

液相法を用いた金属微粒子合成における反応条件の検討

加納 晋太郎*・西野 智路

A Study of the Reaction Conditions on the Preparation of Metal Particles by Wet Chemical Method

Shintaro KANO* and Tomomichi NISHINO

(平成24年11月30日受理)

Copper particles have been prepared by chemical reduction of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with hydrazine hydrate at various reaction conditions. The copper particles were characterized by the means of an X-ray diffraction, a scanning electron microscopy. The formation of copper particles could proceed through a two stage mechanism and the reaction process was investigated from the results of analysis. For preparing fine powder by chemical reduction method, it is very important to choose the solution concentration. Influences of reaction condition on the particle size and the granulometry of copper particles were studied. It was found that the average particle size of the copper particles decreased by increasing the hydrazine hydrate concentration.

1. 緒論

プリント配線板の回路等の電極部材は、ガラス、セラミックス等の絶縁性基板上に導電ペーストをスクリーン印刷等で所定パターンに塗布し、焼成して得られている。電極部材において導電成分として機能する金属微粒子としては、低抵抗率であり、高湿度状態において電気分解により結晶成長してショートさせるマイグレーションが起りにくく、微細回路が形成できることが必要とされている。さらに、回路の高密度化や実装基板の高密度実装化に伴う微細配線化のため、インクジェット方式等による新たな微細配線パターンなどが可能となる微細で球状の金属微粒子が求められている。また、従来、積層セラミックコンデンサの内部電極材料としてパラジウム、銀-パラジウム、白金等の貴金属が用いられていたが、省資源やコストダウンに加え、パラジウムの酸化膨張による基材からの剥離、クラックの発生防止などの要求から、銅やニッケル等の卑金属材料が内部電極として用いられるようになってきている。さらに、積層セラミックコンデンサーは、電解コンデンサー、フィルムコンデンサー等、他の形式のコンデンサーと比較して大容量が得られ易く、

実装性に優れ、安全性・安定性が高いので急速に普及している。そして、最近の電子機器の小型化に伴い、積層セラミックコンデンサーも小型化する方向にあるが、大容量を維持するには、セラミックシートの積層数を減らさずに小型化する事が必要となってきている。しかし、強度等の点でセラミックシートの薄層化には限界があるため、パラジウム、ニッケル、そして銅などの微細な金属粒子を用い内部電極を薄層化することで、積層セラミックコンデンサーの小型化を実現している。そのため、内部電極に用いられる金属微粒子は、導電性および信頼性の観点から高い均一性と分散性が求められており、平均粒子径で数 μm オーダーだったものが $1\mu\text{m}$ 以下のものが用いられるようになってきている。

本研究では、コンデンサー等の外部電極や内部電極、プリント配線板の回路等の電極部材や、各種電氣的接点部材などの電氣的導通を確保するための材料となる金属微粒子開発の一環として、銅微粒子の調製を行った。微粒子の調製方法としては、物理的方法や化学的方法があるが、粒子径の制御が容易であること、生産性、コスト面において優位性がある化学的方法のひとつである液相還元法を用いた。また、液相還元法に用いる還元剤としては、金属イオンを還元する際に還元された金属中への不純物の析出が少ないヒドラジンを用いた。そして、ヒドラジ

* 秋田高専専攻科修了生

ン水溶液を還元剤として用いる液相還元法により球状銅微粒子の調製を試みるとともに、微粒子調製過程における反応条件や混合状態が銅微粒子調製におよぼす影響について明らかにすることを目的とした。とくに、各微粒子の調製過程における粒子の粒子径や粒度分布に影響を与える因子を明らかにするために、反応中における微粒子の生成過程の追跡および得られた粒子を詳細に観察することにより調製条件の検討を行った。

2. 実験操作

2.1 銅微粒子の調製方法

銅微粒子の調製は、2段階の溶液処理操作により行った。1段階目として、硫酸銅水溶液を60℃に加熱し、攪拌をしながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下して前駆体粒子を得る。ここで硫酸銅水溶液は、硫酸銅五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ナカライテスク株式会社) を0.62mol/Lに調整したもの、水酸化ナトリウム水溶液は、水酸化ナトリウム (NaOH , ナカライテスク株式会社) を0.32, 0.64, 1.28mol/Lに調整したものを用いた。2段階目は、前駆体粒子が含まれる溶液にヒドラジン水溶液を滴下し、還元させることで銅微粒子を得る。ここで、ヒドラジン水溶液は、ヒドラジン一水和物 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ナカライテスク株式会社) を2.5, 4.0, 10.0, 20.0mol/Lに調整したものを用いた。反応時における攪拌操作として、通常はマグネティックスターラーを用いたが、攪拌操作の影響をみるため超音波振動機 (SONICS & MATERIALS INC. Vibra Cell VC750, 周波数20kHz, 出力262.5W) を併用した実験も行った。得られた銅微粒子は、減圧濾過後にメタノールによる洗浄を行い、室温にて乾燥させることで粉末試料とした。

2.2 評価方法

微粒子調製過程における銅の形態変化を調べることを目的として、X線回折装置 (ブルカー・エイエックスエス株式会社, MXP3) による試料の同定を行った。測定条件は、CuK α 線をX線源として使用し、管電圧30kV, 管電流20mA, 走査速度4deg./min, 測定範囲 $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ とした。

微粒子調製過程における銅の粒子径および形状変化の観察は、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社, JSM 5800LV) による試料の観察を行った。また、調製した銅微粒子の平均粒子径および粒度分布はSEM像を用いて画像解析を行い、算出した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 液色変化

本実験において銅微粒子は、硫酸銅と水酸化ナトリウムを反応させることにより前駆体粒子が析出し、さらに前駆体粒子をヒドラジンにより液相還元することで得られる。各反応での反応過程の詳細を知るために、溶液の色の変化および色の変化が観察された各段階における銅の形態ならびに粒子形状の変化を調べた。

出発原料である硫酸銅五水和物に水酸化ナトリウム水溶液を加えて前駆体粒子を生成させ、そこにヒドラジン水溶液を加えて銅微粒子を調製する一連の反応時における溶液の変化の様子を図1に示す。はじめに、出発原料である硫酸銅水溶液は青色である。そこに1段階目の反応となる無色透明の水酸化ナトリウム水溶液を加えると水酸化銅と思われる青緑色の粒子が析出し、溶液は青緑色に変化した。さらに水酸化ナトリウム水溶液の滴下を続けていくと青緑色析出物が酸化銅 (II) と思われる黒褐色析出物に変化した。そして、2段階目の反応として還元剤であるヒドラジン水溶液を加えると発泡反応が見られ、黒褐色析出物が酸化銅 (I) と思われる赤色析出物に変化し、さらに赤色析出物が銅と思われる赤褐色沈澱へと変化した。

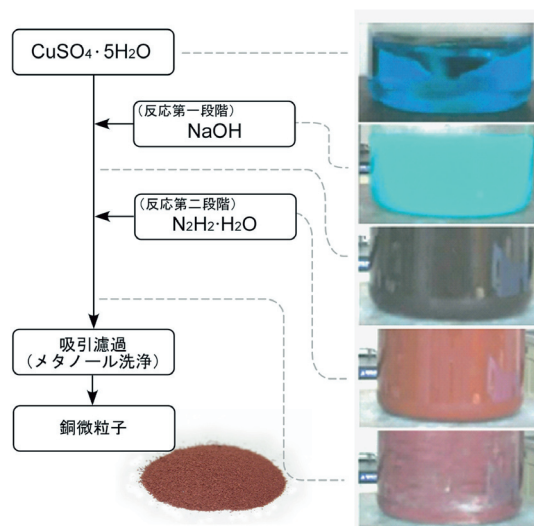


図1 試料溶液の反応過程

3.2 XRDによる生成物の評価と反応経路

銅微粒子の調製における反応中の形態変化を調べるために、1段階目の反応で得られる前駆体粒子、2段階目の反応であるヒドラジン水溶液を滴下して還元中の粒子、そして最終的に得られた銅微粒子をX線

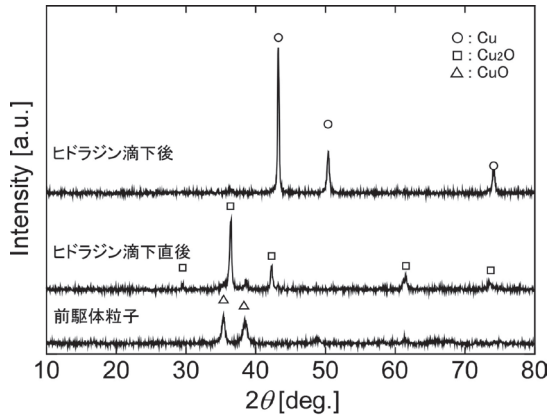


図2 XRD測定結果

回折装置により測定し、試料の同定を行った。その結果を図2に示す。最初に、前駆体粒子として得られた試料は、30°から40°の間に回折ピークが見られ、酸化銅(II)であることが分かった。さらに前駆体粒子にヒドラジン水溶液を加えた直後の粒子は、回折ピークから酸化銅(I)と酸化銅(II)が含まれていることが分かった。さらにヒドラジン水溶液を加え終わった試料は銅の回折ピークが見られ、得られた試料が銅微粒子であることが分かった。溶液と生成した析出粒子の色の変化、およびX線回折測定の結果より、本実験における反応は、最初に硫酸銅水溶液中にイオンとして存在している銅イオンに水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化銅イオンが反応することで水酸化銅となる。反応溶液中の水温は60℃に保っているため、水酸化銅は加熱による脱水反応が起こり、酸化銅(II)となる。これが1段目の反応で得られる前駆体粒子であり、X線回折測定結果からも確認できた。

そしてこの前駆体粒子である酸化銅(II)に還元剤としてヒドラジン水溶液を加えることで、銅は液相還元され、酸化銅(I)となる。このとき発泡が確認されたが、これは還元剤のヒドラジン水溶液の反応により発生した窒素ガスおよび水素ガスであると考えられる。そしてさらにヒドラジン水溶液を加え還元することで銅微粒子が得られる。

3.3 SEMによる生成物の評価

3.3.1 銅微粒子の表面形状と粒度分布

硫酸銅水溶液を60℃に加熱し、攪拌をしながら水酸化ナトリウム水溶液(濃度0.64mol/L)を滴下して前駆体粒子を得て、さらにヒドラジン水溶液(濃度4.0mol/L)を滴下し、液相還元させることで銅微粒子を調製した。この基準実験条件で得られた銅微粒子のSEM像を図3に、また画像解析により得ら

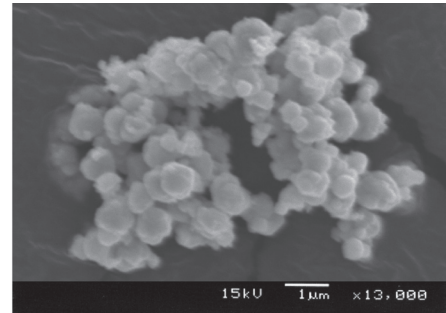


図3 基準実験条件で得られる銅微粒子のSEM像

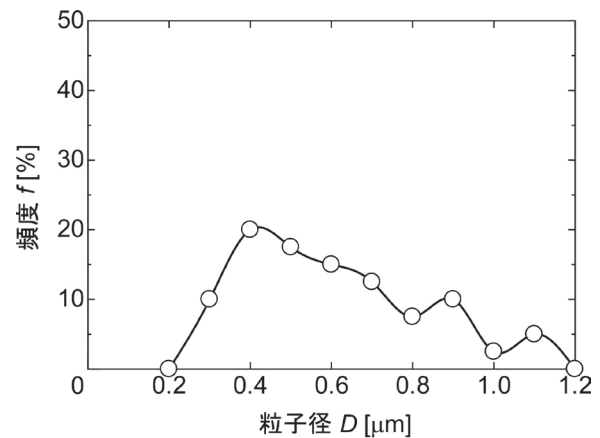


図4 基準実験条件における粒度分布

れた粒度分布を図4に示す。

SEM像より、銅微粒子は丸みをもった粒子であり、さらに単分散状態ではなく粒子同士凝集していることが分かった。また、粒度分布より得られた銅微粒子は粒子径0.2μmから1.1μmと幅があり、平均粒子径は0.6μmであった。

3.3.2 水酸化ナトリウム水溶液濃度の影響

出発原料である硫酸銅水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると、前駆体である水酸化銅の沈殿を生じ、その水酸化銅が脱水、さらに還元されて銅微粒子が得られる。そのため、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が銅微粒子の粒子径を決める因子として関与していることが考えられることから、水酸化ナトリウム水溶液の濃度に関して検討を行った。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を0.64mol/Lから0.32mol/Lと1.28mol/Lに変化させて得られた銅微粒子のSEM像をそれぞれ図5と図6に示す。また、各水酸化ナトリウム水溶液濃度において得られた銅微粒子の粒度分布を図7に示す。ただし、2段目で滴下するヒドラジン水溶液の濃度は、4.0mol/Lで一定とした。

水酸化ナトリウム水溶液濃度0.64mol/Lの条件で得られた銅微粒子の最頻粒子径は0.4μmであった

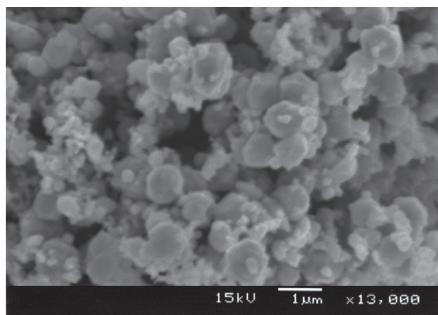


図5 水酸化ナトリウム水溶液濃度0.32mol/L時のSEM像

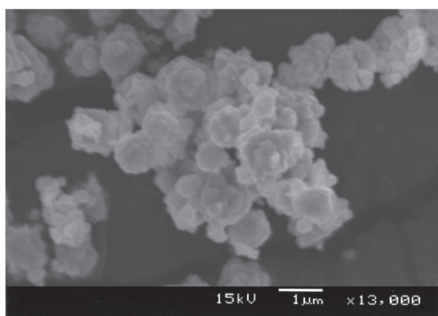


図6 水酸化ナトリウム水溶液濃度1.28mol/L時のSEM像

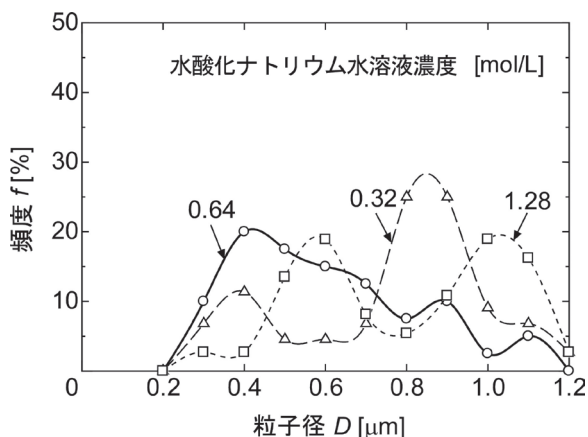


図7 粒度分布に及ぼす水酸化ナトリウム水溶液濃度の影響

が、水酸化ナトリウム水溶液濃度0.32mol/Lでは最頻粒子径が0.8~0.9μm、水酸化ナトリウム水溶液濃度1.28mol/Lでは最頻粒子径が0.6と1.0μmの二山分布となり、どちらも、粒度分布を示す曲線が粒子径の大きい方向に移動することが分かった。

次に、各水酸化ナトリウム水溶液濃度において得られた銅微粒子の平均粒子径を図8に示す。これより、水酸化ナトリウム水溶液の濃度の違いによって得られる銅微粒子の平均粒子径が異なり、本実験条件範囲においては基準実験条件である水酸化ナトリウム水溶液濃度0.64mol/Lが最も小さい平均粒子径

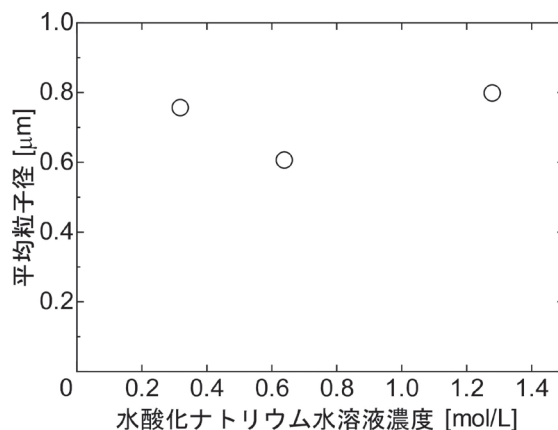


図8 平均粒子径に及ぼす水酸化ナトリウム水溶液濃度の影響

を示すことが分かった。

3.3.3 ヒドラジン水溶液濃度の影響

ヒドラジンは前駆体粒子である酸化銅を還元し、最終的に銅微粒子を生成する。この際、黒色の酸化銅から赤褐色の銅微粒子となり、さらに粒子が凝集して沈殿する。このことから、ヒドラジン水溶液の濃度が銅微粒子の粒子径、粒度分布を決める因子として関与していることが考えられるため、ヒドラジン水溶液の濃度に関して検討を行った。2段目の反応で滴下するヒドラジン水溶液の濃度を4.0mol/Lから2.5, 10.0, そして20.0mol/Lと変化させて得られた銅微粒子のSEM像をそれぞれ図9, 図10, そ

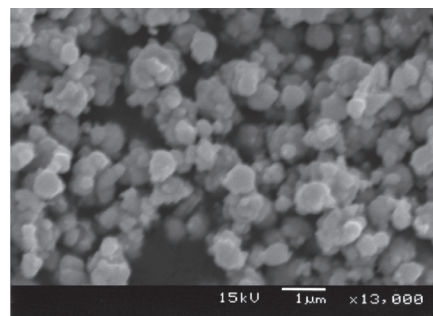


図9 ヒドラジン水溶液濃度2.5mol/L時のSEM像

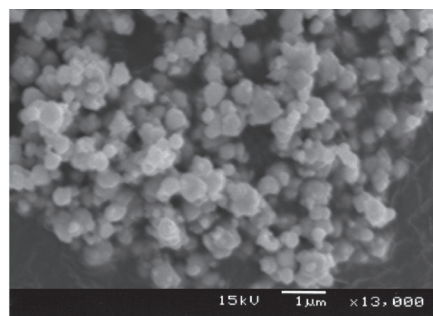


図10 ヒドラジン水溶液濃度10.0mol/L時のSEM像

して図11に示す。

また、各ヒドラジン水溶液濃度における銅微粒子の粒度分布を図12に示す。ここで、1段目の反応で滴下する水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、0.64mol/Lで一定とした。ヒドラジン水溶液濃度が4.0mol/Lの条件で得られた銅微粒子の最頻粒子径は0.4 μm 付近で、粒度分布はおよそ0.2から1.1 μm とブロードであった。それに対して、ヒドラジン水溶液濃度を2.5mol/Lと低くすると最頻粒子径が0.7 μm 付近と大きくなることが分かった。また、ヒドラジン水溶液濃度を10.0mol/L、20.0mol/Lと高くすると最頻粒子径は0.5mol/L付近と大きくなったが、最頻粒子径における頻度は基準実験条件の20%からそれぞれ35%、42%とシャープになり均一な粒子径を有する銅微粒子が得られることが分かった。また、ヒドラジン水溶液の濃度を2.5mol/L、4.0mol/L、10.0mol/L、そして20.0mol/Lとして得られた銅微粒子の平均粒子径の変化を図13に示す。

これより、銅微粒子の平均粒子径はヒドラジン水溶液濃度が増加するにしたがって小さくなる傾向を示し、濃度10.0mol/Lと20.0mol/Lでは、ほぼ差異がないことが分かる。したがって、ヒドラジン水溶液濃度は高いほど均一、且つ微小な粒子が得られる

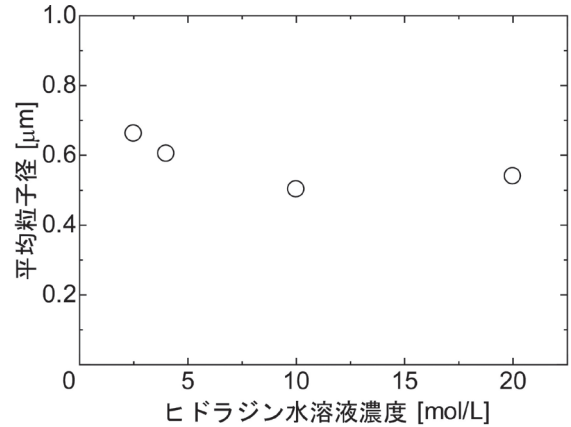


図13 平均粒子径に及ぼすヒドラジン水溶液濃度の影響

傾向があるといえる。

3.3.4 超音波の照射による影響

2段目の反応において、通常の攪拌に加えて超音波照射を行いながらヒドラジン水溶液を滴下し、液相還元させることで銅微粒子を調製した。超音波照射の条件下で得られた銅微粒子のSEM像を図14に、さらに超音波照射の有無による粒度分布の違いを図15に示した。

超音波照射を行いながら得られた銅微粒子の最頻粒子径は0.7~0.8 μm 付近と大きくなるが、最頻粒子

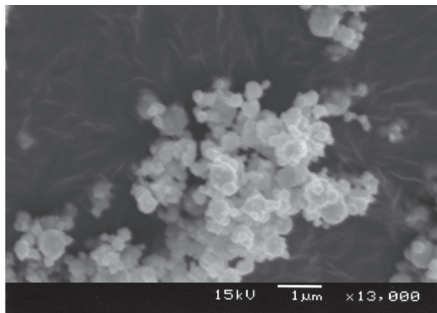


図11 ヒドラジン水溶液濃度20.0mol/L時のSEM像

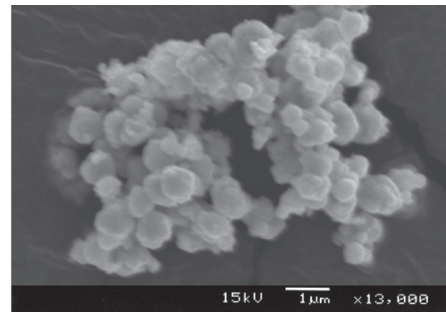


図14 超音波照射条件下で得られた銅微粒子のSEM像

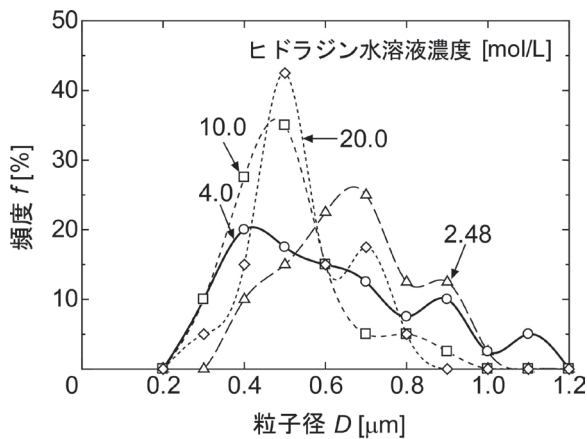


図12 粒度分布に及ぼすヒドラジン水溶液濃度の影響

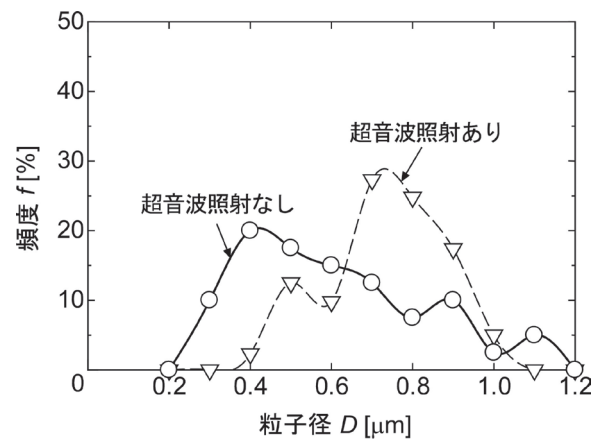


図15 粒度分布に及ぼす超音波照射の影響

径における頻度は22%から約28%となり均一な粒子が得られることが分かった。また、平均粒子径については、超音波照射を行いながら得られた銅微粒子が $0.7\mu\text{m}$ であり、通常攪拌で得られる $0.6\mu\text{m}$ より大きくなった。このことから、より微細な銅微粒子を得るには、超音波照射を併用した攪拌操作は効果が見られないことが分かった。

4. 結論

均一でより微細な球状金属微粒子の調製を目的として、硫酸銅五水和物を出発原料に液相還元法を用いて銅微粒子を得た。そして調製過程における反応条件が銅微粒子に及ぼす影響について検討を行った。

まず反応経路について各反応過程における溶液の色の変化を調べるとともに、X線回折測定を行った。その結果、硫酸銅水溶液中の銅イオンに水酸化ナトリウム水溶液滴下による水酸化銅イオンが反応して水酸化銅が生成し、脱水され酸化銅(II)が生成した。その後、ヒドラジン水溶液を滴下することで酸化銅(II)が還元されて酸化銅(I)が生成し、さらにヒドラジン水溶液を滴下することで還元され、銅微粒子が得られることが分かった。

次に液相還元法における、水酸化ナトリウム水溶液滴下による水酸化銅の生成とヒドラジン水溶液滴下による銅微粒子生成の二つの段階について、各溶液濃度が銅微粒子の形状、粒子径に及ぼす影響について検討した。

その結果、水酸化ナトリウム水溶液の濃度については、濃度 0.64mol/L の水酸化ナトリウムを用いた場合が最も平均粒子径が小さいことがわかった。また、粒度分布についても、濃度 0.64mol/L のものが、明確なピークが無いものの、最頻粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 程度の銅微粒子が得られた。これより、微細な粒子を得る目的では濃度 0.64mol/L 程度の水酸化ナトリウム水溶液が適していると考えられる。

次にヒドラジン水溶液の濃度については、ヒドラジン水溶液濃度を高くするほど平均粒子径が小さくなる傾向が確認され、本研究で行った条件範囲では 10.0mol/L において平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の微粒子が得られた。粒度分布曲線については、ヒドラジン水溶液濃度が低い場合は曲線がブロードとなり、明確なピークは確認できなかった。ヒドラジン水溶液濃度が高い場合は曲線がシャープになり、最頻粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 程度において明確なピークが得られた。

以上より、反応過程における条件変化でもっとも影響を与える因子の一つは還元剤として作用するヒドラジン水溶液濃度であり、高濃度ヒドラジン水溶液が適していることが分かった。

さらに、反応場の検討として超音波照射を用いた攪拌が銅微粒子の形状、粒子径に及ぼす影響について検討した。超音波照射を用いた攪拌の影響について、超音波照射を行い反応させたところ、得られた銅微粒子の粒度分布は改善されたものの、平均粒子径は増加した。超音波の照射を用いた攪拌については粒度分布が改善していることから照射周波数と強度を変えることで異なる結果が得られる可能性があり、今後の検討課題である。

参考文献

1. 高田友里；“化学還元法による銅および銅ニッケル合金微粒子の調製”，平成19年度 秋田大学大学院修士論文（2007）
2. Songping Wu, Haoli Qin, and Pu Li; "Preparation of fine copper powders and their application in BME-MCLL", *J.Univ.Sci,Tech. Beiling*, 13[3], 250 (2006)
3. Songping Wu, Meng Shuyuan; "Preparation of micron size copper powder with chemical reduction method", *Materials Letters*, 60, 2438-2442 (2006)