



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Controlled Synthesis of Nanoparticles and Composites via Sputtering in Liquid [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Porta, Matteo
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12499号
Issue Date	2016-12-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/64451
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Porta_Matteo_review.pdf, 審査の要旨



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 Porta Matteo

審査担当者 主 査 教 授 米澤 徹
 副 査 教 授 橋本 直幸
 副 査 准教授 Wei-Ren Liu (中原大学)

学位論文題名

Controlled Synthesis of Nanoparticles and Composites via Sputtering in Liquid
(液中へのスパッタリングによるナノ粒子とそのコンポジットの制御された合成)

金属ナノ粒子の合成法には種々あるが、真空法の一つであるスパッタリング法によるナノ粒子合成が報告されている。本手法では、難揮発性ナノ粒子捕捉溶媒をチャンバーの中に入れ、マグネトロンスパッタリングによってターゲットから金属原子・クラスターをたたきだし、捕捉媒体中に導入してナノ粒子分散液とする方法である。本手法は非常に簡便で、還元剤などの物質が不要である方法として注目される。

それに対し、筆者らの研究室では、この手法をさらに改良し、金属配位化合物をチャンバー内に入れて非常に微細な金属クラスター・ナノ粒子を得る方法としてスパッタリング法を用いてきた。この手法をマトリクススパッタリング法と呼んでいる。本手法によって、非常に強い蛍光発光を示す金・銀ナノ粒子の合成にも成功してきており、注目を集めている。

そこで本学位論文では、このマトリクススパッタリング法の適用範囲をさらに拡大し、興味あるナノ粒子合成法とするために、チタンと銅をターゲット電極としてナノ粒子を合成することを試みた。そして得られたナノ粒子の形態・粒子径・金属の電子状態・光学特性などを評価した。本学位論文は全 6 章から構成される。

第 1 章は緒論であり、ナノ粒子に関する概論と、ナノ粒子の合成法について俯瞰した。特に、合成法をボトムアップ法とトップダウン法に分類し、その特徴・問題点をまとめ、そののち、本研究でまとめたスパッタリング法についてその動向・諸問題について整理した。また、そのなかで発光ナノ粒子の合成とスパッタリング法との関連について触れた。

第 2 章では、チタンをターゲット電極にし、 TiO_x ナノ粒子をスパッタリング法によって液中に捕捉させる方法と得られた TiO_x ナノ粒子分散液の樹脂化について述べた。ペンタエリスリトールエトキシレート (PEEL) を捕獲媒体に用いて金属チタンをターゲットとしてスパッタリングを行った。スパッタリング時のターゲット電極周りのプラズマの色が青と緑の 2 種類みいだされた。その際、スパッタ電圧も異なっていることが分かった。この現象がチャンバー内での酸素分子の量によって決定づけられることが分かり、酸素分子の数が多いと青となり少ないと緑になる。得られた TiO_x ナノ粒子の PEEL 分散液の電子スペクトルを測定すると、緑のプラズマは大きく可視光領域に吸収が出て、青のプラズマの場合には可視光領域の吸収は少なかった。これは、青いプラズマがより酸化されたチタンの量が多いことが示される。XRD でも、緑のプラズマで出来たナノ粒子のパターンは TiO であることが示されている。こうして得られた TiO_x ナノ粒子の PEEL 分散液は工夫をすることで m-キシレンジイソシアネート (XDI) と重合することができた。得られたウレタン

樹脂は、 TiO_x ナノ粒子が混在しているが透明で、導入量に応じて屈折率の増大も見られ、新規なチタニア混合法としてこのスパッタリング法が役立つことが示された。

第3章では、チオールモノマー液のなかに銅をスパッタリングし、微細な銅ナノ粒子を得る試みの結果を示した。捕獲媒体としてペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(PEMP)を用い、金属銅をターゲットとしてナノ粒子分散液を得た。得られた銅ナノ粒子は非常に微細でクラスターレベルであり、蛍光発光を示した。この PEMP に導入した銅クラスターの電子スペクトルの揭示変化を追うと、480 nm 付近の吸収ピークが時間が経つにつれ大きくなっていくことが分かった。また蛍光発光挙動にも経時変化が見られることを見出した。透過型電子顕微鏡観察では、粒子径が徐々に大きくなっていくことが見いだされ、XPS、オージェ分光から、銅の酸化、硫化現象が見いだされ、銅ナノ粒子が PEMP 中で徐々に酸化・硫化していくことを発見した。

第4章では、チオール分子として PEMP よりも小さく、ナノ粒子上に密に配位すると考えられる 11-メルカプトウンデカン酸(MUA)を用い、これをポリエチレングリコール(PEG)に所定濃度溶かした捕獲媒体を用いて銅ナノ粒子・ナノクラスターを合成した。その結果、やはり蛍光発光する銅ナノ粒子が得られた。その粒子の蛍光挙動にも経時変化が見られた。

第5章では第4章で見られた銅ナノ粒子の酸化・硫化変化について検証した。その経時変化は、非常に低温にするとその変化は生じず、一方で UV 光を照射すると極めて迅速に進むことが見いだされた。この結果は、銅表面がまず酸化して Cu_2O となり、その後その Cu_2O が光触媒となってチオール分子を分解し生成した硫黄分が銅と反応して Cu_2S になるというメカニズムであることが推察された。このため、光や温度によって変化を制御できる可能性が見いだされた。

第6章では得られた研究成果を総括した。

これを要するに本学位論文では、スパッタリング法を用いたナノ粒子の合成において、特にチタンと銅に着目して研究を行い、得られたナノ粒子の物性とその変化について考察を行ったものである。特にその後の材料化や得られた粒子の経時変化に着目して研究を展開している。こうした研究成果は、微細なナノ粒子の合成・物性研究に貢献するところ大である。よって、本論文の著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。