



表面改質銅ナノ粒子

Surface modified copper nanoparticles

1. はじめに

銅ナノ粒子は、導電性や熱伝導性が高く、イオンマイグレーション耐性が高いことから、パワー半導体の接合材や積層セラミックコンデンサ (MLCC) 等の小型電子部品の電極材料用途等でニーズが高まっている。

一般に、銅ナノ粒子のような導電性フィラーは、インクやペースト状に加工され、スクリーン印刷等の印刷技術を用いて配線を形成する際に使用される。平滑で連続性の高い配線を形成するには、有機溶媒をベースにしたインクやペースト中にフィラーが均一分散している必要がある。

当社は、独自開発した酸素燃焼による金属ナノ粒子の製造技術を有しており、当該技術を用いて製造した銅ナノ粒子は、平均粒径が 100nm 程度で、配線形成に優位な高純度、高結晶性という特長がある。その一方で、有機溶媒中で凝集が発生しやすく均一分散が困難であるという課題があった。

そこで、この課題の解決を目的として、銅ナノ粒子に表面改質を施した「表面改質銅ナノ粒子」を開発したので、その特長について紹介する。

2. 表面改質銅ナノ粒子の概要

前述の酸素燃焼技術を利用して製造した銅ナノ粒子は、表面が 2~3 nm の酸化膜で覆われている。この酸化膜が親水性であるため、有機溶媒中で凝集が起こりやすくなり、銅ナノインクやペーストのフィラーとして、均一分散することが困難であった。そこで、銅ナノ粒子の表面改質技術を検討し、銅ナノ粒子の酸化膜上に疎水膜を形成する技術を開発した。表面改質の概略図を図 1 に示す。

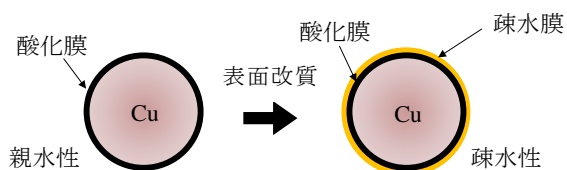


図 1 銅ナノ粒子の表面改質の概略図

3. 表面改質銅ナノ粒子の特長

今回開発した表面改質銅ナノ粒子は従来品と比較し以下の特長を持つ。

3.1 分散性の向上

表面改質銅ナノ粒子の有機溶媒中での分散性を評価するため、エチルアルコール中に分散してレーザー回折法による粒度分布を測定した。また、同エチルアルコール分散液を基材に滴下し、乾燥させて SEM 観察を実施した。その結果を図 2、図 3 に示す。

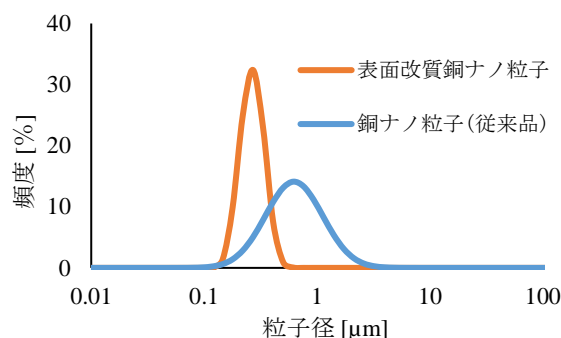
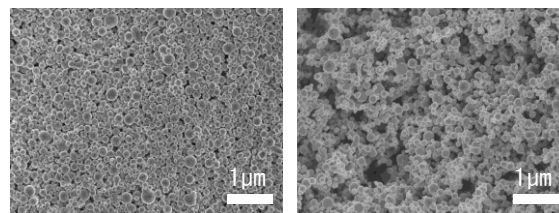


図 2 粒度分布の測定結果



左：表面改質銅ナノ粒子，右：銅ナノ粒子(従来品)

図 3 SEM 像(20000 倍)

表面改質銅ナノ粒子の粒度分布は、従来の銅ナノ粒子と比較して小粒径側にシフトし、シャープな粒度分布となった (図 2)。また、SEM 観察において、乾燥膜中の粒子が平滑に積層し、緻密に配列することが確認された (図 3)。粒子表面を疎水性に改質することで有機溶媒との親和性が高まって凝集がほぐれやすくなり、分散性が大幅に向上することが確認できた。

3.2 耐酸化性の向上

一般に銅ナノ粒子は、酸化されやすく、大気中で容易に取扱えるようにするためには、耐酸化性を付与する必要がある。当社の銅ナノ粒子は、表面に均一な酸化膜があるため一定の耐酸化性があるが、今回開発した表面改質銅ナノ粒子は更なる性能向上が期待できる。そこで、空气中、常温での耐酸化性を評価した。

表面改質銅ナノ粒子と従来の銅ナノ粒子を 25°C 一定に保温した恒温槽に 30 日間静置し、各粒子の酸素濃度の変動を確認した。その結果を図 4 に示す。

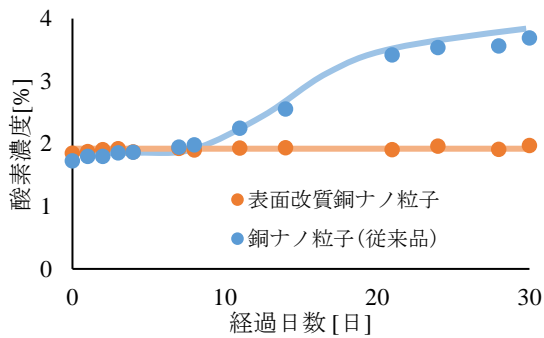


図 4 酸素濃度の経時変化

従来の銅ナノ粒子は、7 日目以降で酸素濃度が増加し酸化が進行したが、表面改質銅ナノ粒子に変化は見られず、耐酸化性が大幅に向上することが確認できた。

3.3 焼結時の収縮挙動の改善と導電性の評価

導電性インクやペーストで形成した配線は、加熱してフィラーを焼結させることで高い導電性が得られる。この焼結の際、フィラー間の隙間が小さくなることで収縮が生じ、急激な収縮は配線の断線要因となる。そこで、熱収縮挙動について評価を行った。表面改質銅ナノ粒子と従来の銅ナノ粒子について窒素雰囲気中で熱機械分析を実施した。その結果を図 5 に示す。

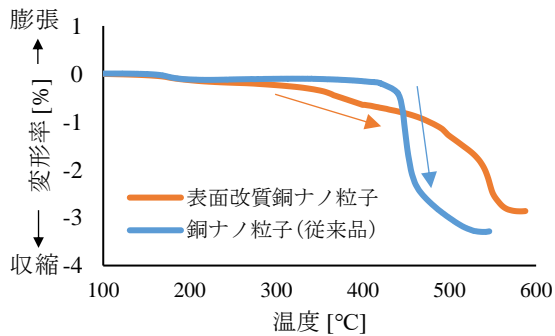


図 5 熱機械分析の結果

表面改質銅ナノ粒子は、従来の銅ナノ粒子と比較して、緩慢に収縮することが確認できた。

次に、疎水膜の導電性への影響を確認するために、焼結後の導電性を評価した。表面改質銅ナノ粒子をイソプロピルアルコール中に分散させて金属ペーストとし、ガラス基板上に乾燥塗膜を形成した後、窒素雰囲気、350~550°Cにて焼成し、比抵抗を測定した。その結果を図 6 に示す。

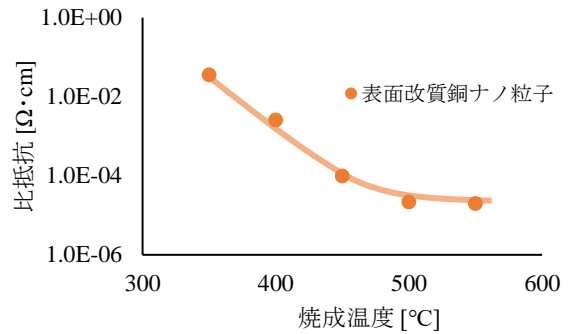


図 6 焼成温度と比抵抗

表面改質銅ナノ粒子の焼結後の比抵抗は、従来の銅ナノ粒子と同レベルの $1.0E-5 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーとなり、疎水膜が焼結後の導電性を阻害しないことを確認した。

4. おわりに

本報で紹介した表面改質銅ナノ粒子は、従来の銅ナノ粒子に比べ、有機溶媒中の分散性、耐酸化性が向上し、優れた焼結特性と高い導電性を有することが分かった。薄層電極や微細配線を形成する為の導電性インクや導電性ペーストのフィラーとして好適である。

参考文献

- 1) 櫻本裕二, 五十嵐弘, 藤本隆之, 松村孝之. 酸素燃焼法による金属ナノ粒子製造技術. JETI, 2014, 62(7), p.27-30.

(技術開発ユニット
山梨ソリューションセンター
ナノ材料開発プロジェクト 高田克則)

問い合わせ先
イノベーションユニット
イノベーション事業部
イノベーション営業部開発製品営業課
Tel.03-5439-5882