

結晶構造を緻密に制御して実現する 銅微粒子による低温迅速焼成

北大院工 米澤 徹

2021.09.02

オンライン

北海道大学

新技術説明会



導電材料・接合材料に向けた合成

エレクトロニクス分野に広く展開されることが予想される分野。
インクジェット技術・印刷技術の進展とともに、非常に興味
が持たれている。

問題点がまだ多種ある。

- 低温焼結性
- 高信頼性
- 耐マイグレーション性
- 配線の耐久性
- 基材との密着性
- 高導電性
- 加工性(roll-to-roll)
- 力学的安定性
- コスト
- 高い力学強度



従来技術とその問題点

- 銅をナノ粒子化するには酸化を抑制するために多量の有機物をコーティング剤として含む必要があり、焼成によって有機物を完全に取り除くことが困難となり、導電性の高い、力学強度の高い銅被膜を得ることが難しい。
- 一方で、比較的大きな銅微粒子 (>100 nm) では低温焼成を行うことが困難である。
- そのために、低温で焼成可能な銅微粒子系を実現するまでには至っていない。



新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、低温で銅原子の拡散を可能とする材料系の構築に成功した。
- 従来は、金属銅原子の拡散を起こすこと、表面にある有機分子コーティングを除くこと、この両者が必要であったため、250℃以上の高温が必要であったが、本研究で合成した粒子で低温焼成が可能となった。
- これにより、これまで銀や金粒子が使われてきた低温焼成導電材料、接合材料に銅が用いることが可能となり、材料コストを大きく低減できることが期待される。

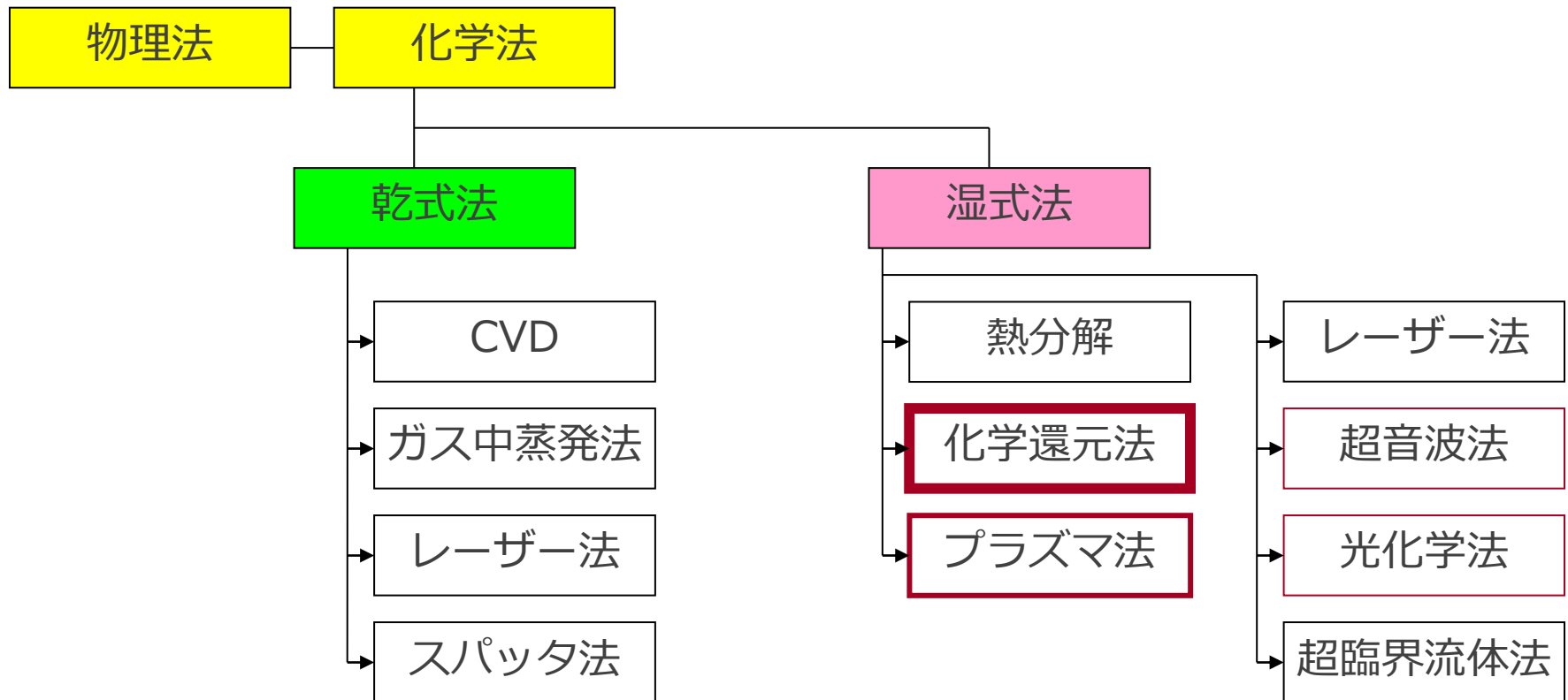


想定される用途

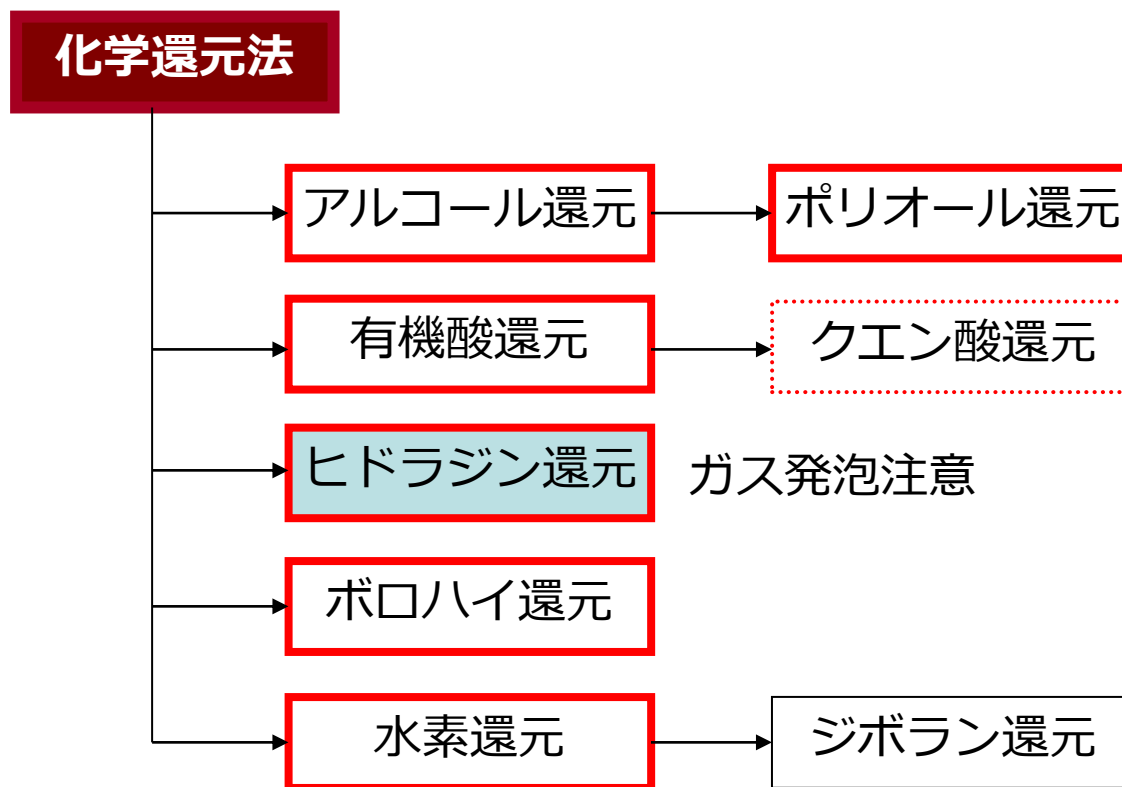
- 低温焼成によって高分子上への導電被膜、導電配線などが形成される。
- 低温焼成によって、パワー半導体などに用いられる放熱フィンなどと半導体本体とを接合することが可能となる。接合後はバルク銅となるので、動作温度を十分高温にすることができる。
- そのほか、金属被膜の形成において銅微粒子を用いることが可能となる。



化学還元法による微粒子・ナノ粒子合成

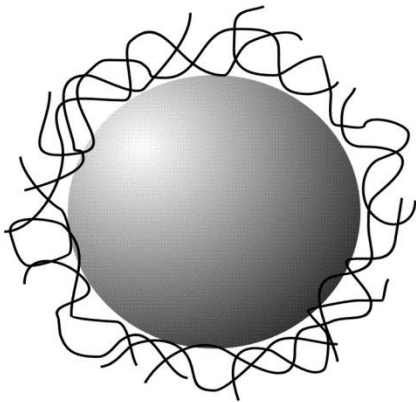


化学還元法



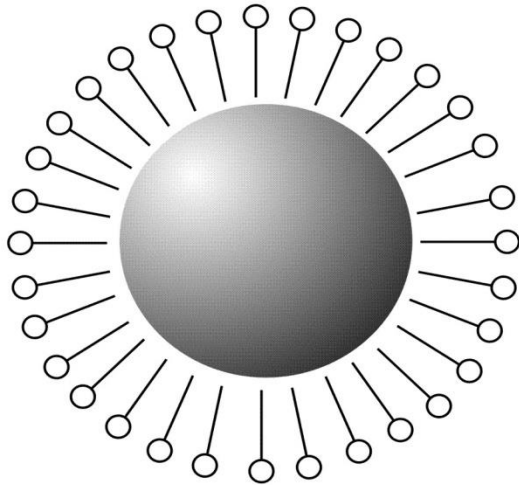
保護剤

多点で吸着

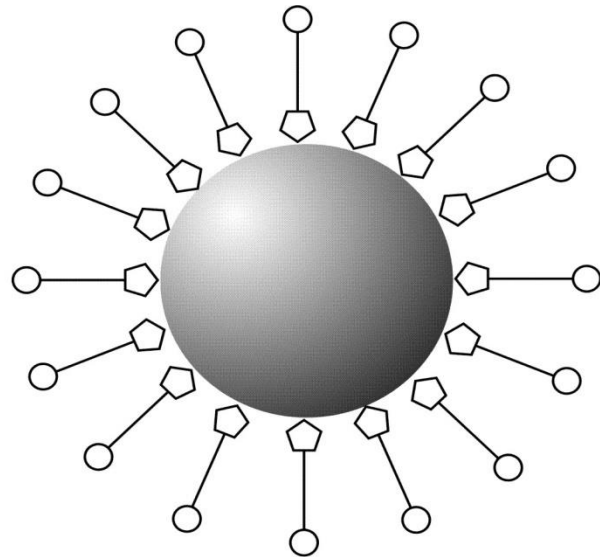


高分子による保護


逆ミセルも可能。



界面活性剤による保護

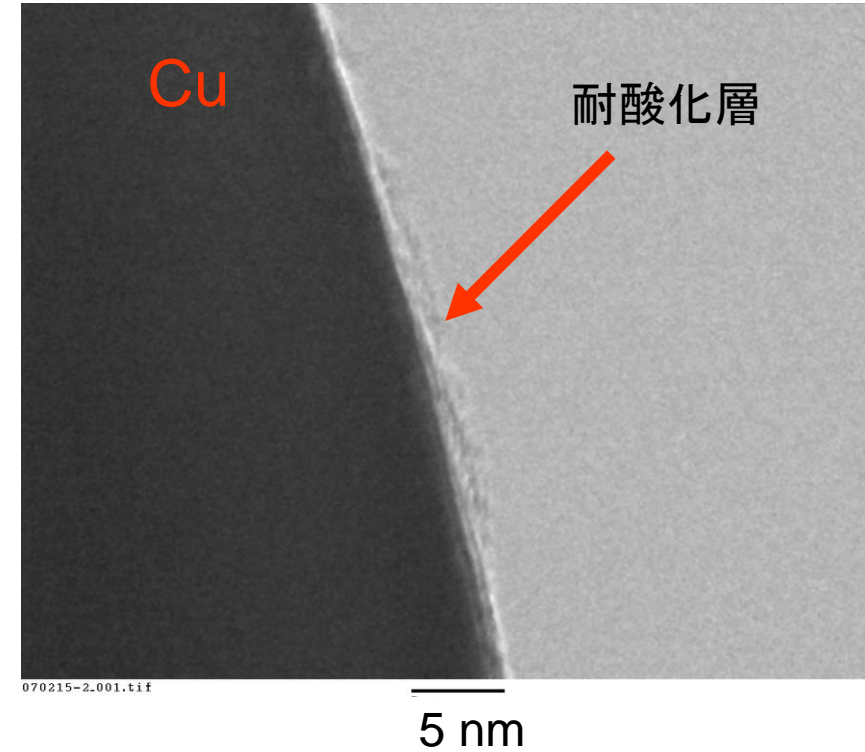
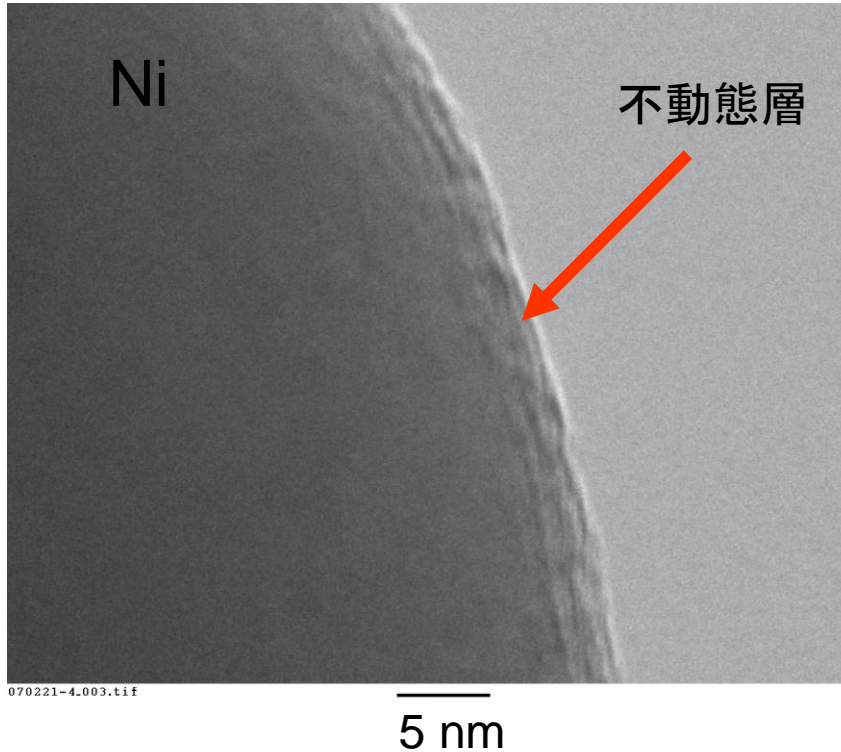


金属配位部位 末端官能基



金属配位子による保護

緻密なコートで耐酸化性を与える



**ナノ粒子に耐酸化性を付与可能。
薄い有機膜で充分。**



化学還元法で合成した銅微粒子

原料
CuO

金属銅微粒子

大きい

小さい

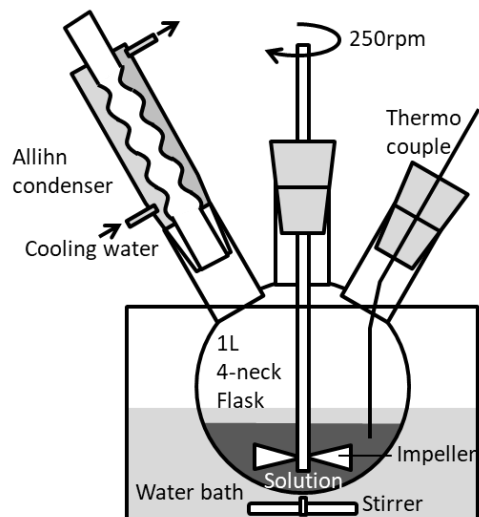


予備分散→フィルター→ペースト化



カルボン酸保護粒子合成例

固体粒子からの化学還元法



原料: CuO
還元剤: N_2H_4

⇒25~100 g / バッチでの合成が可能

0min.



5 min.



60min.



均一な粒子径を持った粒子



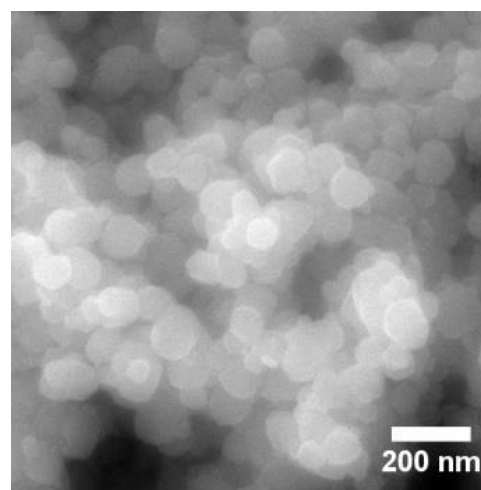
コア粒子表面は一部酸化



カルボン酸保護

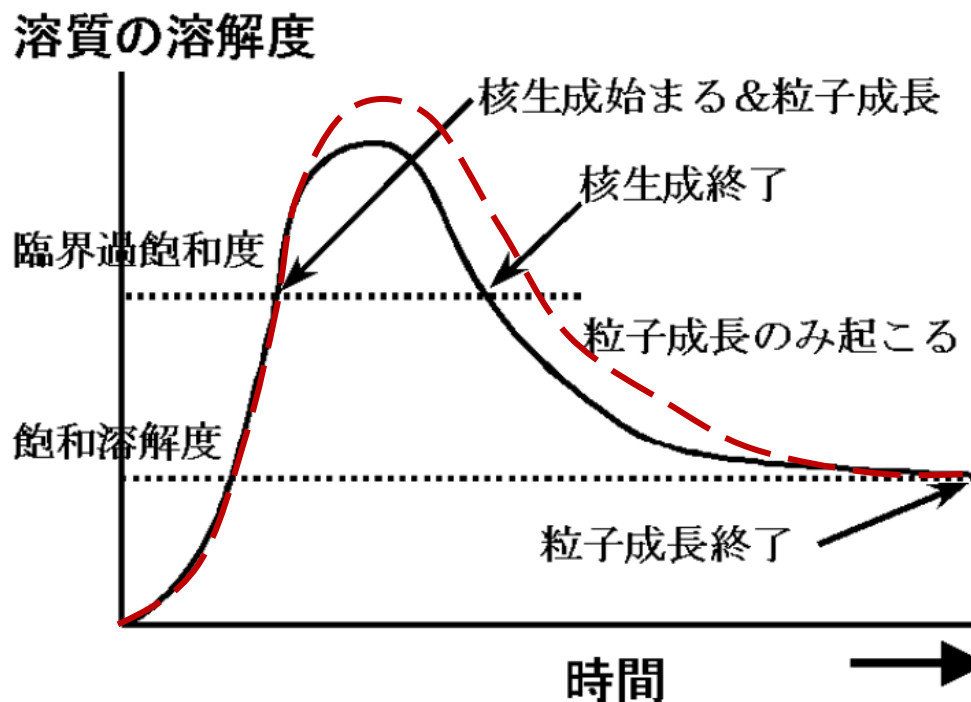


最表面は疎水性



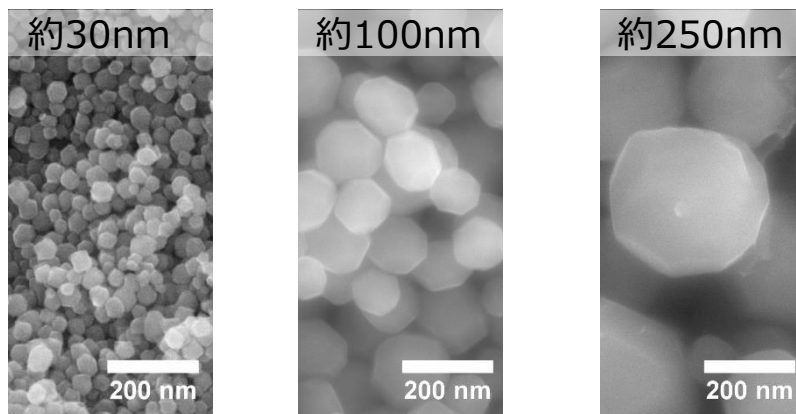
粒子径をそろえる/合成手段

核生成をなるべく一気に行う。
形状異方性を与える場合にはゆっくり成長させる。

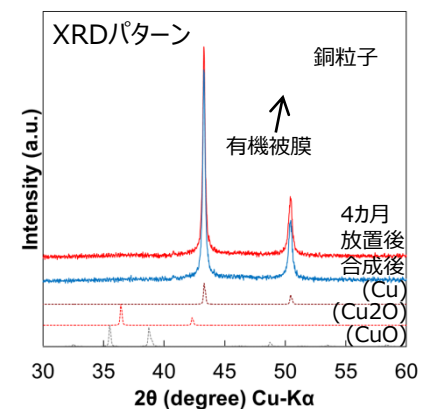


合成できる銅微粒子のバリエーション

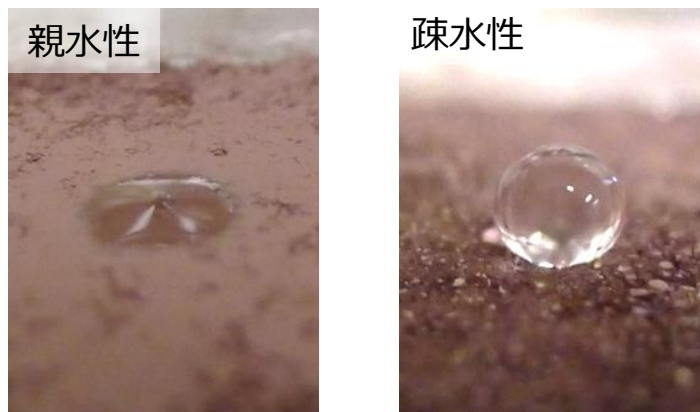
粒子径の異なる銅微粒子



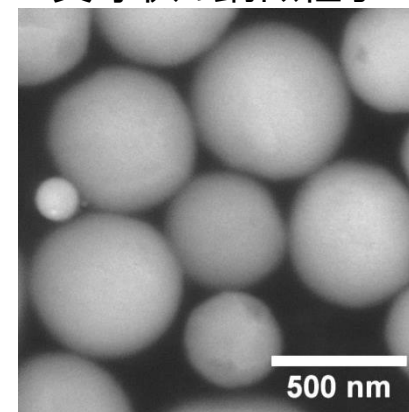
保存安定性の付与



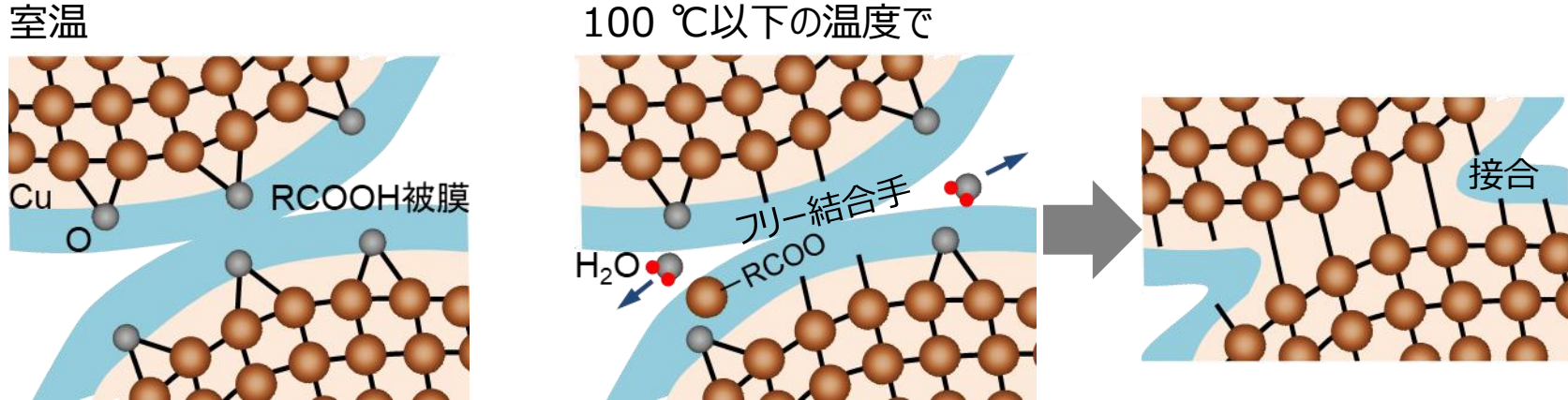
表面有機被膜による濡れ性の制御



真球状の銅微粒子

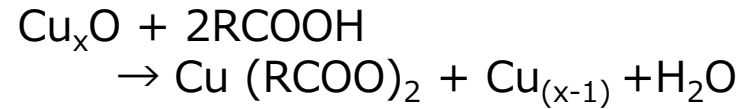


迅速低温焼成のアイデア



- 銅微粒子
- カルボン酸保護
⇒ 安定な銅微粒子
⇒ 酸化抑制に成功
- 少し酸化している
⇒ **活性化トリガーとして働く**

- 表面の酸化物相をカルボン酸との反応で除去する。



- この相の変化により銅原子の結晶構造が変化する。このときの原子の再配列が銅原子の拡散を促す。

- 金属銅原子同士が再び低温で再配列する
⇒ ネットワークと焼結。

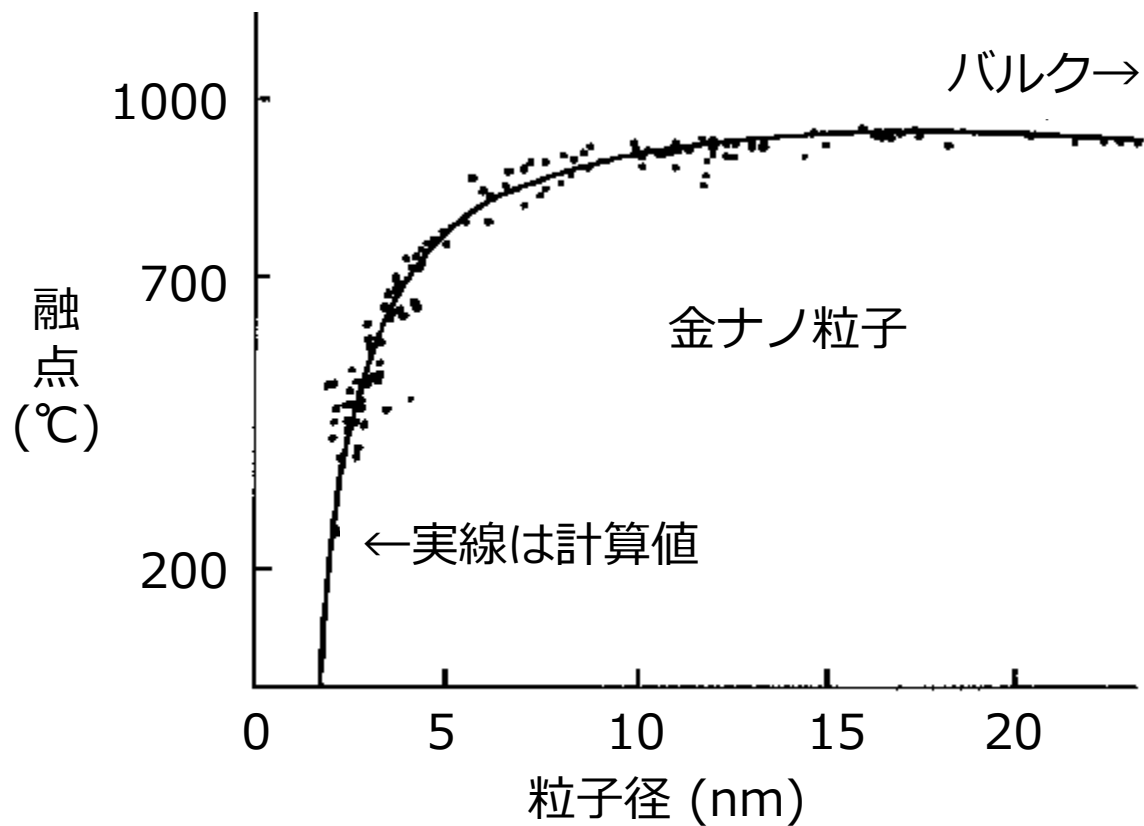
銅微粒子ではなく、
酸化物をもつ銅微粒子が特許

低温焼成のための微粒子・ナノ粒子

- **微小で粒子径の揃った金・銀ナノ粒子**が低温焼成に向くとの報告が多い。
- 「融点降下」をうたうものも多いが、一般にこれらの大きさでは必ずしも「融点降下」が原因ではないと考える。
- 表面における原子の**乱れ**、**酸化還元プロセス**などが低温焼成のキーになっている場合も報告されてきている。
- 焼成挙動については詳細に検討すべきである。



融点降下とは？

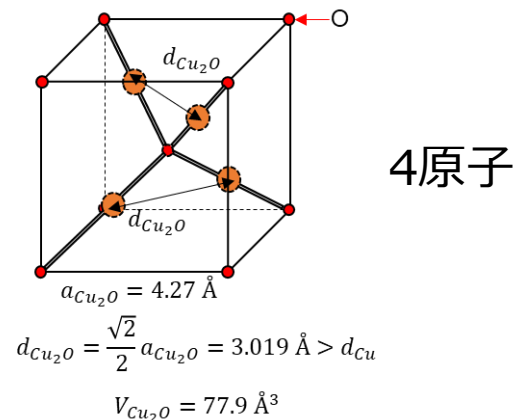
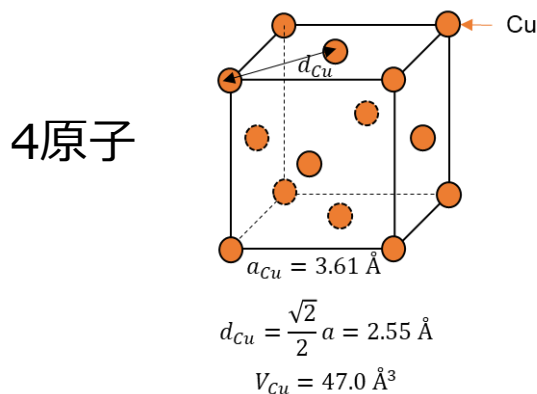


5 nm以下の銅ナノ粒子を安定に作るのは難しく、そのインク化も困難。有機分子が多量に含まれる。

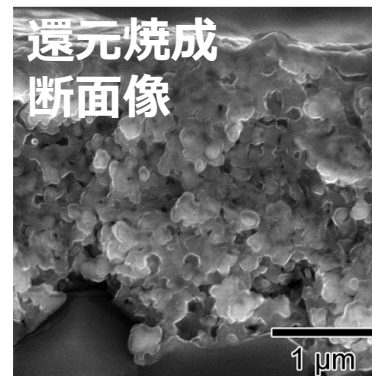
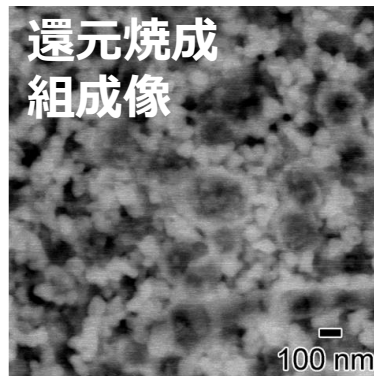
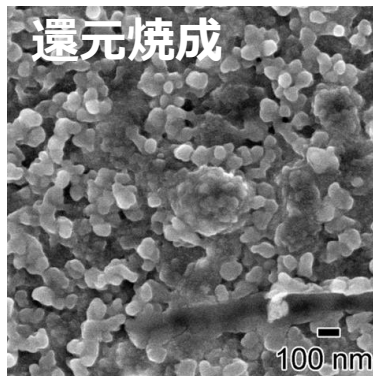
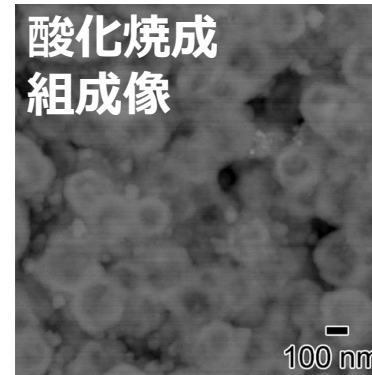
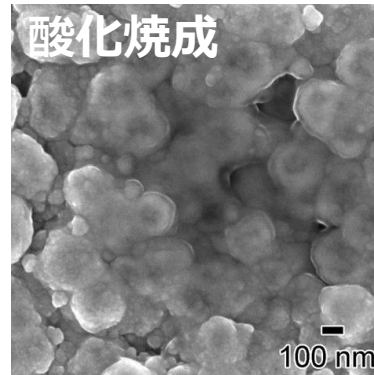
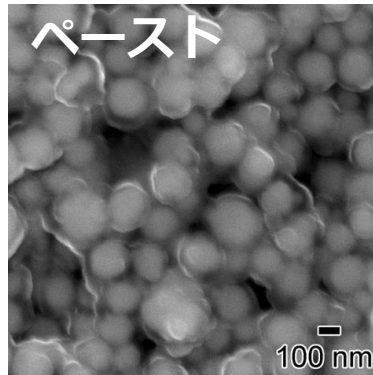
銅微粒子でも低温で焼結？

金属銅原子 拡散 ← 温度に支配される因子。
温度をあげれば拡散する。

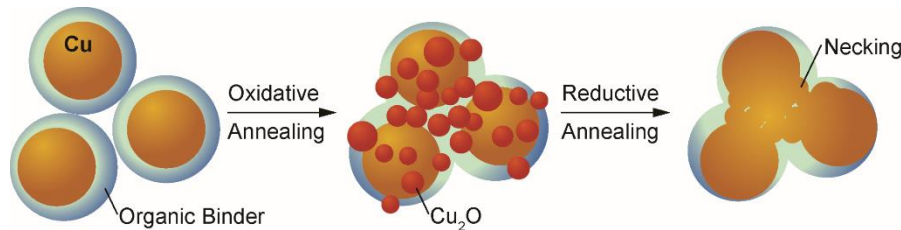
銅酸化物 ⇒ 金属銅 結晶構造が変化
この変化が 銅原子の拡散を大きくする。



高分子保護銅粒子2段階焼結の例

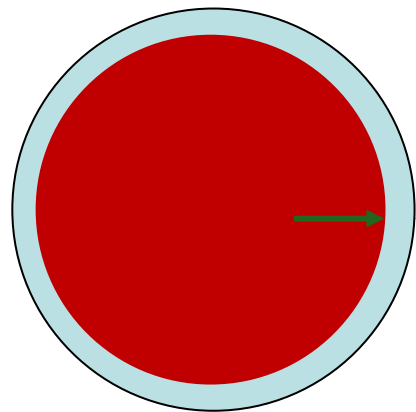


200°Cの場合
(150°Cも可能)



表層ごく薄く酸化した銅粒子

- つまり、低温焼成に最も適した銅微粒子とは、金属銅微粒子ではなく、**表層ごく薄く酸化した銅微粒子**である。



1 wt% < $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ < 4 wt%

0.3 nm < **厚さ** < 10 nm

特に減圧で焼成できやすい。

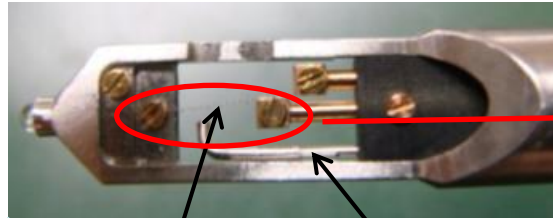
加熱TEMその場観察

TEM



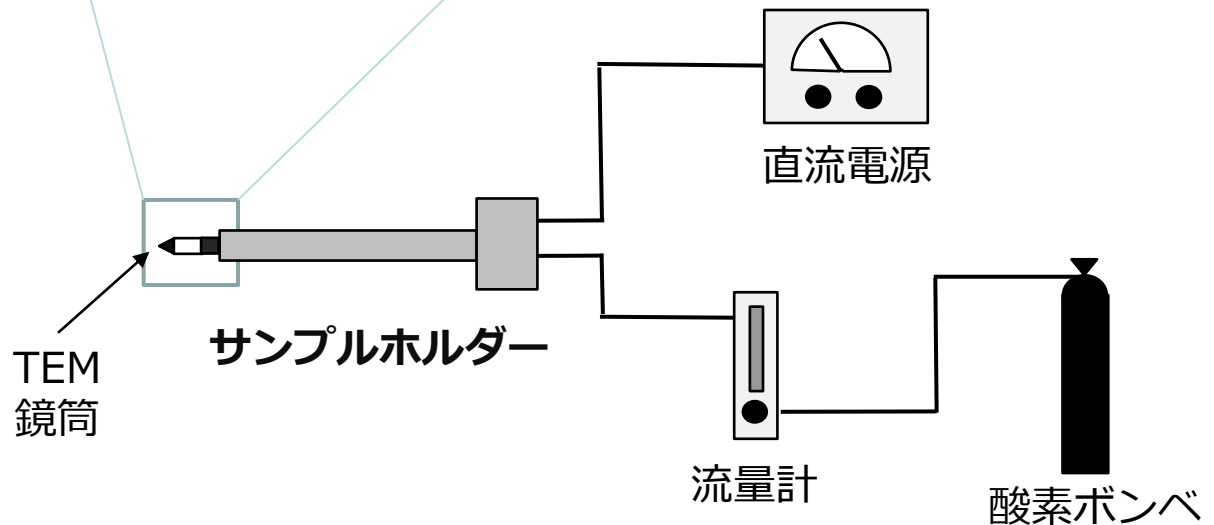
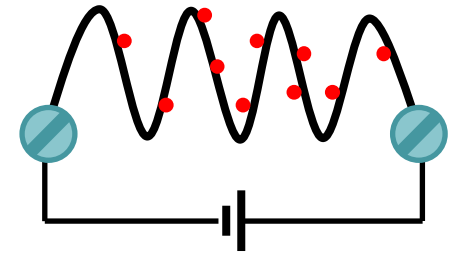
HITACH, H-9500
 $V_{acc} = 300 \text{ kV}$

サンプルホルダーの先端部

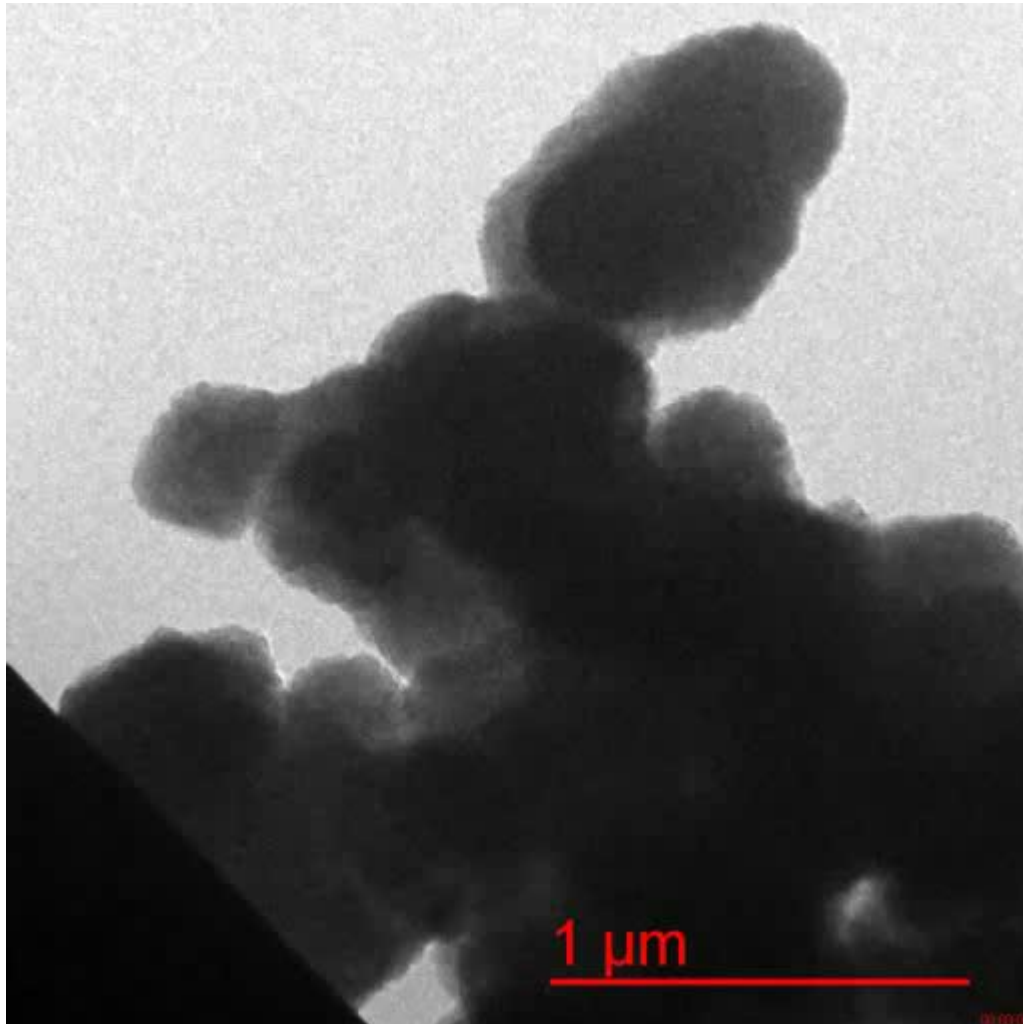


フィラメント ガス導入ノズル
(Pt 70%-Ir 30% wire)

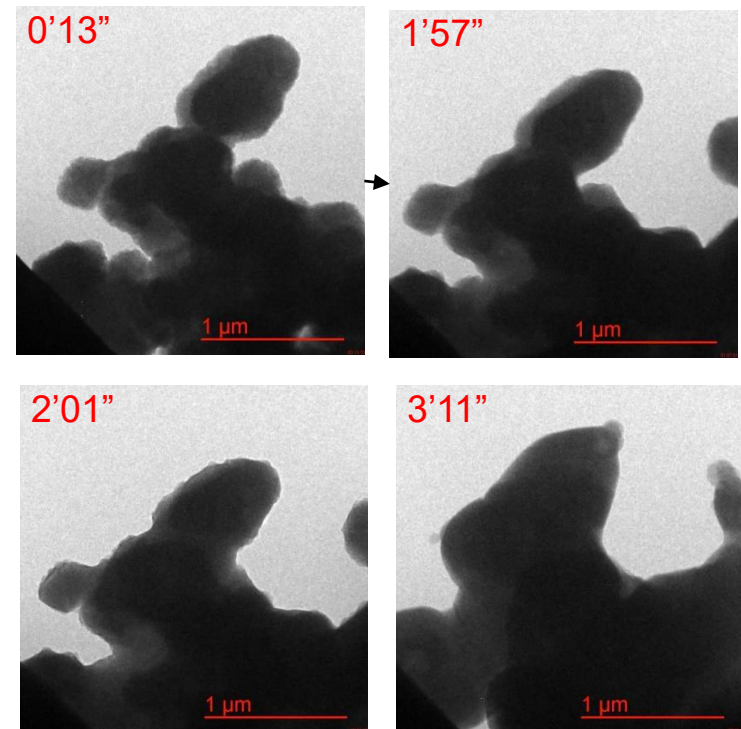
加熱には直流電流で



100°C以下での加熱で？

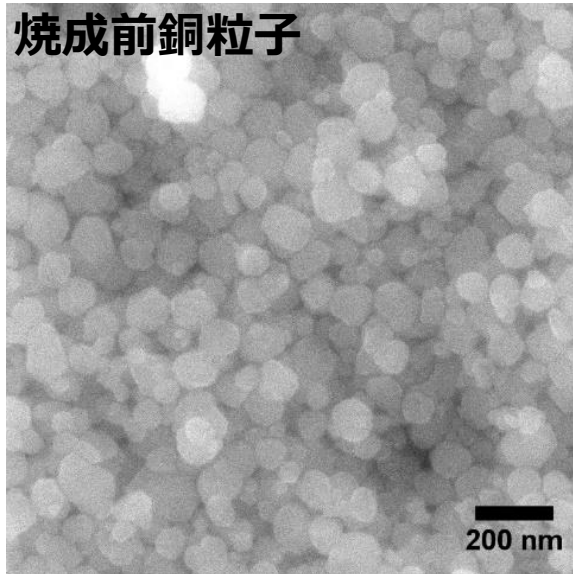


Under 100°C
Speed x10

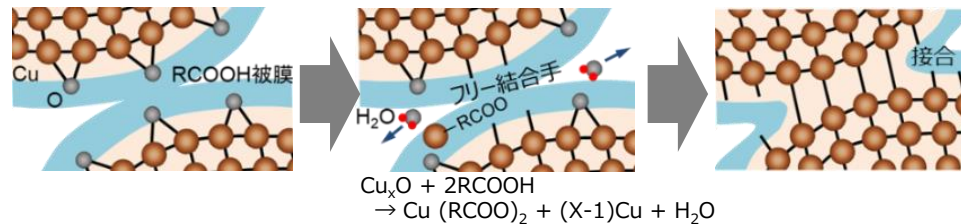
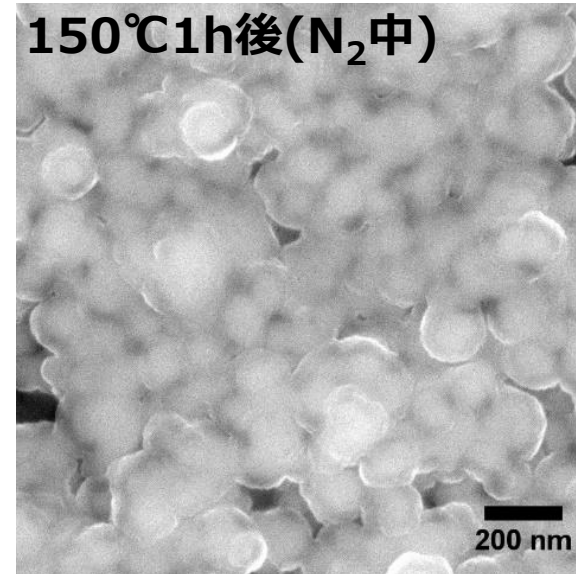


さらに進めて窒素中での加熱では？

焼成前銅粒子

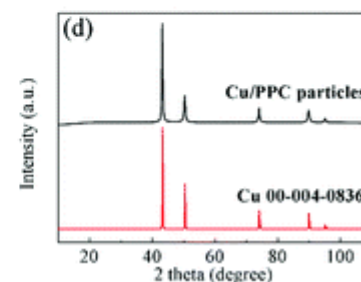
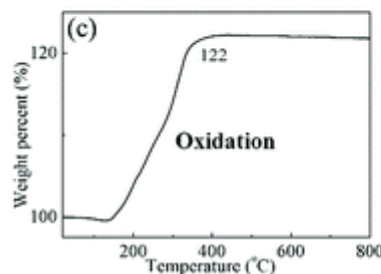
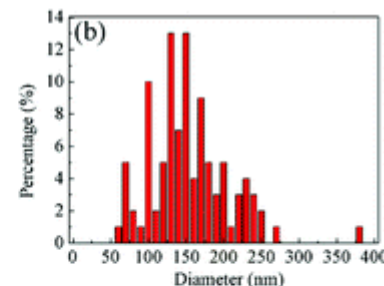
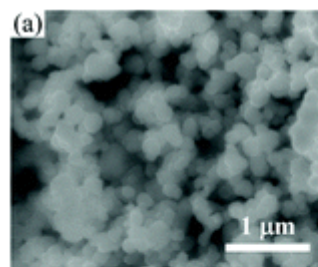
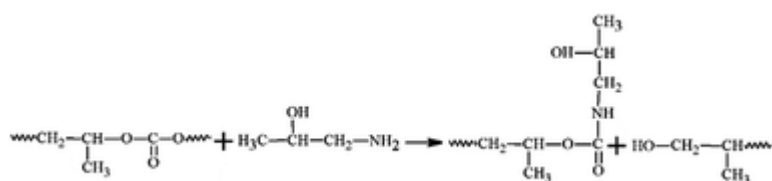


150°C1h後(N₂中)



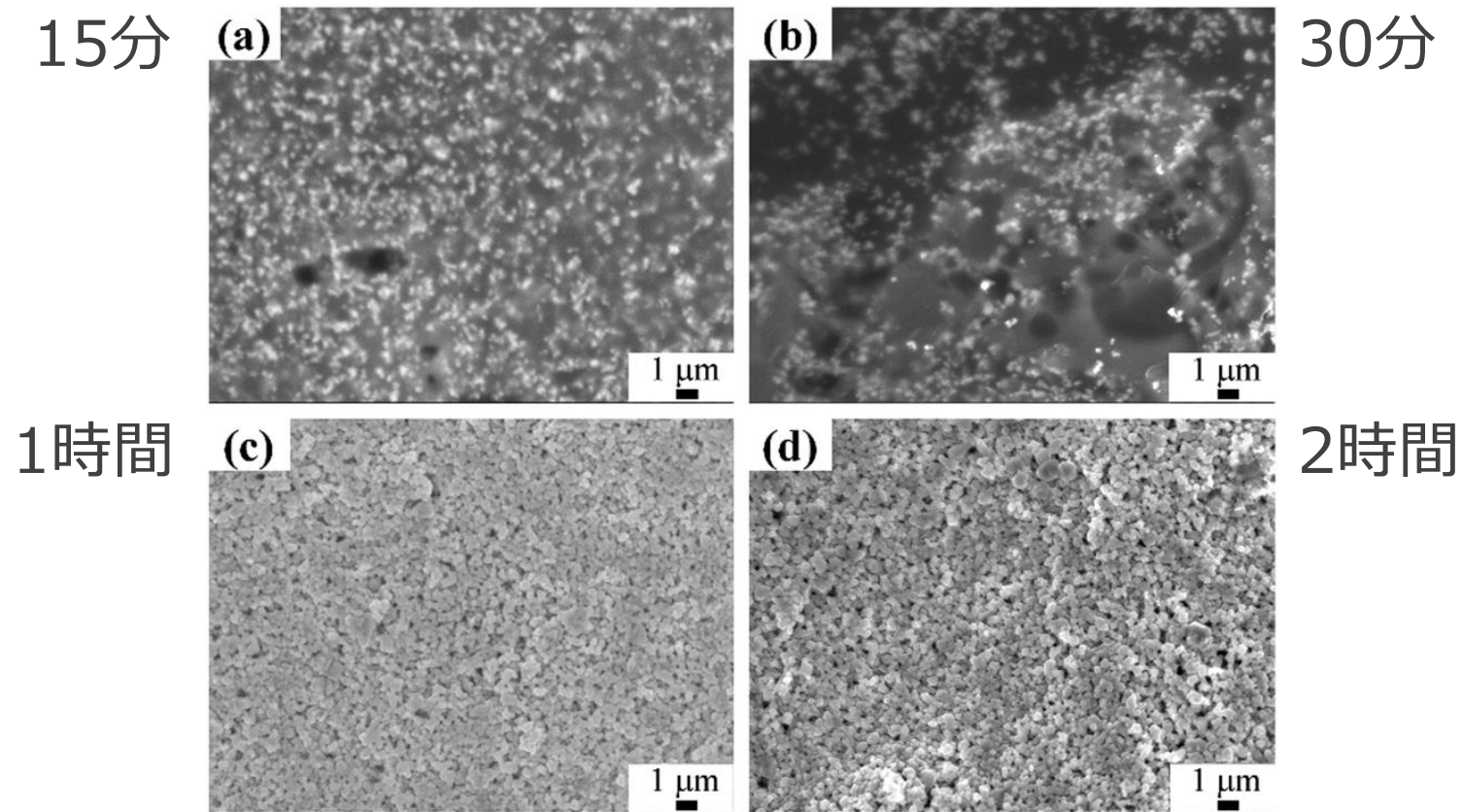
低温焼成のための微粒子・ナノ粒子

分解性ポリマーを保護剤とし、分解性銅錯体を添加することで低温焼結を可能とした粒子。



分解性ポリマーを保護剤とした銅微粒子
XRDでは酸化が見られていない。

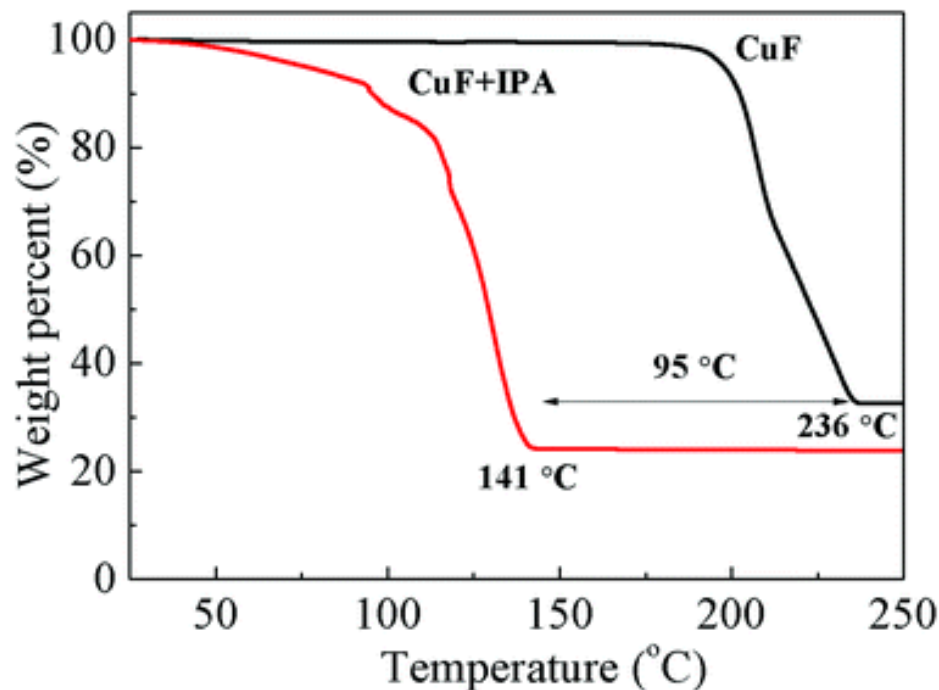
低温焼成のための微粒子・ナノ粒子



100°Cでの焼結SEM写真

低温焼成のための微粒子・ナノ粒子

ギ酸銅にアミンを加え錯体化することで分解温度を低下。



実用化に向けた課題

- 本特許の範囲では、減圧での焼成について焼成温度を下げられることを示した。しかし、常圧での焼成について課題が残っていた。現在は、さらに微粒子の性能を高めて常圧での焼成が可能となるものも得られている。（新特許）今後、さらに焼成温度を下げる検討を行っている。
- 100gバッチ程度の合成手法について開発に成功しており、より大量合成に向けた検討を行っていく。
- 接合強度を高める検討を行っており、実験データを取得中である。また、無加圧条件での焼成を可能とする必要もあると考えている。
- 得られた銅被膜の安定性を高める検討を行っている。
- 高濃度銅ペースト（～90 wt%）の実現を検討している。



企業への期待

- パワー半導体やそのほか接合材料としての応用を検討を考慮しておられる企業殿との共同研究を希望。
- 太陽電池の集電やそのほか導電被膜への応用可能性を検討されておられる企業殿との共同研究を希望。
- 未解決の高濃度ペースト化（～90 wt%）については、分散過程の改良を行っていることから克服可能であると考えている。



本技術に関する知的財産権

発明の名称 : **酸化物含有銅微粒子および
その製造方法、ならびにそれ
を用いた焼結体の製造方法**

出願番号 : 特願2020-144680

出願人 : 北海道大学

発明者 : 米澤 徹



産学連携の経歴

- 2008～10年 NEDO
ナノテク先端部材実用化研究開発採択
- 2016～19年 金属メーカーと共同研究
- 2017年～ 化学メーカーと共同研究
- 2018年～ 化学メーカーと共同研究
- 2020年～ JST A-STEP育成型採択
- 2020年～ JST A-STEPトライアウト採択



お問い合わせ先

北海道大学

産学・地域協働推進機構 鳥羽 良和

T E L 011-706-9559

F A X 011-706-9550

e-mail y-toba@mcip.hokudai.ac.jp

