



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Anisotropic Growth of Metal Rods and Wires without Organic Capping Agents for Transparent Conducting Materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	SAW, MIN JIA
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14868号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85237
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SAW_Minjia_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 SAW MIN JIA

審査担当者 主査教授 米澤 徹
副査 白幡 直人 (物質・材料研究機構)
副査教授 橋本 直幸
副査教授 林 重成
副査 准教授 池田 賢一

学位論文題名

Anisotropic Growth of Metal Rods and Wires without Organic Capping Agents for Transparent Conducting Materials

(有機キャッピング剤を用いない金属ロッド・ワイヤの異方性成長および透明導電性材料としての応用)

金属マイクロ・ナノ粒子は、多くの分野で非常に興味深い材料であり、特に電子デバイスの材料として注目されています。典型的な光電子デバイスの構造では、下部電極は透明な導電性電極であることが多く、上部電極は通常不透明な金属薄板が用いられる。デバイスの性能は、上部電極として透明導電材料 (TCM) を組み込むことによって向上させることができる。TCM の中でも、棒状や線状の金属粒子は、高い導電性、透明性、柔軟性が得られるため、特に魅力的である。しかし、これらの形状の合成には、粒子の異方的な成長を促進するために、形状指示剤として有機キャッピング剤が必要であり、複雑な系になることが多い。また、粒子表面にキャッピング剤が存在すると、電極の導電性を向上させるために、キャッピング剤を除去する後工程が必要となり、電極製造の際に課題が生じる。そこで、有機キャッピング剤を使用しない、マイクロ・ナノ領域のロッド状またはワイヤー状の金属粒子が注目されています。このように、表面に有機キャッピング剤を含まない金属棒や金属線を用いることで、電極作製時の後処理を省略することができる。本論文では、有機キャッピング剤を用いずに金属粒子を棒状・線状に異方的に成長させ、光電子デバイスの上部電極として応用することに着目していた。

第1章では、上記の研究背景と目的について述べた。

第2章では、有機キャッピング剤を用いない銀 (Ag) ナノワイヤの異方性成長について紹介する。銀は、金属微粒子の中でも高い電気伝導性を持ち、酸化に対して安定なため、電極として広く用いられている。Ag ナノワイヤは、エチレングリコール中で改良ポリオール法によって合成された。反応系内の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ イオンと Cl^-/O_2 ペアが Ag の速度論的成長を制御し、ナノワイヤの形成につながった。また、反応系内の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ イオンと Cl^-/O_2 ペアが Ag の速度論的成長を制御し、ナノワイヤを形成した。このとき Fe^{3+} イオンの濃度が異なると、アスペクト比が異なる Ag ナノワイヤが得られた。この Ag ナノワイヤの電氣的、光学的特性を調べたところ、TCM として使用できることがわかった。

第3章では、第2章で合成した有機キャッピング剤を使用しない Ag ナノワイヤをフォトダイオードの上部電極として初めて適用した。このフォトダイオードは、熱蒸着した CBP/MoO₃ を活

性層とする倒立構造である。Ag ナノワイヤは活性層の上にドロップキャストで成膜した。Ag ナノワイヤをトップ電極として用いたフォトダイオードは、340nm で最高の応答性を示し、良好なスイッチング挙動を示した。このように、Ag ナノワイヤをトップ電極として用いたフォトダイオードは、将来的に完全反転型光電子デバイスのトップ電極として使用できる可能性を示している。

第4章では、有機キャッピング剤を用いない銅ナノロッドの異方性成長に関する新しい知見を紹介する。Cu は、電気伝導度が高く、エレクトロマイグレーションが少ない上、安価で豊富、かつ無毒であるため、Ag の代替材料として有望視されている。Cu ロッドはエチレングリコール中で化学還元法により合成された。反応系中の銅イオンは銅の特定の面に優先的に吸着し、ロッドを形成する。Cl⁻ イオンの濃度が異なると、Cu ロッドを形成する Cu 原子の数、優先成長、アスペクト比、粒子数割合が変化することが確認された。本章では、有機キャッピング剤を用いない銅ロッドの異方性成長制御における Cl⁻ イオンの役割について考察を行った。

第5章では、本研究の総括し今後の展望を述べた。

これを要するに著者は、透明電極作製を目的として、異方性を有する銀および銅ナノ構造体としてナノワイヤ・ナノロッドの合成を来ない、特に、有機キャッピングを必要としないナノワイヤの合成に成功した。実際に銀ナノワイヤを用いてフォトダイオードの作製に成功した。さらには、銅ナノロッドの合成において塩素イオンの濃度がその構造を制御することを見出した。これによって、従来、有機キャッピング剤が導電性の妨げとなっていた金属ナノワイヤの透明導電膜への応用可能性を大きく進展させた。本成果は材料科学に対して貢献するところ大なるものがある。よって北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。