

# Cu ナノ粒子の製造とその特性

高橋 志郎、田谷 嘉浩、菅原 智明、下野 功

## Production of Copper Nanoparticles and Their Properties

Shiro Takahashi, Yoshihiro Taya, Tomoaki Sugawara and Isao Shimono

### 要 旨

マイクロ波液中プラズマは、液相において還元剤を用いずに金属化合物を還元し、また金属塊から直接的に高品質なナノ粒子を高速、低コスト、低環境負荷で製造可能である。本研究では、この技術を用いた装置開発を行い、情報通信機器の実装技術である印刷配線技術の高機能化のための高品質な金属ナノ粒子ペースト材料の製造技術の確立を行った。本報告では、特に、高純度なナノ粒子が得られた液中蒸発法について、目標としていたナノ Cu 粒子の製造に成功したことから、ここに報告する。

#### 1. はじめに

情報通信機器分野のプリント配線において、小型化・高密度集積を図るための手段として、導電性ナノ粒子ペースト材料を用いた電子部品が今後主流になり、現在も様々な分野において活用が進んでいる。「マイクロ波液中プラズマによる金属ナノ粒子製造法」では、その生成速度が速く、設備費が安価であること、また、できたナノ粒子は非常に純度が高いということから、製造における問題点を解決できる。

しかし、安定的な量産、電子部品・デバイスとして実装されるペーストを開発するためには、ナノ粒子の安定供給や安定分散等、インクやペーストとして用途に応じた装置やレシピが必要である。これらの問題を解決するため、(株)菅製作所が中核企業となり、平成22～24年度戦略的基盤技術高度化支援事業「高速、高純度な金属ナノ粒子ペースト用材料製造法の開発」(管理人：(公財) 函館地域産業振興財団) をアリオス(株)、北海道大学、当センターが共同で行い、これらの成果をもとに、ナノ粒子製造装置の開発とナノ Cu 粒子ペーストの試作品開発を行った。

#### 2. 実験方法

現在、ナノ粒子を作製する方法としては、真空中での結晶成長を利用する気相法(化学的蒸発法)、液体中での結晶成長を利用する液相法、レーザーを照射して瞬間的に蒸発させるレーザーアブレーション法などが提案されている。本研究では、大気圧下でのプロセスなので安価な装置でナノ粒子を製造でき、運転コストも低く、原材料コストも安価な金属ワイヤーを使用できるマイクロ波液中プラズマ法を用いた装置開発を行った。使用するマイクロ波は、家庭用電子レンジに利用されている技術であるため、マイクロ波部品も安価に入手できる。また、製造されるナノ粒子は均質で純度も高い。マイクロ波液中プラズマには、化合物還元法と液中蒸発法があるが、各方法による原理的な特徴、装置の構成と構造、放電の様子と安定性、溶液の温度や濃度の制御のしやすさ、運転の安定性と条件パラメータ、生成するナノ粒子の品質と収量等について考慮した結果、高品質な銅ナノ粒子を連続生産するためには、化合物還元法より液中蒸発法の方が有利であると判断した。本装

置は、両方の処理を行う事が可能であるが、この報告では液中蒸発法により製造されたナノ粒子について報告する。化合物還元法と液中蒸発法の特徴の比較を表1に、液中蒸発法の原理を図1に模式的に示す。

この装置について、安定した特性のナノ粒子を連続的に製造するために、製造プロセスの評価も行った。電極棒がナノ粒子の供給源であるので、プロセスの進行とともに電極棒が消耗する。そのため、一定速度の電極棒を供給してやる必要がある。そのために、X-θテーブル及びエアシリンダコントローラを使用した自動繰り出し機構を設けた。

製造したナノ粒子の評価は、粒子の大きさには粒度分布測定装置、大きさと形状には電子顕微鏡(SEM、TEM)、成分分析および構造解析にはエネルギー分散型X線分光器(EDS)およびX線解析装置(XRD)、プリント基板用金属ナノ粒子ペースト材料としての特性評価にはインクジェット卓上実験装置等を使用して行った。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 ナノ粒子製造装置の開発

本装置の開発は、大きく3点のポイントがあり、①マイクロ波電源の設計、②電極部先端および原料ワイヤ自動繰り出し機構の設計、③ナノ粒子製造条件の選定である。以下に、各ポイントの検討結果について述べる。

表1 化合物還元法と液中蒸発法の特徴

	化合物還元法	液中蒸発法
放電安定性	電極の蒸発 消耗品が多い	電極肥大化 電極と粒子の酸化 気相放電
プロセス安定性	液温上昇・沸騰 溶液組成変化	液温上昇(沸騰) 電極繰り出し機構
量産性	バッチ処理 生成速度が大 フィルタの目詰まり	連続処理 生成速度が小 連続回収方式
粒子の物性	要ゼラチン被膜 粒径が大きい	酸化皮膜 粒径が小さい
反応過程	化学反応	物理過程
ペースト化	残留ゼラチンの焼結	要還元処理

#### 3-1-1 マイクロ波電源の設計

マイクロ波の周波数は通常使用されている2.45GHzであるが、今回使用するマイクロ波電源は連続的にマイクロ波を出力する通常モードの他に、マイクロ波を任意の周期で、任意のデューティ比率でパルス出力するモードを持たせたことを特徴とした。このため電源の全体構造は、マイクロ波を発生させる電子管用フィラメント電源、パルス発生電源、電子管用定電流電源の3台の電源で構成される。本研究では、マイクロ波パルス出力モードを主に使用してナノ粒子の生成を行った。

#### 3-1-2 電極部先端および原料ワイヤ自動繰り出し機構の設計

試作したCuナノ粒子のEDSスペクトル(図2(a))を見ると、Cu以外に、Fe、Crといった

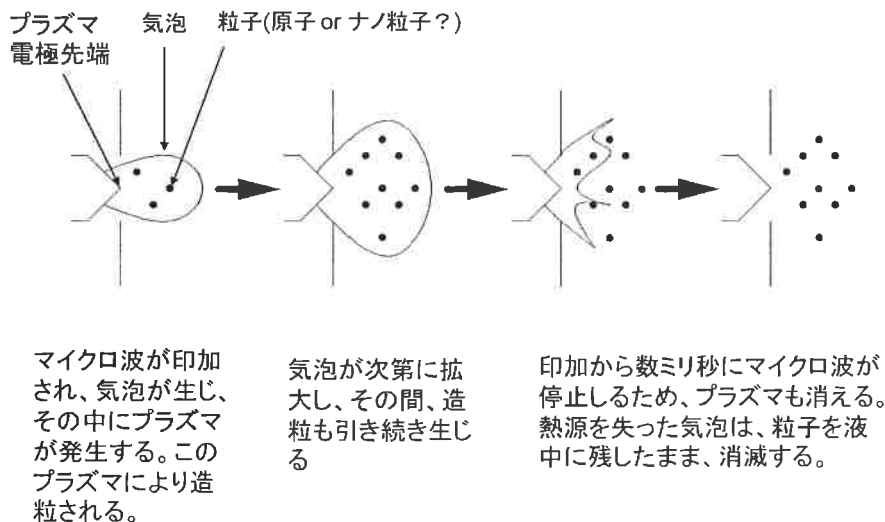
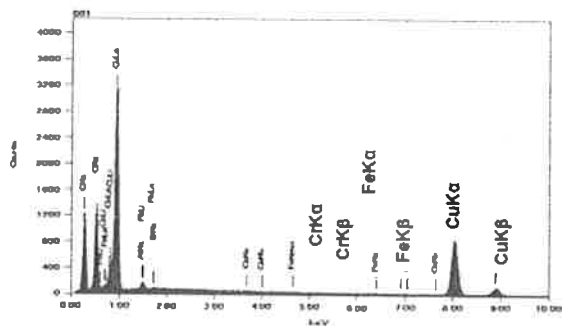


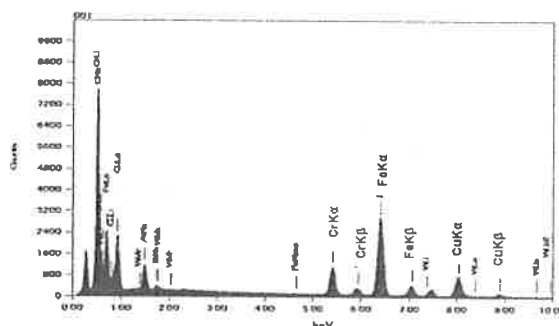
図1 液中蒸発法の原理

元素が確認できた。これは、本装置に使用しているステンレス部品が、マイクロ波放電のプラズマによりスパッタされてナノ粒子に不純物として取り込まれたことを示唆している。放電が集中する電極先端部付近（プラズマ発光領域）の分光分析の結果からは、FeやCrのピークは見られていない。そのため、FeやCrのスパッタ現象は電

極部内部で起こっているものと推定し、電極部の先端部分にCu製スリーブを追加挿入する設計変更を行った。このスリーブによりマイクロ波の電場が電極部の内部へ浸透していくことを抑制することができ、その結果、FeとCrのピークを完全に除去することができた（図2(b)）。



(a) 改良前



(b) 改良後

図2 試作したCuナノ粒子のEDSスペクトル

### 3-1-3 マイクロ波電源のパラメータの選定

マイクロ波電源の三個のパラメータ（マイクロ波出力、パルス出力周波数及びデューティ比）を設定することにより、気泡中のCu蒸気の溶解・凝集プロセスを制御できる。これによりナノ粒子の形状・サイズ・結晶形状、等を制御することができることが判った。マイクロ波出力を小さくし、パルス出力周波数を低くすれば結晶サイズの小さい微細なナノ粒子が得られる。逆にパルス出力周波数を高くすれば気泡はゆっくりと収縮し、溶液中の酸素による酸化が促進され、針状結晶の酸化銅のナノ粒子ができやすいことが判った。本実験での電圧波高値とパルス間隔の説明を図3に示す。また、そのときに生成されたCuナノ粒子のTEM写真を図4(a)パルス間隔100 $\mu$ sおよび(b)パルス間隔5000 $\mu$ sに示す。

デューティ比も気泡の成長、特に粒子サイズの肥大化に大きく影響することも判った。マイクロ波電源の出力電圧波高値とデューティ比の関係は図5のようである。(a)デューティ比5%および(b)30%にて生成したナノ粒子のTEM写真を図6に示す。デューティ比5%の条件で得られたナノ粒子は太さ5-10nmの楕円形粒子であり、高分解TEM像から得られた結晶格子縞の間隔からCuOであることがわかった。デューティ比30%にて作製したナノ粒子は太さが10-20nmと若干

太くなったが、上記2つの実験同様の楕円形粒子であり、結晶格子縞の間隔から、こちらもやはりCuOであることがわかった。以上の結果から、パルス間隔を固定してデューティ比を変化させても

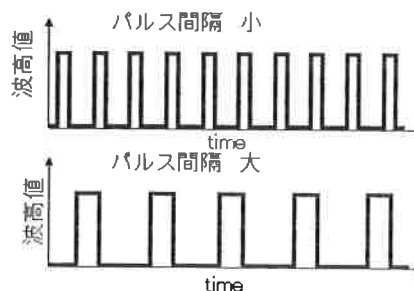
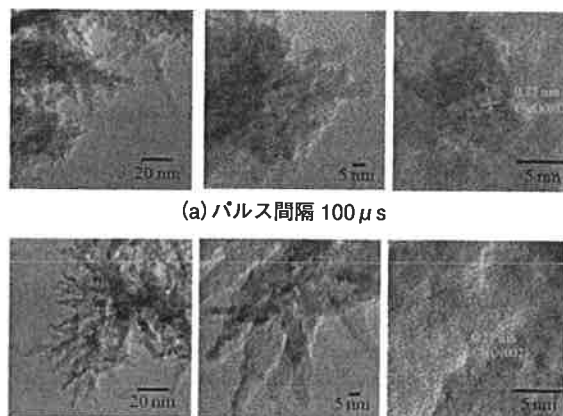


図3 電圧波高値とパルス間隔



(a) パルス間隔 100 $\mu$ s

(b) パルス間隔 5000 $\mu$ s

図4 Cuナノ粒子のTEM写真

若干の粒子の太さ、アスペクト比の変化はあるが、同様な楕円形粒子しか得ることができなかった。

さらに、プラズマ発生時形成される気泡が、装置電極寿命を大きく損なうことから、ある一定サイズにまで成長した気泡を移動・除去させる構造を持たすように改造を行った。放電監視装置で観察した結果、この改造により気泡の移動・除去がスムーズに起こり、安定したナノ粒子の連続生産が可能となった。

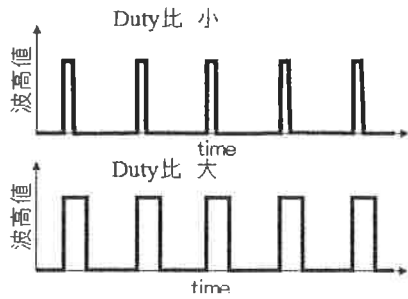
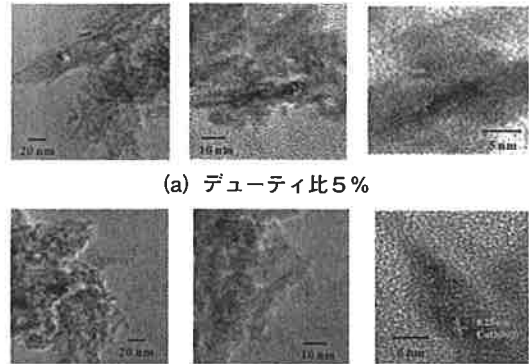


図5 出力電圧波高値とデューティ比

### 3-2 ナノ粒子の評価

#### 3-2-1 ナノ粒子の組成分析

得られたCuナノ粒子のEDSスペクトルを図7に示す。Cuのピークに対してFeとCrのピークはほとんど出ておらず、FeやCrのスパッタが起こらなくなったことがわかる。これらのCuナノ粒子のTEM観察を行った。観察サンプルは粒子の酸化を防ぐ目的で表面保護剤のゼラチンと還元剤のヒドラジンを反応溶液中に添加してナノ粒子を製造した。ヒドラジンの添加量1.0%の時のCuナノ粒子TEM写真を図7に示す。粒子径10-30nm程度の小さな粒子の凝集体（～500nm）が観察された。粒子を拡大して観察して結晶格子縞の間隔を調べると、多くの部分はCuO（酸化銅Ⅱ）であったが、一部これらの粒子の中には金属Cuの状態を保持している部分があることがわかった。この結果からヒドラジンの添加によって銅の酸化を抑制することができることが知れた。従って、ヒドラジンの添加量を調整することで、完全に酸化を抑制することができる可能性があることがこの結果から示唆された。



(a) デューティ比5%

(b) デューティ比30%

図6 Cuナノ粒子のTEM写真

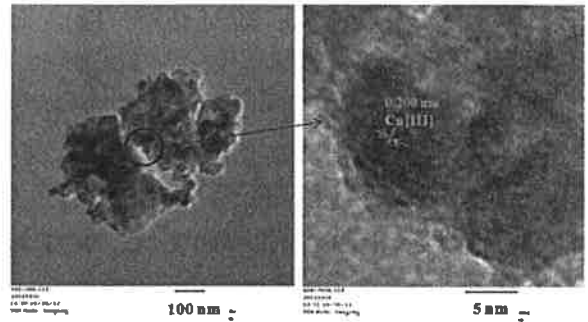


図7 Cuナノ粒子TEM写真(1.0%ヒドラジン)

#### 3-3 ナノ粒子のペースト化とその評価

札幌移設後のプロトタイプ機によって作製したナノ粒子のペースト化を行った。ペースト化にあたって、前述のナノ粒子を0.1μmのメンブレンフィルターを用いた吸引濾過後、メノウ乳鉢にて粉碎した。このナノ粒子を、ナノ粒子の含有量が10wt%になるように2-プロパノールで希釈し、分散剤KD-2をナノ粒子に対して8wt%になるように添加後、1時間の超音波分散を行った。この懸濁液をデカンテーション後、粗大沈殿物を除去して、6時間の超音波分散を行い均質化した。均質後の懸濁液についてペースト化装置スターバー

スト（スギノマシン社製）を用いて10回の分散を行い、ペーストの原料とした。ナノ粒子ペースト原料をペースト化するためにエバポレーターを用いて濃縮を行い所定の濃度（ナノ粒子含有量20wt%）を得た。

得られたペーストを用いて、インクジェットプリン用のインク化を行った。インク化にあたっては、①酸化物の還元、②インクジェットプリンタの仕様に合わせての増粘剤の添加を行い、保存性は追求していない。

還元剤及び生成物は、還元剤を添加しペーストを還元した後、遠心分離器を用いて極力除去した。増粘剤には、2-プロパノールとの適合性、乾燥時の残留物の少なさを考慮してエチ

レングリコールを用いた。還元剤添加前後のペーストの外観を図8に示す。外観からの判断になるが、酸化銅の黒い粒子が還元されて赤い銅の粒子になっていることが分かる。今回のプリントテストでは、これをインクとして用いたインクジェットプリント試験を行った。

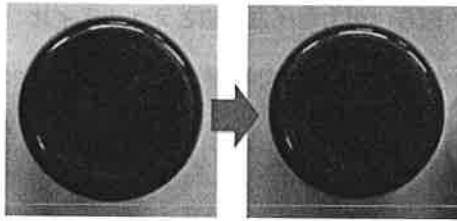
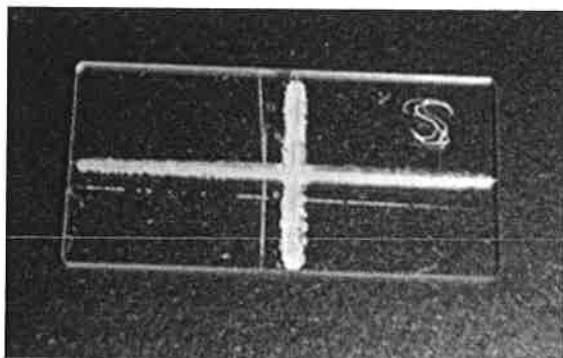
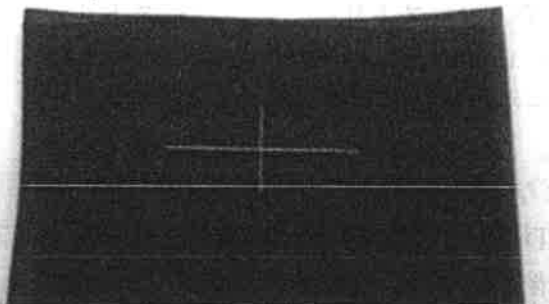


図8 還元剤添加前後のペーストの外観

配線プリント試験には、Labojet-500(Microjet社製)、ノズルにはIJHEを用い、液滴速度が仕様範囲内で極力小さくなるように、印可電圧75.0V、1パルス間隔23.6ms、周波数500Hzでプリントを行った。プリント試験については、石英基板、カプトンフィルム、SEM観察・EDS分析用試験片、導電率測定用試験片(ガラス基板)にプリントした。①石英基板については、外観の審美性、プリント後の粒子の状態を確認するために約1000 $\mu$ m幅、②カプトンフィルムおよび③SEM観察・EDS分析用試験片については、極力細い線を狙った50 $\mu$ m幅、④導電率測定用試験片では予め電極として金を蒸着し、電極～ガラス基板を連結する形で500 $\mu$ m幅になるように配線をプリントした。図9に、(a)石英基板および(b)カプトンフィルムプリント試験片の外観写真を示す。



(a) 石英基板



(b) カプトンフィルム

図9 プリント試験片の外観写真

石英基板、カプトンフィルムともにプリント自体に問題はなく、概ね狙った幅でプリントできている。ただし、プリント後の配線の保護・保存を考慮した添加剤を用いていないため、プリント後数分～数十分で比表面積の極めて大きいと考えられる配線は容易に酸化し金属光沢が失われ褐変してしまう。そこで、本試験に関しては、水素還元炉にて、それぞれ600 $^{\circ}$ C(石英基板、SEM観察・EDS分析用試験片、導電性測定用ガラス基板)15分および230 $^{\circ}$ C(カプトンフィルム)で1時間の水素還元を行い、大気暴露後2～3分以内に写真撮影、SEM観察、導電性測定などを行った。いずれの試験片でも図9(a)石英基板の写真に見られるような金属光沢を有する配線が得られ、プリント自体に問題はない。

そこで、SEM観察・EDS用試験片について、SEM観察およびEDS分析をおこなった。図10、図11に配線のSEM写真およびEDS分析結果をそれぞれ示す。

配線のSEM像より、目標としていた50 $\mu$ m幅のきれいなプリントが行われていることがわかる。またそのEDS分析結果より、ほとんどCuのみが検出され、O(酸素)もほとんど検出されていない。ただし、分析結果には、SEM試料ステージの材質であるAl(アルミニウム)およびMg(マグネシウム)が検出されてしまったが、試料ステージと同様の成分組成比であることから配線中に含まれる不純物ではないと考えている。

次に、カプトンフィルム上の変形追従性については、曲率50mmまでは巨視的外観に変化は起こらず、現時点では問題ないと推察される。

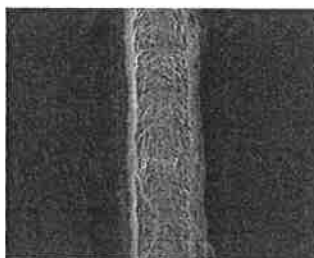


図10 配線のSEM写真

導電率測定用試験片には、幅 $500\mu\text{m}$ 、長さ $33\text{mm}$ 、膜厚 $20\text{nm}$ のプリントを行い、導電率を測定した。配線の抵抗は $2.433\text{k}\Omega$ であったことから、下の式で導電率を算出した。

$$\begin{aligned} \text{導電率} &= 2433\Omega \times (0.05\text{cm}) \times (20 \times 10^{-7}\text{cm}) / 3.3\text{cm} \\ &= 7.37 \times 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

となった。

ここで、図10のSEM像に見られるような細孔を体積率で除外した場合、導電率は $3.83 \times 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となる。導電率の基準となるIACSの導電率は、 $1.74 \times 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ である。

導電率測定中の酸化やインクに保存料が添加されていないことを考慮すれば、導電性ナノインクを用いたインクジェットプリント試験結果としては良好であると考えている。今後は、ナノ粒子製造あるいはペースト化の時点で、還元・保存の検討が必要であるし、インクメーカーに協力を仰ぎ専用インクとしての検討も必要になると考えられる。

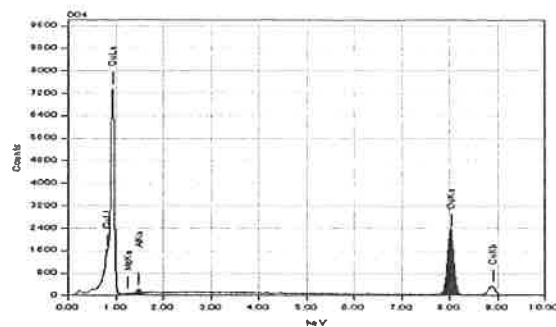


図11 配線のSEM写真EDS分析結果

#### 4. まとめ

本研究では、Cu ナノ粒子の生成原理、製造方法、製造装置の開発、製造したCu ナノ粒子の解析等について、広い知見を得た。3年間に及ぶ研究から、下記の課題・問題点を解決することができた。

- (1) 化合物還元法と液中蒸発法とを比較することにより、装置の設計・製作、装置の安定な運転、ナノ粒子の連続生産等にとっては液中蒸発法の方が有利であると判断した。
- (2) 液中蒸発法の装置を安定に運転するために重要ないくつかのパラメータを理解でき、そのために必要なハードウェアを用意することができた。
- (3) 液中蒸発法で製造したCu ナノ粒子の品質は、粒子径、純度、電気伝導度等、インクジェットプリント用インクとしての機能に十分に適していることが判った。