

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14466

研究課題名(和文) 超臨界晶析反応を活かした多元系鉛フリーはんだナノ粒子の特性制御と印刷型高密度実装

研究課題名(英文) Control of characteristic properties and high-density packing for printing type of multi-element lead-free soldering nanoparticles synthesized by supercritical crystallization reaction

研究代表者

Smith Richard Le (Smith, Richard)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：60261583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：鉛フリーのはんだナノ粒子は、ディスプレイの蛍光材料や高密度実装材料として重要な材料の一つである一方、酸化性が高いためナノ粒子化が困難であった。本研究では流通式の超臨界晶析反応装置を作製し、SnO₂とSn-Ag-Cu合金ナノ粒子(SACナノ粒子)の2種のSn含有ナノ粒子に着目して生成粒子の反応条件依存性を確認した。SACナノ粒子については、特に低融点ソルダ粒子合成の可能性を探索した。

研究成果の概要(英文)：Lead-free soldering nanoparticles are the important materials for luminescent materials or printing type high-density packing. However, it has been challenging to synthesize lead-free particles due to their oxidative properties. In this work, continuous supercritical crystallization process was chosen for the synthesis of SnO₂ nanoparticles (SnO₂NPs) and Sn-Ag-Cu alloy nanoparticles (SACNPs) because it is considered to be promising as an efficient synthesis method. The influence of experimental conditions, such as reaction temperature, residence time and molar ratio of PVP/Sn was assessed and the grain growth mechanism for SnO₂NPs was studied. Then, with the intention of SACNPs formation, adding Ag and Cu precursors as complex metal species and formic acid (FA) as a reducing agent, the influence of reaction conditions on particle formation was studied to elucidate to search for the possibility of synthesizing low melting point solder particles under hydrothermal condition.

研究分野：工学

キーワード：ナノ粒子 超臨界流体

1. 研究開始当初の背景

ウェアラブルデバイスを実用的に普及させる観点から、電子デバイスは薄く、軽くなければならない。また、環境負荷の観点から、使用する材料消費の低減が求められている。これらの共通解の1つが、電子デバイスの接合層を薄くするため、はんだをナノ粒子化することである。しかし、一般にはんだに用いられる金属合金は酸化性が高く、均質な多元系金属結晶相が得られないため、これまでナノ粒子化が困難であった。そこで、これらの問題点を解消可能なナノ粒子合成法として流通式の超臨界晶析反応に着目した。本反応は短時間で過飽和度を制御でき、かつ急速冷却させることが可能なため、多元系金属を安定相だけではなく、準安定相として析出させられる可能性が高い。これは、複雑高度化しているはんだ組成の適用を考える上で必要不可欠であり、本法の利点である。また、表面修飾を晶析反応と同時に進めるため、生成粒子の酸化防止を表面修飾によって実現できるという利点も兼ね備えている。さらに、本法では流通式反応装置を使用するため、将来的には連続大量合成も可能であると言える。

2. 研究の目的

上述のように、本研究では、ディスプレイ用の蛍光材料や高密度実装材料として金属および金属酸化物ナノ粒子の創製を目指すものである。従来の回分式反応では目的とするナノ粒子の粒径制御や大量合成が困難であるため、本研究では流通式の超臨界晶析反応を適用する。したがって、まず本法における合成経路の確立、すなわち反応条件がナノ粒子性状に与える影響の評価を行う必要がある。また、さらに実用的な観点から、ディスプレイ用蛍光材料の粒子成長メカニズム解明およびモデル化と、はんだ粒子の酸化抑制機構の動的解明も目的とする。

具体的には、 SnO_2 と Sn-Ag-Cu 合金ナノ粒子 (SAC ナノ粒子) の2種の Sn 含有ナノ粒子に着目し、それぞれについて反応温度や滞在時間、修飾剤濃度が粒径に与える影響を検討した。SAC ナノ粒子については特に低融点ソルダ粒子合成の可能性を探索した。

3. 研究の方法

(1) 原料調整

SnO_2 ナノ粒子の原料には蒸留水に Sn 前駆体、表面修飾剤、pH 調整剤を溶解させた水溶液を用いた。本研究では Sn 前駆体として一般的に用いられる Sn の代わりに、装置腐食を抑えるべく酢酸 Sn ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) を用い、表面修飾剤としてポリビニルピロリドン (PVP, Mw: 40,000) を用いた。pH 調整剤として水酸化カリウム (KOH) を用いた。0.01 M 酢酸 Sn 水溶液に対して PVP を添加し、PVP 濃度を 0.05 M とした。また、Sn 前駆体に KOH を添加し、原料溶液が pH>12 となるように調

整した。

SAC ナノ粒子の原料には蒸留水に Sn 前駆体、Ag 前駆体、Cu 前駆体、表面修飾剤、pH 調整剤を溶解させた水溶液を用いた。各前駆体には、酢酸 Sn、酢酸 Ag および酢酸 Cu を用いた。0.01 M 酢酸 Sn 水溶液に対し PVP を添加し、PVP 濃度を 0.05 M とした。さらに、Sn/Ag/Cu=96.5/3.0/0.5 (wt%) の重量比となるように酢酸 Ag および酢酸 Cu を、PVP/Sn=5 (mol/mol) となるように PVP を加え、pH>12 となるように KOH を添加し原料溶液とした。

(2) 実験方法

① 実験装置

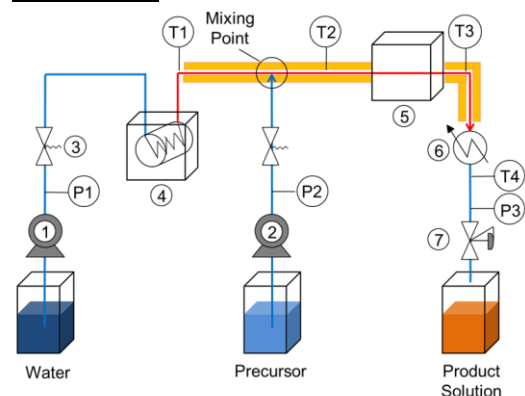


Fig. 1 流通式連続合成装置概略図

(1)(2)送液ポンプ, (3)リリーフ弁, (4)予熱炉, (5)反応炉, (6)冷却循環装置, (7)背圧弁, T₁-T₄: 温度計, P₁-P₃: 圧力計

Fig. 1 に本研究で作成した流通式連続合成装置の概略図を示す。装置は送液ポンプ、予熱炉、反応炉、冷却装置、および背圧弁からなる。反応管には長さ 1.2 m の SUS 製 1/8 インチチューブ (i.d. 1.78 mm)、その他配管には SUS316 製 1/16 インチチューブおよび SUS316 製高圧チューブ継手を用いた。混合部の直後に熱電対を設置し、反応炉装置の系内の温度として測定した。反応部出口にて反応を急速に停止させるため、冷却循環装置の冷却水中に反応管を投入した。装置の系内の圧力は高圧液体用背圧弁により調整し、小型圧力センサおよび圧力計により測定した。

② ナノ粒子合成

蒸留水および原料溶液ポンプからそれぞれ所定の流量 (水/原料=2) で送液し、背圧弁により系内の圧力を 30 MPa まで昇圧した。蒸留水を電気炉により予熱し、混合部で原料と合流させることで反応温度 (140 °C-350 °C) となるように調節した。反応温度および圧力は T₂ および P₃ (Fig. 1) とし、それぞれ設定反応温度の ±5 °C、設定圧力の ±0.5 MPa 内で定常とした。

③ 分離方法

反応液をエタノール中に回収した後、遠心分離により生成粒子を沈殿させ分離した。そ

の後、反応溶液の上澄みを回収し、ICP-MS用サンプルとした。エタノールを添加し超音波により粒子沈殿を再分散させた。再分散させた後、遠心分離により再び粒子沈殿を得た。余剰のPVPを除去するため、遠心分離と再分散からなる工程を2回繰り返した。洗浄工程を2回繰り返した後、マイクロピペットで5 ml試験管に採取し、エタノールを添加することでTEM用の分散液サンプルとした。XRD用の固体サンプルは、*tert*-ブチルアルコールを加え再分散させた溶液を冷凍庫にて凍結させ、一晩以上凍結乾燥させることで得た。

④ 分析方法

XRDにより生成粒子の結晶構造の同定、さらに以下に示すScherrer式を用いて粒径 D_{XRD} [nm]を算出した。

$$D_{XRD} = K\lambda/\beta \cos \theta$$

ここで、 K は形状因子($K=0.9$)、 λ はX線波長 [nm]、 β はピーク半値幅 [rad]、 θ はブラッグ角 [rad]である。TEMにより、生成粒子の形態観察、ICP-MSによりSnイオン濃度を定量し、以下に定義する式により、転化率[%]および回収率[%]を算出した。

$$\text{転化率} = (C_0 - C_{\text{sup}})/C_0 \times 100$$

$$\text{回収率} = (C_{\text{rxn}} - C_{\text{sup}})/C_0 \times 100$$

ここで、 C_0 は原料溶液中のSn濃度 [mol/L]、 C_{rxn} は反応溶液中のSn濃度 [mol/L]、 C_{sup} は上澄み溶液中のSn濃度 [mol/L]である。

4. 研究成果

(1) SnO₂ ナノ粒子合成

① 生成粒子のXRDパターンおよびTEM像

Fig. 2に流通式水熱合成装置にて得られた生成粒子のXRDパターン、Fig. 3にTEM像を示す。図より、合成したすべての温度においてSnO₂の生成を確認した。また、 $D_{XRD} = 3 - 6$ nmとナノサイズであり、ほぼ球状粒子であることが確認された。

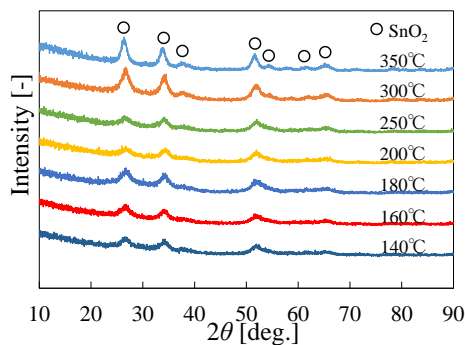


Fig. 2 生成粒子のXRDパターン
(140–350 °C, 30 MPa, 60 ml/min)

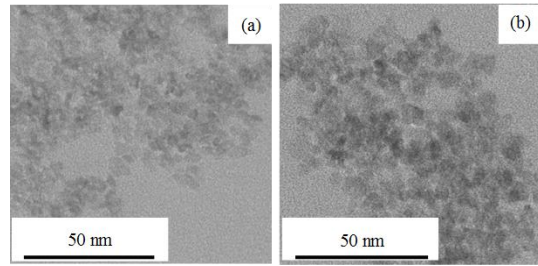


Fig. 3 種々の反応温度における生成粒子のTEM像 (a) 180 °C, (b) 300 °C

② 粒子径の滞在時間依存性

Fig. 4にSnO₂ナノ粒子径の滞在時間依存性を示す。図より、測定した140 °Cから350 °Cまでの全温度において、一定の粒径に到達するまで、滞在時間増加につれて粒径の増加が見られた。一方で、滞在時間がそれ以上に増加すると、どの温度においても粒径は一定値となった。したがって、本法によるSnO₂ナノ粒子合成は2–3 s程度のごく短時間で粒子成長が完了すると考えられ、3 s以上では滞在時間の変化が粒径に与える影響が小さいことが示唆された。また、低温・低流量ほど回収率が低下する傾向が明らかとなった。これは、低温・低流量で流動による物質移動が起こりにくく、粒子に供給される原料イオンが十分でなかったためと考える。

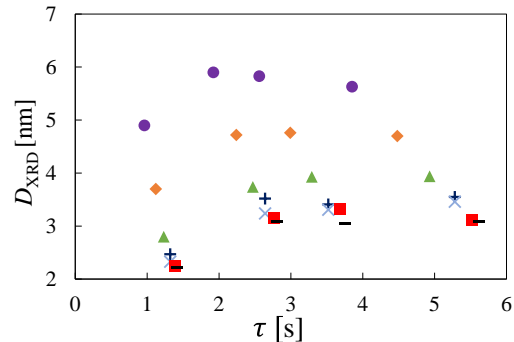


Fig. 4 SnO₂ ナノ粒子径の滞在時間依存性 (30–120 ml/min, 30 MPa) Symbols: ●, 350 °C; ◆, 300 °C; ▲, 250 °C; +, 200 °C; ×, 180 °C; ■, 160 °C; —, 140 °C.

③ 粒子径の反応温度依存性

各反応温度において、粒径が一定値を示した2–3 sの範囲に着目して、反応温度依存性を検討した。Fig. 5にSnO₂ナノ粒子径の反応温度依存性を示す。図より、200 °Cまでは粒径増加が緩やかであったのに対し、200 °C以上では粒径が急激に増加することがわかった。したがって、SnO₂粒子は高温ほど粒子成長速度が増大することが示唆され、反応温度の操作により粒径を制御可能であることがわかった。

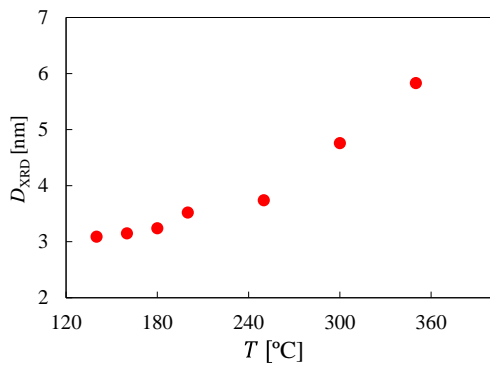


Fig. 5 SnO₂ ナノ粒子径の反応温度依存性 (2-3 s, 30 MPa)

④ 粒子成長モデルによる粒子成長速度解析

《LSW モデル》

小粒子の溶解により大粒子の成長が起こる Ostwald ripening (OR)の古典式である LSW モデル[1]を用いて粒径の反応時間依存性に対して相関を行った。Fig. 6 に LSW モデルによる τ vs. D_{XRD} の相関結果を示す。図より、滞在時間依存性が見られた 2-3 s までの範囲に関しては良好に相関したが、全温度において反応後期における挙動を表現することはできなかった。これより、この時点で粒子成長が完了したか、異なる支配現象が存在することが示唆されたため、OA モデルによる相関も試みた。

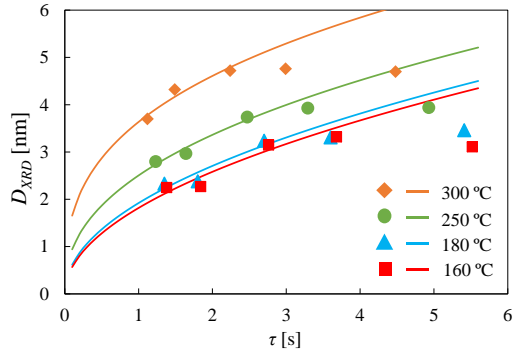


Fig. 6 LSW モデルによる τ vs. D_{XRD} の相関結果

《LSW モデル+OA モデル》

本節では、滞在時間 2-3 s までの範囲には前節同様に LSW モデルを適用し、3 s 以上では粒子の衝突・配向凝集により大粒子が成長する Oriented Attachment (OA)の OA モデル[2]を適用することで相関を試みた。Fig. 7 より LSW モデル+OA モデルにより相関を行うことで、全温度において良好に相関した。したがって、SnO₂ ナノ粒子の粒子成長は初期段階で OR、後期段階で OA に従うことが示唆された。

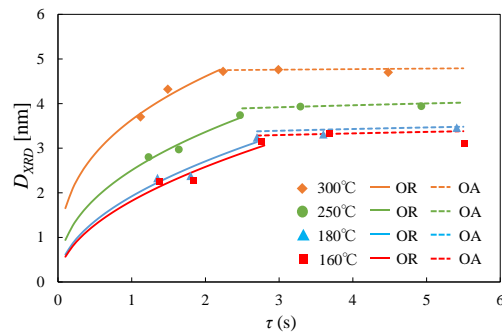


Fig.7 LSW モデル+OA モデルによる τ vs. D_{XRD} の相関結果

(2) SAC ナノ粒子合成

① 反応温度および還元剤添加の影響

還元剤としてギ酸 0.1 M を用いて、SAC ナノ粒子の合成を試みた。Fig. 8 にギ酸の有無による生成粒子の XRD パターンを示す。図より、ギ酸添加の有無にかかわらず SnO₂ が生成し、SAC の生成を確認できなかった。

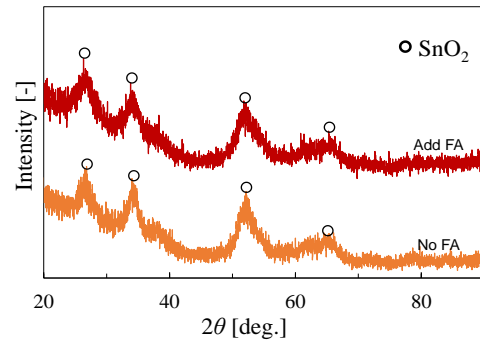


Fig. 8 ギ酸の有無による生成粒子の XRD パターン (200 °C, 30 MPa, 60 ml/min)

Fig. 9 および Fig. 10 に、ギ酸添加有無による生成粒径および回収率の反応温度依存性を示す。図よりギ酸の添加により粒径および回収率が低下していることがわかる。回収率が低下した要因として、生成した SAC 粒子の融点が反応温度以下であるため、Fig. 11 のように融解した粒子が冷却部で固化し、管内に堆積した可能性が考えられる。

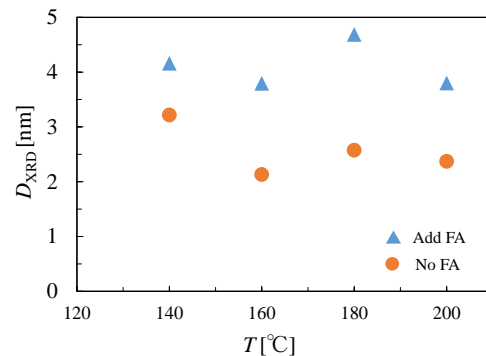


Fig. 9 ギ酸添加有無による生成粒径の反応温度依存性 (30 MPa, 60 ml/min)

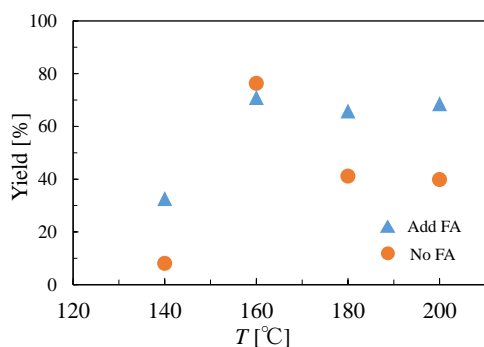


Fig. 10 ギ酸添加有無による回収率の反応温度依存性 (30 MPa, 60 ml/min)

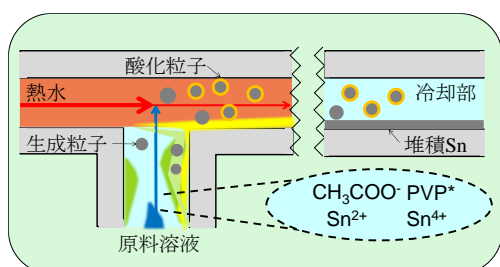


Fig. 11 ギ酸添加系での想定反応スキーム

② 送液流量, KOH 濃度による影響

一般に滞在時間が増加し, pH が高くなるほど粒子が成長するとされる. **Table 1** に送液流量, KOH 濃度による影響の分析結果を示す. 表より全条件において転化率は高かった. 送液流量を変化させても粒径に変化は見られず, KOH 濃度を増大させても粒径が大きくなることはなかった. これより送液流量および KOH 濃度の操作による粗大粒子の生成は難しいと考えられる. また SAC 粒子の生成を確認することはできなかった.

Table1 送液流量, KOH 濃度による影響の分析結果 (180 °C, 30 MPa)

ギ酸 (M)	流量比 (ml/min)	KOH (M)	D_{XRD} (nm)	回収率 (%)	転化率 (%)
0.1	20/10	0.05	2.5	48.4	99.4
	45/15		2.5	23.8	97.7
	40/20	0.2	2.6	41.1	99.5
			2.0	-	99.8

③ 水-エタノール混合溶媒の影響

溶媒として水-エタノール混合溶媒を用いエタノール添加量を変化させることで, 極性の変化による粒子の生成を試みた. **Table2** に水-エタノール混合溶媒による影響の分析結果, **Fig. 12** に生成粒子の TEM 像を示す. 表より, EtOH 添加量 0-30 vol% までは粒径が減少したが, 30-50vol% では粒径の増大傾向がみられた. 図より, EtOH 添加量 50 vol% において小粒子および 50 nm 以下の粗大粒子が混在していることがわかる. 一方で, SAC 粒子の生成を確認することはできなかった. これよ

り溶媒の極性変化に加えて強力な還元雰囲気

Table2 水-エタノール混合溶媒による影響の分析結果 (160 °C, 30 MPa, 60 ml/min)

EtOH 添加量 (vol%)	D_{XRD} (nm)	回収率 (%)	転化率 (%)
0	3.6	70.9	95.3
30	3.2	79.5	97.3
50	3.7	100	99.1

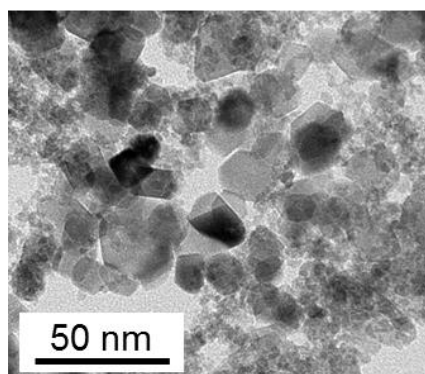


Fig. 12 水-エタノール混合溶媒による生成粒子の TEM 像 (160 °C, 30 MPa, 60 ml/min, EtOH:50 vol%)

<引用文献>

- [1] Y. Zhang *et al.*, *J. phys. Chem. C*, **119**, 19505 (2015)
- [2] F. Huang *et al.*, *Nano Lett.*, **3**, 373 (2003)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- 1) K. Okada, H. Hayashi, M. Takesue, M. Watanabe, R. L. Smith, Jr., Synthesis of ferroelectric $K_{1-x}Na_xNb_{1-y}Ta_yO_3$ nanoparticles using a supercritical water flow system, *J. Supercrit. Fluids*, 査読有, **123** (2017) 101-108. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.12.018

[学会発表] (計 4 件)

- 1) Y. Kurihara, T. Morioka, M. Takesue, M. Watanabe, R. L. Smith, Jr., Influence of precursor species and their thermal stability on continuous supercritical hydrothermal synthesis of polyvinylpyrrolidone-capped zero-valent copper nanoparticles, The 5th International Symposium & Exhibition on Aqua Science and Water Resources (ISASWR'17), 2017/8/8-11, 福岡大学 (福

岡・福岡)

- 2) R. L. Smith, Jr., Methodology of using mixed-solvents for developing green chemical processes, The 5th International Symposium & Exhibition on Aqua Science and Water Resources (ISASWR'17), 2017/8/8-11, 福岡大学 (福岡・福岡)
- 3) A. Duereh, Y. Hiraga, R. L. Smith, Jr., Strategies for Using Mixed-solvents in Supercritical Fluid Science and Technology 6th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF), 2017/4/25-28, Lisbon (Portugal)
- 4) R. L. Smith, Jr., Aspects of mixed-solvents for reactions and separations, 平成 28 年度化学系学協会東北大会, 2016/9/10-11, いわき明星大学 (福島・いわき)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

スミス リチャードリージュニア (Richard Lee Smith, Jr.)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：60261583