



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13641号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74096
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masamu_Nishimoto_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 西本 大夢

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 (Au)、銀 (Ag)、および銅 (Cu) ナノ粒子は、バルク金属とは異なる特異な特性を有し、導電性材料、抗菌材料、触媒など様々な用途で使用されている。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、Au および Ag 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。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、化学合成法における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 Au ナノ粒子や Ag 微粒子の合成法が報告されている。また、環境への負荷が低いナノ粒子の合成法としてマイクロ波液中プラズマ法が注目を集めている。この方法では、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 Au および Ag 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 を還元剤とした Ag ナノ粒子の合成法について調査した。

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 Ag ナノ粒子からの置き換えが強く期待されている Cu 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 Cu 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 Cu 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 Cu ナノ粒子の化学形態や構造を詳細に評価し、この Cu ナノ粒子が低温焼結性に優れる原因を考察した。

1 章の「Introduction」では、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 Cu 粒子についてまとめ、本研究の目的を示した。

2 章の「Effect of H_2O_2 on Au nanoparticle preparation using microwave-induced plasma in liquid」では、マイクロ波液中プラズマ法による Au ナノ粒子の合成において、 H_2O_2 添加の粒子径や凝集状態への影響を調査した。その結果、反応溶液中の H_2O_2 濃度と Au 濃度を最適範囲に制御することで、凝集のない Au 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、Au 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 章の「Effects of additives on the preparation of Ag nanoparticles using the microwave-induced plasma in liquid process」では、マイクロ波液中プラズマ法による Ag ナノ粒子の合成において、 H_2O_2 添加と反応溶液の pH の影響を調査した。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 Ag ナノ粒子の粒子径も変化した。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 章の「Preparation of Ag nanoparticles using hydrogen peroxide as a reducing agent」では、 H_2O_2 を還元剤とした化学還元法による Ag 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 Ag 前駆体の影響により、Ag ナノ粒子の粒子径が変化することがわかった。Ag 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 Ag ナノ粒子がミュートンス菌に対して抗菌性を有することを明らかにした。

5 章の「Preparation and sintering properties of Cu nanoparticles containing Cu clusters and Cu_{64}O 」では、アルコ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 Cu ナノ粒子を合成し、得られた Cu 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 Cu ナノ粒子は、Cu クラスタと平均粒径が約 5 nm の Cu_{64}O ナノ粒子の混合物であった。Cu ナノ粒子を用いて作製した Cu 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) とアルコールアミンとの還元反応が起き、Cu 原子が拡散しやすくなることにより、Cu 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 章の「Concluding remarks」では、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 Au および Ag 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、アルコールアミンで表面処理した Cu ナノ粒子が 150 °C 以下で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 Au、Ag、および Cu 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。