

Cu ナノ粒子の作製とデバイス接合技術への展開 —Cu ナノ粒子の粒径制御技術の確立—

材料技術グループ 金属系材料チーム 塩見 昌平, 丸岡 智樹
材料技術グループ 菊内 康正

要 旨

金属ナノ粒子の応用が検討されている分野のひとつに、半導体デバイス等の接合技術が挙げられる。本研究では、現在利用が進んでいる Ag に代わって、耐マイグレーション特性に優れ、低コストを実現できる材料として Cu に着目した。Cu ナノ粒子を接合材料として展開していく中で、作製される Cu ナノ粒子の形態を制御することは極めて重要な要素技術である。そこで今回は、液相還元法を用いて作製した Cu ナノ粒子について、反応浴の条件と生成する Cu ナノ粒子の形態や分散性との関係を体系的に調べた。その結果、分散剤として添加するゼラチンの添加量を増大させるにしたがって得られるナノ粒子の平均粒径は小さくなり、粒径のばらつき度合を示す変動係数の値はゼラチン添加量によらず大きく変化しないことが分かった。また、本実験で得られた、ゼラチン添加量と Cu ナノ粒子の平均粒径の関係を示す結果を用いて、ゼラチンによる分散機構が立体障害による分散であることに着目し、本実験条件以外の場合においても、分散剤添加量と生成するナノ粒子の粒径の関係性を見積もるための指針を得た。さらに、Cu ナノ粒子の接合材料への利用を検討するための足掛かりとして、融点以下の温度でのナノ粒子融着性について検証した。

1. はじめに

ナノテクノロジーの発展に伴い、磁気記録媒体、生体材料、触媒、プリント配線基板用インク、光学センサーなど、さまざまな分野においてナノ材料が注目を浴びている^{1,2,3,4,5}。このような潮流の中で、安定したナノ粒子の製造技術やナノスケールでの材料評価技術の開発は必要不可欠である。ナノ粒子の製造方法を大別するとトップダウン方式、ボトムアップ方式の二種類が挙げられる。トップダウン方式とは、主に、粗大な粒子を機械的に粉砕することによって微細な粒子を得る方法であり、ボトムアップ方式とは、化学的なプロセスによって前駆体から目的のナノ粒子を合成する方法である。中でも、比較的製造プロセスが単純で、大量生産可能かつ収率が良好なボトムアップ方式のナノ粒子製造方法として、液相還元法が挙げられる⁶。これは、溶液中に分散させたナノ粒子の前駆体を、還元剤を用いて還元することにより、ナノ粒子分散液を得る手法である。この手法によって得られるナノ粒子の形態や特性は、反応浴の状態や、前駆体・分散剤・還元剤といった化学種の種類や濃度に大きく左右され、これまでもさまざまな反応条件でのナノ粒子の作製が試みられてきている。

一般的に、金属ナノ粒子はバルク金属に比べ、極めて大きな比表面積を有しているため、バルクとは大きく異

なった特性を示す。例えば、ナノ粒子特有の性質として、表面プラズモン共鳴効果の発現、低温での焼結性や融着性、高い触媒活性、あるいは凝集、酸化の影響を顕著に受けることなどが挙げられる^{7,8}。Au, Ag, Cu, Ptなどの貴金属ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴を利用した光学用途や、触媒などへの展開が期待される他、エレクトロニクス分野において、低温焼結が可能であり高温信頼性が高い材料として、プリント配線基板用インクや接合材料としての応用も検討されており、特に近年、デバイス接合材料として Ag ナノ粒子が利用され始めている^{9,10,11}。Ag は、従来から使用されてきたはんだに比べて 10 倍近い熱伝導率を有し、高温動作安定性に優れていることに加え、Pb フリー化の要望にも対応できるとして注目されている。しかし、Ag ナノ粒子は材料費や製造コストが高く、さらに有機溶媒に分散させた形態で作製、販売されていることから、接合に際しては溶剤を揮発させるために 250°C 程度以上の比較的高い焼結温度や複雑な温度・圧力制御が必要であるといった問題を抱えている。

そこで、本研究では、貴金属の中でも安価な材料である Cu に着目し、水溶液中での液相還元法を用いた Cu ナノ粒子の作製を試みた。Cu は Ag に比べて低コストであるとともに、水溶液系で作製した Cu ナノ粒子を利

用することで、現状の有機溶媒系 Ag ナノ粒子に比べて焼結温度を低減できる可能性がある。Cu ナノ粒子を接合材料として展開していく中で、作製される Cu ナノ粒子の形態を制御することは極めて重要な要素技術であることから、今回は、反応浴の条件と、得られるナノ粒子の形態、特性を定量的に関連付けることを試みた。水溶液系での Cu ナノ粒子の作製手法としては、これまでも、Cu の前駆体として酸化銅、還元剤としてヒドラジン、分散剤としてゼラチンを用いた液相還元法に関する報告がある^{12,13)}。しかし、これらの化学種の濃度や反応条件と Cu ナノ粒子の粒径や分散性を定量的かつ理論的に関連付けた報告は見られない。このような、Cu ナノ粒子の形態や分散性についての検討を体系的に行うことにより、目的に応じて適した化学種濃度や反応浴条件を選択することが可能になれば、得られるナノ粒子の粒径や組成、特性を自在にコントロールすることができるようになると思われる。

ナノ粒子の分散機構には、電気的反発による分散と立体障害による分散の二種類がある¹⁴⁾。電気的反発による分散とは、粒子表面の電気二重層に起因する反発力を利用したものであり、その分散能は、粒子の大きさや濃度、溶媒の極性、添加されているイオンなどに大きく影響を受ける。一方、立体障害による分散とは、吸着分子の物理的な大きさにより粒子同士の接触を阻害して凝集を防ぐ機構であり、その特徴として、高濃度のコロイド溶液に対しても有効であり、粒子の軟凝集、再分散が可能である点、また、極性溶媒か非極性溶媒かに関わらず効果を持つ点などが挙げられる。ゼラチンの分散機構は、後者の立体障害による分散であるといわれている。

今回は、ゼラチン分散剤を用い、生成する Cu ナノ粒子の粒径がどのように変化するかを詳細に検討した。また、作製した Cu ナノ粒子の低温焼結性、融着性を確認し、Cu ナノ粒子が接合材料として応用可能かどうか検討した。

2. 実験方法

本実験に使用した試薬は全て特級試薬であり、精製は行わずそのまま使用した。Cu ナノ粒子の前駆体として、酸化銅粉末 (CuO, 0.25g) をアンモニア水溶液 (28%, 40ml) に分散させ、分散剤として所定量のゼラチン粉末 (0.04g, 0.12g, 0.24g, 0.36g, 0.48g, 0.60g) を添加した。この溶液を 50°C に保持し、溶存酸素を除去するためにアルゴンガスをバブリングしつつ 500rpm で 30 分間攪

拌した後、還元剤としてヒドラジン一水和物 (N₂H₄·H₂O, 2ml) を添加し、60 分間攪拌を続けて、反応を進ませた。反応終了後、それぞれのゼラチン添加量において生成した Cu ナノ粒子の粒径を測定した。

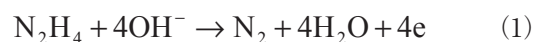
本実験条件で Cu ナノ粒子が生成可能かどうかを調べるため、電位、pH を測定し、熱力学的に求まる Cu の酸化還元電位と反応中の浴の混成電位との比較を行った。電位の測定にはポテンシオスタット (北斗電工製, HA-151), 参照電極として銀/塩化銀電極 (HORIBA 製, 2565A-10T) を用い、pH の測定には pH メーター (HORIBA 製, D-72LAB) を用いた。

Cu ナノ粒子の観察には電界放射型走査電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-6700F, 以下 FE-SEM) を用いた。また、得られた FE-SEM 像から 300 個以上のナノ粒子をランダムに選出し、画像処理ソフト imageJ を用いて直径を計測することにより、粒度分布を得た。

3. 結果及び考察

3.1 Cu ナノ粒子の作製条件と粒度分布の調査

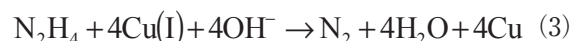
本実験においては、反応浴中で以下のような反応が進行することで Cu が生成する。一つはヒドラジンの酸化反応



であり、もう一つは Cu イオンの還元反応



である。これらを合わせると、



となる。このように、Cu ナノ粒子生成過程で起こる反応である酸化還元反応は、電子の授受を伴う反応であり、一般的に、反応浴の混成電位を測定し、熱力学的に求まる Cu の酸化還元電位と比較することによって、Cu 析出の可否や、酸化・還元 of 駆動力を自由エネルギー的な観点から推測できる。本実験では 50°C にて反応を進行させたが、50°C における酸化還元電位を求めるための熱力学データが不足していたため、室温における酸化還元電位を求めた。代表的な例としてゼラチンを 0.04g 添加した場合について、室温にて pH を測定したところ 12.9 であった。これと熱力学データ¹⁵⁾を用いて、添加したすべての Cu 化学種がイオンとして存在すると仮定した場合の酸化還元電位を計算すると、-0.30 V vs

SHE となった。ここで、V vs SHE は、標準水素電極に対する電位を表している。

図1に、ゼラチンを0.04g 添加した場合の、ヒドラジン添加後の反応浴の混成電位測定結果を示す。測定された混成電位は、計算により求めたCuの酸化還元電位(-0.30 V vs SHE)より卑な値を示しており、これは、本実験条件においてCuが生成し得ることを示唆している。

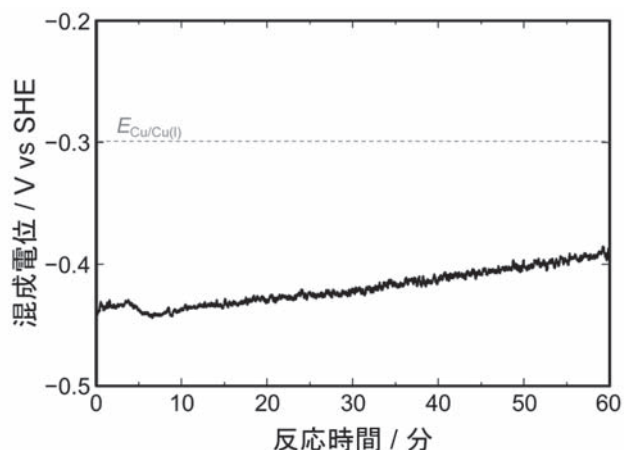


図1 Cu ナノ粒子作製中の反応浴の混成電位測定結果(実線)と、計算により求めた室温におけるCuの酸化還元電位(点線)

図2に、各ゼラチン添加量における生成したナノ粒子のFE-SEM像と、粒度分布グラフを示す。また、図3に、粒度分布より求めた各ゼラチン添加量における平均粒径、標準偏差、変動係数を示す。ゼラチン添加量が増すにつれて、得られるナノ粒子の粒径が小さくなっており、標準偏差もそれに伴って小さくなっているが、変動係数はゼラチン添加量に関わらずほぼ一定であり、規則性は見られない。すなわち、本実験条件では、ナノ粒子の粒径に関わらず、粒径のばらつき度合いはほぼ一定であるといえる。また、図3(a)より、0.2gのCuナノ粒子が合成されるような本実験条件において、希望の粒径のナノ粒子を得るためのゼラチン添加量を、大まかに見積もることができる。

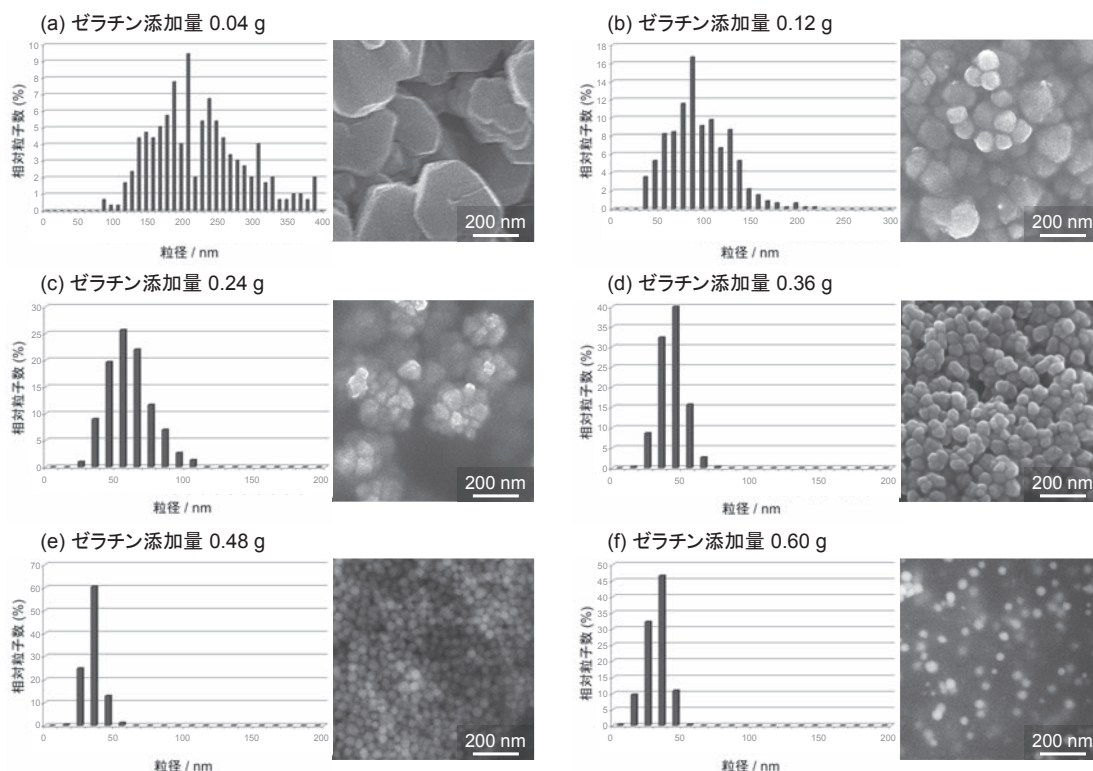


図2 ゼラチンを (a) 0.04g, (b) 0.12g, (c) 0.24g, (d) 0.36g, (e) 0.48g, (f) 0.60g 添加した場合における、Cu ナノ粒子のFE-SEM像と粒度分布グラフ

ゼラチン添加量 (g)	(a) 平均粒径 (nm)	(b) 標準偏差	(c) 変動係数
0.04	225.8	68.8	30.4 %
0.12	91.9	32.7	35.5 %
0.24	59.2	15.6	26.3 %
0.36	42.0	9.4	22.3 %
0.48	34.0	5.9	17.3 %
0.6	31.1	8.0	25.8 %

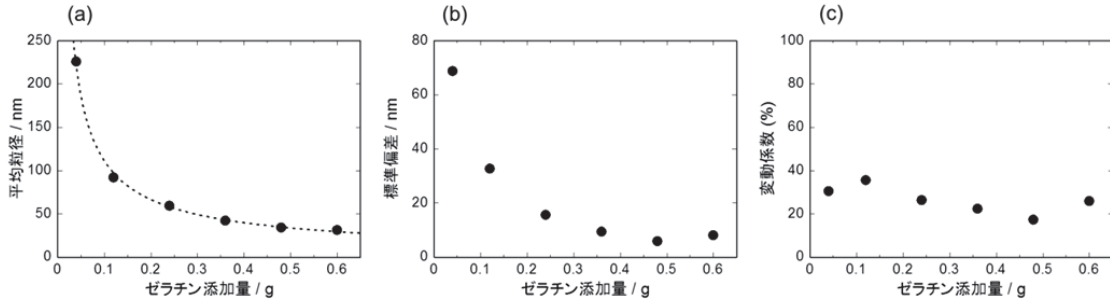


図3 各ゼラチン添加量に対する、生成したCuナノ粒子の (a) 平均粒径 (点線は近似曲線), (b) 粒径の標準偏差, (c) 変動係数

3.2 Cuナノ粒子粒径と分散剤添加量の関係性の一般化

ゼラチンによる分散機構は立体障害によるものであることが知られており、Cuナノ粒子を保護するゼラチン分子の物理的な大きさがナノ粒子同士の接触を妨げている。これを踏まえて、ナノ粒子の粒径とゼラチン添加量の間を定式化することを試みた。本実験において、添加したすべてのゼラチン分子が理想的にCuナノ粒子の分散に寄与すると仮定する。また、図4に示したように、球形のCuナノ粒子をコアとして、その周囲をゼラチン分子のシェルが覆った構造を想定する。以下、Cuナノ粒子の半径を r 、析出したCuナノ粒子の全質量を M_{metal} 、金属Cuの密度を D_{metal} 、ゼラチン保護層の厚さを t 、添加したゼラチンの全質量を M_{disp} 、ゼラチンの密度を D_{disp} と表記する。析出したCuナノ粒子の個数 n は、析出したCuナノ粒子の全質量をCuナノ粒子1個あたりの質量で除することによって求まり、

$$n = \frac{M_{\text{metal}}}{\frac{4}{3}\pi r^3 D_{\text{metal}}} \quad (4)$$

と表せる。一方、添加したゼラチンの全質量 M_{disp} は、ゼラチン保護層1個あたりの質量にナノ粒子の個数 n を乗ずることにより求まり、

$$M_{\text{disp}} = \frac{4}{3}\pi \{(r+t)^3 - r^3\} \cdot D_{\text{disp}} \cdot n \quad (5)$$

と表せる。式(4)、式(5)より、ゼラチン保護層の厚さ t は

$$t = r \left(1 + \frac{D_{\text{metal}}}{D_{\text{disp}}} \frac{M_{\text{disp}}}{M_{\text{metal}}} \right)^{\frac{1}{3}} - r \quad (6)$$

と表せる。ここで、本実験におけるCuナノ粒子の全析出量 M_{metal} は0.20gであり、Cuの密度 D_{metal} は 8.94 g cm^{-3} である。また、Cuナノ粒子を保護しているゼラチンの密度 D_{disp} を 1 g cm^{-3} と仮定し、FE-SEM像から求めた平均粒径が $2r$ に等しいとすると、それぞれのゼラチン添加量におけるゼラチン保護層の厚さ t を計算することができ、その結果は図5のようになる。ゼラチン添加量を増加させていくと、ナノ粒子の粒径はおよそ230nmから30nmまで大きく変化したが、これに比べてゼラチン保護層厚さ t は変動が小さいことが分かる。また、 t の値は、ゼラチン添加量が増大するにつれて徐々に小さくなっており、ゼラチン添加量が0.36gを上回ると、およそ30nmに漸近していることが分かる。

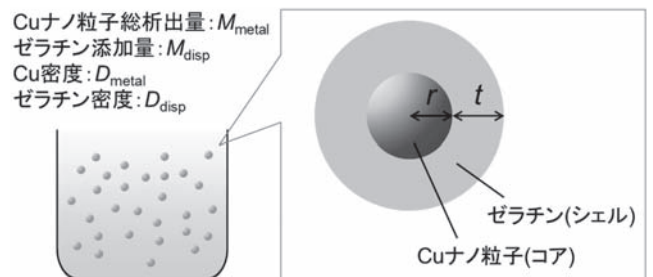


図4 ゼラチン保護Cuナノ粒子の模式図

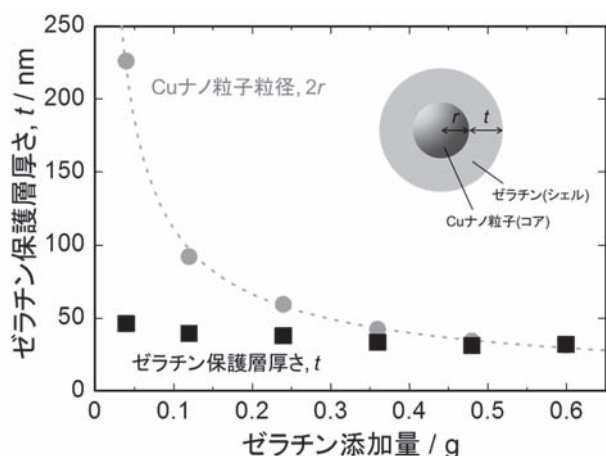


図5 各ゼラチン添加量に対して求めた保護層厚さ（比較のため、Cu ナノ粒子の平均粒径の推移を併記した）

以上のようなゼラチン保護層の厚さに関する知見をもとに、Cuの析出量を変化させた際、希望の粒径のナノ粒子を得るためのゼラチンの添加量を見積もることができるのではないかと考えた。今回は、Cuの全析出量が0.15g、0.25g、0.30gとなるようにCuOの仕込み量を決定した場合について、粒径30nmのナノ粒子を作製するためのゼラチン添加量を計算した。式(6)を変形すると、

$$M_{\text{disp}} = \left\{ \left(\frac{t+r}{r} \right)^3 - 1 \right\} \cdot \frac{D_{\text{disp}}}{D_{\text{metal}}} \cdot M_{\text{metal}} \quad (7)$$

となる。粒径を30nmにしたいことから、 r に15nm、また D_{metal} にCuの密度 8.94 g cm^{-3} を代入し、先ほどと同様に、 D_{disp} は 1 g cm^{-3} と仮定した。また、粒径が30nmのときのゼラチン保護層の厚さ t を30nmであるとして、Cuナノ粒子の全析出量 M_{metal} を0.15g、0.25g、0.30gとすると、式(7)より、ゼラチン添加量 M_{disp} はそれぞれ、0.436g、0.727g、0.872gと計算された。

実際、Cuナノ粒子の析出量が0.15g、0.25g、0.30gとなるようにCuO粉末0.188g、0.313g、0.376gをアンモニア水40mlに分散させ、計算により求めた添加量のゼラチン0.436g、0.727g、0.872gを添加した系において、先述の実験と同様の手順でCuナノ粒子を作製し、FE-SEMによって観察したところ、結果は図6のようになった。図6より、生成したCuナノ粒子の平均粒径はそれぞれ29.6nm、31.7nm、29.7nmと、いずれも目標とした30nmに近く、式(7)により決定したゼラチンの添加量が、粒径30nmのナノ粒子を作製するための分散剤の量として適切であったといえる。以上より、代表的

に試みたCu析出量0.20gの場合に限らず、式(7)を用いて、ゼラチン保護層の厚さや希望の粒径を得るための分散剤の添加量を算出することができることが分かった。また、式(6)や式(7)を変形することにより、前駆体添加量を最適化したり、前駆体、分散剤添加量から粒径を予測することも可能であるという指針を得た。なお、本節で導出した式(6)や式(7)の関係式は、静電的な反発力などを考慮に入れる必要のない立体障害による分散機構であれば、Cuとゼラチンの組み合わせに限らず成立する一般式であり、他の種類のナノ粒子や分散剤においても同様の検討が可能であると考えられ、今後もさらなる調査が期待される。

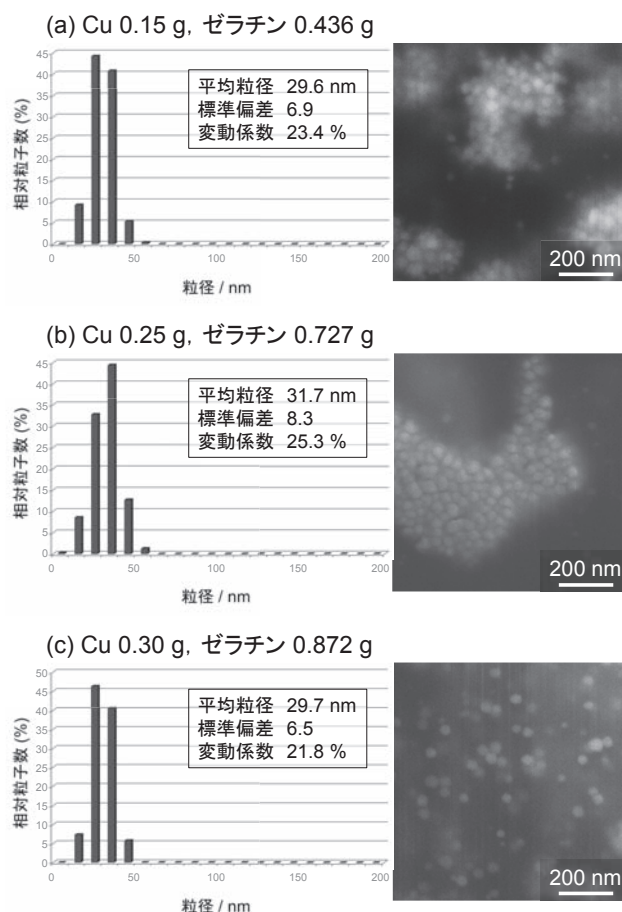


図6 Cu析出量が(a) 0.15g、(b) 0.25g、(c) 0.30gのとき、粒径が30nmとなるようにゼラチン添加量を計算により決定し作製したCuナノ粒子のFE-SEM像と粒度分布グラフ

3.3 Cuナノ粒子を用いた接合技術への応用の検討

金属ナノ粒子による接合を実現するにあたり、低温での焼結性や融着性を検証する必要があると考えられる。今回は、CuO粉末0.25gに対しゼラチンを0.36g添加し

て作製した平均粒径 42nm の Cu ナノ粒子を、ホットプレートを用いて 250°C で 3 分間熱処理した際の、粒子の形態の変化を観察した。

図 7 に、熱処理前後の粒子の形態の FE-SEM 像を示す。本実験において、Cu の融点より非常に低温である 250°C の熱処理により、ナノ粒子が融着、凝集している様子が観察できることから、ナノ粒子の低温焼結性、融着性を確認できた。これにより、Cu ナノ粒子の接合材料としての応用の可能性を示すことができた。

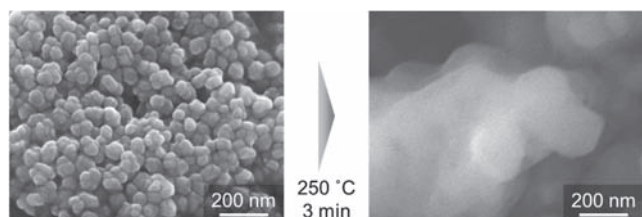


図 7 CuO 粉末 0.25g に対しゼラチンを 0.36g 添加して作製した Cu ナノ粒子の FE-SEM 像 (左) と、このナノ粒子を 250°C で 3 分間熱処理した後の FE-SEM 像 (右)

4. まとめ

Cu ナノ粒子前駆体として CuO、分散剤としてゼラチン、還元剤としてヒドラジンをを用い、アンモニア水溶液中で液相還元法により作製した Cu ナノ粒子について、前駆体や分散剤の濃度と得られる Cu ナノ粒子の粒径の関係性を体系的に調査したところ、以下のような結果が得られた。

1. 本実験条件における Cu の酸化還元電位を計算により求め、反応浴の混成電位と比較することにより、0.25g の CuO に対して 2ml のヒドラジンを添加することで、還元反応が起こり得るという指針を得た。
2. CuO を 0.25g 反応させる際、ゼラチン添加量を増大させるにつれて、得られるナノ粒子の平均粒径は小さくなった。また、変動係数はほぼ一定の値を示し、ばらつき度合いはゼラチン添加量によらないことが示唆された。
3. 添加したゼラチンが Cu ナノ粒子の周囲を覆うことで分散に寄与するという想定のもとに、前駆体や分散剤の添加量、分散剤保護層の厚さ、得られるナノ粒子の粒径などの関係を定式化し、この式に基づいて、Cu 析出量をさまざまに変化させた場合にも、希望の粒径のナノ粒子を合成することが可能かを調べた。実際に、Cu の析出量が 0.15g, 0.25g, 0.30g となるような条件のもとで、

計算により求めた添加量のゼラチンを加え反応させたところ、想定に近い粒径の Cu ナノ粒子を作製することができた。

4. 平均粒径 42nm の Cu ナノ粒子が、本来の Cu の融点に比べて極めて低温である 250°C の熱処理で融着、凝集することを確認し、Cu ナノ粒子の接合材料への応用が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究で使用した電界放射型走査電子顕微鏡は平成 15 年度日本自転車振興会 JKA 設備補助事業により設置された装置であり、付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner: ChemPhysChem, **1**, 18 (2000).
- 2) 縄舟秀美, 赤松謙祐: 日本金属学会誌, **69**, 179 (2005).
- 3) 深町七奈, 手東展規, 杉本論: 日本金属学会誌, **74**, 345 (2010).
- 4) 春田正毅: Mol. Sci., **6**, A0056 (2012).
- 5) 山下一郎: 応用物理, **81**, 33 (2012).
- 6) B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O' Connor: Chem. Rev., **104**, 3893 (2004).
- 7) 小田正明: エレクトロニクス実装学会誌, **5**, 523 (2002).
- 8) Sujit Kumar Ghosh, Tarasankar Pal: Chem. Rev. **107**, 4797 (2007).
- 9) 廣瀬明夫, 井出英一, 小林絃二郎: エレクトロニクス実装学会誌, **7**, 511 (2004).
- 10) 廣瀬明夫: 溶接学会誌, **76**, 162 (2007).
- 11) 石橋秀夫: エレクトロニクス実装学会誌, **11**, 157 (2008).
- 12) S. Yagi, 他: J. Electrochem. Soc., **155**, D474 (2008).
- 13) S. Yagi, 他: J. Electrochem. Soc., **156**, D321 (2009).
- 14) 佐々木恒孝: 色材協会誌, **28**, 242 (1955).
- 15) W. M. Latimer: "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed.", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1959).