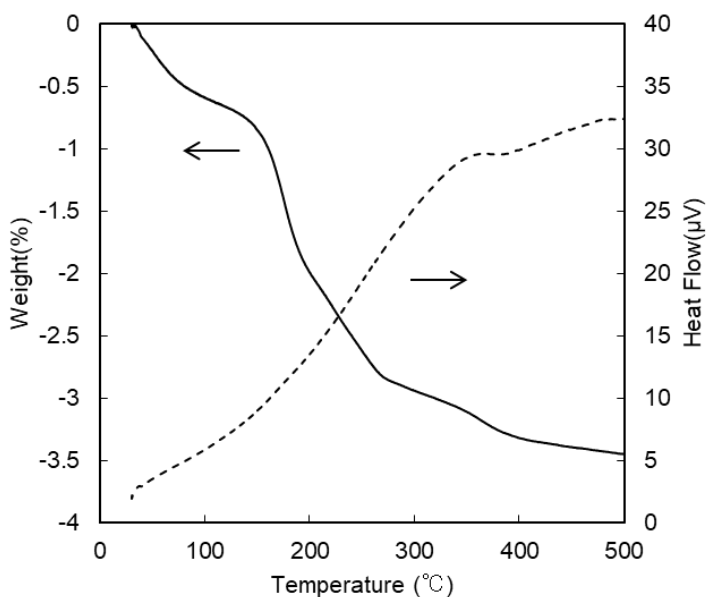


Figure 4.19 銅ナノ粒子の TG-DTA 測定結果

4.3.5 銅粒子の焼結温度依存性

NTA 銅錯体の N_2H_4 還元 (NTA/Cu : 2.0) により得られた銅ナノ粒子と錯化剤を使用せずに水酸化銅の N_2H_4 還元 (NTA/Cu : 0) により得られた銅粒子の結晶子径の温度依存性を XRD 測定により調査した。

温度と結晶子径比率 (測定温度の結晶子径 / 初期 30°C の結晶子径) の関係を Figure 4.20 に示す。NTA/Cu : 2.0 で合成した銅ナノ粒子は 170°C 付近から結晶子径が大幅に大きくなった。前項の結果から、表面の NTA 由来の有機物が 140°C 付近から分解され始め、170°C 付近から銅ナノ粒子間で銅原子の相互拡散が進行し、結晶子径が大幅に大きくなったと考えられる。

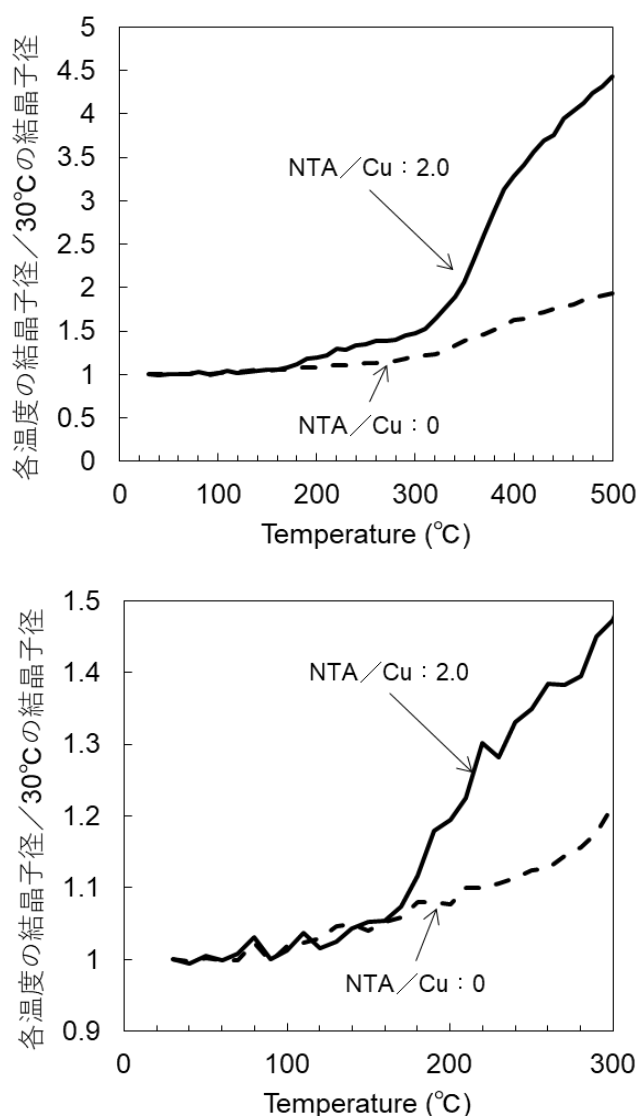


Figure 4.20 温度と結晶子径比率の関係
上図：温度範囲 0~500°C、下図：温度範囲 0~300°C

4.3.6 銅ペーストの溶媒種が銅ナノ粒子の焼結性に与える影響

還元力の異なるエチレングリコール (EG) とトリエタノールアミン (TEA) に銅ナノ粒子を分散させ 140~180 °C で熱処理した後の銅粒子の SEM 像を Figure 4.21 に示す。溶媒が EG の場合、140 °C でわずかに銅粒子が焼結し、160 °C で焼成前の銅ナノ粒子が確認されないほど焼結が進行していた。さらに 180 °C ではさらに粒成長していることが確認された。溶媒が TEA の場合、140 °C の時点で焼成前の銅ナノ粒子が確認されないほど焼結が進行しており、EG よりも低温で銅ナノ粒子の焼結が進行することを確認できた。官能基として還元作用の強いアミンを有する TEA は EG に比べて還元力が高い。溶媒の還元力が銅ナノ粒子の焼結反応に影響することを明らかとした。

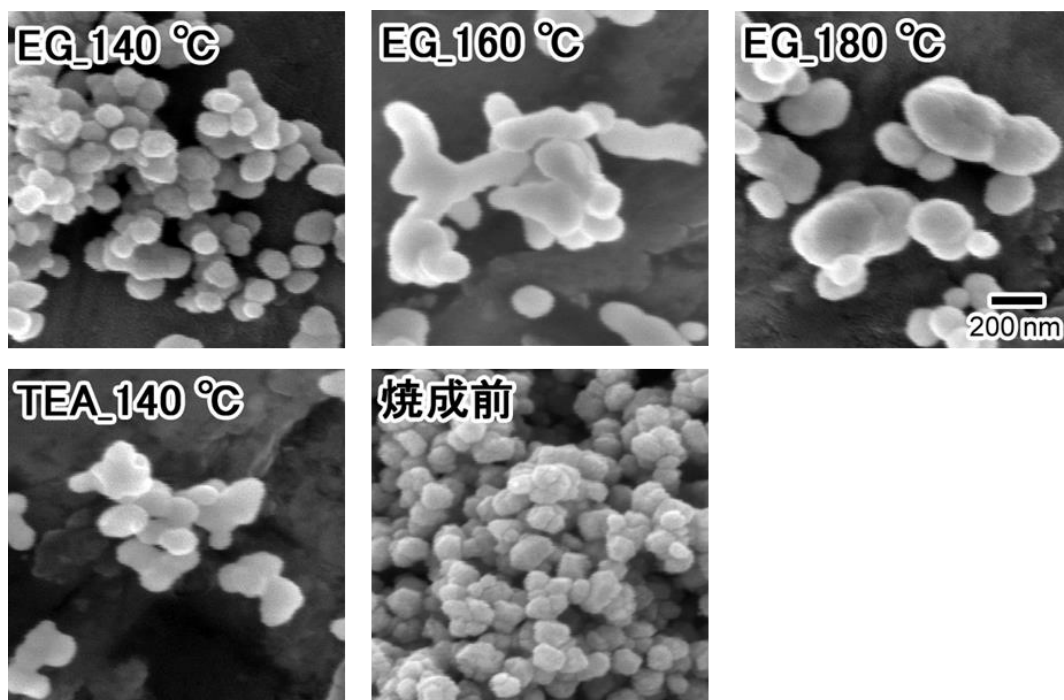


Figure 4.21 溶媒種と焼成温度が異なる銅ペーストの焼結状態 SEM 像
上段 : EG 溶媒、下段左 : TEA、下段右 : 焼成前の状態

銅ナノ粒子の焼結性に対し溶媒が及ぼす影響について考察するために、溶媒の存在下で熱処理された銅ナノ粒子の結晶子径を測定した。Figure 4.22 に銅ナノ粒子を TEA に分散させたスラリーと銅ナノ粒子のみを窒素雰囲気下、120~260 °C の範囲で焼成した際の結晶子径比率（焼成後の結晶子径／焼成前（室温）の結晶子径）と焼成温度との関係を示す。銅ナノ粒子のみを焼成した場合に比べ、スラリー化し TEA 存在下で焼成した方が低温で結晶成長することが確認された。

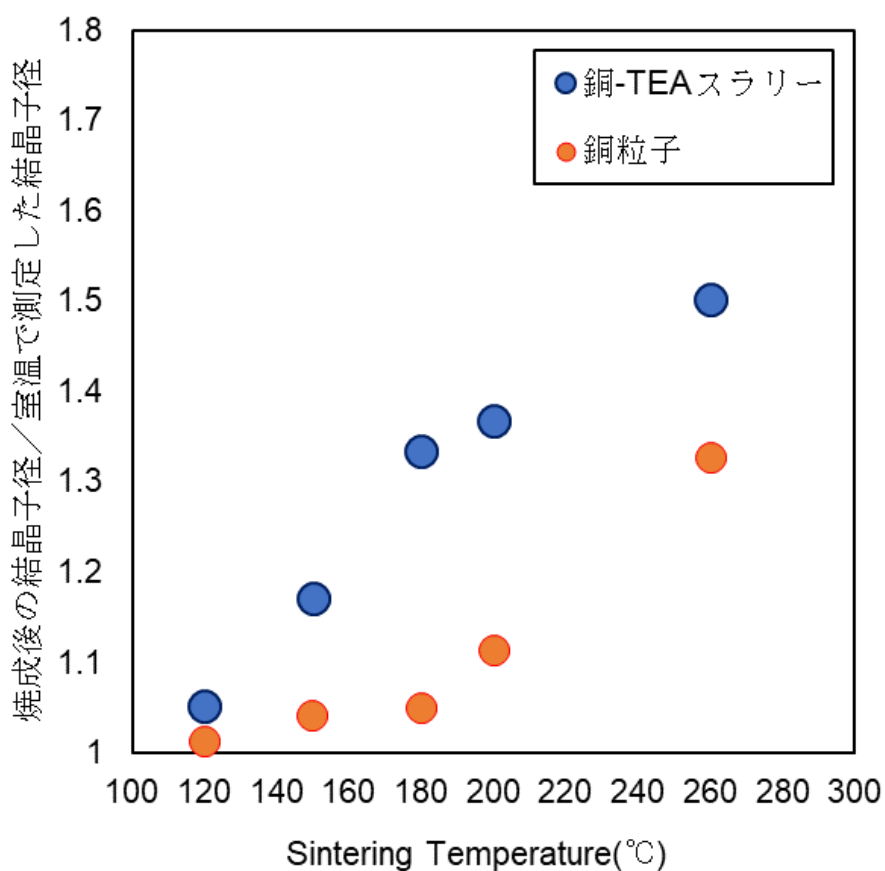


Figure 4.22 銅粒子と銅-TEA スラリーの焼成温度と結晶子サイズの関係

4.3.7 銅ペースト溶媒への銅ナノ粒子の溶解性

銅ナノ粒子とアミン系溶媒(トリエタノールアミン (TEA)、ジエタノールアミン (DEA)、モノエタノールアミン (MEA)) 及びグリコール系溶媒 (エチレングリコール (EG)、プロピレングリコール (PG)) を混合し、室温で放置した際の色変化と溶媒中に溶解した銅濃度から反応性を評価した。Figure 4.23 に 28 °C で約 15 時間放置したサンプルの色味を示す。Figure 4.23 の液の色味から、アミン系溶媒はグリコール系溶媒に比べ銅を溶解させやすく、また単位重量当たりのアミン量が多いモノエタノールアミンが最も銅を溶解させやすいことが目視で確認された。また、Table 4.4 に溶媒中の銅濃度を ICP 発光分光分析で測定した結果を示す。Figure 4.23 の色味を目視した結果と同じで、1 級アミンの MEA への銅の溶解度が最も高く 2.3 wt.% であった。4.3.6 に示した TEA と EG は、それぞれ 0.42.3 wt.%、0.016 wt.% であった。銅ナノ粒子だけよりも銅ペーストの方が低温で焼結する理由の一つに、本項で得られた溶媒への銅粒子の溶解性が影響していると考えられる。今回の結果は 28 °C で約 15 時間放置したものであり、今後、温度を変えて同様な試験を各種溶媒で調査することで、さらなる低温焼結を実現できる溶媒種の発見に繋がると考えられる。

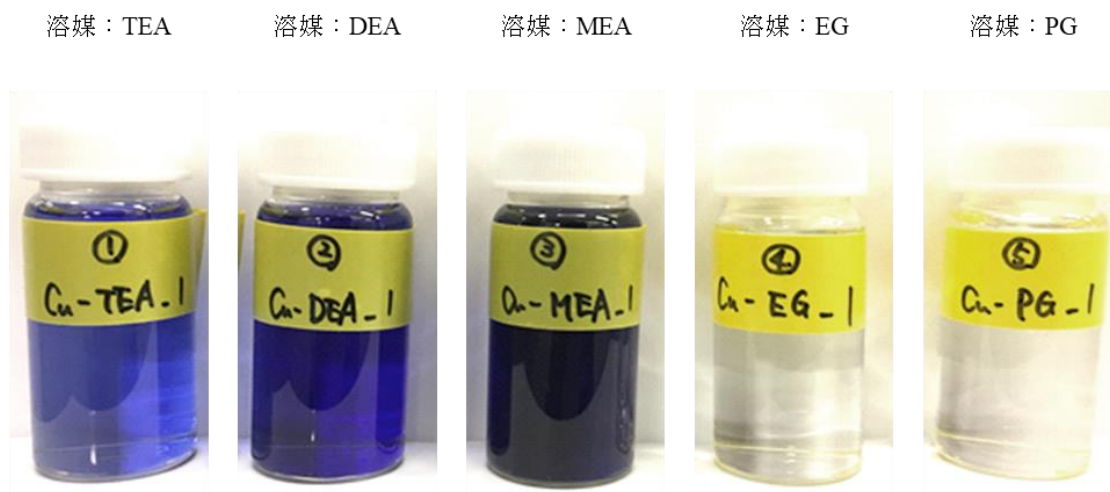


Figure 4.23 各種溶媒への銅ナノ粒子の溶解性調査
28 °C で約 15 時間放置したサンプルの色味

Table 4.4 各種溶媒と銅ナノ粒子の溶解量

溶媒種	分子式	分子量 (g/mol)	銅の溶解度 (wt.%)
TEA	$N(CH_2CH_2OH)_3$	149.18	0.400
DEA	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	105.14	0.610
MEA	$H_2NCH_2CH_2OH$	61.08	2.300
EG	$HOCH_2CH_2OH$	62.07	0.016
PG	$CH_3CHOHCH_2OH$	76.09	0.012

4.4 結言

本章では、さらなる低温焼結性付与のための粒子生成機構と焼結機構の解明を詳細に実施した。銅ナノ粒子生成機構の解明では、NTA 銅錯体をヒドラジンで還元すると、瞬時に Cu_2O が生成することが明らかとなった。また生成した銅ナノ粒子は、多結晶性銅金属をコアに Cu_2O をシェルとしたコアシェル構造であり、シェルの Cu_2O には NTA 由来の有機物が吸着していることが明らかとなった。この吸着している NTA 由来の有機物は、合成中の凝集抑制と酸化防止機能を果たしていることが示唆された。

銅ペーストの焼結機構について、TG-DTA 測定と X線回折装置 (N_2 雰囲気) による結晶子径変化の測定から、NTA 由来成分の分解 ($140^\circ C$) が始まった後に、銅粒子の焼結が開始されることが明らかとなった。また、銅ペーストの溶媒の還元力が焼結開始温度に影響することが示唆された。

以上のことから、さらなる低温焼結性付与のためには、合成に使用する錯化剤をさらに低温分解できるものにし、還元力の高い溶媒及び銅の溶解能が高い溶媒の利用などが有効な手段だと考えられる。

第五章
総論

5.1 本研究のまとめ

本研究では、銅錯体を出発原料として用い、回路パターン形成用の導電材料や次世代パワデバイス用のダイアタッチ材料として期待されている低温焼結型金属ペーストに使用される高価な銀粒子に代わる材料として、窒素雰囲気下の低温焼成（200 °C 以下）で銅粒子間の焼結が進行する銅ペースト作製の実用化プロセスの確立することを研究の大きな目的とした。

第二章では、窒素雰囲気下での低温焼成（200 °C 以下）で銅ナノ粒子間を焼結させるという課題に対して、低温焼結を阻害する高分子（既往の合成手法では生成粒子の凝集抑制や銅粒子の表面の酸化を抑制するための保護基として用いられる）は使用せず、銅錯体の還元処理により粒子径を制御することによって窒素雰囲気下での低温で焼結できる銅ナノ粒子の調製を目指した。錯化剤にニトリロ酸三酢酸二ナトリウム（NTA・2Na）を用いてニトリロ酸三酢酸銅錯体（NTA 銅錯体）を調製し、これをヒドラジンにより還元処理することで一次粒子径が 60 nm で二次凝集が少なく、結晶子サイズが 14 nm の球状の銅ナノ粒子を調製することに成功した。NTA 銅錯体を還元処理する際のヒドラジンの添加量の増加に伴い銅粒子の一次粒子径は微粒化し、還元剤にテトラヒドロほう酸ナトリウムを使用した合成ではヒドラジン還元甚至比さらに一次粒子径が微粒化（一次粒子：20 nm 以下）し、還元剤種やその濃度を変化させることで一次粒子サイズの制御が可能であることを明らかにした。NTA 銅錯体のヒドラジン還元において pH、NTA 濃度、ヒドラジン濃度及び温度を調整することで生成する球状の銅粒子サイズを 35 nm～100 nm の範囲で制御が可能であることを明らかにした。但し、実質的に凝集防止剤を添加していないため、銅粒子サイズが 35 nm 未満になると凝集粒を形成した。

安価な原料から非加熱かつ水中で銅ナノ粒子の高濃度合成が可能であることを見出した。

第三章では、第二章で調製した銅ナノ粒子と還元性溶媒と収縮調整剤（シランカップリング剤）の混合比を最適化することで、窒素雰囲気下の低温焼成（200 °C 以下）で、実用化可能なレベルの導体抵抗（ $< 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）と基材との高接合強度を有する銅ペーストの調製を目指した。

第二章で調製した銅ナノ粒子を利用した銅ペーストは、収縮調整剤濃度の最適化により、窒素雰囲気下において 200 °C 以下で焼結し、実用化レベルの比抵抗値（ $16 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）と耐

酸化性を有することが確認された。また、銅ナノ粒子とトリエタノールアミンとシランカップリング剤からなる銅ペースト処方を最適化することで、銅粒子間が焼結した良好な導体膜を N₂ 雰囲気下の 180 °C 焼成で得られることを明らかとした。

銅ペーストは、PEN フィルム上に厚膜（厚：14μm）の微細配線形成（L/S=50 μm/30 μm）が可能であることを見出した

ダイアタッチに銅ペーストを使用した模擬接合体（チップ：銅／基板：銅）は、窒素雰囲気下の低温焼成（200 °C×30 min）で高いシヤ強度（>30 MPa）を有し、これは 200 °C 程度の低温焼成でも、銅基材と銅粒子の界面で銅原子が相互拡散し金属結合することに起因することを明らかとした。窒素雰囲気下の低温焼成の銅ペーストとして、現在、世界 Top の低温焼結型銅ペースト（三井金属鉱業（株）製、260 °C 焼成タイプ）を凌駕する低温焼結性を有する銅ペーストの調製に成功した。

第四章では、

NTA 銅錯体をヒドラジンで還元すると瞬時に Cu₂O が生成することを明らかとした。この Cu₂O が溶液中の Cu イオン濃度を調整することで、Cu 粒子サイズの制御を可能にしていることを見出した。XPS により、銅粒子表面には錯化剤（NTA）由来の成分が存在し、この成分は、TG-DTA（窒素雰囲気）により 140 °C～250 °C の範囲で分解することを見出した。

XPS と HR-TEM（EDS）より、銅ナノ粒子は銅金属コアと Cu₂O シェルからなる構造を持ち、銅金属コアの酸化を防ぐために Cu₂O シェル層に NTA 由来の分子が吸着していることを明らかとした。

銅ナノ粒子は、多目的 X 線回折装置（N₂ 雰囲気）による結晶子径変化の測定から、NTA 由来成分の分解（140 °C）が始まった後に、銅粒子の焼結が開始されることを明らかとした。又、銅ペーストの溶媒の還元力が焼結開始温度に影響することを明らかとした。

5.2 今後の展望と課題点

第二章において、高分子等の立体保護基を添加することなく銅ナノ粒子の一次粒子径の制御は達成したが、一方で、一次粒子径が小さなものは二次凝集粒を形成してしまい、単分散な粒子に調製することはできなかった。一次粒子径が小さくなるにつれて粒子表面はエネルギーの高い状態になるため、単分散な粒子を得るためには凝集を防止するための立体保護機の導入が必要であることが知られている。銅粒子の低温焼結性を阻害することの無い低温で分解可能な立体保護基について広く検討を行うことで、本研究で二次凝集粒を形成しまった一次粒子径が 10 nm~30 nm の銅粒子であっても単分散化に期待でき、さらに焼結温度の低温化も期待できる。

また、本研究では、室温で金属錯体から金属粒子を容易に得ることに成功したため、他の金属粒子や合金粒子の調製に使用できる可能性がある。特に、市場から微粒子化が要求されている電池材料や磁性材料の粒子合成として期待できる。

第三章においては、本研究で調製した銅ペーストは、窒素雰囲気下、140°C 程度の低温で銅粒子の焼結が始まり、良好な導体膜を窒素雰囲気下で得るための焼成温度が 180°C であることが明らかとなった。しかし、この温度領域では使用できるフィルム基板がポリイミドとポリエチレンナフタレートに限られてしまう。来たる IoT 社会でセンサーデバイス類を安価に製造するためには、銅ペーストの焼結温度をさらに低温化（140°C 以下）し、ポリエチレンテレフタレート (PET) へ回路形成ができることが必要であると考えられる。本章では、一次粒子が微粒でかつ低結晶子サイズであった凝集粒子を得たが、これを焼成試験することは無かった。よく考えて見ると単分散の球状粒子である必要は無いため、一次粒子径が小さすぎて凝集粒子となったものを詳細に評価することで、さらなる低温焼成化が図れる可能性もある。今後、評価することが必要である。

得られた銅ペーストは N₂ 雰囲気下での焼成（180°C）で、PEN フィルム基板上に銅の導電体を形成することと、ダイアタッチ材料として高接合強度を有する模擬接合構造作製することに成功したが、今後は、実用化に向けデバイス構造での各種評価を行う必要がある。

また、フィルム基板への配線形成については、配線幅・高さを任意に調整するための印刷条件や繰り返し印刷性などが必要となるため、銅ペースト処方をカスタマイズ（粘弾性調整など）する必要がある。先行している銀ナノ粒子を利用した低温焼結性銀ペーストでは、印刷に適したペースト処方を確立し、また、デバイス構造での信頼性試験を確認しながら実用化を進めている。本研究で調整した銅ナノ粒子と銅ペーストは、窒素性雰囲気の焼成であっ

でも低温（200 °C 以下）で銅粒子間を焼結させることが可能であり、今後、用途毎に実デバイス評価を実施し、評価結果を元にペースト処方を調整することで実用化が進むと考えられる。

学術論文投稿状況

(1) A Practical Aqueous-Phase Synthesis of Copper Nanoparticles through a Reduction of a Water-Soluble Copper Complex at Room Temperature (第2章)

公表の方法 : Journal of Materials Chemistry C

公表の年月日 : 投稿準備中 (投稿予定 (2018年9月))

(1) An Ambient Aqueous-Phase Synthesis of Copper Nanoparticles and the Nanopastes with Low Temperature Sintering and Ultra-High Bonding Abilities (第3章)

公表の方法 : Scientific Reports

公表の年月日 : 投稿済み (2018年8月18日)

(3) Mechanistic Study on the Formation of Copper Nanoparticles and their Sintering Characteristics

(第4章)

公表の方法 : Advanced Electric Materials

公表の年月日 : 投稿準備中 (投稿予定 (2018年9月))

謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学多元物質化学研究所 村松敦司教授には、大変有意義なご助言とご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに深く感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

東北大学多元物質化学研究所 垣花真人教授、東北大学多元物質化学研究所 長尾大輔教授には、本論文の審査を担当して頂き、貴重な御助言を頂きました。深く御礼申し上げます。

東北大学多元物質化学研究所 蟹江澄志准教授には、研究活動の全般を通じて親切丁寧なご指導、ご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

東北大学 研究推進・支援機構 先端電子顕微鏡センター 早坂祐一郎様には高分解能電子顕微鏡観察においてご協力頂きました。深く御礼申し上げます。

三井金属鉱業（株）八木輝明様、前田知志様には、XRD、XPS、TEM 等の各種評価解析技術についてご協力頂きました。深く御礼申し上げます。

三井金属鉱業（株）今村大志様、中山茂樹様、丸山陽兵様には、銅粒子合成や銅ペースト評価にご協力頂きました。深く御礼申し上げます。

最後となりましたが、企業研究者として約 30 年間積み重ねてきた技術をさらに向上させるため、この 3 年間は非常に有意義なものでありました。引き続き、産学連携を通じて最先端材料の研究開発に邁進していきたいと思っております。

平成 30 年 8 月 20 日 上郡山 洋一

