

in-situ QXAFS を用いた窒化銅の熱分解過程における微細構造変化の追跡 Study on Fine Structure of Copper Nitride under Pyrolysis Process by Using *in-situ* QXAFS

中村考志^{1,*}, 山口有朋¹, 渡邊稔樹² 中井真理奈², 片山真祥², 稲田康宏²

¹産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門,

〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

²立命館大学 大学院生命科学研究科 応用化学コース,

〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

Takashi Nakamura^{1,*}, Aritomo Yamaguchi¹, Toshiki Watanabe²,

Marina Nakai², Misaki Katayama², and Yasuhiro Inada²

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

4-2-1 Nigatake, Miyagino-ku, Sendai, Miyagi 983-8551, Japan

²Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

我々は窒化銅微粒子をインク化およびパターン作成の後、熱分解することで銅の配線を得る研究を進めている。窒化銅の熱分解挙動を調査することは、当該微粒子の分解温度の低下など応用につながる重要な知見を得ることが出来る。本項では合成方法の異なる2種類（アンモニア法および尿素法）の窒化銅微粒子に対して、昇温下の *in-situ* QXAFS 測定を行った。その結果、尿素法により合成された窒化銅微粒子は、結晶子の構造的な不規則性が高いことが由来し、分解温度が低くなる知見を得ることが出来た。

1 はじめに

印刷により電子回路等を作成する方法であるプリンテッドエレクトロニクスでは、印刷できる導電体または半導体、絶縁体等の素材が必要となる。中でも導電体について、現在、低い加熱温度で導電化できることから銀系の素材が主流となって進められているが、コスト面およびイオンマイグレーションの問題から、銅系素材の創出が望まれている。

銅ナノ粒子をはじめとする金属銅は化学的に不安定で酸化されやすく、インク中に含まれる銅の酸化の防止または酸化した銅の還元方法などに関する研究開発が進められている。

我々は上記の課題を解決するため、インクに窒化銅微粒子を利用することを着想した。窒化銅は耐酸化性を持ち、バルクにおいて 400 °C 程度で銅と窒素に分解する。この温度は銅や酸化銅の分解・融解温度よりも 600 °C も低い。

我々はこれまで窒化銅微粒子の合成法の開発に取り組んだ。従来、高温^[1]または高圧^[2]条件下のみの合成例しか無かったが、我々は新たに安全かつ簡便に窒化銅微粒子を合成できる方法を見出した^[3,4]。当該方法では、カルボン酸銅を銅源に、長鎖アルコールを溶媒に用いる。ここで、窒素源として利用できるのはアンモニア^[3]または尿素^[4]であるが、窒素源を変えることにより、粒子径や結晶子径などを操作できることを見出した。さらに興味深いのは異なる窒素源を利用することで窒化銅微粒子の分解温度が変化することである。窒化銅の分解温度の低下メ

カニズムの解明は窒化銅微粒子を導電インク等の応用展開するために無くてはならない知見である。

本項では、アンモニアおよび尿素、二種類の異なる窒素源で調製した窒化銅微粒子の熱分解中における化学変化等を熱分析で、微細構造の変化を *in-situ* QXAFS 測定を利用することで詳細に調査したので報告する。

2 実験

簡便な窒化銅微粒子の調製方法について代表的な方法を以下に示す。

<アンモニア法: Cu₃N(A)>

1-ノナノール (100 mL) に酢酸銅一水和物 (1 mmol) を三口フラスコ内で混合し、系内を窒素置換の後、アンモニアガス置換を行った。その後、アンモニアガスを通気しながら、190 °C まで加熱を行った。反応後の溶液を遠心沈殿法により固液分離した後、固体分を *n*-ヘキサンにて3回洗浄後に真空乾燥を行った。

<尿素法: Cu₃N(U)>

1-ノナノール (100 mL) に酢酸銅一水和物 (1 mmol) および尿素 (10 mmol) を三口フラスコ内で混合し窒素雰囲気下で 190 °C まで加熱を行った。反応後の溶液を遠心沈殿法により固液分離した後、固体分を *n*-ヘキサンにて3回洗浄後に真空乾燥を行った。

<熱分析>

熱分析および加熱中に発生するガスの分析は TG/DSC(SDT Q600, TA インストルメンツ)に質量分析計(JMS-Q1050, JEOL)を接続し行った。試料の加

熱は He の不活性雰囲気下、10°C/min の昇温速度でおこなった。MS の測定は電子衝撃法で行った。

<QXAFS 実験>

実験は BL-9C にて、Cu-K 吸収端の *in-situ* QXAFS を透過法により行った。

被測定物は上記の窒化銅微粒子であり、サンプルは窒化ホウ素により希釈し、錠剤成形器および油圧プレスを用いてペレット化した。作成したペレットを時間分解 XAFS フローセル (ASPF-20-03) 内に設置し、不活性ガス (He) 雰囲気下、5 °C/min の昇温速度で加熱した。

QXAFS の測定は次の条件で行った。

- ・ 検出器： イオンチャンバー (I₀ N₂ 100%; I₁, N₂+Ar(25%))
- ・ 結晶面： Si(111)
- ・ エネルギー範囲： 8475-10081 eV
- ・ 計測時間： 60 sec/スペクトル

3 結果および考察

TG/DSC/MS の測定結果を図 1 に示す。

Cu₃N(A)微粒子は 440 °C に発熱を伴う約 10 重量% の減少が確認された。このときガスとして生成したのは主として二酸化炭素 ($m/z=44$) および窒素または一酸化炭素 ($m/z=28$)、窒素原子 ($m/z=14$) であった。窒素と一酸化炭素は等しい質量電荷比であるため区別できず、どちらか 1 つの化合物またはその両方であると考えられる。 $m/z=28$ のピークと同時に二酸化炭素および窒素原子由来のピークも確認できていることから $m/z=28$ には一酸化炭素および窒素両方が含まれているものと考えられる。窒素の生成は窒化銅の分解によるものであり、二酸化炭素および一酸化炭素は粒子表面に修飾剤として存在していた酢酸イオン由来であると考えられる。

Cu₃N(U)微粒子は、100 °C 付近から穏やかな重量減少が始まっている。この重量減少は 250 °C 付近まで継続し、最終的には約 10 重量% の減少となった。また、重量減少の間、Cu₃N(A)微粒子の場合ような目立った発熱ピークが無いのも特長であった。つまり、Cu₃N(U)微粒子は穏やかに分解していることがわかる。分解時に生成する化合物は 100°C 付近から 300°C 付近まで水 ($m/z=18$) が継続的に抜けていることが確認された。二酸化炭素については 100°C 以上から生成が始まり、250°C 付近で大量に生成している。窒素または一酸化炭素について、250-300°C で大量に生成している。質量電荷比 $m/z=28$ における化合物は二酸化炭素および窒素原子の両方が同時に生成していることから、酢酸イオンが表面に修飾された窒化銅の分解と判断した。Cu₃N(U)の場合 250°C 以下でも水や二酸化炭素の生成が確認された。これは微粒子中に未反応物として含まれている尿素が分解しているものと現在考えている。

以上のように、窒素源を換えた Cu₃N(A)および Cu₃N(U)微粒子は分解温度および分解挙動が変わることが観測された。

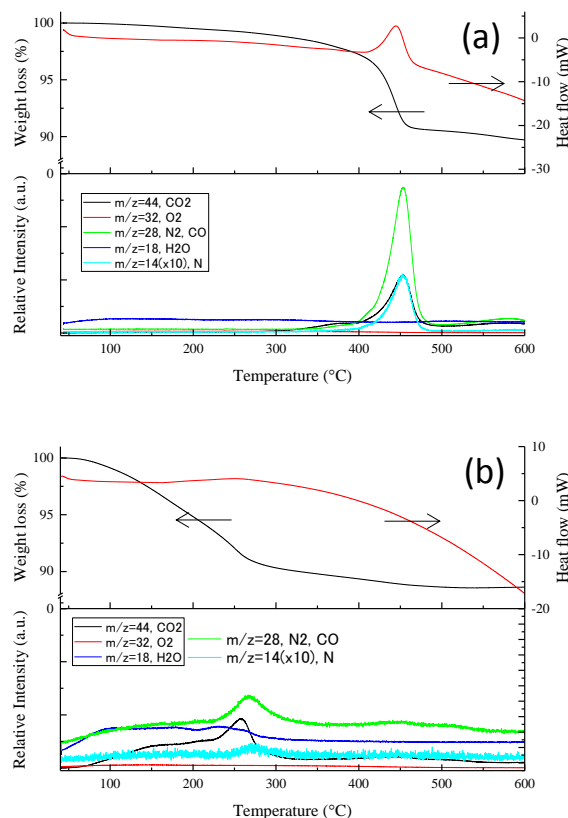


図 1. 窒化銅微粒子の不活性雰囲気下における TG/DSC チャート (上部) と MS スペクトル (下部)。(a) アンモニア法、(b) 尿素法。

図 2 に QXAFS の測定結果を示す。図は横軸にエネルギー (EXAFS の場合は原子間距離)、縦軸に計測時間およびその時間に対応した温度と共に等高線図として示している。

Cu₃N(A)では 8997 および 9060 eV 付近に極大値があり、昇温と共に徐々に強度が低下している。411-451 °C 付近に谷となる部分があり、500 °C 以上では新たな構造が生成することが確認された。また、Cu₃N(U)でも 8997 および 9060 eV に極大値をもつスペクトルは温度の上昇と共に複雑に変化し、500 °C 付近で新たな構造の生成が確認できた。

以上で述べた Cu₃N(A)および Cu₃N(U)の構造変化は昇温過程における EXAFS においてより明確に現れている。

Cu₃N(A)では 2.35 Å の強度の強いピークが 370 °C あたりで消失し、510 °C あたりで 2.64 Å の原子間距離を持つ別の構造に変化していることが見てとれる。また、390-470 °C においてピーク群の明確な谷が存在していることが確認された。

それに対して Cu₃N(U)では 100 °C 付近から変化が始まり (例えば 2.41 Å のピーク)、271 °C 付近で 1.38 Å のピークの生成と共に一つの構造に落ち着い

ているのが分かる。Cu₃N(U)の場合、構造変化の谷は91-251℃の間にあることが確認できた。また、その構造変化はCu₃N(A)とは異なり、複雑に変化していることが観測された。

昇温下における微細構造変化の挙動が異なるは、微粒子の結晶性の違いによるものと考えられる。今回示してはいないがこれまで行った透過型電子顕微鏡観察および粉末X線回折測定を用いた調査から、Cu₃N(A)は粒子が単結晶に近い状態で成長し^[3,5]、それに対してCu₃N(U)では微小なナノサイズの結晶子がアモルファス状に凝集し微粒子を構成していることが明らかとなっている^[4]。つまりCu₃N(A)微粒子を加熱すると結晶の規則性が高いため一義的な分解およびそれに伴うシンプルな微細構造の変化を示しているのに対し、Cu₃N(U)はアモルファル状の構造であるため昇温過程において複雑な構造変化を伴った分解をしたと考えられる。

今後はこれまでのXAFS研究の成果^[6]と併せてさらに解析を進め、微細構造変化の理解に努めていく。

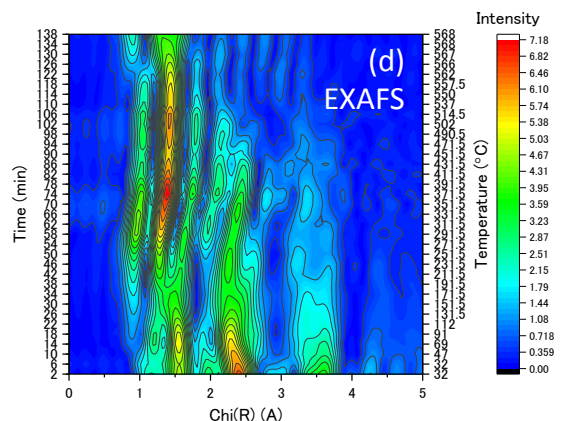
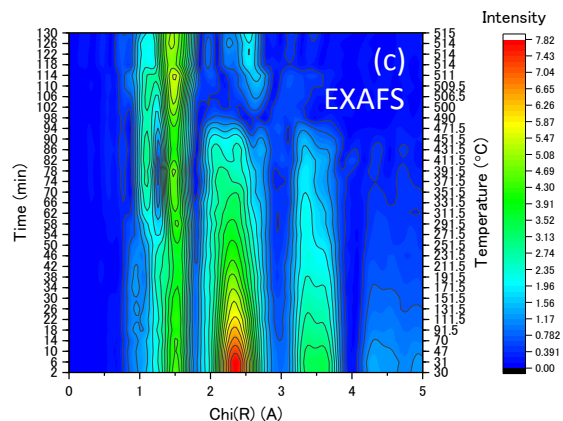
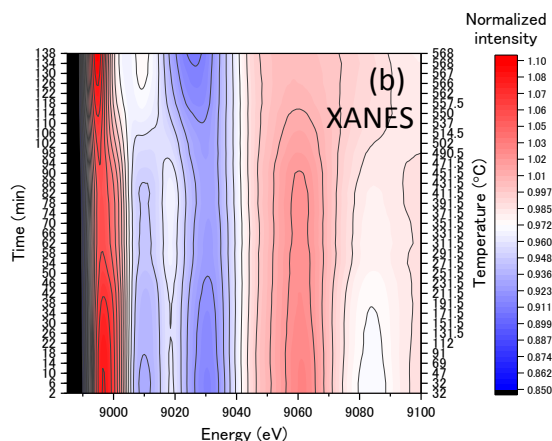
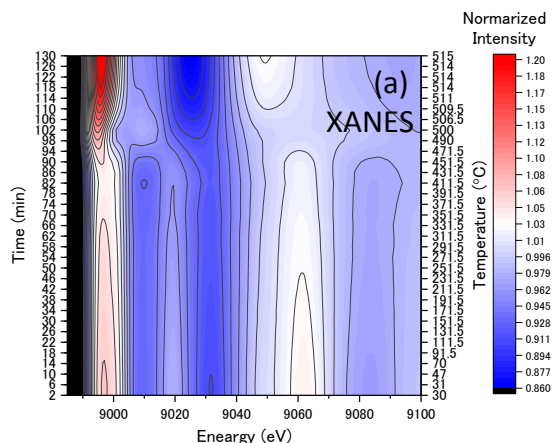


図2、合成法の異なる窒化銅微粒子の加熱下におけるXANESスペクトル(a)アンモニア法、(b)尿素法とEXAFSスペクトル(c)アンモニア法、(d)尿素法。

4 まとめ

異なる窒素源を用いて合成した窒化銅微粒子の熱分解温度および挙動の違いとそれに伴う微細構造の変化をTG/DSC/MSおよびin-situ QXAFSを用いて測定した。尿素法で調製した窒化銅微粒子はアンモニア法の微粒子と比べて分解温度が200℃程度低かった。これは尿素法の窒化銅微粒子の微細構造がアモルファス状であり、アンモニア法の微粒子と比較して不安定であることが示唆された。

謝辞

熱分析に関し多大なご協力を賜った、山形大学理学部 栗原正人教授、石崎学先生にこの場をもって御礼申し上げたい。

参考文献

- [1] D. Wang and Y. Li, *Chem. Commun.*, **47**, 3604 (2011).
- [2] J. Choi and E. G. Gillan, *Inorg. Chem.*, **44**, 7385 (2005).
- [3] T. Nakamura *et al.*, *Inorg. Chem.*, **53**, 710 (2014).
- [4] T. Nakamura *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2699 (2014).
- [5] T. Nakamura *et al.*, *Mater. Lett.*, **139**, 271 (2015).
- [6] T. Nakamura *et al.*, *Chem. Lett.*, **44**, 755 (2015).