

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390033

研究課題名(和文) 超臨界水還元法による銅ナノ粒子の合成及び配線用銅ナノインクの調製

研究課題名(英文) Hydrothermal synthesis of copper nanoparticles using supercritical water reduction method for preparing of conductive copper nanoink

研究代表者

林 拓道 (Hayashi, Hiromichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域研究戦略部・連携主幹

研究者番号：20344228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：分散安定性及び耐酸化性が高く、低温焼成可能な銅ナノインクの作製を目的に、超臨界水還元法による表面修飾銅ナノ粒子の連続合成法について、表面修飾剤の探索、分散溶媒の検討を行った。高分子表面修飾剤として、ポリアクリル酸(PAA)は独立した粒子として分散、回収率も高く、表面修飾剤として有効であった。合成時に、弱アルカリ性で静電反発により、分散安定化及び微粒化が促進された。PAA修飾銅ナノ粒子分散溶媒として、メタノール及びエタノールが耐酸化安定性に適していることを溶解度パラメータとの関係から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Printed electronics are being explored world-wide due to their potential use in functional low-cost devices that are flexible, stretchable, and lightweight. Surface-modified zero-valent copper nanoparticles (CuNPs) are of interest as conductive inks for applications in printed electronics. In this work, polyacrylic acid (PAA) has been applied as surface modifier to study its synthesis conditions for making CuNPs and anti-oxidation stability in dispersions. The precursor, copper(2-ethylhexanate), was fed as an aqueous solution with PAA and mixed with an aqueous formic acid stream to have reaction conditions of 400 °C, 30 MPa and 1.1s. The surface-modified CuNPs were redispersed in ethanol and methanol and found to exhibit long-term stability as evaluated by shifts in the surface plasmon resonance band. Conductive films prepared with the CuNPs exhibited a resistivity of 1.4×10^{-5} Ω cm.

研究分野：材料化学

キーワード：銅ナノ粒子 水熱合成法 配線用導電性インク 表面修飾 分散・耐酸化安定性

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、プリントエレクトロニクス分野で基板上に導電性インクを直接描画し、配線を作成する手法が、ホトレジスト・エッチングの従来法に比べ、廃液削減の観点から注目されている。導電性インクとして、銀ナノ粒子インクが一部実用化されているが、絶縁不良の原因となるマイグレーションの問題がある。一方、銅ナノ粒子インクが、ジエチレングリコール等を溶媒としたポリオール法での合成例が報告されているが、酸化され易いことが課題である。

(2) 筆者らは、表面修飾剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を用い、銅ナノ粒子の合成と有機複合化を検討し、分散安定性・耐酸化性を有する銅ナノインクの作製に成功している[引用文献 1]。PVP を表面修飾剤とした銅ナノ粒子は、超臨界水の特徴である、高い過飽和度により 20nm 前後の球状銅ナノ粒子であり、比較的狭い粒径分布を有する。また、紫外可視スペクトル測定から、水中では徐々に酸化が進行するため、プラズモン吸収の低下が認められるが、溶媒置換によりアルコールに分散させた場合には、1年以上の長期保存後も分散安定性及び耐酸化性を保持している。さらに、アルコール分散液の濃縮により作製した銅ナノインクは、塗布後、320 の焼成処理により、10 μ cm 以下の電気伝導性を発現した。これは、ポリオール法の粒子径に比べ、微粒化による融着温度の低下が要因と考えられる。

2. 研究の目的

超臨界水は、水素ガスと均一相を形成可能なことから、蟻酸を還元剤とする超臨界水還元法による金属銅ナノ粒子合成を提案した。分散安定性及び耐酸化性が高い銅ナノ粒子インクの作製を目的に、超臨界水還元法による銅ナノ粒子合成について、ポリビニルピロリドン以外の表面修飾剤の探索、分散溶媒の検討を行った。また、表面修飾銅ナノ粒子の分散安定性・耐酸化性の発現機構について考察した。さらに、銅ナノ粒子インクの作製を試み、配線化の焼成条件の検討、電気伝導性を評価した。

3. 研究の方法

(1) 超臨界水還元法による表面修飾銅ナノ粒子の合成

流通式超臨界水熱合成システム(図1)を試作し、種々の表面修飾剤と銅前駆体を原料に、蟻酸を還元剤とする手法で、表面修飾銅ナノ粒子の合成について検討した。

(2) 表面修飾銅ナノ粒子分散溶液の分散安定性・耐酸化性の評価

合成した表面修飾銅ナノ粒子回収液を遠心分離後、各種有機溶媒に再分散させた。銅ナノ粒子分散溶液の可視分光スペクトルの

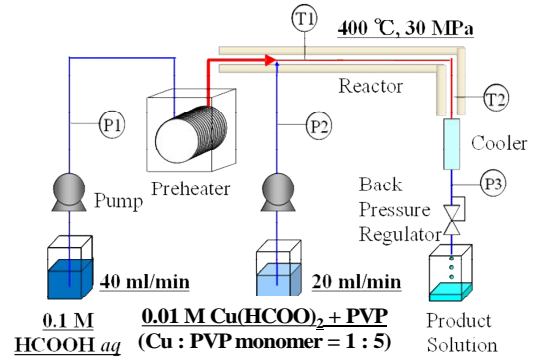


図1. 流通式合成システム

経時変化を測定した。銅ナノ粒子の表面プラズモン吸収の経時変化から、分散安定性・耐酸化性を評価した。

(3) 銅ナノインクの電気伝導性評価

表面修飾銅ナノ粒子分散溶液を濃縮により、銅ナノインクを作製した。ガラス基板上に銅ナノインクを塗布・乾燥後、ガスフロー管状炉中で焼成し、得られた銅被膜の電気抵抗(シート抵抗)を測定するとともに、膜厚を計測し、体積抵抗値を算出した。

4. 研究成果

(1) 流通式超臨界水熱還元システムの構築銅ナノ粒子合成スケールを拡大する目的で、高流量化に伴い、冷却能力の高い空冷式熱交換器を導入した。混合部の原料溶液導入位置の影響として、回収率の低下の原因として伝熱による原料溶液管内で晶析が生じることから、導入位置を下げることで対流による影響で粒子径は増加するものの回収率の低下は抑えられることが判明した。以後、原料溶液導入位置を 5mm に固定した条件で合成を行った(図2)。

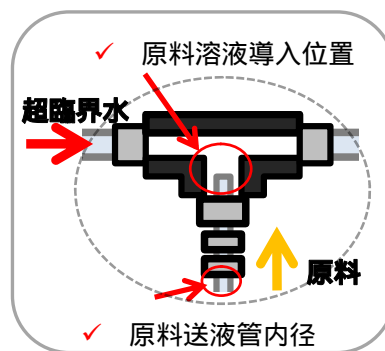


図2. 混合部

反応温度の影響として、300 では蟻酸の分解が不十分なため、CuO が主生成物であり、350 以上で金属 Cu の生成が確認できた。酸化銅の生成を抑制するためには、Cu 原料濃度と還元剤濃度の比は、10 倍程度にする必要があった。金属銅ナノ粒子の生成機構として、蟻酸銅が熱分解と同時に還元されて一段で金属銅になる過程と蟻酸銅が熱分解や加水分解により水酸化銅を経由して酸化銅(CuO, Cu₂O)が生成し、蟻酸の分解により

生じた水素により還元されて金属銅になる過程が考えられる。

(2) 有機修飾剤の探索

高分子系表面修飾剤として、ポリビニルピロリドン(PVP), ポリエチレングリコール(PEG), ポリアクリル酸(PAA)及びポリエチレンジアミン(PEI)について、比較検討した(表1)。修飾剤無、PEI 及び PEG の場合、粒子の凝集・融着が認められ、回収率も低く、反応管内に付着堆積した。一方、PVP 及び PAA は独立した粒子として分散し、回収率も高く、表面修飾剤として有効に機能していることを確認した。高分子系分散剤について、熱水安定性を調べ、ポリアクリル酸及びポリエチレンジアミンが熱水処理後も安定であることを確認した。

表1. 合成粒子の粒径及び回収率

Modifier	Crystal size (nm)	Average particle size (nm)	Conversion (%)	Yield (%)
無し	32.1	凝集融着	93.6	11.4
PVP	20.6	28.3	98.1	91.8
PEI	34.2	凝集融着	93.1	46.8
PAA	21.8	49.9	84.9	76.9
PEG	28.4	凝集融着	93.9	23.9

・銅前駆体の影響

銅前駆体の影響を目的に、蟻酸銅、酢酸銅及びプロピオン酸銅を検討し、導入管内で分解し易い蟻酸銅では、濃度を上げると閉塞や収率の低下が認められたが、酢酸銅及びプロピオン酸銅では、濃度を上げて連続合成可能であることを認めた。また、ポリアクリル酸を表面修飾剤に銅前駆体として、エチルヘキサ酸銅を選択し、pHの影響を調べた。

・高分子電解質の pH の影響

PAA 及び PEI の場合、pH により解離が制御されることから、pH の影響を検討した。PEI の場合、酸性域でプロトン化により分散安定性は向上するが、粒径は大きくなる傾向を示した。PAA の場合、銅イオンの加水分解及び解離の進む弱アルカリ性で反応させると、電荷の反発により分散安定化することが確認できた。合成条件の影響を表2に示す。KOH 添加の影響として、無添加系では銅ナノ粒子の生成は、認められなかった(Run1)。KOH 濃度 0.05M では、銅ナノ粒子の生成は認められるが、粒径 80nm と大きく、KOH 濃度 0.1M では、粒径 50nm と微粒化した(Run2,3)。これは、アルカリ性で銅イオンの加水分解が進行し、過飽和度が大きくなることに起因する。また、PAA 分子量が大きくなる程、平均粒径は小さくなる傾向を示した(Run3-5)。

表2. PAA の分子量及び pH と粒子径との関係

Run	Amount of KOH [mol/L]	PAA M_w	Mean particle size* [nm]
1	-	5000	-
2	0.05	5000	78.5 ± 101.5
3	0.1	5000	46.6 ± 34.6
4	0.1	25000	40.0 ± 27.5
5	0.1	250000	34.3 ± 14.6

(3) 分散安定・耐酸化性溶媒の探索

銅ナノ粒子分散溶媒の影響を調べ、PVP の場合にはエタノール及びプロパノールが、PAA の場合には、メタノール及びエタノールが耐酸化安定性を発現することを確認した。この理由として、表面修飾剤の溶解度パラメータに近い溶媒が耐酸化安定性に適していることを明らかにした。

分散溶媒の分散安定性・耐酸化性の PAA 分子量の影響として、分子量 5000 では、メタノールが、分子量 25000 では、1-プロパノールが安定であることを確認した(表3)。表面修飾剤と親和性の高い溶媒中で固有粘度が高いことから、高分子鎖が伸長、銅ナノ粒子表面への酸素の侵入を防ぐことによるものと考察される。

表3. PAA の分子量と耐酸化安定性、固有粘度との関係

Solvent	PAA5000		PAA25000	
	Oxidative stability	[h] [cm^3/g]	Oxidative stability	[h] [cm^3/g]
Water	×	7.4	×	19.9
1-PrOH	×	10.9		29.8
MeOH		14.0	×	26.6

(4) 銅ナノ粒子インクの導電性評価

分子量 25000 のポリアクリル酸について、1-プロパノール分散液を濃縮し銅ナノインクを作製した。銅ナノインクをガラス基板に塗布、3%水素/窒素気流中で焼成し、電気伝導性を評価した。電気抵抗値は、焼成温度の上昇とともに低下し、320 で最小となった。320 焼成の電気抵抗値は、 $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}$ と十分実用的な電気伝導性を発現した。この値はポリビニルピロリドン(PVP)を表面修飾剤として用いた銅ナノインクの場合と同程度であるが、熱分析では、PAAの方が、PVPよりも低い温度で分解が開始されることから、焼成条件やガス流量等の最適化により、導電性発現の焼成温度を低下させ得る可能性はある。

(5) まとめ

ポリアクリル酸を表面修飾剤に、銅ナノ粒

子の合成条件を検討し、アルカリを添加することにより、銅ナノ粒子分散液として回収できることを確認した。従来のポリビニルピロリドンを表面修飾剤に用いる場合に比べ、多量の貧溶媒であるアセトンを追加せずに、遠心分離で回収できた。

分散溶媒として、PAA の分子量により、分子量 5,000 の場合はメタノール、分子量 25,000 の場合は、1-プロパノールが耐酸化安定性を有する。この理由として、溶媒中の固有粘度が最大となることから、親和性が高く、高分子鎖が拡張している状態で銅ナノ粒子を覆うことにより、酸化に対する耐性が発現するものと推察された。

<引用文献>

久保田茂樹、森岡卓也、武居正史、林拓道、リチャード・リー・スミス、”Continuous supercritical hydrothermal synthesis of dispersible zero-valent copper nanoparticles for ink applications in printed electronics”, J. Supercrit. Fluid. 86 巻, 2014, 33-40.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

森岡卓也、武居正史、林拓道、渡邊賢、リチャード・リー・スミス、”Antioxidation Properties and Surface Interactions of Polyvinylpyrrolidone-Capped Zerovalent Copper Nanoparticles Synthesized in Supercritical Water”, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 8, 2016, pp. 1627-1634.
DOI:10.1021/acsami.5b07566.

〔学会発表〕(計 6 件)

— 林拓道、中村考志、和久井喜人、蛭名武雄、リチャード・リー・スミス、超臨界水還元法による銅ナノ粒子合成における表面修飾剤の影響、日本セラミックス協会 2017 年会、2017.3.18、日本大学(東京都)。

— 林拓道、中村考志、和久井喜人、蛭名武雄、リチャード・リー・スミス、超臨界水還元法によるポリアクリル酸修飾銅ナノ粒子の合成、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016.9.8、広島大学(東広島市)

— 林拓道、中村考志、和久井喜人、蛭名武雄、リチャード・リー・スミス、超臨界水還元法で合成した銅ナノ粒子分散液の酸化安定性、日本セラミックス協会 2016 年会、2016.3.16、早稲田大学(東京都)

— 林拓道、中村考志、和久井喜人、蛭名武雄、リチャード・リー・スミス、超臨界水還元法による銅ナノ粒子の連続合成

における前駆体の影響、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015.9.17、富山大学(富山市)。

— 林拓道、中村考志、和久井喜人、蛭名武雄、リチャード・リー・スミス、超臨界水還元法による銅ナノ粒子の連続合成、日本セラミックス協会 2015 年会(2015 年 3 月 20 日、岡山大学(岡山市))

— 森岡卓也、沼賀菜々美、武居正史、渡邊賢、リチャード・リー・スミス、”Continuous supercritical hydrothermal synthesis of dispersible zero-valent copper nanoparticles for ink application in printed electronics”, International Symposium on Chemical Environment Biomedical Technology 2015, 2014. 9. 11、台北大学(台湾)。

〔図書〕(計 1 件)

— 林拓道、リチャード・リー・スミス、プリンテッドエレクトロニクス導電性インクの開発と技術動向、第 17 章「超臨界水熱合成法による銅ナノ粒子合成、インク化技術」、pp.180-190、サイエンス&テクノロジー(2014 年)

6. 研究組織

(1)研究代表者

林拓道(HAYASHI, Hiromichi)
産業技術総合研究所・材料化学領域研究戦略部・連携主幹
研究者番号：20344228

(2)研究分担者

蛭名武雄(EBINA, Takeo)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・首席研究員
研究者番号：10356595

和久井喜人(WAKUI, Yoshito)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員
研究者番号：10358369

中村考志(NAKAMURA, Takashi)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員
研究者番号：80591726

スミス リチャード リー(SMITH, Richard Lee)
東北大学大学院・環境科学研究科・教授
研究者番号：60261583

(3)研究協力者

森岡卓也(MORIOKA Takuya)
沼賀菜々美(NUMAGA Nanami)