



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Copper Fine Particles for Electroconductive Materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	雍, 穎瓊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12452号
Issue Date	2016-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/63335
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yong_Yingqiong_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 雍 穎瓊

審査担当者 主 査 教 授 米澤 徹
 副 査 教 授 橋本 直幸
 副 査 教 授 岩井 一彦
 副 査 准教授 Ying-Chih Liao (国立台湾大学)

学位論文題名

Copper Fine Particles for Electroconductive Materials

(電気導電性材料用銅微粒子)

近年、印刷によって電子回路を描くための導電性材料として用いるための導電インク・導電ペーストの開発が盛んである。現時点では、高い導電性と高い耐酸化性を有している銀がこうした導電インクの材料として用いられている。しかしながら、銀はその高いコストとエレクトロマイグレーションのしやすさについて問題を抱えており、高湿度条件での問題も抱えているために、大規模での応用にはまだ制限があるのが現状である。

それに対し、銅は、非常に低コストで銀と同様の $1.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ の導電性を有する。エレクトロマイグレーション耐性も高いことが知られており、印刷法による電子回路形成に有望な素材である。一方で、銀に比べて銅は酸化されやすい欠点を有している。この問題は、高分子や界面活性剤を銅微粒子表面にコートすることで解決している。しかし、これら表面にある有機物は微粒子同士がシンタリングし、導電パスをつくることに妨げになる。その結果、導電性を低下させる。これまでの方法では多くの場合、250 °C以上の温度で焼結させて、有機物を除去する方法を取っていた。しかしながらこの温度では、低コストでフレキシブルな汎用ポリマー基板上に銅微粒子で回路形成ができない。そこで、焼結温度を低下させることが必須となる。これまでの検討では、このために、粒子サイズを非常に小さくしたり、レーザー焼結・光焼結、有機銅錯体の分解を利用するなどが行われてきている。

本学位論文では、上記の焼結法の諸課題を解決するため、250 °C以下の低温で高い導電率を示す銅膜を得るための新しい焼結法を検討した。本学位論文は全5章から構成される。

第1章は緒論であり、まず、印刷による導電膜形成に関する動向、諸問題を整理し、これまでの技術、特に低温焼成技術をレビューした。最後に、本論文の目的、手法について述べた。

第2章では、アルキルアミンで保護された銅微粒子を合成し、インクとして用いた。一般的に低温焼成を実現するための方法のひとつは、非常に粒子径を小さくすることであるが、その場合、銅微粒子・ナノ粒子の安定性が大きく損なわれる。そのために、保存性が悪くなる。本章では、2ステップ法を採用した。これは、酸化と還元のプロセスを続けて行うことによって焼結を行うシステムである。これによって100 nm以上の大きさの微粒子でも低温で焼結できることを示した。例えば、イソアスコルビン酸を還元剤として用いて合成した280 nmの粒子径をもつ銅微粒子もこの手法で焼結が可能であって、200 °C、250 °Cでの焼結によって高い導電性を確保した膜の形成に成功している。また、その焼結メカニズムが酸化によって表面に生成する酸化銅のナノ粒子やナノロツ

ドの非常に低温での還元を水素を含む窒素ガスフロー環境で可能とし、そのときに、微粒子同士のネッキング、金属接合を実現することができた。実際に、200 °Cで $12.2 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 、250 °Cで $7.8 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ の低抵抗率を実現することができた。

第3章ではさらに、低温での焼結を可能とするために、有機銅錯体からの低温での銅原子の析出法を試みた。そのときに、安定なメタラサイクル構造をもつ錯体として、2価銅とイソプロパノールアミンとの錯体を用いた。銅源は還元性の高いギ酸銅、さらには酢酸銅を用いて合成した。この液体銅錯体に市販の銅微粒子を混合し、インクを作った。得られたインクを塗布し、120 °C、窒素雰囲気中で焼結を行ったところ、 $2.6 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ の抵抗率をもつ膜が形成できた。これは、この温度では銅微粒子の酸化が起りにくく、錯体からの金属の析出によって微粒子表面をつなぐためであると考え得られる。本論文ではさらに小さい127 nmの直径をもつPVP保護銅微粒子とこれらの錯体との混合インクを作って焼結したが、100 °Cで $7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ という抵抗率の膜が得られた。これは十分な導電性をもつ膜ということができ、焼結時に還元ガスを用いない点で極めて画期的であることが示された。

第4章では得られる銅膜の抵抗率をさらに下げるために、低温分解性ポリマーを用いて微粒子を合成して用いた。分解性高分子はポリプロピレンカーボネートである。その結果、100 °Cで $8.8 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ という非常に低い導電性が得られた。ポリプロピレンカーボネートがアミノアルコールのあることで分解が促進されているものと理解される。

第5章は研究成果を総括している。本学位論文ではこのように3つの方法、つまり、酸化還元2ステップ焼結、低温分解性錯体の利用、さらには分解性高分子の利用である。こうした新規手法の開拓のためには、銅微粒子の性質の解析だけではなく、新しく用いる錯体や高分子の分子設計、その反応挙動などの詳細観察が必要であった。本論文ではそれらを十分に行い、低温焼結を可能とし、そのメカニズムについても考察した。

これを要するに本学位論文では、比較的大きな銅微粒子の低温焼結のための新しい試みを行い、金属微粒子インクの焼結による導電膜形成に新しい知見を得たものであり、現在、印刷法による導電回路形成にて検討されている材料系の構築に対し、貢献するところ大なるものがある。よって本論文の著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。