

フォーカス 26 <第 2 3 回> :成果事例クローズアップ(北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク)
液中プラズマ放電による金属・合金ナノボールの製造とその評価

(株) 中山組 環境・事業開発部 佐々木 仁,
 北海道大学 エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 渡辺精一, 谷津茂男
 北海道大学 電子科学研究所ナノテク支援室 松尾保孝, 高橋平七郎



(左から) (株) 中山組 環境・事業開発部 佐々木 仁, 北海道大学 エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 渡辺精一, 谷津茂男



(左から) 北海道大学 電子科学研究所ナノテク支援室 松尾保孝, 高橋平七郎

1. 研究背景

微細な高品質のナノサイズ金属粒子の利用は、すでに実用化されているエレクトロニクス部品の小型化、インクジェットプリンタによる基盤・チップ表面へのパターンの直接書き込みや高精度スクリーン印刷技術（プリンタブル・エレクトロニクス技術）など従来技術をさらに発展するため不可欠である。このナノ粒子の応用利用によって、基盤実装時に使用される金属などの導体材料やエッチングに使用される化学薬品の使用量を大きく減少させ、

コストダウンや環境保護に・資源確保に大きく寄与、さらに半導体部品上のナノ配線を高純度金属に置換することにより電気抵抗の減少、消費電力の低減や半導体チップ集積化の課題解消に有益であることから注目されている。また、プリンタブル・エレクトロニクス分野では、パターンピッチ（ライン・アンド・スペース）はナノサイズレベルの微細配線を低温での焼成するための技術開発が急速に進行している。さらに、近年、リチウムイオン電池の高効率化や水素吸蔵合金の開発にも高性能のシリコンや合金ナノ粒子の製造が期待されている。こうしたナノテクノロジーに応えるための一重要課題が高品質で超微細ナノ粒子（ボール）の製造と量産化の克服である [1][2]。

上述の社会的ニーズを背景に、北海道大学が開発した液中プラズマ放電法の原理をベースにして株式会社中山組環境エンジニアリング部と北海道大学が共同で、合金を含む高品質な導体粒子を製造する技術開発と合わせて

* 問い合わせ：
 北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク
 北海道大学
 〒 001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目
 北海道大学 創成科学研究棟内 ナノテク支援室 (03-305)
 電話：011-706-9340
 E-mail：hints@es.hokudai.ac.jp

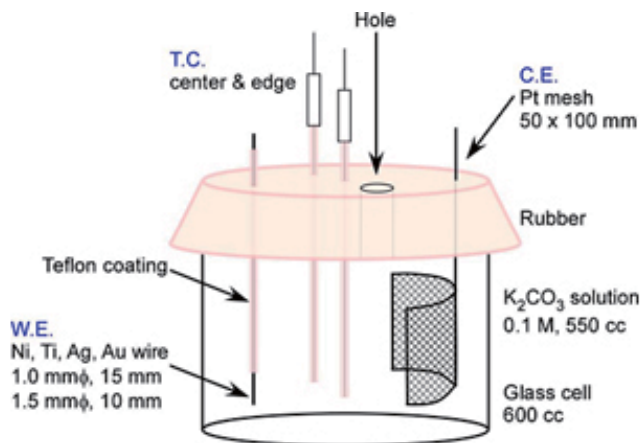


図1 液中プラズマ放電によるナノボール製造装置。

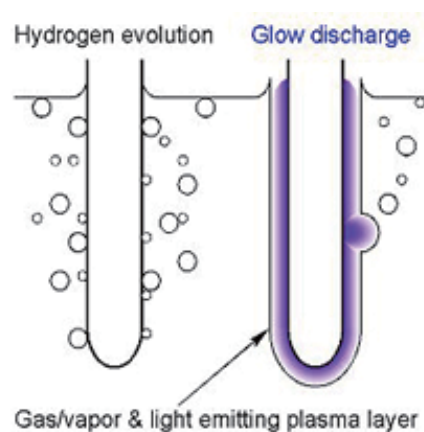


図2 陰極周囲のガス層の形成とプラズマの発生模式図。

ナノボールのサイズ分級回収技術ならびに量産技術の開発研究を進めてきた。この際に製造したナノボールの構造評価・機能評価は研究開発の推進に必要不可欠であることから、北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワークで行っている超高圧電子顕微鏡による計測支援を利用するに至った。本稿では、北大との共同研究成果の概要として、純金属ナノボール・金属合金ナノボールの製造並びにそのボール粒子の組織分布評価と特性について紹介する。

2. 放電プラズマによるナノボール製造

2.1 液中放電プラズマによるナノボール製造の原理

ここでは液中放電プラズマによりナノボールが造り出される過程の原理を説明する [3][4][5]。

図1は北海道大学で液中放電の基礎研究が行われ本手法によるプロトタイプ装置が作られた当時の装置模式図である。本装置は、導電性の電解溶液中に陰極および陽極を配置し、両極間に電圧を印加する。電解溶液が炭酸カリウム水溶液のような水溶液の場合、電圧が低いと陰極部から水素が発生する通常の電気分解が起こるのみであるが、電圧が高いと陰極で生ずるジュール熱により陰極表面の温度が沸点を越えて陰極はガスの泡で覆われるようになり更にガス層の中で電離がおり、図2のようにガスの泡は徐々にプラズマ化する。このように、陰極がグロー放電プラズマで覆われた状態になると、陰極表面近傍のプラズマ中では電流の集中化現象が自然に発生する。集中化で局所的に高電流密度となった電流が陰極に流れ込むと流入点で大きなジュール発熱が起こり、その温度が陰極物質の融点以上に達すると、流入点の一部微小物質は融解するとともにこのような原理で造り出される微小固形物は殆ど真球と呼び得るナノ粒子（ナノボール）であり、結晶性も高い。ナノボールの母材となる陰極材として、各種の金属及び半金属（半導体などの導電性を有するもの）などの単一元素材または固溶体・

合金化した複合元素材を選ぶことができ、母材に応じて様々なナノボールを造ることができる。なお、液中放電プラズマ法に用いる水溶液は、ハンドリングの容易さを考慮して中性塩溶液を使用した。ナノボールのナノ粒子の分離・回収に当たっては、ナノボールの凝集の防止するため、一般的に使用されている遠心分離、濾過でなく、ナノ粒子表面が水溶液中でイオンに類似した性質を示すことを利用した溶媒抽出法による濃縮分離法により高収率でナノ粒子を回収する技術を利用した。また、溶媒抽出法により固液分離した水溶液中に溶解した有機溶媒と電解液を蒸留・分離して再利用し、溶媒の損失、廃液処理等にかかるコストを削減したクローズドシステムによるナノ粒子製造開発技術を用いて実施した。

複合元素の母材から生成するナノ粒子本体の元素組成のプラズマ微小物質は、母材に準じた放電状態の制御と表面張力により球状になりながら自らの輻射や陰極周囲のプラズマ、中性ガス及び電解溶液プラズマ状態を制御することによって生成ナノボールの粒径を変化させることができる。レーザー光によるアブレーションの場合と同様に一塊の粒子として陰極を飛び出す。融体として陰極を飛び出した液滴は急冷され再凝固する。かくして、球状の微小固形物が液中に晶出する。

図3に陰極上で起こる電流集中の様子を模式的に示した。前記電流集中化現象は熱の発生・散逸と電気伝導がカップリングして起こる不安定現象として捉えることができるものであり、導電率が有限不均一な媒質中では普遍的に起こることが知られている。ここで想定しているプラズマの導電率は温度に大きく依存しており、僅かな温度上昇（下降）が大きく導電率を増加（減少）させる。

これにより、図3の右図に示す循環的な電流集中現象が起こる。このような原理で造り出される微小固形物は殆ど真球に近いナノボールであり、結晶性も高い。ナノボールの母材となる陰極材として、各種の金属及び半金属（半導体などの導電性を有するもの）などの単一元素材または固溶体・合金化した複合元素材を選ぶことができ、母材に応じて様々なナノボールを造ることができる。

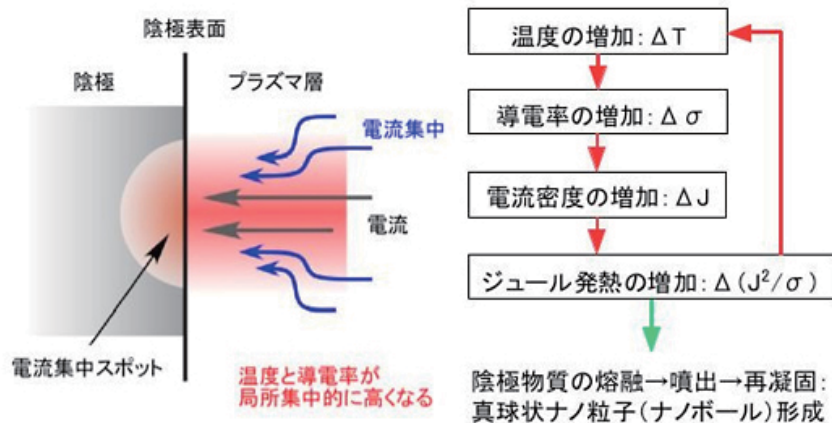


図3 電極におけるプラズマ放電による局所領域への電流集中によるナノボール生成メカニズムの説明。

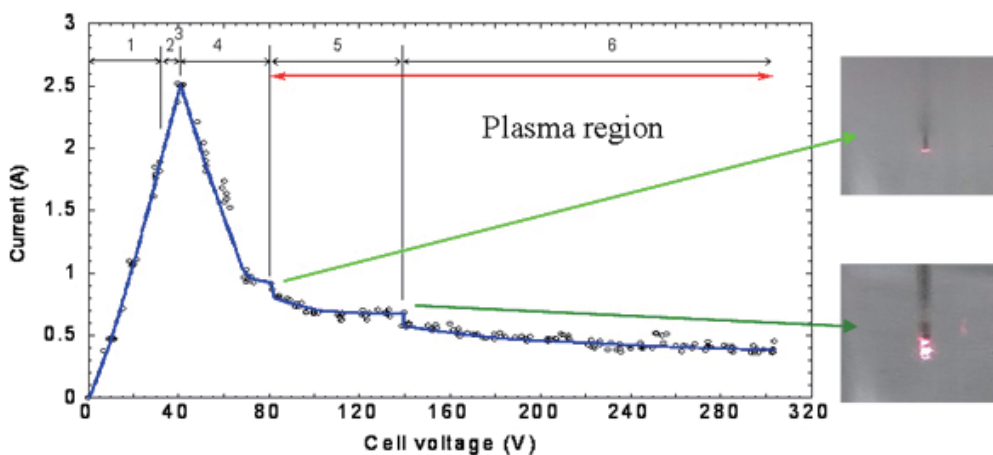


図4 電圧 - 電流特性 (矢印は対応する電極状態を示す)。



図5 印加電圧の上昇と共に成長するプラズマの様子 [陰極 Ni (1.5mm Φ)]。

複合元素母材から生成するナノボール本体の元素組成は母材に準じ、放電の状態を制御すれば表面の酸化状態などの制御も可能である。

図4は電圧 - 電流曲線とプラズマ発生との関係を示す。図から明らかなように電圧上昇とともに電流が上昇しこの過程で電解液温度が約80～90℃に達すると放電が始まると同時に電流が急速に低下する。一度放電が始まると僅かずつ電圧を上昇させると、図5の示したように次第にプラズマ放電が活発になり、陰極から金属液滴が放出されていることを示す。

以下に上述の方法で作成した各種ナノボールの組織分布について紹介する。

3. 製造ナノボールの組織・分布評価例

図6, 図7に真球状に生成したナノボール (Ni) のSEM観察像, TEM観察像をそれぞれ示す。

図6はNiナノボールの走査電子顕微鏡による組織観察で、各種サイズのNiナノボールが密に形成されているのが明らかに確認された。図7のTEMによるナノボールの微細形状観察からは、製造されたNiナノボールは明らかに真球に近い形状であることが分かる。また、図8に得られたナノボールのサイズ分布図を示した。160V, 10minの条件では80nm径のボール粒子が主体的に形成されていることが観察される。一連の製造条件から得られた、ボール径と電解液電圧の関係をNi陰極金属棒に対

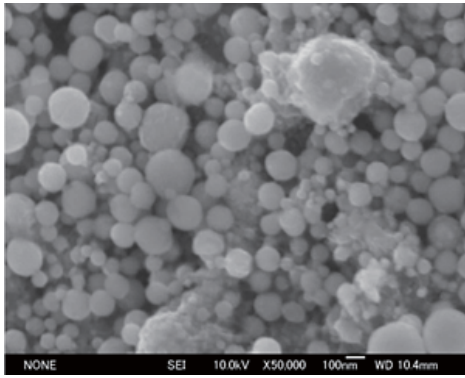


図6 Ni ナノボールのSEM 観察像 生成条件：160V, 10min.

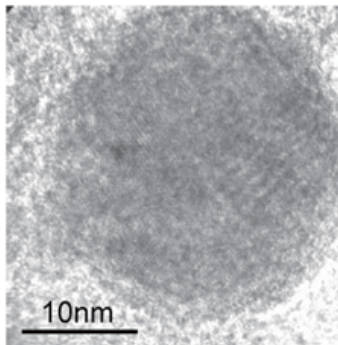


図7 真球状に生成したナノボール (Ni) TEM 観察像.

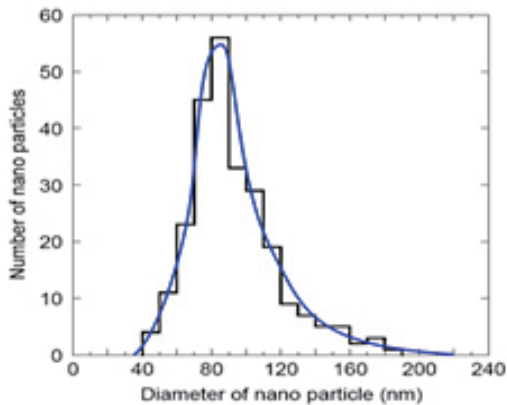


図8 Ni ナノボールのサイズ分布.

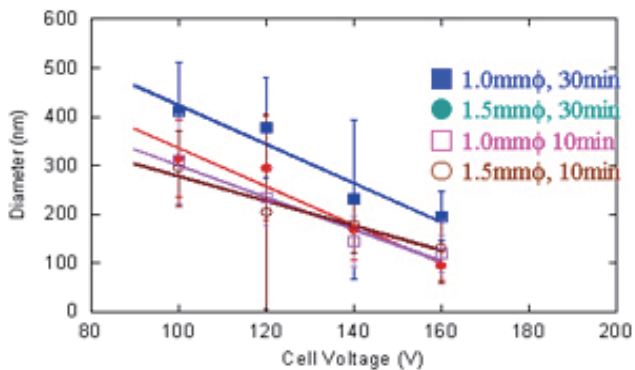
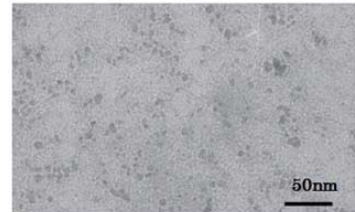


図9 電圧と Ni ナノボールサイズに及ぼす電圧の影響.
min : 時間, mm φ : サイズ

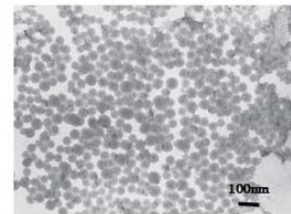
して示したのが、図9である。一般的傾向として、電圧が高く、陰極材料の径が大きいほど小さいナノボールとなる傾向が生成されることを示している。

図より明らかなように、ナノボール生成時の印加電圧を制御することにより、プラズマ状態を制御し、生成するナノボールの粒径を制御できる。

これ以外にも、シリコン (図10～図11), Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだ (図12), Cu (図13) からもナノボールの製造が可能であることがわかった。



(a)



(b)

図10 (a, b) シリコンナノ粒子の組織分布.

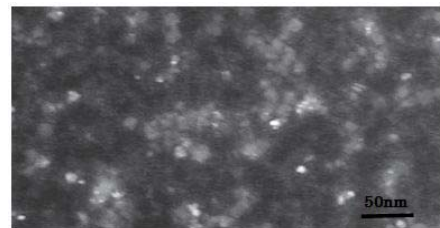


図11 シリコンナノボールの暗視野像.

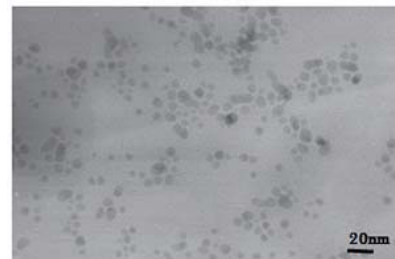


図12 Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだナノボール



図13 Cu ナノボールの透過電子顕微鏡写真 分布組織 (暗視野像).

4. 本手法で作られるナノボールの特徴

ここでは、本技術で作成したナノボールの特徴について述べる。現在、ナノボールを製造する方法として大きく分けて次の3種類がある。

- a) 固相法：大きな粒子を砕いて微粒子を生成する方法
- b) 液相法：溶液中で化学反応（還元反応等）を用いて微粒子を生成する方法
- c) 気相法：気相での反応により、核生成・凝縮により粒子を生成する方法

これらの方法の中で現在、最も良く使われているのは気相法である。

気相法の長所は、工業的に大量生産が可能であることである。短所は、材料の気化・凝集や生成したナノ粒子の捕集などに比較的大掛かりな装置が必要となること、エネルギーロスが大きいこと、製造コストが高いことである。

気相法に次いで工業的に実用化されているのは、液相法である。気相法と比べて簡便な装置でナノボールを製造することが可能であるが、化学反応を用いた方法であるが故に粒子形状の制御が困難であり、不純物の混入も多い。

固相法については、粒径の微小化に限界があること、また粒径・形状の制御の困難性などが指摘できる。

以上の方法に対して、本液中プラズマ放電によるナノボール製造法は、液相法および気相法の利点を生かして、液中でのガスシース層でのプラズマを利用することにより粒子作製することが大きな特徴である。

即ち、局所的に発生させたプラズマにより電極を溶融させてボール状粒子を生成する方法でその主な長所は、

- 1) 電極間に印加する電圧を可変することによりナノボールの粒径制御が容易であること、
- 2) 電極材料として、純金属のみならず各種合金に適用できるなど応用範囲が広いこと、
- 3) 高純度のナノボールを製造できること、
- 4) 製造装置が比較的単純であること、
- 5) 均一で大量の高品質ナノボールを製造可能であること、
- また、6) 電解溶液を繰り返し利用できる等である。さらに、その発展系と

して、電場に加えて外部磁場印加を制御することによりプラズマをコントロールしナノボールサイズならびに表面組成の制御が可能となる。

これら特徴の1つである、電極母材組成のナノボールとして、ステンレス (Fe, Cr, Ni, Mn, Mo) 鋼から母組成を有する 3nm の多元系合金のナノボールの作製に成功している。また、電解溶液や電極の種類を調整することによって、表面を化合物で修飾し、ナノボールに触媒効果、吸着性、疎水性、親水性などの新しい機能を同時に付与することが可能である。

以上、従来から行われてきたナノボール製造法と北海道大学の研究に端を発する本手法の特徴を表1示した。この表から推測されるように、今後ナノボール製造が大規模化していくにつれ、コストおよび環境負荷の低減が求められていくと予想される。

また、本手法において取り組むべき課題は、分級技術の向上による粒子サイズの均一化と量産技術の確立である。プラズマ中の散逸過程に依拠する方法であるので、粒径が不均一になるのは避けられず、ナノボール生成後に分適切に行うことが必要である。特に、10nm 以下（シングルナノ）の粒径を有する球状ナノボールを安定に製造、分級回収するための手法が求められている。また、量産効果によるコストダウンをはかるために、装置のユニット化と規格化に基づく量産システムの開発が必要である。

5. ナノボール量産装置開発

本節では、(株)中山組と北海道大学と共同開発したナノボール量産機について記す [6]。

図14は環境負荷とコストを両軸にとり、前述の従来法（気相法、液相法および固相法）に認められる物理・化学的手法と較べてみた場合に本手法が潜在的に有する立ち位置（ポジション）を顕わしてみたものである。本手法の低コストでかつグリーンな特質は次のような諸点から推考できる。すなわち、①高生産効率：ユニット化した規格化セル装置の増減により生産量の調整が可能なため

表1 各種ナノ粒子製造法と本製造法との特徴の比較

| | 気相法 (CVD、ガスアトマイズ) | 液相法 (化学反応合成) | 固相法 (粉碎、メカニカルアロイング) | 本手法 (液中プラズマ利用、物理プロセス) |
|-----------------|----------------------|-----------------|------------------------|--------------------------|
| 品質性 (不純物混入など) | ◎ | △ | × | ◎ |
| 量産性 (大量生産) | △ | ◎ | ◎ | ○ |
| 合金化 (任意組成) | ○ | △ | ◎ | ◎ |
| サイズ制御性 (ナノサイズ化) | △ | ◎ | × | ◎ |
| 均一性 (サイズ分布) | △ | ◎ | ○ | △ |

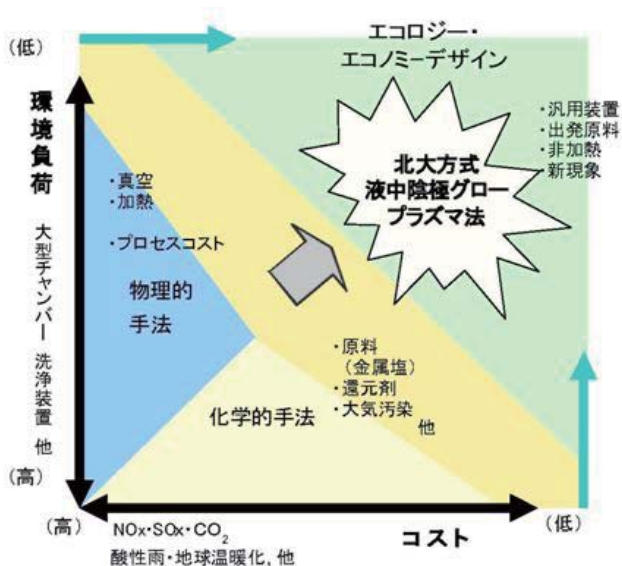


図 14 液中プラズマ放電法の位置。

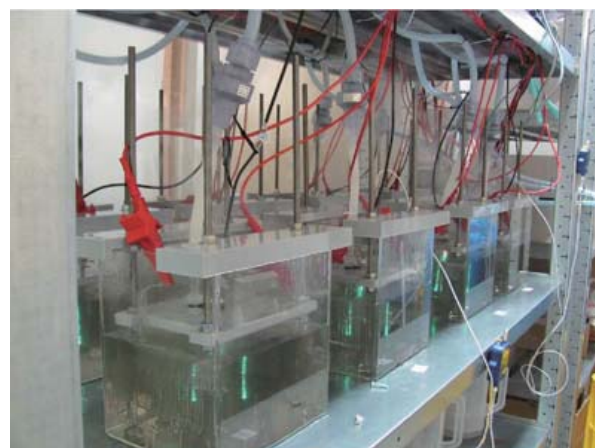


図 15 ナノボール量産化開発セル (プロトタイプ)。

高い生産効率が期待できること、②装置メンテナンス小：製造装置が比較的単純かつユニット化されるためメンテナンスコストが安価、③高い実用性・安全性：真球状粒子は流動性良好であり、実用性が高いこと、また、今後のいっそうの安全性研究が必要であるが針状の形状でないことからアスベストやカーボンナノチューブ (CNT) 等に較べて安全性を確保しやすいと考えられること、等からである。

6. 並列セル方式ナノボール量産装置

セル容積 0.2～0.5 リッター級の小型試験装置を用いた試験を通じて得られた知見に基づき 10 リッター級の容積をもつ基本ユニットセル装置の設計、試作を行った。また、このユニットセル装置を 4 または 8 台並列させて運転可能なセルシステムを構成した。台数は基本的に並列セルシステムの一元化制御が可能な限り増やすことができる。また、電解水溶液としてはハンドリングが容易な中性塩溶液の使用について検討し、大量使用が可能であることを確認した。図 15 に開発した量産機プロトタイプの写真を示す。

現在、この試作システムを用いてナノボールの量産試験を行い、量産条件で使用する際の問題点の把握と、試作機の改良を行っている。ナノボール収量は母材により異なるが、多くの金属で 1 時間当たりグラム級である。

また、量産機の開発・試験と並行してナノボールの回収方法および電解液、有機溶媒の再利用方法について新たな技術開発を行った。

ナノボール回収方法の開発本手法によるナノボールの製造では凝集防止、形状制御のため大量の水溶液を用いるのでナノボールの分離・回収には遠心分離、濾過を行ってきた。しかし、この工程には非常に時間がかかり、生産効率を低下させる原因になっていた。そこでナノボー

ル表面が水溶液中ではイオンに類似した性質を示すことを利用して新たに溶媒抽出法による濃縮分離を行い、高収率でナノ粒子を回収する技術を開発した。

電解液、有機溶媒の再利用方法の開発溶媒抽出法によって固液分離した水溶液中に溶解した有機溶媒と電解液を蒸留・分離して再利用し、溶媒の損失、廃液処理等にかかるコストを削減したクローズドシステム技術を開発した。

6.1 量産装置の試験で得られたナノボール

これまでに行ったナノボールの量産試験により、銀、銅およびステンレスのナノボールが安定に効率よく造り得ることが確認されている。銀および銅のナノボールの量産、安定供給に目処がつくと、今後の化学品材料・半導体製造用材料等への広範囲な応用が考えられる。特に、近年、小型軽量化にしのぎを削るエレクトロニクス分野において、回路パターンを作る新技術として金属ナノ粒子による導電性インクを利用した印刷技術 (プリンタブル・エレクトロニクス) が注目を浴びており、これまで金・銀ナノ粒子が主材として用いられてきたが、銀がマイグレーションによる信頼性上の問題を抱えていることや価格的な問題があったので、銅ナノ粒子が安定に量産できれば、銅が次世代のプリンタブル・エレクトロニクス技術の主役となる可能性がある。

図 13 に量産試験で得られた銅ナノボールの TEM 写真例を示す。また、ステンレスのナノボールの安定な大量生産が可能になれば、今までの実験結果から、ステンレスナノボールは溶存酸素を使用して有機物を酸化・分解する触媒効果を持つ材料としての可能性が示されているので、新しい環境系触媒としての広範な応用が考えられる。応用例については後節で紹介する。

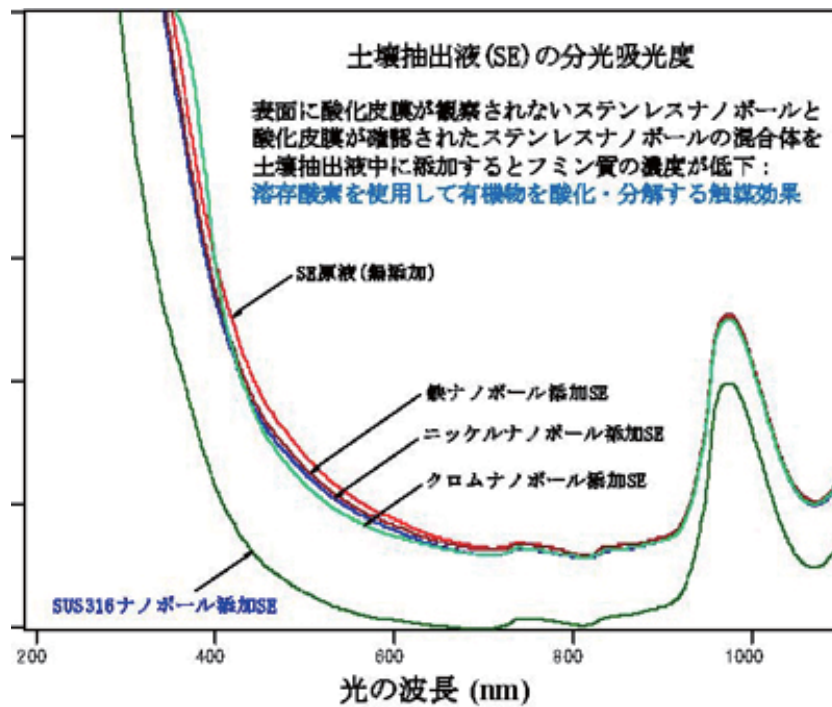


図 16 ステンレス鋼ナノボールによる土壌抽出液の吸光度変化.

6.2 ナノボールの応用例

—ステンレス鋼ナノボールの難生物分解性有機物の除去作用

ステンレス鋼を陰極材（母材）として本手法により造られるナノボール（SUS ナノボール）には、酸化皮膜が認められないものが含まれていることを元素分析から明らかにしたが、このことは SUS ナノボールの高い表面活性を示唆するものである。

SUS ナノボールによる土壌抽出液等の有機着色物質の分解・無色化を試みた結果、表面に酸化皮膜が観察されない SUS ナノボールと酸化皮膜が確認された SUS ナノボールの混合体を土壌抽出液中に添加すると、難生物分解性有機物であるフミン質を含む土壌抽出液の光透過性が劇的に高まることが確認された。（図 16，図 17）

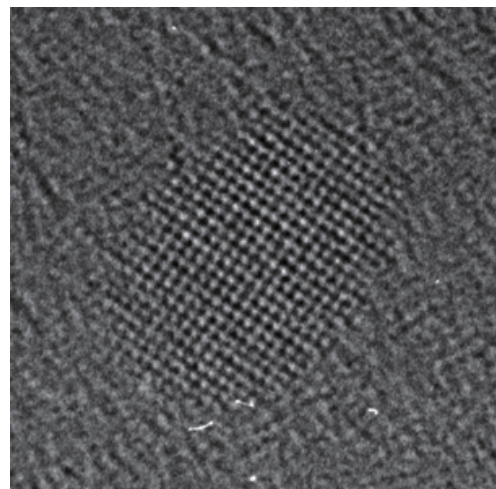


図 17 SUS316 ステンレス鋼ナノボールの高分解能像.

7. おわりに

以上、本稿では従来法と異なる、新しく開発した北大発のナノボール製造法の原理、特徴および製造粒子の機能性について述べた。特に、本方法では、液中プラズマ放電過程で放出される超微粒子を高純度で製造でき、また、従来法の化学反応やアトマイズ法ではその製造が困難な各種合金材料からのナノボールが容易に製造できることが実証され、また、北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワークの電子顕微鏡法により、数 nm レベルでサイズ分布を評価すると同時にナノレベル組成分析や結晶構造解析により評価することによって、超微粒子の製造のための条件抽出が可能となった。このように本方法で作成されるナノボールは、触媒、半導体デ

バイスやリチウムイオン電池開発等の高効率化等に大きく貢献できる道を開拓した。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、北海道大学エネルギーマテリアル融合領域研究センターの超高圧電子顕微鏡研究室の大久保賢二氏、菅原健治氏らのご協力のもとで得られたもので、ここに感謝申し上げます。また、本研究は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業（ナノテクノロジーネットワーク）による委託事業の一環として、国立大学法人北海道大学が実施した平成 21 年度「北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワー

ク」によって得られた成果であります。また、研究の一部は、株式会社中山組への「平成 21 年度ものづくり中小企業製品開発等支援補助金」を受けて行われたことを付記し、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- [1] (株) 富士キメラ総研, 微粉体, ナノマテリアル市場の調査を実施, 富士経済 GROUP PRESS RELEAS, 第 07028 号, 2007 年 4 月 20 日
- [2] (株) 矢野経済研究所, プリントブルエレクトロニクスと超微細配線材料
- [3] Yu Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu and T. Shibayama

and T. Mizuno, "Controlled formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis", Applied Physics letters, 91, (2007) 041501. : SELECTED IN Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, August 6, 2007, Volume 16 Issue 6

- [4] 特願 2007-034698 「導体微粒子を製造する方法」, 出願人北海道大学
- [5] 日刊工業新聞 (2007 年 7 月 26 日)
- [6] 北海道建設新聞 (2010 年 1 月 20 日)
- [7] 産学官連携推進会議, 国立京都国際会館, 2009 年 6 月 20 日~ 21 日

(北海道大学 高橋平七郎)