

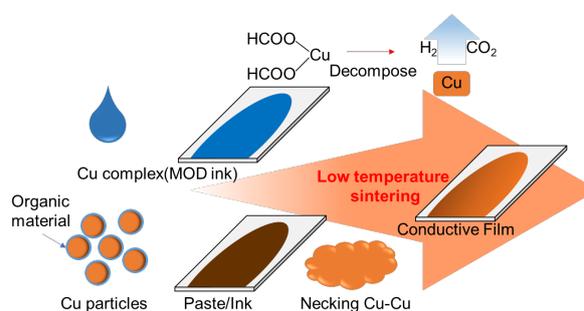
Accounts of Materials & Surface Research

Strategies for achieving low temperature sintering of copper inks and pastes for printed electronics

Rintaro Tokura and Tetsu Yonezawa*

Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan
tetsu@eng.hokudai.ac.jp

Printed electronics (PE) attracts much attention from researchers and engineers as a more simple and more cost-effective alternative process than photolithography to prepare conductive electrical circuits on substrates. In this account paper, we present various strategies for low-temperature thermal sintering using copper nanoparticles, copper microparticles, and metal-organic decomposed copper complexes (MODs). Nanoparticles can be sintered at low temperatures due to size effects. In contrast, copper particles are inferior to nanoparticles in terms of low-temperature sintering, but this can be achieved by modifying the surface with an organic substance that promotes sintering or by removing the oxide layer. And MOD ink can obtain metallic copper from organic copper complexes at around 130 °C. All the methods produced sintered films with low resistivity from room temperature to below 200 °C, suggesting the possibility of using flexible and conventional polymer substrates in PE.



Keyword: printed electronics (PE), copper paste, copper ink, low temperature sintering, nanoparticles

Brief Personal History of Authors

Rintaro Tokura (born in 1997, Japan) received his B. Eng. Degree in 2020 from Hokkaido University. He is belonging to master course 2nd of our graduate school.



Tetsu Yonezawa (born in 1965, Japan) received his B. Eng., M. Eng., and D. Eng. Degrees in 1988, 1990, and 1994, respectively, from Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Japan. After his visiting studies at Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL, Switzerland) and L'Insitut sur la Catalyse, Villeurbanne (IRC, Lyon, France), he joined Professor Toyoki Kunitake's group at Kyushu University as an assistant professor in 1996. He worked at Nagoya University and Faculty of Science, The University of Tokyo (2001-2009) as an associate professor. Then, he was appointed a full professor at Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University in 2009. He received the Hitachi Chemical Award 2011 from the Society for Polymer Science, Japan, a Xingda Lectureship from Peking University in 2015, and other awards. He has been a fellow of the Royal Society of Chemistry since 2016. His current major research interest is to develop functional metal nanoclusters, nanoparticles and fine particles for various applications including catalysts and electronic materials.



プリントドエレクトロニクスにおける銅インク/ペーストの低温焼結に向けた戦略

戸倉凜太郎・米澤 徹

北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

1. プリントドエレクトロニクス (PE)

プリントドエレクトロニクス(PE)とは印刷技術を用いてガラスやセラミックス、高分子製の基板の上に金属被膜を形成することを示す。¹これは、従来の製造技術として知られるフォトリソグラフィ・蒸着法・メッキなどの電子デバイス製造法に比べ簡易的・低コスト・大量生産可能であると同時に多品種少量生産にも向いているという点で注目されている。フォトリソグラフィは、基板の上に金属膜を張りエッチングすることで電子回路を作製する。(Figure 1)²

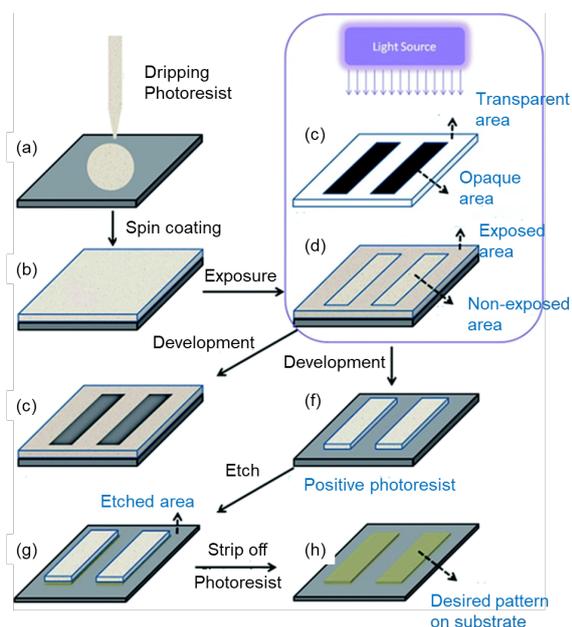


Figure 1. Schematic diagram of a photolithography technology process.

(Reproduced from Reference 2. Published by The Royal Society of Chemistry)

フォトリソグラフィによるデバイス製造は大規模な装置を必要とするためイニシャルコストが

高く、エッチングプロセスにおいて酸塩基性廃棄物を排出するため環境に有害であるというデメリットがある。それに対し、PE は一般的に金属粒子や金属錯体で構成されるペースト・インクを基板の上にプリントしたのち、焼結して被膜化することで金属配線などを簡単に作製できる。さらに従来のシリコンウェハーやプリント基板だけでなく様々なフレキシブルなポリマー基板にも印刷し、焼結による被膜形成が可能であるため、RFID タグ³ 電子ペーパー・フレキシブルデバイス製品⁴ などに利用可能である。特に低価格帯の製品にはなくてはならない手法となりつつあり、細線形成が可能となってくれば、電子電気製品の多品種少量生産にも向いた手法である。

2. 金属ナノ粒子・微粒子の製造法

金属粒子の製造法は 2 種類に大きく分けることができ、具体的には、トップダウン法とボトムアップ法と言われる (Figure 2)。^{5,6} トップダウン法は、圧縮・衝撃・せん断などエネルギーを与えるとバルク金属粉砕して金属ナノ粒子・微粒子を合成する手法である。例えば、ボールミルやジェットミルなどで金属ナノ粒子・微粒子を得ることができる。トップダウン法はさらに乾式法と湿式法に分類でき、乾式法の場合には、凝集が起きやすいため、 $3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子をこの方法で得ることは難しい。また、銅の場合は表面から酸化されやすい。

一方、表面が濡れる湿式法では、ある程度粒子の凝集を防ぐことができ、濃厚な分散液が得られる可能性もある。それとは異なりボトムアップ法は、金属を原子レベルのサイズで放出させ、凝集・成長させて金属粒子を得る手法である。金属前駆体を還元する液相還元法・液中プラズ

マ法などが挙げられ、トップダウン法と異なり数ナノメートルの金属粒子を得ることもできるため、金属ナノ粒子・微粒子の合成には広く用いられている。PE に用いられる金属ナノ粒子・微粒子も多くの場合にはこのボトムアップ法によって合成されている。

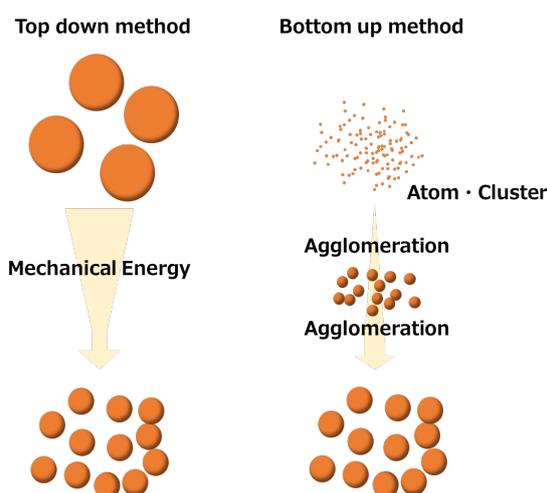


Figure 2. Schematic illustration of “top down” and “bottom up” methods for preparation of metal nanoparticles (NPs).

3. PEにおける銅の利用～銅ナノ粒子・微粒子

PE において使われる金属は、高い導電性と大気中において安定して存在することが重要である。金⁷・銀⁸・銅⁹・ニッケル¹⁰は物性として高い導電性を持っており、数多くの報告がされている。印刷・焼成されて形成した金属配線、金属被膜の導電性は一般に4探針法で測定した体積抵抗率で評価される。導電率は抵抗率の逆数であり、抵抗率が低いものが導電性が良い配線・被膜である。銀は、金属のなかでも最も低い抵抗率を持ち耐酸化性があるという利点から、すでにかなり研究が進められており工業的にも利用されている。また、金も大気中において非常に安定で、容易にネッキングし粒子同士が金属結合を形成してつながって導電性をもつようになることが知られている。しかし金や銀は、貴金属でありコストがかかるため、低コストでの配線形成が求められる場合にはあまり適していない。さらに銀に関してはイオンマイグレーションを起こしやすいという欠点もある。イオンマイグ

レーションは、多湿・高電圧下の環境で電極の銀がイオン化し、カソードからアノードに移動しアノードで析出・デンドライト成長し最終的に、回路に短絡が生じる現象のことである。¹¹ 高温多湿の条件下では、数ボルトの電位差でもマイグレーションが発生する場合も見られた。そのため、これらの金属に代わって銅の利用が提案されてきた。現状、バルクの金属価格も銅は銀の約1/100程度であるとともに、銅は銀よりもイオンマイグレーションも比較的起きにくいという利点を有している。そのため、現時点では代替材料として大きな注目を集めているものの、大気中において容易に酸化しやすい欠点を持つ。ナノ粒子・微粒子の状態では少しでも酸素に触れてしまえばCu粒子表面にCu₂OやCuOを形成する傾向にあり、場合によっては燃焼する。そしてこの表面酸化物層は導電性低下に大きく影響する。¹² そのため、酸化を抑制するために還元雰囲気を利用した焼結・還元溶媒を利用したインク・酸化防止剤を添加したインクなど様々な方法で対策が取られている。

4. 低温焼結のための銅インク・ペースト

ここでは銅を用いた低温での導電膜形成の報告例を紹介したい。その対象として、柔軟性のあるポリマー基板への配線形成を考えてみる。基板として一般的に用いられるポリマーのガラス転移温度 T_g は、ポリイミド(PI)が350℃を示すのに対し、ポリエチレンナフタレート(PEN)は150℃、ポリカーボネート(PC)は110℃、ポリエチレンテレフタレート(PET)は85℃と低く、これらのポリマーを基板として用いるには、導電材料に対して150℃以下の焼結温度が求められる。このようなポリマー基板で利用可能にするための銅インク・ペーストのデザインについてまとめてみよう。

(1) 有機物コーティングされた銅ナノインク・銅微粒子ペースト

銅ナノ粒子や銅微粒子は、その比表面積の大きさから大きな表面エネルギーを持つ。特にナノ粒子は融点降下が起きるため、焼結温度の低下も起こる。¹³ この効果によってナノ

粒子は容易に低温焼結が可能であるように見えるが、粒径が小さくなるほど銅ナノ粒子は不安定であり酸化しやすく、さらに凝集もしやすい。そのため、銅粒子は有機物でコーティングすることで安定化がはかられている。一般的に粒径が数ナノの粒子は大量の有機物保護剤が必要であるが、そこで用いられる有機物は、そのあとの焼結自体を阻害し、焼結後の電気抵抗率の上昇に繋がるために、焼結まで見越した適切な有機物の選択が必要である。それに対し、より大きなサイズの銅微粒子の場合は大量の有機物は必要とせず安定性を持つものの、焼結可能温度は比較的高温になる可能性がある。それに対する解決には、分子量の小さい化合物を使うなど、有機物の量を減らす工夫が求められる。

Kawasaki らは、保護剤として銅原子と強い相互作用を持つ 1-アミノ-2-プロパノール (AmIP) を利用して、サブ 10 nm 粒子径を持つ銅ナノ粒子を合成した。¹⁴AmIP は非常に小さな分子であるために、ナノ粒子の保護剤としては有効であると考えられる。この粒子は、窒素フロー下 150 °C、15 分という低温かつ短時間焼結で 30 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を得ることが示された。

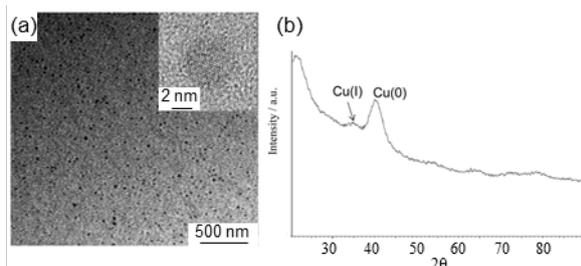


Figure 3. (a) TEM image of AmIP-Cu NPs. (b) XRD pattern for purified AmIP-Cu NPs.

(Reproduced with permission of Reference 14. Copyright by 2015 American Chemical Society)

一方、ミクロンレベルの大きさの固体 CuO 粒子をヒドラジンで還元する手法を用いて、筆者らは表面にヘキサ酸で被覆した銅微粒子を合成した。¹⁵このカルボン酸保護銅微粒子は安定で容易には酸化せず、平均粒子径約 74 nm であ

った。しかしながら、合成時に用いる溶剤とペースト溶剤は異なるため、粒子をペースト溶剤に再分散させる際に回収し乾粉状態にすると強い凝集を引き起こすことが分かった。そこで乾燥粉を再分散する際に、事前にペースト用の溶剤であるジプロピレングリコールで粒子表面を濡らしておいて(5 wt. %)から、ビーズミルを用いてジルコニアビーズをメディアとして利用して適切に解砕することで、均一に分散させ、ペースト化することに成功した。得られた銅ペーストは、N₂-3%H₂フロー下 200 °C、1 時間の電气管状炉焼結で 6.62 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の優れた抵抗率を得た。(Figure 4)

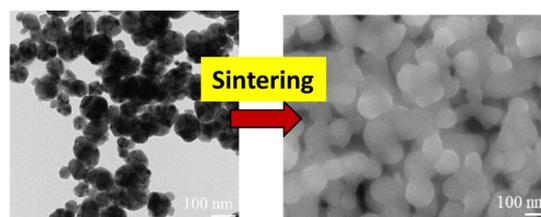


Figure 4. TEM image of Cu fine particles and SEM image of sintered film at 200 °C.

(Reproduced with permission from Reference 15. Copyright 2020 Elsevier)

同様に CuO 粉末をヒドラジンで還元することで、筆者らは安価な生体高分子であるゼラチンでコートされた銅微粒子(粒径 100-200 nm)を合成した。この粒子は耐酸化性が高い。¹⁶この粒子表面にあるゼラチンコート層は、約 1~2.5 nm の厚みを持つナノレイヤーであるが、合成された銅微粒子の TG 測定結果から、大気下 130 °C まで酸化による重量増加が見られず、耐酸化性に優れていることが示された。¹⁷

こうして得られた銅微粒子を再分散させてペースト化し、基板上に印刷して被膜を形成した。低温での焼結を可能とするために、酸化→還元 の2ステップ焼結を行い低抵抗率の導電膜を得ることを試みた。¹⁸一般的に、高分子でコートされた銅微粒子がネッキングして、導電経路を形成するにはこのゼラチン層を高温加熱除去することで、銅微粒子の表面同士の接触が行われな

くはならない。ゼラチン層は緻密で、容易にその接触が形成されないと思われた。そこで私たちは、200 °C 4 時間空気フロー加熱のあと、そのまま H₂-3%H₂ にガスを切り替えてフローに切り替え 4 時間還元焼結した。空気フロー加熱すると、銅微粒子表面に Cu₂O のナノサイズの突起が形成され、それが直接別の微粒子から成長した Cu₂O 突起と接触する。その後の還元焼結によって、この Cu₂O は還元され金属銅となり、その際に接触部において銅原子が拡散されてネッキングが形成される。(Figure 5) 結果として、銅微粒子のネットワークが形成され導電性が得られた。抵抗率は 8.2 μΩ·cm となった。このとき、焼結温度を 150°C まで低下させても導電性が確保できることが分かり、¹⁹ 高分子保護微粒子の最低の焼成温度は、表面をコートしている高分子のガラス転移温度 T_g によって決定されるのではないかと考えている。

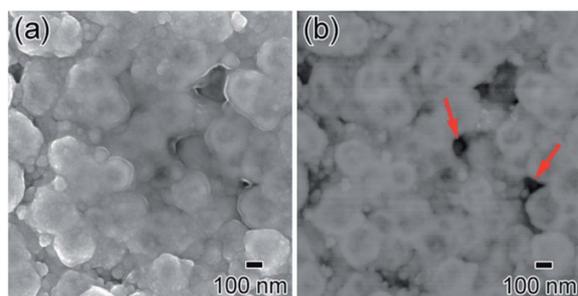
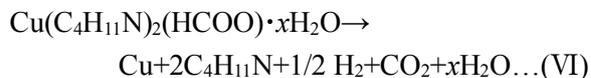
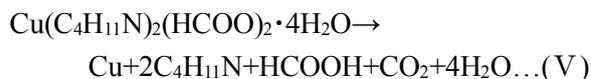
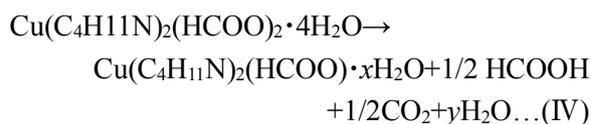
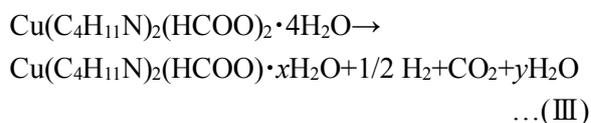
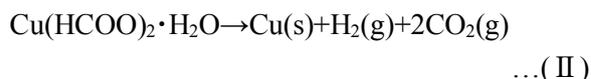
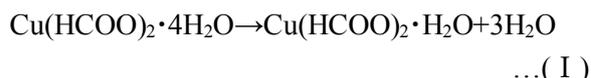


Figure 5. SEM images of the copper particle layer surface after oxidative annealing. (a) A SEI (secondary electron) image and (b) a BEI-COMPO (back scattered electron for composition) image, with the red arrows marking areas of organic material.¹⁸ (Reproduced with permission from Reference 18. Published in 2015 by Royal Society of Chemistry)

(2) ギ酸銅錯体を用いた銅インク

導電性インク・ペーストの形成において、ナノ粒子や微粒子を含んでいるものが、インク・ペーストに含まれる金属量を多くするために良いと考えられてきたが、低温焼成を目指す際において、こうした固体粒子を含まない金属有機分解インク (Metal Organic Decomposition - MOD インク) が注目されてきている。MOD インクは、溶媒か

つ有機錯化剤として機能する有機物と金属前駆体で構成されている。銅の場合には、銅源として、特に自己還元可能なギ酸銅 (Cu(HCOO)₂) がよく使われ、ギ酸銅は約 220 °C で分解し、その際発生する生成物は銅原子と揮発性物質であるため、形成される銅被膜の導電性を低下させる残留物が無い利点を有する。TG 測定から、室温から 110 °C まではギ酸銅の水和水が蒸発し (反応 I)、220 °C に完全に Cu に分解される (反応 II)。²⁰ さらに、アミンのような錯化剤と錯形成すると熱分解温度が大幅に低下することが報告されている。例えば、ブチルアミンを錯化剤に選択すると室温から 118 °C まで (III)~(V) の反応が起きる。118~150 °C は (VI) の反応が起き還元銅が生成する。このように無機原料よりも、さらに錯体形成することにより低温焼結を可能できることが MOD の利点となっている。²⁰



Xuらは、ギ酸銅 (Cu(HCOO)₂, Cuf) と一級アルキルアミンからなる Cu(II) 錯体インクを合成した。また、1 種類のアミンによる錯体インクよりも 2 種類のアルキル鎖長の異なるアミンである、1-ブチルアミンと 1-オクチルアミンを混合する方が銅膜の導電性が向上することを示した。²¹ (Figure 6) アルキル鎖長の短いブチルアミン錯体を用いると、還元時における銅粒子の核生成と核成長が早くなり、得られた粒子は広い粒径分布を持つ

ていた。それに対しオクチルアミン錯体を原料とすると、ゆっくりと核生成するとともに、オクチルアミンが銅粒子表面で強いキャッピング効果を示すことから、核成長が制限され小さな粒子を生成した。そこで、2種類のアミンを mol 比 1:1 で混合した錯体を用いることで適切な核生成速度・核成長が調整され、密な構造を持つ銅膜を得ることに成功した。この混合錯体を、真空中 180 °C・20 分間の熱処理することで $9.69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率をもつ銅被膜を得た。

また、ギ酸銅に 3-ブチルピリジン(Butpy)とジプロピルアミン(DPA)を組み合わせた自己還元性を持つ錯体インクが Kang らによって報告された。この錯体を用いて 100 °C未満で還元が可能で導電性被膜を得ることができた。²²この2種類の錯体の配合比によって、錯体から還元されて得られる被膜内の銅粒子の粒径分布は異なり、Butpy/DPA=0.6 のとき、ほぼ均一な粒径分布が得られた。このインクは、窒素下 95 °C、30 分の熱処理で $8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を持つ銅被膜を生成した。

(3) 2 種類の異なる粒子径を持つ銅粒子混合ペースト

粒径によって銅ナノ粒子・微粒子の特長、焼結挙動が異なることは(1)で述べた通りである。粒子径が等しい粒子を最密に充填しても、その空間充填率は最大 74%であることが知られている。そこで、粒子径の異なる粒子を混合してインク・ペーストを作製し、印刷塗布するほうが、粒子の充填率を向上させられる可能性があり、ボイドの少ない被膜を得られると考えられる。また、ナノ粒子をミクロンサイズの粒子や扁平な形状をもつフレークやワイヤーと混合して分散体を作ることで、小さなナノ粒子がミクロン粒子・フレーク・ワイヤーの接合部として低温で焼結・粒子同士の接続から導電ネットワーク形成できるだろう。これによって導電率の高い銅被膜を低温焼結で得られることが期待される。

Kanzaki らは、サブ 10 nm の 1-アミノ-2-プロパノール(AmIP)保護銅ナノ粒子と 300 nm 以下のサブミクロン粒子を、重量比 1:3 で混合し、さらに抗酸化剤としてシュウ酸を添加したペーストを

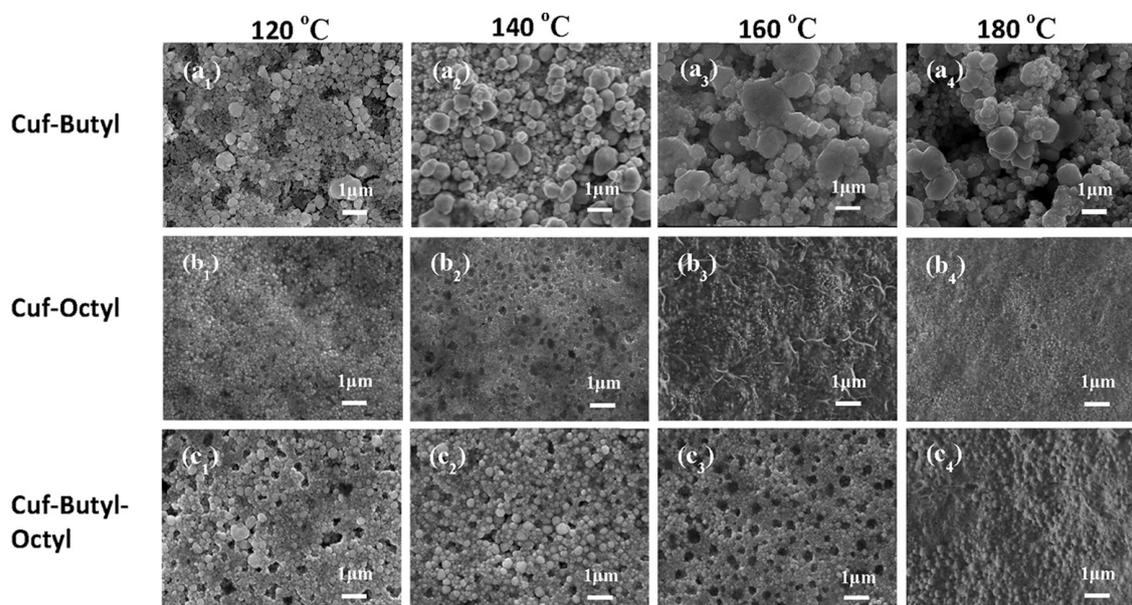


Figure 6. SEM images of copper films from different $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ (Cuf)-amine complex inks heated for 10 min at 120, 140, 160, and 180 °C. (a₁–a₄) for Cuf-butylamine, (b₁–b₄) for Cuf-octylamine, and (c₁–c₄) for Cuf-butylamine-octylamine. (Reproduced with permission from Reference 21. Copyright 2017 American Chemical Society)

作製した (Figure 7)。²³ 焼結中に AmIP 層とシュウ酸が還元作用を持ち粒子表面の酸化物を還元するため銅ナノ粒子が焼結融合する。そしてこれらがサブミクロン粒子のバインダーとして働いてサブミクロン粒子同士の導電ネットワーク形成をした。このペーストを用いると、空気下 150 °C、10 秒間の熱処理で 55 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率をもつ被膜を得られた。

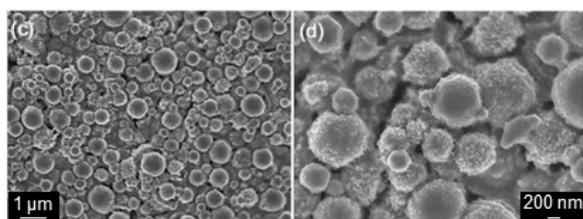


Figure 7. SEM image of a Cu film formed from composite Cu ink with a 3:1 (wt/wt) mixture of submicron sized Cu particles and AmIP-Cu NPs in the presence of 1 wt % oxalic acid by heating in an air atmosphere at 150 °C for 20 s. (Reproduced with permission from Reference 23. Copyright 2017 American Chemical Society)

デカン酸でコーティングされた粗大な銅フレーク (9.3 μm) と、ノナン酸・ドデシルアミンでコートされた銅ナノ粒子 (60.8 nm) をさまざまな重量比で混合したペーストが Tam らにより提案された。²⁴ フレーク: ナノ粒子 = 20:80 として作製したペーストを塗布して焼成して得た銅被膜の抵抗率が最も低くなった。具体的には N_2 -5% H_2 フローの条件で 120 °C、3 時間の熱処理を行った場合には 29 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を持つ導電被膜を得られた。

(4) 銅粒子と銅錯体の混合ペースト

(2) でふれたような錯体: MOD は、ギ酸銅などがアミン分子などと錯体を形成して、もとの金属化合物よりも低温で分解され、金属銅原子を生成するため、低温焼結に向いている。しかし、錯体そのものの金属含有率は少なく、有機成分が多くなっている。そこで比較的安定なミクロン粒子とこれらの MOD 銅錯体を混合し、インク・ペーストを作製することができる。ここで、MOD 銅

錯体は、低温で分解され金属銅を生成し銅微粒子同士にネッキングを促進するため、高導電性膜を生成することが期待できる。

2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP) を配位子としてギ酸銅 (Cuf) と形成した MOD 錯体と大きさ 0.7 μm の銅フレークを 3:1 で混合して作製した銅インクが Li らによって提案された。²⁵ このインクを塗布乾燥して用いたところ、窒素下 140 °C 15 分間の熱処理で 11.3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率が得られた。また、SEM 観察により銅シード間に Cuf-AMP 錯体由来の銅によって接続された様子が見られた。

1-アミノ-2-プロパノールを配位子としてギ酸銅と形成した MOD 錯体 (Cuf-IPA) と 0.4、0.5、0.8、2.5 μm と異なる粒子径を持つ市販の銅微粒子とを混合して筆者らは銅インクを作製した。このインクを用いて、含まれる銅微粒子の粒子径が導電膜の抵抗率に及ぼす影響を調査した。²⁶ その結果、最も小さい粒子径 0.4 μm の銅微粒子を用いた場合に、窒素下 120 °C、30 分の焼結で最も低い抵抗率が得られ、その値は 32 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。インクに含まれる銅微粒子の粒径が大きくなるほど高い抵抗率が得られた。Figure 10 に様々な大きさの粒子を用いた場合の焼結後 SEM 画像を示すが、用いた銅微粒子の粒径が小さくなるほど膜内部の空隙が小さく

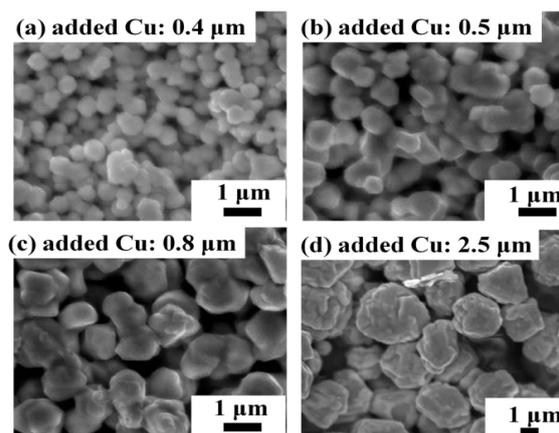


Figure 8. SEM images of the copper films obtained after sintering at 120 °C using Cu/CuF-IPA inks with the added copper particles of various sizes: (a) 0.4, (b) 0.5, (c) 0.8, and (d) 2.5 μm .²⁶ (Reproduced from Reference 26. Published 2017 Springer-Nature)

なり、粒子の充填率が上がったことが抵抗率の低下の理由であると考えられる。錯体の分解によって生成する銅原子によって、多くの粒子間のネッキングの促進見られた。すなわち、投入された小さな Cu 粒子の空隙を埋める・接合することに CuF-IPA 錯体が効果的であることを示した。

(5) 表面処理による室温焼結

最も基板への影響のない微粒子焼結は、熱処理を必要としない室温による焼結と考えられよう。銀ナノ粒子を用いた室温での粒子間焼結の報告例はすでに多くある。^{27, 28} 室温での粒子焼結は、一般に、還元性の溶液に印刷膜を浸漬し、化学的な反応を起こすことによって達成される。しかし、銅の場合では酸素との反応活性が高く、表面から容易に酸化するため、焼結時には酸化層を還元または除去する必要がある。

そこで Wuらは、Cu フレーク(または CuNPs)とアスコルビン酸(AA)水溶液を混合し基板上に滴下、室温真空乾燥することで導電性パターンを得ることに成功した。²⁹ AA は、銅表面への還元性があるだけでなくムール貝が岩肌に張り付く成分の L-3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンに化学構造が似ているため、作製した被膜は基板との優れた接着性を示した。この分散液は、様々なポリマー基板・紙に印刷可能であり Cu フレークを用いて $774 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の低い抵抗率を得られた。

5. まとめ

本小文では、 200°C 以下で熱焼結に成功し低抵抗率銅薄膜を得た様々なアプローチについて紹介した。熱焼結において近年、低温分解性銅錯体インクがすさまじい勢いで研究が進められたおかげで 100°C 台で低抵抗率を得た報告も多くなり、フレキシブルポリマー基板の実用可能性がますます増えている。しかし、抵抗率が $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ 台をもつ被膜例の報告は見られるが、低温下でバルク抵抗($1.68 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)に限りなく近い焼結膜の報告例は依然として見られない。これは、微粒子の印刷・焼結ではどうしても空隙部分が多いことに起因する。バルクの金属は当

然緻密である。この問題を克服するためにはペーストの金属銅微粒子濃度を上げることが容易であり有効な手段であるが、得られるペースト粘度が大きくなる場合が多く、基板への印刷が困難になる問題がある。本研究においては、低温で焼結可能かつ密な構造を持つ銅薄膜形成が最終目標である。そのため本稿において紹介した様々なサイズの異なる銅微粒子、MOD などの銅源となる材料を適切に組み合わせるとともに、ペースト化するとき用いる分散媒の沸点、粘度などを検討してベストな選択を模索する必要がある。本論文に記した成果がその達成の一助となれば望外の喜びである。

6. 謝辞

本研究の遂行にあたり、Mai Thanh Nguyen 助教、石田洋平 助教、塚本宏樹 研究員(北海道大学)、徳永智春 助教(名古屋大学)に多大なご助力を賜った。また、当研究室からのデータは多くの学生諸君との共同研究によるものである。また、これらの研究は、北海道大学、JSPS 科研費、JST A-STEP、NEDO などの資金に支えられて遂行された。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) W. Wu, *Nanoscale*, **2017**, *9*, 7342-7372
- 2) C. Luo, C. Xu, L. Lv, H. Li, X. Huang, W. Liu, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 8385-8395
- 3) S. Kim, *Electronics*, **2020**, *9*, 1636.
- 4) J. Kwon, H. Cho, Y. D. Suh, J. Lee, H. Lee, J. Jung, D. Kim, D. Lee, S. Hong, S. H. Ko, *Adv. Mater. Technol.*, **2017**, *2*, 1600222.
- 5) 米澤徹 監修、「金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用」、シーエムシー出版(普及版)(2020).
- 6) N. Tushima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 1179-1201.
- 7) N. P. Bacalzo, Jr., L. P. Go, C. J. Querebillo, P. Hildebrandt, F. T. Limpoco, E. P. Enriquez, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, *1*, 1247-1256.
- 8) L. Mo, Z. Guo, L. Yang, Q. Zhang, Y. Fang, Z. Xin, Z. Chen, K. Hu, L. Han, L. Li, *Int. J. Mol.*

- Sci.*, **2019**, *20*, 2124
- 9) W. Li, Q. Sun, L. Li, J. Jiu, X. Liu, M. Kanehara, T. Minari, K. Suganuma, *App. Mater. Today*, **2020**, *18*, 100451
- 10) S. Park, H. Kim, *Thin Solid Films*, **2014**, *550*, 575-581.
- 11) G.T.Kohman, H.W.Hermance, G.H.Downes, *Bell system Technical J.*, **1955**, *34*, 1115-1147
- 12) W. Li, L. Li, Y. Gao, D. Hu, C. Li, H. Zhang, J. Jiu, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Alloys Compund.*, **2018**, *732*, 240-247.
- 13) F. Delogu, *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 205418.
- 14) Y. Hokita, M. Kanzaki, T. Sugiyama, R. Arakawa, H. Kawasaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 19382-19389.
- 15) S. Liu, R. Tokura, M. T. Nguyen, H. Tsukamoto, T. Yonezawa, *Adv. Powder Tech.*, **2020**, *31*, 4570-4575.
- 16) M. Tomonari, K. Ida, H. Yamashita, T. Yonezawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2008**, *8*, 2468-2471.
- 17) T. Narushima, H. Tsukamoto, T. Yonezawa, *AIP Adv.*, **2012**, *2*, 042113
- 18) T. Yonezawa, H. Tsukamoto, M. Matsubara, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 61290-61297.
- 19) M. Matsubara, T. Yonezawa, H. Tsukamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 1755-1759.
- 20) Y. Dong, Z. Lin, X. Li, Q. Zhu, J. Li, X. Sun, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 6406
- 21) W. Xu, T. Wang, *Langmuir*, **2017**, *33*, 82-90
- 22) S. Kang, K. Tasaka, J. H. Lee, A. Yabuki, *Chemical Physics Letters*, **2021**, *763*, 138248.
- 23) M. Kanzaki, Y. Kawaguchi, H. Kawasaki, *ASC Appl. Mater. Interface*, **2017**, *9*, 20852-20858.
- 24) S. K. Tam, K. Y. Fung, K. M. Ng, *J. Mater. Sci.*, **2016**, *51*, 1916-1922.
- 25) W. Li, S. Cong, J. Jiu, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 8802-8809.
- 26) Y. Yong, M. T. Nguyen, H. Tsukamoto, M. Matsubara, Y. Liao, T. Yonezawa, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 45150
- 27) P. Peng, L. Li, W. Guo, Z. Hui, J. Fu, C. Jin, Y. Liu, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 2704-2711
- 28) M. Layani, M. Grouchko, S. Shemesh, S. Magdassi, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 14349-14352.
- 29) C. J. Wu, Y. J. Sheng, H. K. Tsao, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 3274-3280.