



Title	Syntheses of metal nanoparticles suitable for conductive materials and their sintering properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	西本, 大夢
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13641号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74096
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Masamu_Nishimoto_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 西本 大夢

審査担当者 主査教授 米澤 徹
副査教授 三浦 誠司
副査 特任教授 松浦 清隆

学位論文題名

Syntheses of metal nanoparticles suitable for conductive materials and their sintering properties
(導電性材料に適した金属ナノ粒子の合成法とその焼結特性)

金、銀、および銅の微粒子・ナノ粒子は、導電性材料、抗菌材料、触媒など様々な用途で利用される優れた材料である。特にバルクとの違いがあることから非常に興味が持たれている。その特異な特性は、ナノ粒子の粒子径、形態、凝集度、表面処理により大きな影響を受ける。そのため、この数十年間、これらの特性を制御するために数多くの研究がなされてきた。

本研究では、まず、金および銀ナノ粒子の化学合成における過酸化水素 (H_2O_2) 添加の効果について評価した。その中でも環境に優しいとされる液中プラズマ法に関して検討をした。金属ナノ粒子の合成には、溶液中の金属イオンを還元剤で還元してナノ粒子を析出させる化学還元法が広く用いられている。この方法の問題点は、ヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウムのような有害で廃液処理が困難な還元剤を使用しなければならないことや、合成したナノ粒子の精製に多くの工程が必要になることである。 H_2O_2 は、有機物や窒素含有物ではなく反応後に容易に除去可能であることから、液中プラズマ法でも有用な添加剤であると考えられる。そのため、近年 H_2O_2 を還元剤とした金ナノ粒子や銀微粒子の合成法が報告されている。液中プラズマ法では、特にマイクロ波をエネルギーとするものに注目した。プラズマにより水が分解されて生成する水素ラジカルや水和電子が還元剤として機能するため、上記のような有害な還元剤は不要である。

以上のような背景から、マイクロ波液中プラズマ法における金および銀ナノ粒子合成において、少量の H_2O_2 添加の影響を調べた。その後、 H_2O_2 のみを還元剤とした銀ナノ粒子の化学還元法について検討した。

次に、プリントエレクトロニクス分野での導電性材料として銀ナノ粒子からの置き換えが強く期待されている銅ナノ粒子に注目した。近年、フレキシブル・ウェアラブルデバイスの需要が高まり、基板としてポリイミドや PET が使用されるようになってきている。この場合、基板にダメージを与えないような低温 (150 以下) で焼結し、低抵抗率な導電膜を形成できる導電性ナノ粒子が必要となる。最近、アルコールアミンで表面処理した銅ナノ粒子が低温焼結性に優れることが報告された。アルコールアミンの還元作用により、焼成時に銅ナノ粒子表面の酸化物を還元させることができ、焼結を促進させる。本研究では、このアルコールアミンで表面処理した銅ナノ粒子の化学形態や構造を詳細に評価し、この銅ナノ粒子が低温焼結性に優れる原因を考察した。

1 章は序論であり、本研究の背景として金属ナノ粒子の合成法とプリントエレクトロニクス向け銅粒子についてまとめ、本研究の目的を示した。

2 章は、マイクロ波液中プラズマ法による金ナノ粒子の合成における、 H_2O_2 添加の粒子径や凝

集状態への影響に関して検討した結果について述べた。その結果、反応溶液中の H_2O_2 濃度と金濃度を最適範囲に制御することで、凝集のない金ナノ粒子を合成できた。 H_2O_2 濃度は Au^{3+} イオンの還元速度や分散安定性に影響を及ぼすことがわかり、金ナノ粒子の核発生・粒成長メカニズムを LaMer モデルを用いて考察した。

3章では、マイクロ波液中プラズマ法による銀ナノ粒子の合成において、 H_2O_2 添加と反応溶液の pH の影響を検証した。反応溶液中の H_2O_2 濃度と pH により、 Ag^+ イオンの還元速度は変化した。その結果、得られた銀ナノ粒子の粒子径を制御することができた。このときの核発生・粒成長メカニズムを LaMer モデルを用いて考察した。

4章では、 H_2O_2 を還元剤とした化学還元法による銀ナノ粒子合成において、種々の反応パラメータの影響を調査した。その結果、反応溶液中の分散剤濃度、pH、反応温度、および銀前駆体の影響により、銀ナノ粒子の粒子径が変化することがわかった。銀ナノ粒子の核発生・粒成長メカニズムは、LaMer モデルと分散剤による凝集抑制効果を基に考察した。加えて、得られた銀ナノ粒子がミュータンス菌に対して抗菌性を有することを明らかにした。

5章では、対象を銅ナノ粒子とした。アルカノールアミンを表面処理剤として添加した化学還元法により銅ナノ粒子を合成し、得られた銅ナノ粒子の化学形態、構造、および焼結性を評価した。得られた銅ナノ粒子は、微細銅クラスターと平均粒径が約 5 nm の Cu_{64}O ナノ粒子の混合物であった。この Cu_{64}O ナノ粒子を用いて作製した Cu_{64}O ナノインクを窒素雰囲気下 150 °C で 2 時間焼成させた結果、 $1.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低抵抗率な焼成膜が得られた。粒子径の異なる 2 種類の粒子が混在することにより焼成膜の充填密度が向上し、さらに、微酸化物 (Cu_{64}O) とアルカノールアミンとの還元反応が起き、銅原子が拡散しやすくなることにより、銅ナノ粒子の焼結が促進され、低抵抗率な焼成膜が得られたと考察した。

6章はこれまでの章をまとめた結言であり、本研究で得られた知見を総括した。 H_2O_2 を添加剤としたマイクロ波液中プラズマ法および化学還元法による金および銀ナノ粒子の合成法は、環境への負荷が低く、ナノ粒子の精製が容易な合成プロセスとして有用である。さらに、アルカノールアミンで表面処理した Cu_{64}O ナノ粒子が 150 °C 以下の低温焼結性に優れる原因を明らかにすることができた。本研究で得られた金、銀、および銅ナノ粒子は、導電材料、抗菌材料、プラズモン材料などとして有用であると考えられる。

これを要するに、著者は、金、銀、銅ナノ粒子の効率の良い製造法、特に、金・銀ナノ粒子の過酸化水素 (H_2O_2) を還元助剤・還元剤として用いた合成手法の確立とそのメカニズムの解明を行い、不純物が少ないナノ粒子の合成を提案した。また、銅ナノ粒子については Cu_{64}O ナノ粒子の合成に成功し、その焼結挙動について検証を重ね、安定な銅ナノインク・ペーストの可能性を示した。こうした成果は、ナノ材料の応用の観点において材料科学に対して貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位が授与される資格があるものと認める。