

窒化銅中の Cu K 吸収端 XAFS 解析

XAFS Measurement on Copper Nitride and Copper Nanoparticles Corroded by High-temperature and High-humidity Atmosphere

中村 考志^a, 林 拓道^a, 蛭名 武雄^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b
Takashi Nakamura^a, Hiromichi Hayashi^a, Takeo Ebina^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b

^a産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター, ^b立命館大学 生命科学部 応用化学科

^aResearch Center for Compact Chemical System, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ^b College of Life Sciences, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

窒化銅ナノ粒子および銅ナノ粒子に対して高温高湿処理を行い、腐食の加速試験を行った。処理前後におけるこれらサンプルの XAFS 測定を行い、得られた XANES スペクトルを分析した。XRD による事前の分析から窒化銅は酸化銅 (II) に、銅は酸化銅 (I) に変化する事を確認し、これら 4 つの化学状態に対応する XANES スペクトルを得、比較した結果これまで計算化学的手法でのみ報告されていた窒化銅中に存在する+1.5 価の銅イオンの状態を測定する事に成功した。

Copper nitride and copper nanoparticles were exposed by high-temperature (85 °C) and high-humidity (85%) atmosphere for acceleration of corrosion. It was previously observed by XRD measurement that copper nitride and copper were corroded to copper (II) oxide and copper (I) oxide, respectively. These four copper-related compounds were measured by XAFS and were analyzed in the XANES region. By comparison among these compounds, we succeeded in a measurement of an electron state which is +1.5 valent state of copper ion in copper nitride reported on a computational chemistry previously.

Keywords: Copper, Nitride, Oxide, Nanoparticles, Electronics, Cu K-XANES

【背景と研究目的】 印刷法により電子回路を製作するプリンテッドエレクトロニクスでは、重要な基礎部材の一つである導電または半導体インクに関する研究が進められている。我々は導電インクに於いて現在の主流である銀や銅とは異なる新たな材料として窒化銅ナノ粒子の利用を提案し開発に取り組んでいる。

産総研ではこれまで窒化銅ナノ粒子の合成法の開発を進めた結果、アルコールを溶媒にして酢酸銅とアンモニアを反応させることにより窒化銅ナノ粒子を調製できることを見出した[1]。

窒化銅はナノ粒子に限らず他の銅系化合物と比較して基礎化学物性が調べられておらず、今後研究開発を進めるうえでも調査する必要がある。

本研究は窒化銅ナノ粒子および銅ナノ粒子の違いを調査する一つの項目として、高温高湿条件下での化学変化に注目し、試験前後におけるそれぞれの構造データの一つを得るため、XAFS の測定及び解析を行ったので報告する。

【実験】 窒化銅ナノ粒子および銅ナノ粒子は以下のようにして準備した。

窒化銅ナノ粒子

200 mgの酢酸銅 (II) を 1 mL のナノール (50 mL) に分散させ、アンモニアを通気しながら 190°C に昇温した。その後、190°C 30分保持し、茶色懸濁液を得た。遠心沈殿により固体と液体を分離した後、固体を n-ヘキサンと遠心沈殿を 3 回繰り返して未反応物および反応溶媒を除去した。この試料を粉末エックス線回折 (XRD) 法により分析し窒化銅であることを確認した。

銅ナノ粒子

銅ナノ粒子ペースト (NEU-09、大研化学) をアセトンと遠心沈殿を 3 回繰り返すことにより有機分を洗浄し、赤色粉体を得た。この粉体を XRD により定性し、銅であることを確認した。

高温高湿試験

上記の窒化銅ナノ粒子および銅ナノ粒子粉末をシャーレーに入れ、高温高湿オーブンで 85°C、85%湿度の環境で 1 週間保持した。

これらのサンプルのXRD分析を行った結果、窒化銅ナノ粒子から酸化銅 (I I) へと、銅ナノ粒子から酸化銅 (I) へと酸化していることを確認した。なお、各々のサンプルは単一相から成っていることを確認した。

XAFS測定

立命館SRセンターBL-3にてCu K edge吸収端の測定を行った。測定試料は各粉体をそれぞれ窒化ホウ素で希釈し錠剤化した。計測は透過法で行った。検出器にはN₂+Ar混合ガスをフローさせたイオンチャンバーを用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 に高温高湿試験前の銅ナノ粒子 (Cu NPs) および窒化銅ナノ粒子 (Cu₃N NPs)、高温高湿試験後の銅ナノ粒子 (Cu 8585) および窒化銅ナノ粒子 (Cu₃N 8585)、標準試料としての銅箔 (Cu Foil) それぞれにおけるCu K吸収端のXANESスペクトルを示す。このX線吸収は銅原子における1s→4pへの遷移を表している。

Cu NPsはCu foilと一致し、銅単一相から成り、バルクの銅と同じXANESスペクトルを示した。Cu₃N NPsは8995 eVにピークトップを持ち、ピークの立ち上がり及びピークトップにおいて今回測定したどの試料とも異なるスペクトルを示した。Cu 8585は酸化銅 (I) であり、8993 eV付近に他の試料とは異なる特徴的なピークトップを有していた。ピークの立ち上がりはCuと類似していた。Cu₃N 8585は酸化銅 (I I) であり、この試料はピークの立ち上がりが8980 eV付近にあり、どの試料よりも高エネルギー側であった。ピークトップはCu₃N NPsと類似していた。

1価の銅イオンから成る窒化銅、酸化銅 (I) は立ち上がりの領域およびピークトップの領域それぞれにおいて異なるXANESスペクトルを示していた。これは銅原子の電子状態が窒素原子または酸素原子どちらに結合するのかわりによって変化していることを示唆している。また、窒化銅のXANESスペクトルは酸化銅 (I) と酸化銅 (I I) の中間電子状態を取っているような形状を示していた。計算化学を用いたこれまでの研究で窒化銅の電荷は+1.5価を取ることが示唆されており[2]、本研究結果は計算結果を反映していると考えられる。

今回測定したそれぞれのXANESスペクトルはCu及びCu₃N、Cu₂O、CuOであり、4つの銅系化合物のナノ粒子を測定できたこととなる。

今後はEXAFSの解析を含め、さらに広範囲のXAFS測定を行い、銅系化合物ナノ粒子の構造情報の検討を進めていく。

文 献

- [1] T. Nakamura, H. Hayashi, T. Hanaoka, and T. Ebina, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 710.
 [2] U. Hahn and W. Weber, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 12684.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Nakamura, H. Hayashi, T. Ebina, M. Katayama, Y. Inada, 第20回Clayteamセミナー (ポスター発表).

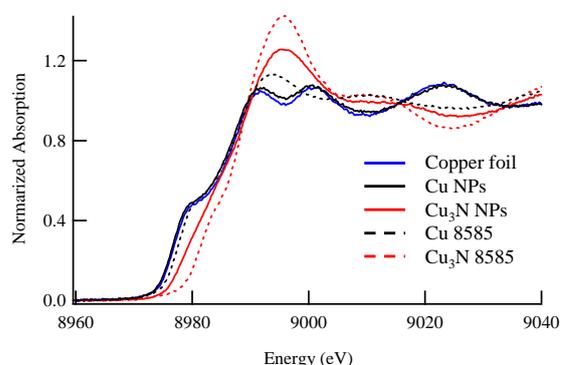


Fig. 1. Observed Cu K-edge XANES spectra.