

ヒドロシランを還元剤とする金属ナノ粒子の合成と配線材料への応用

岩田在博*・西田直人*²・石田浩一*³・木村信夫*⁴・木練透*²・戸嶋直樹*²

Synthesis of Transition Metal Nanoparticles Using Hydrosilanes as Reductant and Their Application to Electroconductive Materials

Arihiro Iwata, Naoto Nishida, Koichi Ishida, Nobuo Kimura, Tohru Kineri, Naoki Toshima

A new method to synthesize of nanoparticles of transition metals such as silver and palladium was developed using hydrosilanes as a reductant. The reaction of silver acetate and triethylsilane (Et_3SiH) in the presence of poly(*N*-vinylpyrrolidone) gave the dispersion of silver nanoparticles. Heat treatment of the cast dispersion at 200 °C provided electroconductive materials having the electric resistance of 5.5 $\mu\Omega$ cm. This method can be used to prepare a variety of transition metal nanoparticles at high concentration. The reaction of silver acetate and triethylsilane in the presence of 2 equiv. of 1-octylamine against silver salt and a small amount of poly(*N*-vinylpyrrolidone) as protective reagents in ethylene glycol and water gave the dispersion of silver nanoparticles in the mixed solvent containing 15wt% as silver metal. In addition, triethylsilane (bp. 108 °C) and its oxidized by-products can be easily removed by a simple process like evaporation.

1. 緒 言

金属ナノ粒子は、高機能触媒、磁性材料、光学素材等、ナノテクノロジー・ナノ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¹⁻²⁾。戸嶋らは、Pt/Pd³⁾、Pd/Au⁴⁾、Pt/Au⁵⁾、Rh/Pd⁶⁾、Rh/Pt⁷⁾、Ag/Pd⁸⁾、Ag/Rh⁹⁾、Cu/Pd¹⁰⁾、Ni/Pd¹¹⁾などのクラスターを合成し、種々の反応の触媒に利用できることを見いだした。よく知られているように金属ナノ粒子は、塊状の金属とは異なった物性を有する。例えば、塊状の銅は空気中では安定であるが、銅ナノ粒子は空気に触れると直ちに酸化してしまうほど不安定である。配線用の銀ペーストは一般的に、800°Cを超える焼成が必要である¹²⁾。しかしながら、銀ナノ粒子は約200°Cという低温で焼結が進行するため、低温処理が可能な配線ペーストをつくるのが可能となる¹³⁾。

金属ナノ粒子は、通常保護剤とよばれる有機分子の存在下、金属イオン溶液と種々の還元剤との反応により合成される。これまで知られている還元剤としては、水素、ボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、ヒドラジン、1,4-ヒドロキノン、1級および2級アルコールが挙げられる¹⁴⁾。筆者らは、ヒドロシラン類を還元剤として用いると高濃度条件でも金属ナノ粒子を合成できることを見いだした¹⁵⁾。

ヒドロシランとは分子内にSi-H結合をもつケイ素化合物の総称で、金属塩の還元、ハロゲン化炭素の脱ハロゲン、

* 材料技術グループ *2 山口東京理科大学工学部応用化学科

*3 経営企画グループ *4 産学公連携室

炭素炭素多重結合への付加反応、環状エーテルの開環反応などを起こすことが知られている¹⁶⁻¹⁷⁾。ヒドロシランの中でもトリエチルシランは同じ分子量をもつ *tert*-ブチルジメチルシランとともに実験室で扱いやすいため、よく用いられる。

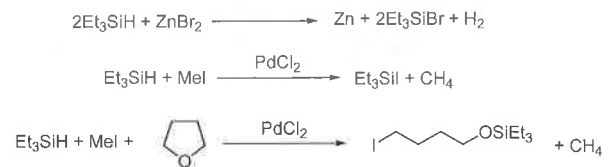


図1 トリエチルシランの反応

2. 実験方法

2・1 評価装置

膜厚の測定は、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。紫外可視吸収スペクトルの測定は、島津製作所製 UV-2550 により行った。X線小角散乱による金属ナノ粒子の粒径解析は、リガク製 RINT-2500 で測定を行い、リガク製粒径解析ソフトナノソルバーにより解析を行った。透過型電子顕微鏡による金属ナノ粒子の観察は、日本電子製 JEM-1230 により行った。

3. 実験結果

3・1 金属酢酸塩とトリエチルシランの反応

0.5 mmol/l に調整した酢酸パラジウムの2-プロパノール溶液にパラジウムに対し5倍のPVP(ポリ(N-ビニルピロリ

ドン)を加え、パラジウムに対し2倍のトリエチルシランを室温で添加すると、溶液の色が黄色から黒色に変化した。パラジウムナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を図2に、粒径分布を図3に示す。

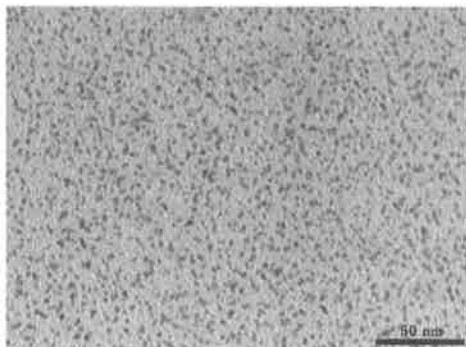


図2 パラジウムナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真

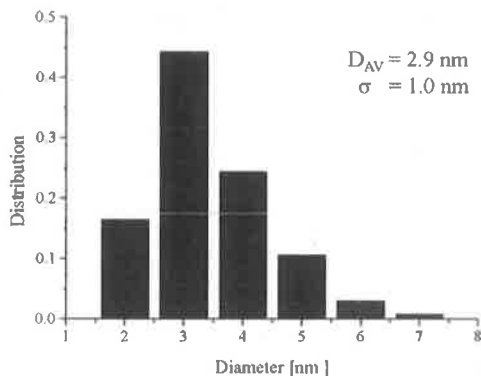


図3 パラジウムナノ粒子の粒径分布

酢酸パラジウムの代わりに過塩素酸銀を用いて反応を行うと、溶液の色が無色から黄色に変化した。この溶液の吸収極大は420 nmであった。銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を図4に、粒径分布を図5に示す。この分散液の銀の濃度は、0.007wt%である。

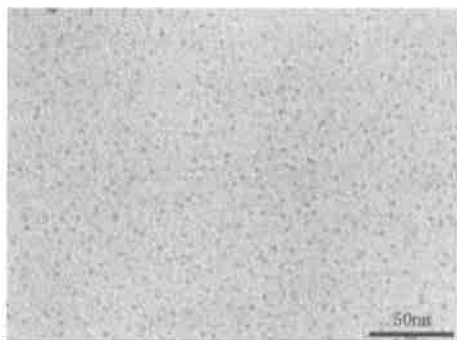


図4 銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真

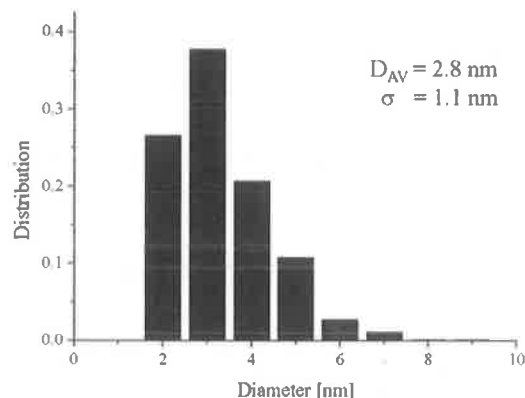


図5 銀ナノ粒子の粒径分布

このように、PVP 存在下でパラジウムおよび銀の酢酸塩とトリエチルシランを反応させると、それぞれ金属ナノ粒子の合成が可能であることが分かった。保護剤のPVPの代わりにシッフ塩基型の有機化合物1を用いると、この反応は室温では進行せず、60°Cで加熱することで銀ナノ粒子分散液（平均粒径25 nm）を得ることができた。

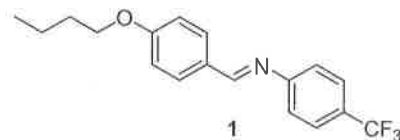


図6 有機化合物1の構造

このように保護剤の種類により銀イオン（銀-保護剤の錯イオン）の反応性が変わることが分かる。なお、溶媒である2-プロパノールは銀イオンの還元剤として用いることが知られているが、有機化合物1を保護剤として共存させた酢酸銀を2-プロパノールのみで還元することはできなかった。

3・2 銀ナノ粒子分散液の合成

3・1に記載した銀ナノ粒子分散液は、銀の濃度が0.007wt%と希薄なため、配線材料などに用いるにはエバポレーターや限外濾過装置などによる濃縮が必要となる。そこで、濃縮工程を必要としない方法で銀ナノ粒子分散液中の銀の濃度を高める実験を行った。溶媒には2-プロパノール、銀塩には酢酸銀を用いた。酢酸銀は2-プロパノールに難溶であるため、2-プロパノール中の銀イオンの濃度を高めることができなかった。この懸濁液にPVPを添加しても酢酸銀の溶解性には変化が見られなかった。そこで、トリエチルアミンやオクチルアミンを添加すると酢酸銀の溶解性が飛躍的に向上した。これは、銀-アミン錯体が形成されるためであると考えられる。

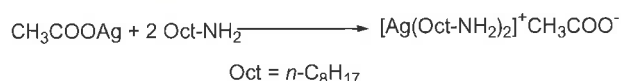


図7 銀-アミン錯体の形成

酢酸銀にオクチルアミンを加えることで、銀イオンの濃度を10%以上に向上させることが可能となった。酢酸銀とオクチルアミンとの反応によって形成された銀-アミン錯体は、2-プロパノールなどのアルコールでは還元反応が進行しなかった。トリエチルシランを氷冷下あるいは室温で加えると溶液の色が薄褐色から黄色、さらに黒色に変化した。この溶液の変化から、銀(I)の還元反応が起こったことが示唆される。トリエチルシランの滴下が完結しても反応液中に粒子の沈殿は観察されることは無く、この合成手法を用いれば10%以上の銀ナノ粒子の分散液を濃縮等の操作無しに合成することが可能である。これは従来のアルコール還元法と比較すると1,000倍以上高濃度での合成条件となり、製造設備や溶媒等にかかる経費を大幅に低減できるものと考えられる。現在のところ、オクチルアミンの量を低減させることにより15wt%の銀ナノ粒子分散液を合成できることを確認している。

酢酸銀とトリエチルシランの反応により、銀ナノ粒子の生成とともに水素および酢酸トリエチルシリルが生成するものと考えられる。酢酸トリエチルシリルは、水が存在すると加水分解を受けて酢酸とヘキサエチルジシロキサンに誘導される。これら還元剤由来の副生成物はすべて揮発性であるため、このシラン還元法は配線材料用途の金属ナノ粒子合成法として優位性がある。より強力な還元剤として知られている水素化ホウ素ナトリウムを用いた場合は、反応の進行は予想できるが、不揮発性の不純物として分散液中にナトリウムイオンやホウ素の酸化物が残存する。これらを除くには限外濾過や分液などの操作が必要である。

3・3 銀ナノ粒子分散液の高濃度化

酢酸銀とアミンを組み合わせ、分離操作無しで銀含有率15wt%の銀ナノ粒子分散液の合成が可能となった。次に分離操作を行うことで銀の含有率を高める検討を行った。金属ナノ粒子の濃度を高める方法としては、エバポレーターによる濃縮等が知られている。まずエバポレーターによる濃縮を検討したところ、溶媒のIPAが蒸発するにつれて粒子の沈殿が確認された。これは、溶媒のIPA、水、エチレングリコールのうち、IPAが系から無くなっていくとオクチルアミンが溶媒から分離してくるためであると考えられる。実際に所定量比のエチレングリコール、水、オクチルアミ

ンの相溶性が良くないことを確認している。エバポレーターによる濃縮が困難であったが、銀含有率15%の銀ナノ粒子分散液にアセトンを加えて銀ナノ粒子を沈殿させ、上澄みを取り除いた後、残渣である銀ナノ粒子にヘキサン等の炭化水素を加えることで再分散させることができることが分かった。この操作により、余分のアミンや溶媒、酢酸誘導体を除くことができるため、この方法により分散液中の銀の濃度を55wt%に高めることができた。

3・4 スケールアップ実験

銀、パラジウム、銅、金などの遷移金属のナノ粒子は低温で焼結し導電性を有することから、配線材料へ利用する研究開発が行われている。配線材料として評価するためには、数グラム単位の金属が必要となるため、シラン還元法によるスケールアップ合成実験を行った。水60gにPVP1.06gを溶解させ、エチレングリコール60gを加えた。オクチルアミン92.7g、酢酸銀60gを加えて酢酸銀が完全に溶解するまで攪拌した。酢酸銀を加えると反応容器内の温度が上昇したため、室温まで氷冷し、2時間攪拌した。トリエチルシラン41.8gを68分かけて滴下し、15℃で1時間攪拌した。トリエチルシラン添加開始直後は水素と考えられる発泡が観測された。このようにして、38gの銀を含む銀ナノ粒子分散液（銀濃度12wt%）を合成した。

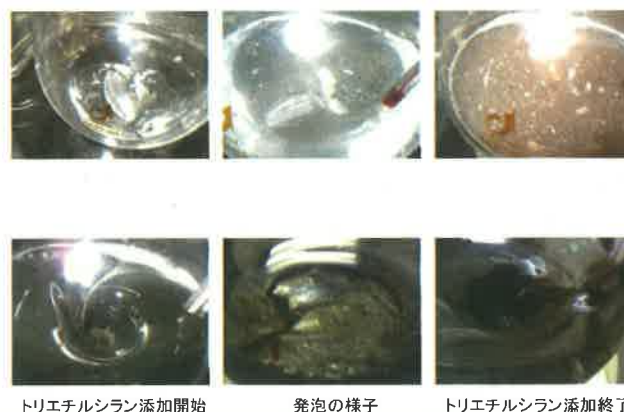


図8 反応の進行状況

X線小角散乱法により銀ナノ粒子分散液のX線パターンを測定し、株式会社リガク製粒子解析ソフト「Nano Solver」により数値解析したところ、平均粒径4.3nmであることが分かった。

またX線回折による銀ナノ粒子分散液の評価を行ったところ、銀のピークの外、酸化銀のピークが観測された。これは、銀ナノ粒子の表面が活性であるため空気中の酸素によって容易に酸化されたものと考えられる。

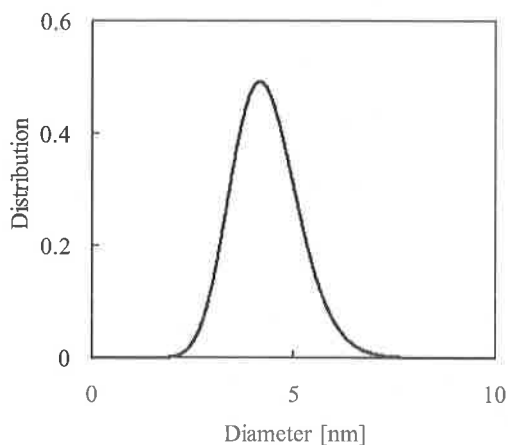


図9 X線小角散乱法による銀ナノ粒子の粒径分布

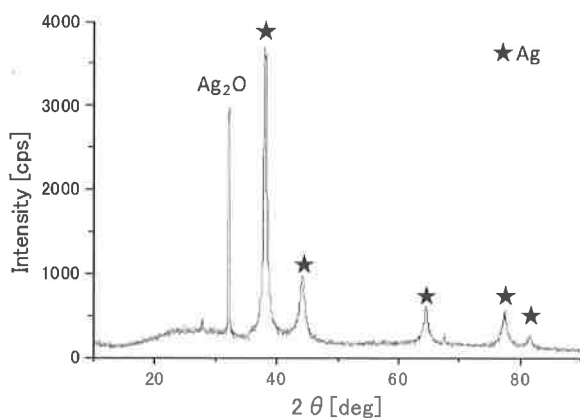


図10 銀ナノ粒子分散液のX線回折パターン

銀ナノ粒子分散液の熱重量分析を行ったところ、昇温開始から徐々に重量が減少しはじめ、131℃で揮発成分がほぼ蒸発することが分かり、不揮発成分は15%であることが分かった。計算上の銀は12%であるが、3%分はPVPやその他の有機物によるものと考えられる。ケイ素由来の酢酸トリエチルシリルやヘキサエチルジシロキサンは蒸発しているものと考えられる。

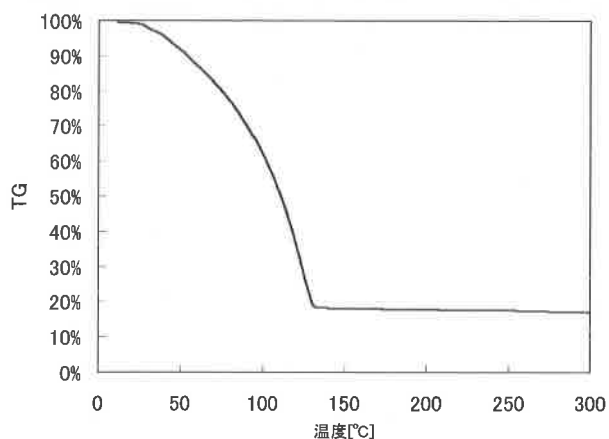


図11 銀ナノ粒子分散液の熱重量分析

3・5 配線材料としての評価

銀ナノ粒子分散液を焼成し、配線材料としての評価を行った。36 mmφのガラス基板に銀ナノ粒子分散液を1 mL塗布し、空气中で焼成を行った。昇温パターンは2時間で所定温度まで上昇させ、所定温度で2時間保持し、徐冷した。生成した金属膜の厚さを触針式段差計で測定し、四探針法による抵抗率計により抵抗率を測定した。処理温度と抵抗率の関係を以下に示す。

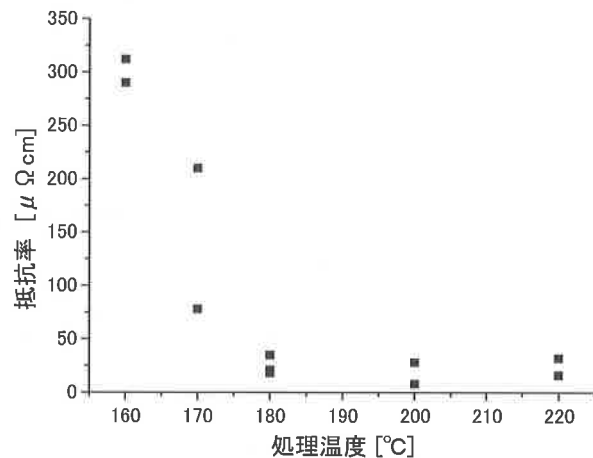


図12 処理温度と抵抗率の関係

処理温度170℃付近で大幅に抵抗率の低下が観測された。このことから、170℃付近で焼結が起こっているものと考えられる。最も抵抗率が低くなるのは、200℃で処理をしたときに抵抗率5.5 μΩ cmを示す。

焼成後のサンプルを電子顕微鏡により観察を行った。

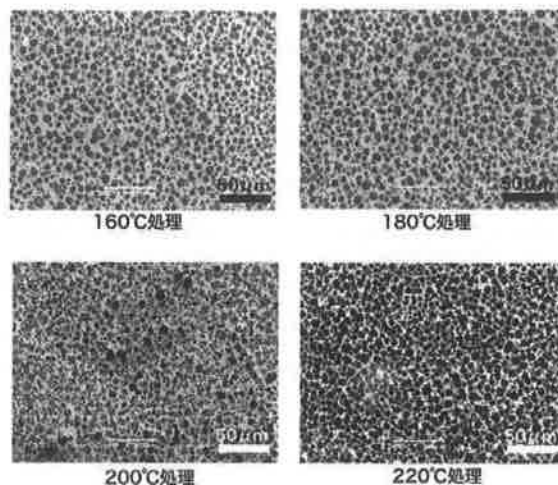


図13 焼成後の顕微鏡写真

図13の顕微鏡写真で白く観察されるものが銀、黒く観

察されるものがPVPやその他の不揮発成分である。銀による導電性は確保されているものの、不揮発成分によって遮られているため、純銀の抵抗率と比較して4倍程度高くなっているものと考えられる。220℃で処理すると抵抗率が高くなる原因は、熱重量分析や顕微鏡写真から推測すると、PVPやその他の不揮発成分が表面の金属膜表面を荒らしながら分解するためであると考えられる。

4. 結 言

酢酸銀をトリエチルシランで還元することで、銀ナノ粒子が生成することを確認した。この手法を用いると銀濃度の高いナノ粒子分散液を一段階で合成できることがわかった。生成した銀ナノ粒子分散液を200℃で焼成すると抵抗率5.5 $\mu\Omega\text{cm}$ という導電性を示すことが分かった。

本研究は、平成18～20年度文部科学省都市エリア産学官連携促進事業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) N. Toshima, K. Kushihashi, T. Yonezawa, H. Hirai, *Chem. Lett.*, **1989**, 1769-1772 (1989).
- 4) N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927-9933 (1992).
- 5) N. Toshima, T. Yonezawa, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **105** (6), 343-352 (1993).
- 6) M. Harada, K. Asakura, Y. Ueki, N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, **97** (41), 10742-10749 (1993).
- 7) M. Harada, K. Asakura, N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, **98** (10), 2653-2662 (1994).
- 8) Y. Shiraishi, K. Hirakawa, J. Yamaguchi, N. Toshima, "Studies in Surface Science and Catalysis 132 (The International Conference on Colloid and Surface Science)", Y. Iwasawa, N. Oyama, H. Kunieda, Eds., Elsevier, Amsterdam, pp. 371-374 (2001).
- 9) K. Hirakawa, N. Toshima, *Chem. Lett.*, **2003**, 78 (2003).
- 10) N. Toshima, Y. Wang, *Chem. Lett.*, **1993** (9), 1611-1614 (1993).
- 11) P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys. Chem. B*, **103** (44), 9673-9682 (1999).
- 12) 英 一太: ハイブリッド回路用厚膜材料の開発, シーエムシー出版 (2002).
- 13) 岩田在博, 戸嶋直樹, 第3章 各社金属ナノ粒子の合成法とペースト特性, 7 合金ナノ粒子, 「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, 62-69 (2006).
- 14) H. Hirai, N. Toshima, Tailored Metal Catalysis, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 87-140 (1985).
- 15) 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
- 16) A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *Organometallics*, **13**, 3233 (1994).
- 17) A. Iwata, J. Ohshita, H. Tang, A. Kunai, Y. Yamamoto, C. Matui, *J. Org. Chem.*, **67**, 3927 (2002).