HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Syntheses of metal nanoparticles suitable for conductive materials and their sintering properties [an abstract of entire text]
Author(s)	西本, 大夢
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/74098
Type	doctoral thesis
File Information	Masamu_Nishimoto_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文全文の要約

西本 大夢

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。近年では、H_2O_2を還元剤としたAuナノ粒子やAg微粒子の合成が報告されている。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、プリンテッド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。近年では、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 °C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、アルカノ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。アルカノ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、このアルカノ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テッド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章の「Preparation and sintering properties of Cu nanoparticles containing Cu clusters and $Cu_{64}O$」では、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。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、1.1×10^{-4} Ω 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、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、アルカノ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。