

銅ナノ粒子焼結におけるポリオール分解反応および 粒子表面状態の影響

Effect of Surface State of Particle and Polyol Decomposition on Copper Nanoparticles Sintering Process

新田 ノルザフリザ*
Norzafriza Nitta

石井 智紘*
Tomohiro Ishii

佐藤 義浩*
Yoshihiro Sato

藤原 英道*
Hidemichi Fujiwara

〈概要〉

金属ナノ粒子はナノサイズ効果によりバルク材料に比べて融点が降下する特徴を示すことが知られている。そのため、近年、金、銀や銅の金属ナノ粒子を利用することで比較的低温で焼結が可能となり、プリンタブルエレクトロニクス分野の導電材料として注目されてきた。本研究は、コスト面で有利な銅ナノ粒子を用い、溶媒として代表的なポリオールを使用し、銅ナノ粒子の酸化状態とポリオールの分解が銅ナノ粒子の焼結挙動に及ぼす影響について検討した。銅ナノ粒子の酸化度が低い場合は、ポリオールの分解生成物の特徴としてケトン類が確認され、ケトン類は還元力が弱く、銅ナノ粒子の焼結への影響が低いと確認された。しかし、酸化度が高い場合は、分解生成物にカルボン酸類が確認され、カルボン酸はリーチング効果を持つと同時に分解が進む過程で酸化銅を還元させ、銅ナノ粒子の焼結への影響が高いと確認できた。このように銅ナノ粒子の酸化の最適化とポリオールとの相互作用で粒子の成長が促進されて電気抵抗率が改善され、得られた焼結膜に割れが低減したことも認められた。粒子の酸化度は今後の銅ナノ粒子の開発を進める上で重要な指針になると考えられる。

1. はじめに

金属はナノ粒子化することによってバルクとは異なる特性を発現することが分かっている。その特性の一つは状態の安定性に対する表面エネルギーの影響が大きくなることである。粒子径が小さくなるに連れて表面に存在する金属の原子の割合が多くなって、状態の安定性が体積自由エネルギーではなく表面エネルギーによって決まるようになる。これによって見かけ上の融点が劇的に降下する、触媒活性が向上するなど様々な特徴が見られるようになる。しかし、サイズの微細化による表面積の増加によって、粒子同士が凝集しやすくなったり、酸化しやすくなったり、粒子の沈降が生じやすくなったりするため、個々の粒子のサイズの最適化や安定化が必要とされる。

近年、金属のナノ粒子化やサイズの最適化が進み、その特性を利用してプリンタブルエレクトロニクスに貢献できる導電材料の開発が進んで来ている。導電材料として、金、銀や銅が広く研究されてきた^{1)~3)}が、我々はその中でも、コスト面で比較的安価であり、耐イオンマイグレーション性が高い銅に注目をしている⁴⁾。銅ナノ粒子はサイズだけではなく、粒子の表面状態や酸化状態によっても焼結挙動が大きく異なることが確認されている。

銅ナノ粒子は導電材料として用いるために、ナノ粒子同士を焼結させながらも酸化を防止する焼結法が必須となっている。銅ナノ粒子同士を焼結させることで導電パスが作られ、電気抵抗が低下するが、銅ナノ粒子自体が酸化されると酸化による抵抗の増加が問題とされている。そのため、多くの研究では、銅ナノ粒子の表面を多くの有機保護剤で被覆して表面の酸化を防止している。しかし、焼結する際に保護剤を効率よく除去するために酸化雰囲気中で焼結を行い、その後の処理として、水素や蟻酸などの還元雰囲気下での処理との組み合わせでの焼結法が検討されている^{5)~6)}。しかし、これらの還元ガスを用いた焼結法では、実用性や安全性の懸念が高く、特殊な焼結炉や排気設備などが必要となり、コストが高くなる問題が示唆されている。

そこで、古河電工では、表面に多くの表面保護剤を有することなく、焼結に還元雰囲気を必要としない銅ナノ粒子の開発を進めている。我々が開発した銅ナノ粒子は、還元力を持つ溶媒と組み合わせて銅ナノペーストとして用いることで高い導電性を実現させることができる。

本研究では、上記に記載した粒子の表面状態および酸化状態の異なる銅ナノ粒子を用いて、溶媒として一般的に知られている還元力を有するポリオールを用いて各粒子の焼結挙動の解析を行った。過去の研究では、銅ナノ粒子とポリオールを基本構成とした銅ナノペーストを用いた場合は、銅ナノ粒子が触媒となり、ポリオールを低温においても分解し、銅ナノ粒子の焼結

* 研究開発本部 先端技術研究所

性を向上させることに効果的であることが確認されている⁷⁾。しかし、そのメカニズムについては十分に解明されていないため、銅ナノ粒子とポリオールとの反応の粒子焼結性への影響について明確にしておくことが必要であり、本研究を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

本実験で用いた銅ナノ粒子は異なった条件で合成した粒子を用い、粒子の平均粒径、酸化度および修飾量(炭素の含有量)を表1に示す。粒子の平均粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定し、酸化度はX線回折(XRD)⁸⁾を用いてCu₂O(111)、Cu(111)の回折強度比として評価した。また、粒子に付着する修飾剤を炭素・硫黄燃焼赤外線吸収分析(CS)で分析した。

表1 本実験で用いた銅ナノ粒子の詳細
Details of copper nanoparticles.

No.	粒子	平均粒径 (nm)	酸化度 (ICu ₂ O/ICu)	炭素含有量 (mass%)
1	ナノ粒子A	23	0.15	0.66
2	ナノ粒子B	30	0.05	0.19
3	ナノ粒子C	20	0.51	1.45
4	ナノ粒子D	25	0.5	0.49

2.2 溶媒分解過程の解析方法

銅ナノ粒子をポリオール溶媒に分散させ、銅ナノペーストを作製した。外観を図1に示した。本実験ではポリオールの代表としてグリセリンを使用した。作製した銅ナノペーストの一部を採取して加熱用パイロホイルに包み、加熱条件に従い加熱して生成成分を分析した。発生した成分はガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)へ導入し、検出成分の定性分析を実施した。表2.1, 2.2に測定条件の詳細を示した。



ペースト	Cuナノ粒子ペースト
溶媒	グリセリン
固形分	50 mass%
雰囲気	N ₂
焼成時間	10 min
焼成温度	250°C

図1 古河電工銅ナノ粒子ペースト
Furukawa Electric Copper Nanoparticle Paste.

表2.1 Py 測定の条件
Conditions of py measurement.

装置	日本分析工業社製 キューリーポイントパイロライザ JCI-22
加熱方式	高周波誘導加熱
試料量	2 mg
熱分解条件	160°C × 15秒 220°C × 15秒 280°C × 15秒
キャリアガス	ヘリウム
予備加熱条件	150°C

表2.2 GC/MS測定の条件
Conditions of GC/MS measurement.

装置	Thermo社製 TRACE GC ULTRA/TRACE DSQ
カラム	Thermo社製 TR WAX 30 m, 0.25 ml D=0.25 μm
GCプログラム	40°C (4分) → 10°C /分 → 250°C (10分)
イオン化方法	EI法
イオン源温度	250°C
MSトランスファー ライン温度	300°C
検出方法	Full Scan (m/z=33 ~ 500)

また、銅ナノ粒子とポリオールの反応の粒子焼結性への影響を検討するために作製した銅ナノペーストをガラス基板上に塗布し、窒素雰囲気中で加熱して焼成膜を作製した。得られた焼成膜の電気抵抗率の測定とSEM観察による焼結性の観察と比較を実施した。

3. 結果

3.1 Py-GC/MSによる銅ナノペーストの熱分解の解析

図2は銅ナノ粒子Bを用いたペーストをPy-GC/MSで160, 220, 280°Cに加熱分解した際に得られた分解生成物を示した。この結果から、銅ナノペーストを加熱することによって、ペーストの溶媒であるグリセリン以外にも加熱温度に応じてケトン類、ジオール化合物や複数のカルボン酸が確認された。また、加熱温度が高くなるにつれて分解生成物の種類が増えていることが確認できた。これは、銅ナノ粒子の活性が温度の上昇に伴って大きくなっているため、溶媒であるグリセリンは銅触媒反応下で加熱分解をして有機物質が分解生成物として検出されたと考えられる。そこで、実験結果とともに、その他の文献よりグリセリンの分解挙動を調査して銅ナノ粒子とポリオールの分解について実験結果の根拠を調べた。我々の調査結果によると、Huangら⁵⁾の報告から、ポリオール(グリセリン等)は銅触媒下の反応の際にケトン類、ジオール類に分解する傾向にあると確認された。一方、カルボン酸の生成は、B. Maneら⁹⁾の報告にあるようにポリオールが銅酸化物系触媒下で分解する際に見られる分解物である。そして、本測定の高温(280°C)条件で検

出されたラクタム化合物は、粒子修飾起因の分解物と考えられる。本測定と同様の条件で、その他各粒子種を用いた銅ナノペーストを加熱分解して分解生成物の種類を比較した。比較しやすくするために、分解生成物の量や種類が最も多く検出された測定温度280℃の結果を用いて比較結果を図3にまとめた。本測定の結果から、低酸化度銅ナノ粒子Aおよび銅ナノ粒子Bを用いた場合、グリセリンの主な分解生成物はアセトールであることが確認された。検出されたアセトールの量や分解物の種類および量から、銅ナノ粒子Bを用いたペーストの活性能力が最も高い結果が得られた。銅ナノ粒子Bは表面修飾剤の量を示す炭素量が銅ナノ粒子Aに比べて少ないことが、グリセリンの分解活性に影響を及ぼしていると考えられる。

一方、高酸化度銅ナノ粒子である銅ナノ粒子CおよびDを用いた場合の特徴は、酢酸や蟻酸が検出されたことである。しかし、その高酸化度銅ナノ粒子の中を比較したところ、高酸化度、高修飾である銅ナノ粒子Cではアセトールがほとんど分解されず、検出ピークがかなり低い結果となっていた。しかし、高酸化度でありながら、低修飾銅ナノ粒子Dの場合では、亜アセトールが検出されたと同時に酢酸や蟻酸も検出された。

このように粒子の酸化度と共に、粒子の修飾状態の違いも銅ナノ粒子の活性度に対して影響を与えていることが示された。なお、今回の分析では、定性ができていない小さいピークがいくつも検出されていたが、その中でも検出量が比較的多いものを特定すると、グリセリン溶媒を分解する時の中間生成物か、もしくは中間生成物間の反応物であることが確認された。また、小さいピークの中には、溶媒もしくは、粒子の不純物に由来したのも存在していると思われる。以上のことから、グリセリ

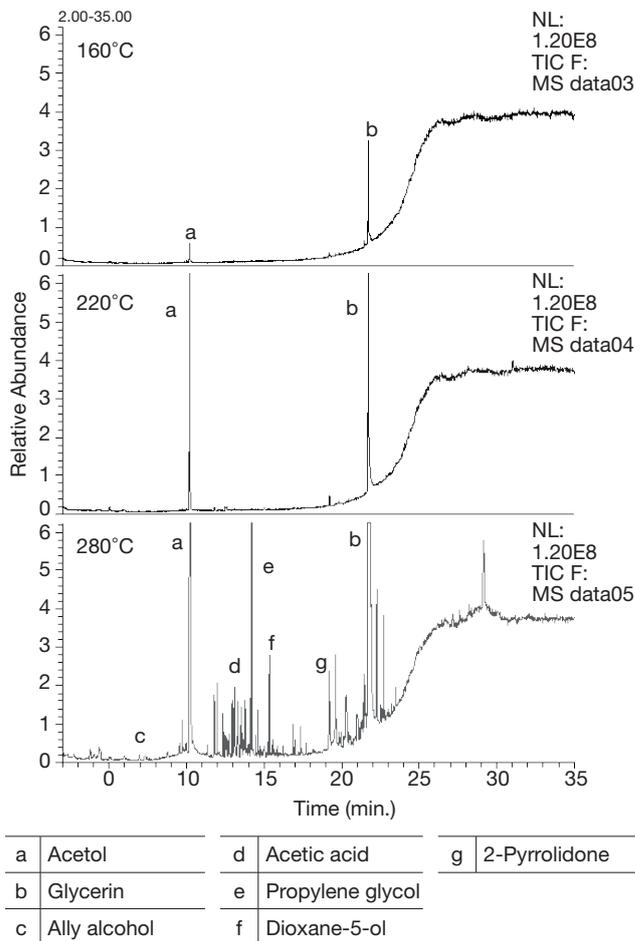


図2 銅ナノ粒子BのPy-GC/MS結果
Py-GC/MS results for Cu nano-B sample.

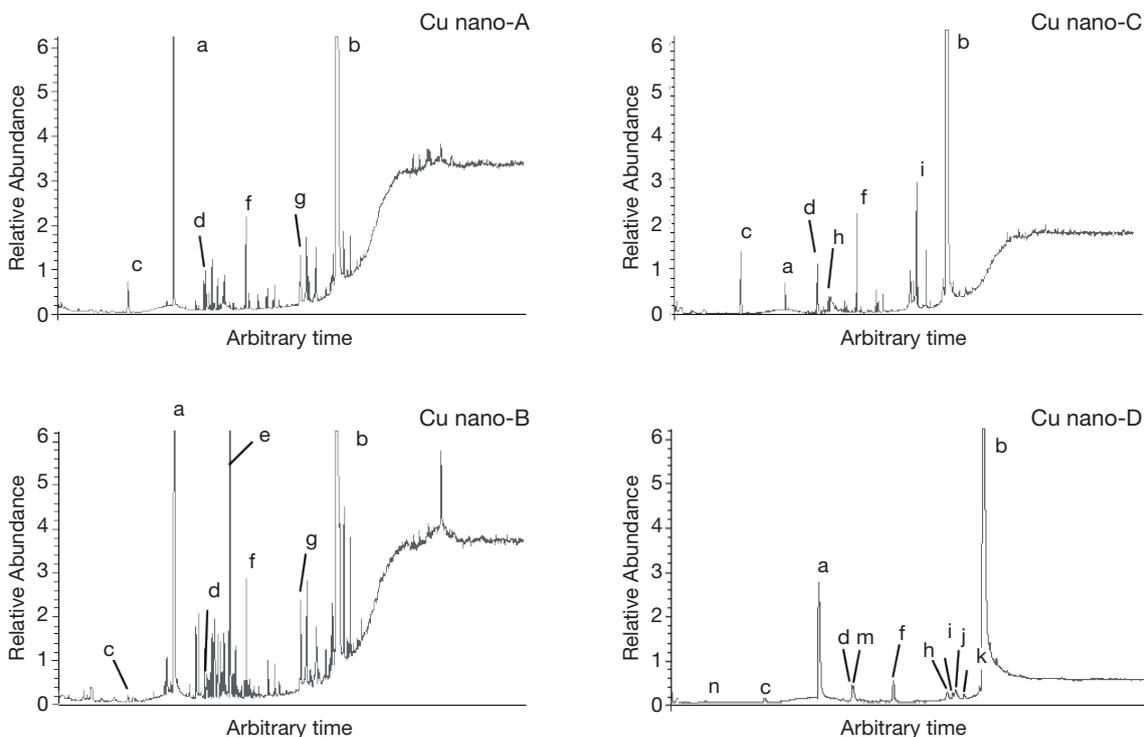


図3 280℃測定における各種粒子のPy-GC/MS結果
Py-GC/MS results at 280℃ for various Cu nanoparticle samples.
(a:Acetol, b:Glycerin, c:Ally alcohol, d:Acetic acid, e:Propylene glycol, f:Dioxane-5-ol, g:2-pyrrolidone, h:Formic acid, i,j,k:Unknown m:Acetol acetate n:Vinyl acetate)

ンの分解反応から発生する有機生成物は、銅ナノ粒子および銅ナノ粒子が酸化されてできた酸化銅の触媒効果の影響、ならびに、粒子表面の有機修飾状態の影響を大きく受けるため、分解反応速度への影響についても両者のパラメータを踏まえて確認する必要がある。

3.2 ポリオール溶媒分解反応の速度論的解析

次に、上記のPy-GC/MSの結果を用いて溶媒の分解反応の速度論的解析を行った。Py-GC/MSは測定環境の変化によって影響されるので、絶対値の評価が難しい。そのため、我々は高温側のPy-GC/MS結果を用いて全ての銅ナノペーストに共通していたグリセリンの分解生成物であるアセトールおよび酢酸の分解量を基準にして半定量的な評価を行った。相対評価であるため、検出量の絶対値に対する温度依存性を解析した。

図4、5は各銅ナノ粒子においてアセトールおよび酢酸の生成速度温度依存性をアレニウスプロットにより示した。図4はアセトールの生成速度であり、銅ナノ粒子の酸化度が低い場合では各反応温度において生成速度が高く、その中でも銅ナノ粒子Bは最もアセトールの生成速度が高いことが確認された。一方、温度依存性については高温になる程生成速度が高くなると確認できたが、各種のプロットの傾きに大きな差が無いことからグリセリンがアセトールに分解する反応は温度に依存せず、同一メカニズムにより起きている反応であると考えられる。また、このプロットから酸化度が高い粒子の場合、アセトールの生成速度が低下して、特に低温側、または粒子の修飾量が多い銅ナノ粒子Cでは生成速度が急激に低下した。このことから、各粒子の表面酸化度および表面修飾量が分解生成反応に影響していると推定できる。

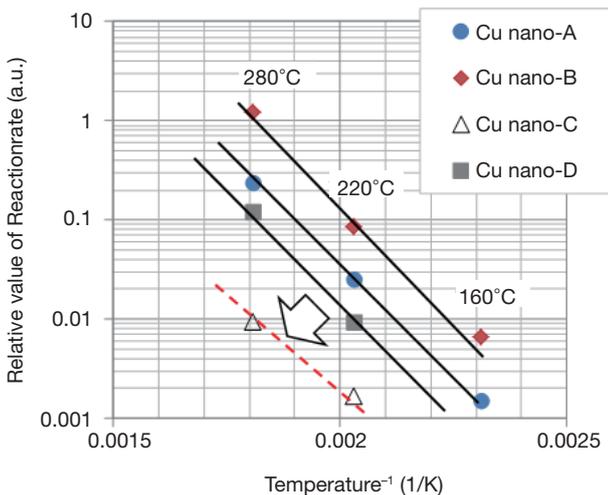


図4 アセトールの生成速度温度依存性
Acetol formation rate on temperature dependency.

また、図5には酢酸の生成速度を示した。こちらのプロットの傾きが緩やかなことから、活性化エネルギーはアセトールよりも小さく、生成速度も全体的に遅いと推定できる。酸化度が高い銅ナノ粒子Cにおいて高温側で生成速度が高く、低温側では低くなる傾向が確認できた。しかし、酸化度が高くても修飾量が多い銅ナノ粒子Dの場合に関しては、反応性および生成速

度が低くなる傾向になることも確認できた。また、図4、5により、異なる酸化度や修飾量の銅ナノ粒子を用いてもアセトールや酢酸の生成速度の傾きが同じことから、各種粒子でのアセトールや酢酸を生成する反応機構は同じと考えられる。しかし、各種粒子の酸化度や修飾量に依存してアセトール及び酢酸の形成性に違いがあることが確認できた。

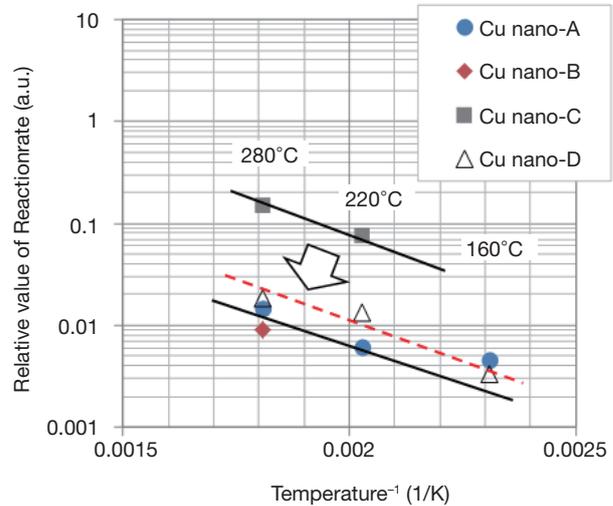


図5 酢酸の生成速度温度依存性
Acetic acid formation rate on temperature dependency.

更に、粒子の有機修飾状態の影響を排除するために、有機修飾の大きく異なるデータを除いて、比較的反応速度が高い280°Cにおけるアセトール生成と酢酸生成の反応速度比を銅ナノ粒子の酸化度に対してプロットしたものを図6に示した。酸化度が増加するとともに、酢酸/アセトールの生成速度比が大きくなったことが確認された。グリセリンの溶媒分解生成反応には銅ナノ粒子は触媒として働くことを想定して考えると、銅ナノ粒子の酸化度が低い場合では、グリセリンが分解する経路としてアセトールを生成する反応経路になりやすいが、酸化度が大きくなる、つまり酸化銅に近い状態の場合は、グリセリンが分解する経路として酢酸を生成する反応経路になりやすく、アセトールの生成が抑えられると考えられる。このように、同じ出発物から反応が進んでも銅ナノ粒子の触媒反応下では表面の酸化状態により異なる生成物に反応が進むと考えられる。そして、グリセリンの分解反応を制御するためには、銅ナノ粒子の酸化度が重要な因子の一つであることもここで示唆された。

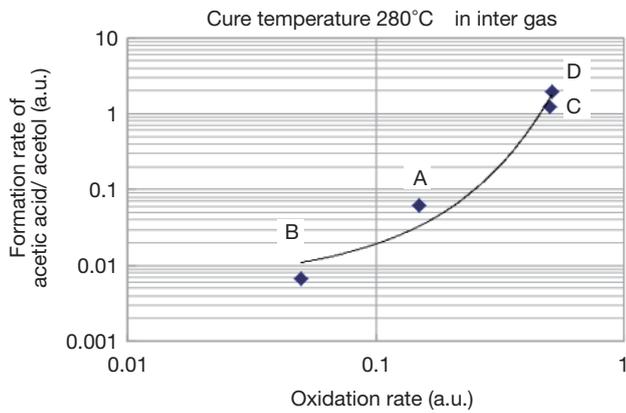


図6 酸化度と280°Cにおける酢酸生成速度/アセトール生成速度の関係
Effect of oxidation rate on formation rate of acetic acid/acetol at 280°C.

4. 考察

4.1 酸化度によるグリセリン分解のメカニズム

上記の測定結果および文献調査結果から、グリセリンの分解は銅および酸化銅の触媒下反応によって反応経路が異なっていたことが確認された。銅の触媒下反応では、グリセリンより生成される分解物はケトン類であるアセトールが主な分解物であるため、ケトン類の還元力が弱く、そのため、グリセリンのヒドロキシル基の分解過程で生成する水素分子や水素ラジカルによって銅が還元されると予測される。主生成物による還元反応の効果が弱いために銅ナノ粒子を完全に還元させることが困難と考えられる。

一方、酸化銅の触媒下反応では、グリセリンにより生成される分解物はカルボン酸類であるため、Carvalhoら¹⁰⁾の報告にあるように、カルボン酸は錯体形成を介して銅を酸化させるリーチング効果を持つと同時に、更に分解が進む過程では酸化

銅を還元する作用が報告されている。リーチング効果のために加熱反応系から酢酸が完全に消費されるまでに銅の酸化と還元が繰り返され、焼結が加速されると考えられる。その反応式は下記のように示すことができる。



以上のような解析結果や調査結果を踏まえて、銅ナノ粒子の酸化度の違いによるグリセリン分解反応の経路を模式図として表すと図7のように示すことができる。本実験で用いたグリセリンはメタル(銅ナノ粒子)触媒の存在下では、脱水反応によってアセトールが生成される。脱水素反応で生成する水素ラジカルは銅ナノ粒子の表面に配位し、銅ナノ粒子表面の活性度、粒子間焼結を加速する作用を持っていると推定される。一方、グリセリンは酸化銅触媒の存在下では、銅触媒では見られなかったC-C結合の分断が起こり、アルデヒド、酢酸などの分解物が生成され、銅ナノ粒子の焼結がさらに加速されると予想される。

4.2 グリセリン分解生成物による銅ナノ粒子焼結への効果

次に、銅ナノ粒子の酸化状態の違いによるグリセリンの分解生成反応の変化、ならびに、銅の還元性への影響や銅ナノ粒子の焼結挙動にどのような影響を及ぼすかの確認結果を示す。酸化度の異なった2種類の銅ナノ粒子を作製し、グリセリンを溶媒として銅ナノペーストを作製して評価を行った。全体のペースト濃度に対して銅濃度が50質量%になるように設計し、ペーストをガラス基板上にスキージ法で印刷した。膜厚は約100 μmになるように均一に塗布した後、窒素等の不活性雰囲気中で250°C 10分間焼結させた。焼結後の焼結膜窒素中で室温まで冷却させて焼結膜を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察してその表面写真を図8に示した。

酸化度の高い粒子と低い粒子を用いて比較を行った。酸化度が高い銅ナノ粒子を用いた場合、酸化度が低い銅ナノ粒子の場合よりも粒成長が確認されて焼結性が向上することが確認され

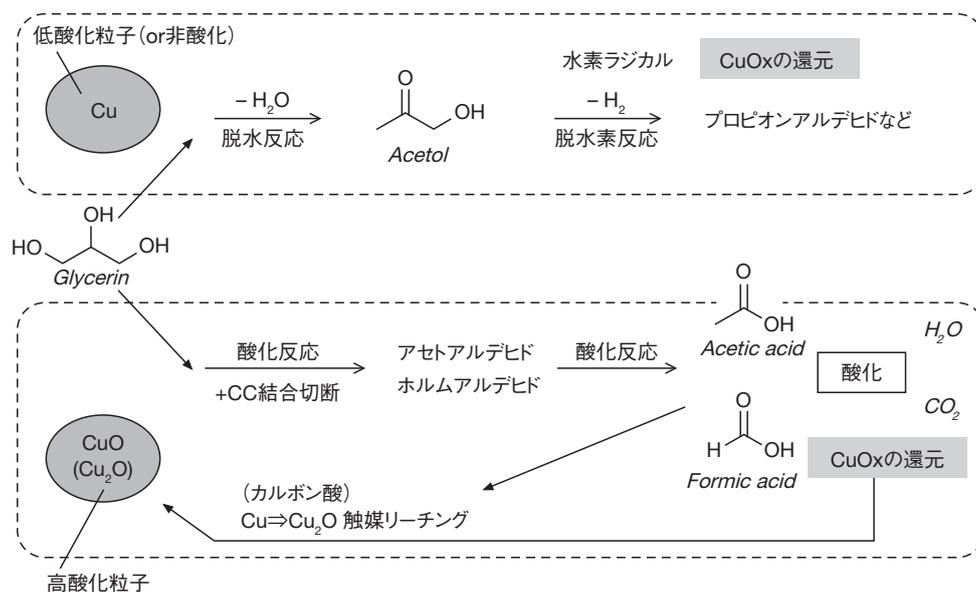


図7 Cu/Cu₂O粒子によるグリセリン分解反応経路の模式図
Schematic pathway of glycerin decomposition reaction on Cu/Cu₂O catalyst.

た。焼結前の平均一次粒径である20～40 nmよりも、焼結後の平均粒径は約10倍にまで増加していることが確認された。一方、低酸化度の銅ナノ粒子では、粒成長が確認されたものの焼結前の平均一次粒径の約4倍にしか成長しなかったことが確認された。

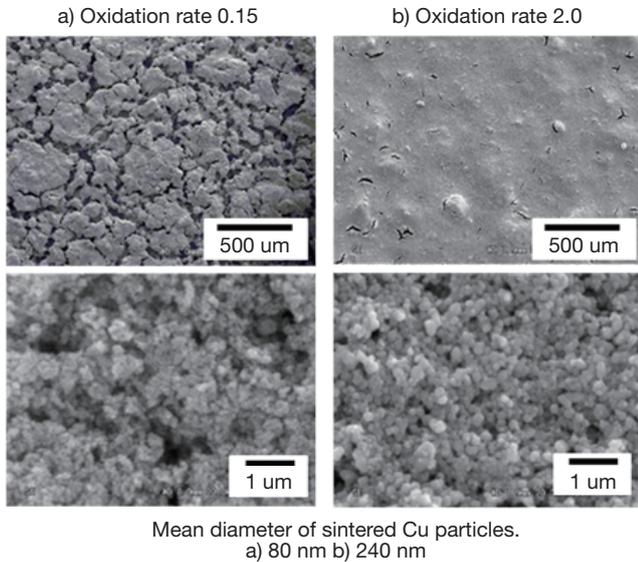


図8 焼結膜のSEM像
SEM images of sintered Cu paste.

また、加熱時の溶媒であるグリセリンの乾燥や分解による粒子の焼結や膜の収縮に起因した焼結膜の割れ発生についても、高酸化度粒子の方では割れが抑えられることが確認された。これは、高酸化度粒子はリーチング効果によって粒子の酸化と還元が繰り返されて粒子が成長することによって割れが少なくなったのではないかと考えられる。以上のことから、粒子の酸化度は粒子間の焼結状態、ならびに、焼結膜形成性にも影響を与えていると言える。

次に、酸化度の異なった粒子を用いたペースト焼結膜における抵抗率を評価した。図9に示すように酸化度の異なった銅ナノ粒子を用いた焼結膜を作製し測定したところ、酸化度が高くなるにつれて抵抗率が減少し、本実験では、 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ まで抵抗率を下げることに成功した。しかし、今回の評価は酸化度の異なった粒子を比較するためであって、今後溶媒組成や粒子状態を最適化することによって、焼成膜の更なる低抵抗化を進めていく予定である。

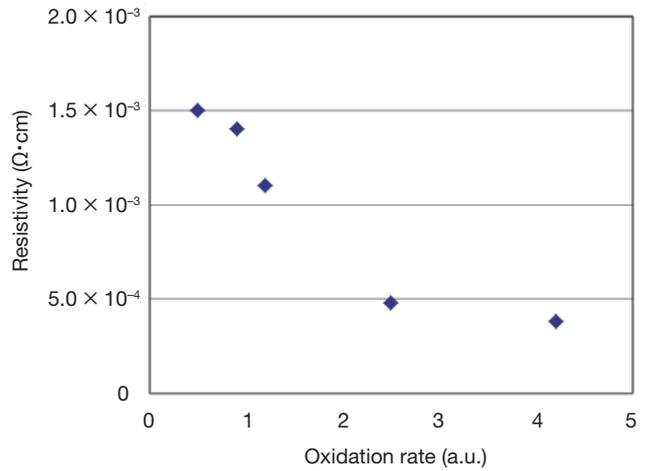


図9 焼結膜の抵抗率
Resistivity of sintered Cu paste.

5. おわりに

銅ナノ粒子とグリセリンを基本構成とした銅ナノペーストは、銅ナノ粒子が触媒となり、グリセリンを分解して焼結性を向上させることが確認されたため、グリセリン分解に関わる文献調査を行うとともに、Py-GC/MSを用いて銅ナノ粒子とグリセリン系銅ナノペーストを加熱した際の分解成分の解析を行い、そのメカニズムについて明確にした。

本稿では、銅ナノ粒子の酸化度が溶媒として用いたポリオールの分解反応経路に影響を及ぼし、ポリオールの分解経路が変わったことにより生成される生成物の種類が異なることが確認された。また、銅ナノ粒子の合成条件により表面修飾量が異なってくるため、ポリオールの分解反応速度に対して影響を及ぼすことが確認された。Py-GC/MSによる銅ナノペーストの熱分解の解析の結果から、酸化度の低い銅ナノペーストの場合においてグリセリンより生成される分解物はケトン類であるアセトールが主な生成物であるため、溶媒に還元力が弱く、銅ナノ粒子の焼結加速性が低いことが確認された。一方、酸化度の高い銅ナノペーストの場合はグリセリンにより生成される分解物はカルボン酸類であり、カルボン酸は錯体形成を介して銅を酸化させるリーチング効果を持つと同時に、さらに分解が進む過程で酸化銅を還元させるため、銅ナノ粒子の焼結が加速されることが確認された。酸化度の高い銅ナノ粒子とポリオールとの相互作用で焼結粒成長度や焼結膜形成性の向上が確認され、酸化度は今後の銅ナノ粒子の開発を進める上で重要な指針になると考えられる。

参考文献

- 1) DiC., Yu, G., Liu, Y., Guo, Y., Wang, Y., Wu, W., Zhu, D. : Adv. Mater (2008), 20, 1286.
- 2) Lee, Y., Choi, J., Lee, K., Stott, N., Kim, D. : Nanotechnology (2008), 19, 415604.
- 3) Kim, I., Kim, J. : J.Appl.Phys. (2010), 108, 102807.
- 4) Park, B., Kim, D., Jeong, S., Kim, J., Moon, J. : Thin Solid Films (2007), 515, 7706.

- 5) Zhiwei Huang, Fang Cui, Haixiao Kang, Jing Chen, Chungu Xia : *Applied Catalysis A, General* 366 (2009), 288–298.
- 6) T-Y. Dong et al. : *Applied Surface Science*, 255, 3891-3896 (2009).
- 7) S. Jang et al. : *Scripta Materialia*, 62, 258-2611 (2010).
- 8) 宮内宏哉, 中西貞博, 河合潤, 中村智彦, 山本孝 : 京都府中小企業技術センター技報No.36 (2008).
- 9) Rasika B. Mane and Chandrashekhhar V. Rode : *Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry* © The Royal Society of Chemistry 2012.
- 10) W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt : *J. Mol. Catal. A* 144 (1999), 91.