

氏名（本籍）	岡田 宗一郎（大阪府）		
学位の種類	博士（工学）		
学位授与番号	甲第109号		
学位授与日付	令和4年3月25日		
専攻	システム工学専攻		
学位論文題目	Studies on Room-Temperature Chemical Sintering of Metal Nanoparticles by Ligand Exchange with Tri- <i>n</i> -Octylphosphine Oxide and Subsequent Dipping into an Organic Solvent Containing a Sintering Agent		
学位論文審査委員	(主査) 教授	矢嶋 摂子	
	(副査) 教授	坂本 英文	
	准教授	山門 英雄	
		玉井 聡行（学外委員）	

## 論文内容の要旨

### 第一章 緒言

近年、フレキシブルディスプレイなどへの応用を指向して、汎用透明プラスチック基板上での回路形成を、熱処理無しで行う技術（室温焼結）が報告されている。配線材料として、金属ナノ粒子を溶媒に分散させたインクがよく用いられ、金属ナノ粒子の表面は分散安定性を保つために有機配位子で覆われている。室温焼結法では、基板にナノ粒子インクを印刷後、焼結促進剤を含む溶媒に浸漬することで行われる。焼結促進剤の働きによって、ナノ粒子表面の配位子が脱離し、ナノ粒子が融合することで焼結が進行する（図1）。従来法のほとんどは水系で行われていたが、この研究では油系分散金属ナノ粒子をポリエチレンテレフタレート（PET）基板にキャスト後、焼結促進剤を含む有機溶媒に浸漬することで室温焼結を行った。一般に油系の方が水を含まないため、保存安定性や粘度調整に有利である。金属、配位子、浸漬溶媒、焼結促進剤の組み合わせを変えて、ナノ粒子の融合度を系統的に評価した。そして、得られた多孔性金属薄膜の抵抗率や触媒活性を評価した。

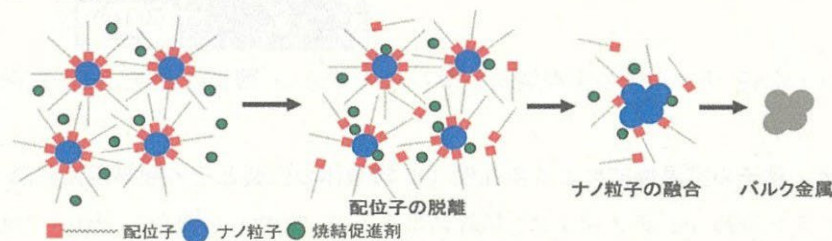


図1. 金属ナノ粒子の配位子脱離と融合のメカニズム

### 第二章 Ag ナノ粒子の室温焼結と得られた Ag 薄膜の導電性

最初に、Ag ナノ粒子の表面配位子を配位子交換により変更した。いくつか検討した中で、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド（TOPO）へ配位子交換後、貧溶媒であるメタノールで洗浄することで、配位子はほとんど脱離し、ナノ粒子の融合が最も効果的に進行することがわかった。次に、TOPO 修飾 Ag ナノ粒子を PET 基板にキャストして、メタノールに浸漬することで室温焼結について検討した。0.20 mM セチルトリメチルアンモニウムクロライドメタノール溶液に浸漬した場合には、 $1.2 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$  の抵抗率を示す Ag 薄膜が得られた。この Ag 薄膜表面に AgCl や Ag<sub>2</sub>O が生成していないことが X 線回折法（XRD）と X 線光電子分光法（XPS）からわかった。以上の結果から、配位子を室温焼結に適したものに變更し、焼結促進剤を含む貧溶媒に浸漬することで導電性薄膜が効果的に得られることがわかった。

### 第三章 Cu-Ag コア-シェルナノ粒子の室温焼結と得られた Cu/Ag 薄膜の導電性

Ag の耐酸化性と Cu の耐マイグレーション性を兼ね備えた Cu-Ag コア-シェルナノ粒子 (Cu@Ag ナノ粒子) の室温焼結について検討した。最初に, TOPO への配位子交換を行い, 焼結促進剤を含むメタノール溶液で洗浄し, ナノ粒子の融合性を評価した。焼結促進剤として HCl (29 mM) をメタノールに加えると, 配位子はほとんど脱離し, ナノ粒子の融合が最も効果的に進行することがわかった。次に, Cu/Ag 薄膜の作製を検討した。PET 基板の上に TOPO 修飾 Cu@Ag ナノ粒子分散液をキャストし, 基板を室温で 29 mM HCl メタノール溶液中に 30 分浸漬することで, Cu/Ag 薄膜を作製した (図 2)。浸漬後, 抵抗率  $5.1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$  の導電性薄膜が得られた。走査型電子顕微鏡像からナノ粒子の融合が確認され, XRD や XPS からこの室温焼結操作によって Ag や Cu の酸化が進行していないことがわかった。

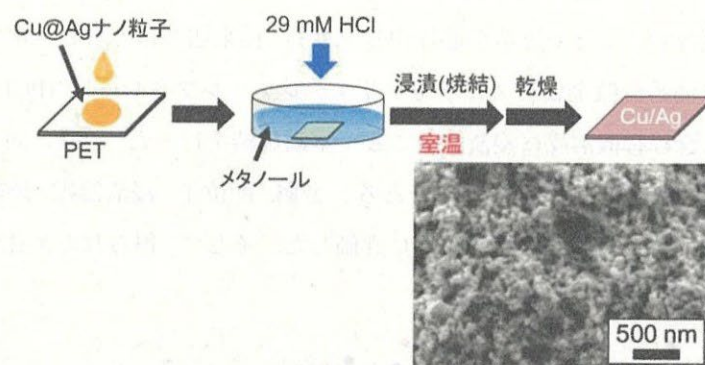


図 2. Cu@Ag ナノ粒子の室温焼結と得られた Cu/Ag 薄膜の走査型電子顕微鏡像

### 第四章 Pd ナノ粒子の室温焼結による多孔性 Pd 構造体の作製とその触媒活性評価

オレイルアミン修飾 Pd ナノ粒子に, 犠牲鋳型として TOPO を混合し, 続いて焼結促進剤を含むメタノールに室温で浸漬することで, 多孔性 Pd 構造体を作製した。焼結促進剤として, HCl と KOH を用いた場合, ナノ粒子の融合が進行し, 空隙も多数生成していた。鈴木カップリング反応における触媒活性を評価したところ, いずれの場合でも最終的な反応率では大差なかったが, 室温焼結時に KOH を用いた場合のみ反応初期から高い触媒活性が得られた。これは, 室温焼結時に用いた KOH によって Pd 表面が事前に活性化されたためと考えている。

### 結論

この研究では, TOPO による配位子交換と焼結促進剤を含むメタノールへの浸漬により, 様々な金属ナノ粒子を室温融合できることを示した。油系での金属ナノ粒子の室温焼結では, 焼結促進剤と金属表面の相互作用の強さがナノ粒子の融合性に主に関わっていることを本研究で初めて明らかにした。今後, 金属薄膜や多孔性金属構造体などを用いる様々な産業分野において, 本手法の積極的な利用が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、焼結促進剤を含む溶媒に金属ナノ粒子を浸漬することで金属薄膜を作製する、いわゆる室温焼結を有機溶媒中で行うための知見を得ることを目的として、金属、配位子、浸漬溶媒、焼結促進剤の組み合わせを検討し、ナノ粒子の融合度を系統的に評価した後、薄膜の抵抗率や触媒活性について評価した結果をまとめたものである。内容に関しては、主に既に掲載されている3報のジャーナル論文に基づいており、研究目的も明確で、得られた結果に対して適切な議論がなされていると判断した。以上より、この研究は、金属ナノ粒子を用いた薄膜作製に関する様々な分野の発展に寄与するものであり、学位論文に値するものと結論づけた。

## 最終試験の結果の要旨

1月19日に審査委員(学内)による口頭試問(発表30分、質疑応答90分)を行った。学外の審査員とは論文についての質疑応答をメールのやりとりで行った。研究の目的、意義、結果、考察について多くの質問がなされたが、申請者は、適切な回答および議論を行った。さらに、2月9日に公聴会(講演35分、質疑応答35分)を実施した。論文の内容および関連の事項に関する質問がなされ、適切な回答および議論を行った。以上のことから、審査委員会は、最終試験合格に値すると結論した。

論文審査および最終試験の結果を総合し、博士学位授与に値すると判断した。