

ポリ(メチルヒドロシロキサン)を利用した金属ナノ粒子の合成

岩田在博*・金丸真士*²・内田雅和*³・木練 透*⁴・白石幸英*⁴・戸嶋直樹*⁴

Preparation of Metal Nanoparticles Using Poly(methylhydrosiloxane)

Arihiro Iwata, Masao Kanemaru, Masakazu Uchida, Tohru Kineri, Yukihide Shiraishi, and Naoki Toshima

Metal nanoparticles possess unique properties, such as low temperature sintering that is not exhibited in their bulk states. A new method of preparation of silver and copper nanoparticles using poly(methylhydrosiloxane) as reductant was investigated. This method has some advantages in laboratory. For example, organosilanes such as poly(methylhydrosiloxane) does not have toxicity. In addition, the dispersion of rather high concentration of silver nanoparticles can be prepared without evaporation or other concentration techniques. It is expected that this highly concentrated dispersion can also be used as a precursor of conductive materials.

1. 緒言

金属ナノ粒子は、プラズモン吸収や低温焼結現象などバルク金属と異なった性質を有することから高機能触媒、磁性材料、導電材料、光学素材等、ナノテクノロジー・サイエンスを支える基本素材として多くの研究者の研究対象となっている¹⁻³⁾。通常、金属ナノ粒子は凝集防止のために金属表面に保護剤と呼ばれる有機分子によって被覆されており、その合成法はガス中蒸発法⁴⁾、錯体熱分解法⁵⁾、湿式還元法⁶⁻⁷⁾等がありバルク金属と比較すると高価である。著者らは、これまでSi-H結合を有する有機ケイ素化合物であるトリエチルシランを還元剤とすると、銀ナノ粒子を高濃度で合成できることを見出した⁸⁻⁹⁾。

より低コストの金属ナノ粒子を提供するために、ポリ(メチルヒドロシロキサン) (以下、PMHSと略称する) を還元剤として利用することを検討したところ、銀ナノ粒子や銅ナノ粒子を効率よく得ることができた。PMHSはビニル化合物とのヒドロシリル化反応やアルコールとの脱水素反応を利用したシロキサンポリマーの合成原料として利用されており(図1参照)、トリエチルシランよりも安価である。

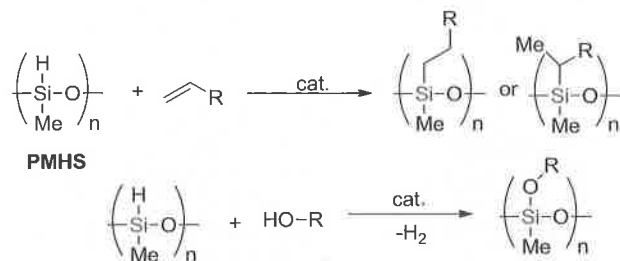


図1 PMHSの反応

2. 実験方法

2・1 評価装置

金属膜の膜厚や導電細線の断面形状の測定は、アルバック製Dektak3STを用いた。四探針法による抵抗率の測定は、三菱化学製ロレスタGPを用いた。X線回折測定(XRD)と小角X線散乱(SAXS)は、リガク製RINT-2500を用いて測定を行った。

透過型電子顕微鏡(TEM)による金属ナノ粒子の観察は、日本電子製JEM-1230で行った。レーザー回折式粒度分布測定装置による金属ナノ粒子の粒径分布測定は、堀場製作所製SZ-100を用いた。走査型プローブ顕微鏡(SPM)による金属ペーストの観察は、島津製作所製SPM-9600で行った。金属ペーストの粘度は、ビスコメイトVM-10A-Hにより測定し、市販の粘度標準液で補正することで求めた。

3. 実験結果

3・1 金属酢酸塩とPMHSの反応

ポリ(N-ビニルピロリドン)をエタノールに溶解し、オクチルアミン、酢酸銀(I)を加えて室温でしばらく攪拌した後、PMHSを滴下したところ、溶液が薄褐色から濃青色に変化した。反応溶液にメタノールを加えて銀ナノ粒子を沈殿させ、デカンテーションにより夾雑物を除いた。この操作を3回繰り返して湿潤状態のスラリーとして銀ナノ粒子を得た。TEMで粒径を観察したところ、図2に示すように約20nmであることが分かった。SAXSによる粒径解析では17nm、レーザー回折式粒度分布測定装置による測定では、45nmであった。これは、TEMやSAXSが金属のみの粒径を示しているのに対し、レーザー回折式の場合は、保護高分子まで含んだ粒径を示していると考えられる。

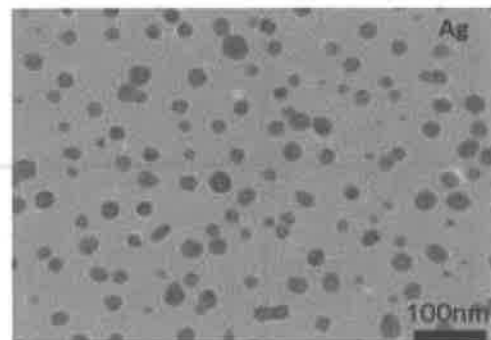


図2 銀ナノ粒子のTEM像

ポリ(N-ビニルピロリドン)をエタノールに溶解し、オクチルアミン、酢酸銅(II)を加えて室温でしばらく攪拌した後、PMHSを滴下し、8時間還元すると溶液が青色から赤黒色に変化した。反応溶液をデカンテーションすることで銅ナノ粒子を得た。TEMで粒径を

* 材料技術グループ *² 日本アトマイズ加工株式会社³ 長州産業株式会社 *⁴ 山口東京理科大学工学部

観察したところ、図3に示すように約7nmであることが分かった。

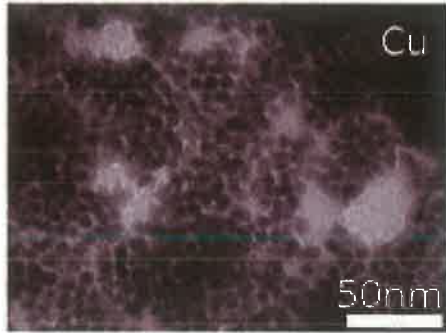


図3 銅ナノ粒子のTEM像

金属酢酸塩とPMHSとの反応は、図4のように進行すると考えられる。実際に還元反応中は気体の発生を確認することができ、おそらく水素であると推測される。また、反応により副生する水素による金属酢酸塩の還元反応も進行するものと考えられる。



図4 シラン還元法の反応式

銀、銅と同様に、酢酸パラジウム(II)やヘキサクロロ白金(IV)酸を原料に利用するとそれぞれパラジウムナノ粒子、白金ナノ粒子を合成できることも確認している。

銅ナノ粒子は極めて酸化されやすいことが知られていることから、合成した銅ナノ粒子の酸化状態を調べるためにXRDを測定した。XRDからは、酸化銅(I)などの酸化物は観測されず、金属銅のみが観測された。また2ヶ月後のXRDサンプルを測定したが、酸化物の生成は観測されなかったが、ナノ粒子の色が赤から黒に変化していた。これは、表面のみが酸化されたものと考えられる(図5参照)。

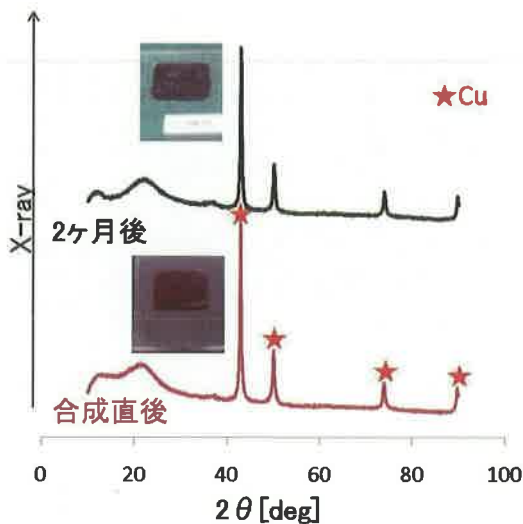


図5 銅ナノ粒子の外観とXRDパターン

合成した銅ナノ粒子を大気中180℃で焼成したところ、図6に

示すように酸化銅(I)が生成した。このように、銅ナノ粒子の焼成には、還元雰囲気で行う等の工夫が必要となる。

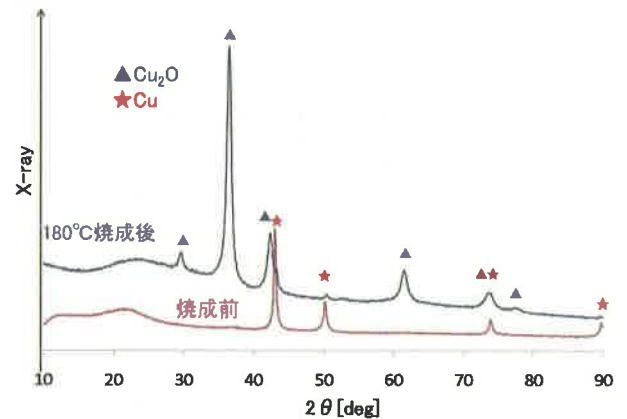


図6 焼成前後の銅ナノ粒子のXRDパターン

3・2 銀ナノ粒子のペースト化

近年太陽電池や液晶ディスプレイなどの部材として透明電極が広範に用いられている。透明電極はITOなどの酸化物であるが、導電性を補足するため銀ペーストによる集電電極と呼ばれる導電細線が形成されている。低温かつ短時間での焼成で低抵抗という性能が導電細線に求められる。そこで、銀ナノ粒子の低温焼結現象を期待して合成した銀ナノ粒子を市販の銀ペーストに混合することで、銀ペーストの導電性の向上を検討した。市販の銀ペーストは、東洋インキ製造製のものを用いた。銀ペーストをSPMで観察したところ200nm程度の銀粒子が含まれていることが分かった(図7参照)。

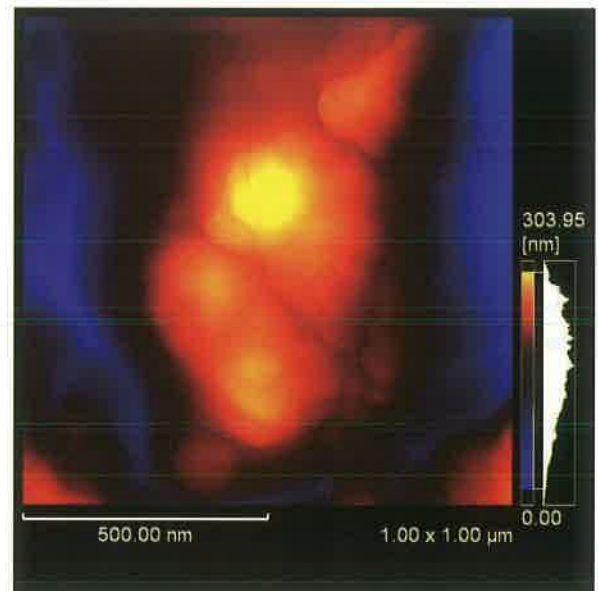


図7 市販の銀ペーストのSPM像

銀のうちの銀ナノ粒子の割合が30%となるように、市販の銀ペーストに合成した銀ナノ粒子を混合した。SPMにより銀ナノ粒子が含まれていることを確認した(図8参照)。

銀ペーストをガラス基板にアプリケーターを用いてコーティングし、180℃で30分焼成し、抵抗率を測定した。市販の銀ペーストの抵抗率は、174 μΩcmであった。これに対し、銀ナノ粒子を

混合したペーストは、 $11 \mu\Omega\text{cm}$ と 1 桁以上の導電性の向上が見られた。

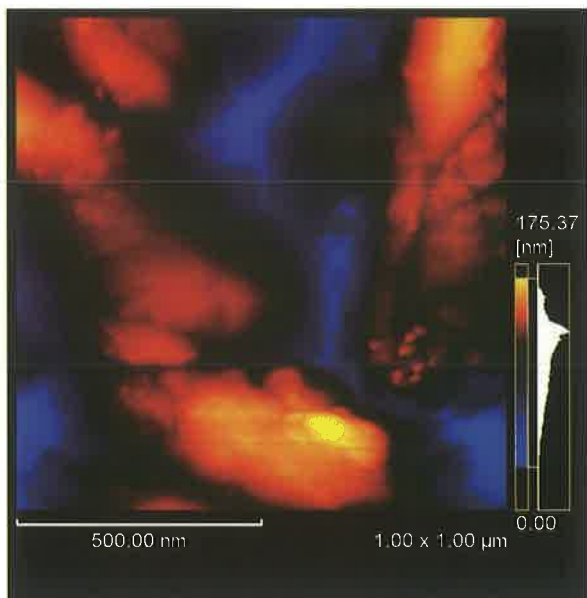


図 8 銀ナノ粒子混合ペーストの SPM 像

次に銀ナノ粒子の導電性を確認するために、銀ナノ粒子単独でペーストを作製した。銀ナノ粒子分散液にジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、アクリル樹脂を混合してペーストとした。粘度を測定すると $220 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。この銀ペーストの SPM 像を焼成の前後で比較すると、焼成前は 87 nm であったのに対し、 180°C 焼成後は 365 nm と粒径が大きくなっていることが分かった (図 9, 10, 11 参照)。また、 180°C 焼成後の抵抗率は $3.7 \mu\Omega\text{cm}$ と銀の固有抵抗率である $1.6 \mu\Omega\text{cm}$ と比較しても分かるように、高い導電性である。

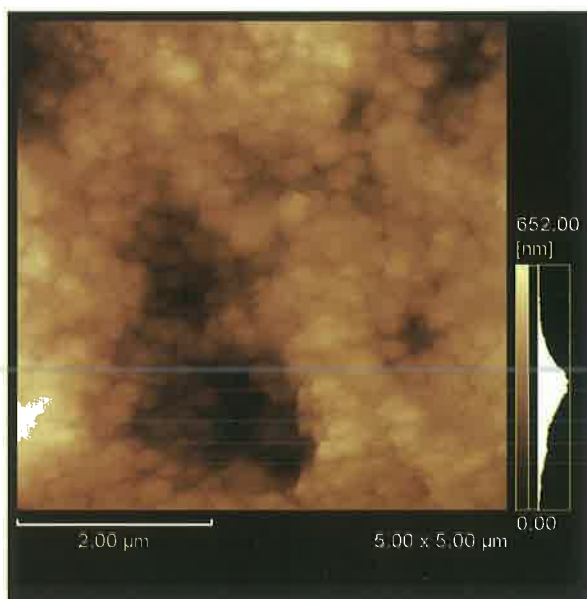


図 9 焼成前の銀ペーストの SPM 像

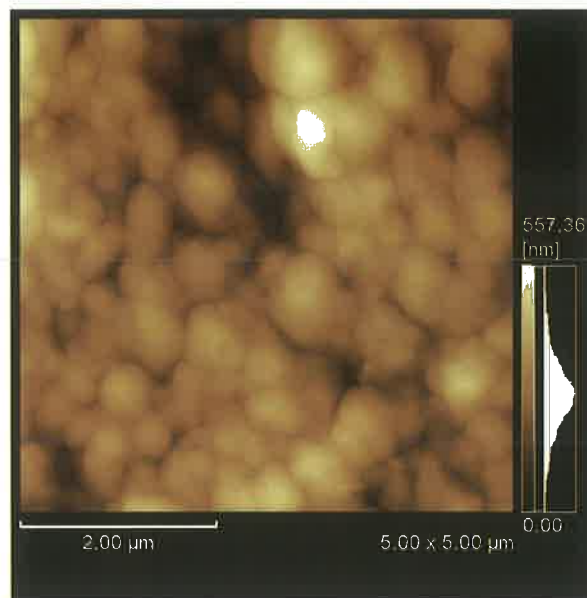


図 10 180°C 焼成後の銀ペーストの SPM 像

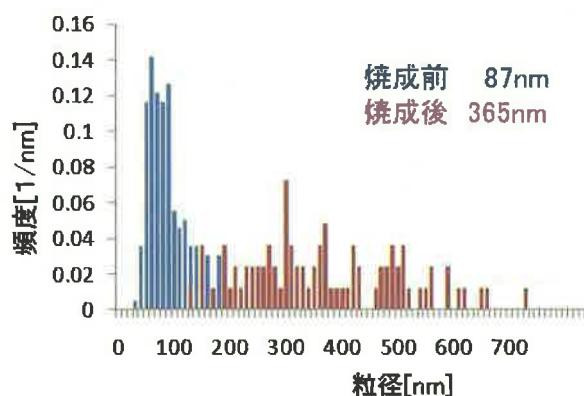


図 11 焼成前後の粒径分布の比較

このように、銀ペースト中の銀ナノ粒子の割合を高くすると 180°C 焼成後の抵抗率が低くなることを確認した。これは、銀ナノ粒子がもつ低温焼結現象によるものであると推測される。

銅ナノ粒子のペーストへの混合については、銅の酸化による導電性の低下などの課題があり、現在検討中であるが実現すれば、低価格の導電細線形成のための有力な材料となることが期待される。

3・3 スクリーン印刷による細線の形成

銀ナノ粒子などの金属ナノ粒子の高濃度分散液をインクとして用い、印刷技術によって細線パターンを描画し、熱処理を行うことで導電回路を形成する研究が行われている。著者らは、これまでインクジェット印刷を利用した線幅 $50 \mu\text{m}$ 導電細線の形成を試みている¹⁰⁻¹¹⁾。本研究では、より膜厚の厚い導電細線を形成するため、スクリーン印刷を検討した。

太陽電池の集電電極は、銀ペーストを用いて主にスクリーン印刷により形成され、その線幅は $100 \mu\text{m}$ 前後である。本研究では、線幅 $100 \mu\text{m}$ 以下で膜厚 $20 \mu\text{m}$ 以上の細線を形成することを目標とした。スクリーン印刷装置はマナスクリーン社製、スクリーンマスクは #400、乳剤厚 $15 \mu\text{m}$ のものを用いた。

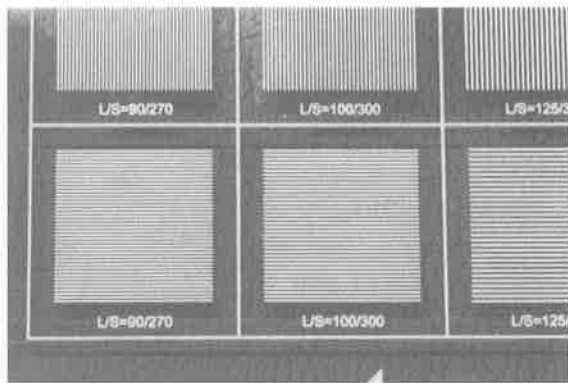


図12 スクリーン印刷による細線形成

スクリーン印刷によって形成された銀ペーストによる導電細線の断面形状を測定したところ、平均線幅 $88\mu\text{m}$ 、平均膜厚 $25\mu\text{m}$ であることを確認した(図13参照)。

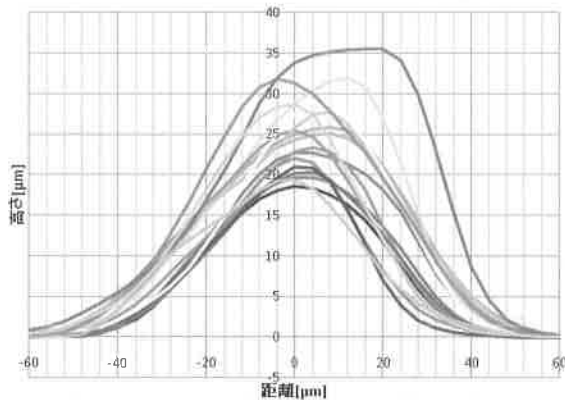


図13 導電細線の断面形状

また、スクリーンメッシュの交点での糸引きによるものと思われる膜厚のばらつきが見られた。今後は、バインダー樹脂、溶剤、レベリング剤等のペーストの添加物を考慮することで、均一で線幅の細い導電細線の形成を目指す。また、銀ナノ粒子より安価な銅ナノ粒子を導電細線用のペーストに加工することも検討している。

4. 結 言

金属酢酸塩とポリ(メチルヒドロシロキサン)の反応により、銀ナノ粒子、銅ナノ粒子を合成した。合成した銀ナノ粒子はペースト化し、スクリーン印刷による導電細線を形成した。銀ナノ粒子を混合したペーストを利用することで高い導電性を有する導電細線を形成できることを確認した。一方、合成した銅ナノ粒子は室温で安定であるが、焼成すると酸化銅(I)が生成した。

本研究は、平成21年度文部科学省知的クラスター創成事業(グローバル拠点育成型)、平成22年度文部科学省地域イノベーションクラスタープログラムグローバル型(グローバル拠点育成)の成果によるものである。

参考文献

- 1) N. Toshima, Y. Shiraishi, "Encyclopedia of Surface and Colloids Science", Marcel Dekker, New York, p.879 (2002).
- 2) G. Schmid, "Clusters and Colloids. From Theory to Application", VCH, Weinheim (1994).
- 3) B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, "Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control", Elsevier, Amsterdam (2008).
- 4) 小田正明, 林 茂雄, 大沢正人, 林 義明, 鄭 久紅, 「ガス中蒸発法による独立分散ナノ粒子インクを用いたインクジェット法による導電膜形成」, 表面技術, Vol. 59, p. 732 (2008) .
- 5) M. Nakamoto, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta.*, 14, p. 4229-4236 (2005).
- 6) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Soc. Chem.*, 913, p. 1117 (1998).
- 7) A. Iwakoshi, *TECNO-COSMOS*, 21, p. 32 (2008).
- 8) 岩田在博, 石田浩一, 木村信夫, 木練 透, 戸嶋直樹, 「金属ナノ粒子の製造方法」, 特開2009-035781号.
- 9) 岩田在博, 西田直人, 石田浩一, 木村信夫, 木練 透, 戸嶋直樹, 山口県産業技術センター研究報告, 21, p. 1-5 (2009).
- 10) 岩田在博, 戸嶋直樹, 「金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線」, 菅沼克昭監修, シーエムシー出版, p. 62-69 (2006).
- 11) 岩田在博, 石田浩一, 稲田和典, 木村信夫, 山口県産業技術センター研究報告, 18, p. 26-28 (2006).