

## 熱分解反応による銅ナノ細線の調製と形態観察

(東京工芸大工) 秦 勇太、竹内 健太、實方 真臣

【序論】金属ナノ粒子は、その物性がサイズと形状に顕著に依存することから、機能性材料としての応用が期待されている。特に、その光学的性質として代表される表面プラズモン共鳴は表面界面の化学的環境に鋭敏な応答を示すことから、金ナノ粒子ではバイオセンシングへの応用が先行し、現在では標準的なバイオ分析法として位置づけられるまでに至っている。一方、電子デバイスでは配線幅 40nm という集積回路の量産化も既に可能となり、今後ナノレベルの微細加工、配線技術が要求されることから、貴金属ナノ粒子もまた新たな微細配線材料として有望視されている。脂肪酸貴金属の熱分解反応によって、異方性貴金属ナノ粒子を高収率で得られることが既に報告されていることから[1]、本研究では熱分解法による銅ナノ粒子(ナノ細線、ナノロッド)の合成を試み、そのサイズ・形状についての合成制御性について検討した。

【実験方法】(1) 銅ナノ粒子の調製 V底バイアルフラスコ(5ml)に入れたステアリン酸銅( )を熱分解反応させることで、銅ナノ粒子を合成を行った。反応温度の調節は、デジタル温度調整器で制御されたマットヒーターによりアルミブロック熱浴を加熱することで行った。

(2) 生成物の評価 生成した銅ナノ粒子系のサイズと形状の観察は、200 kV 透過型電子顕微鏡 JEM2010F (JEOL) を用いて行った。X線回折法による結晶構造の解析には、Rint2500V (Rigaku)を用いた。これらの測定試料は、それぞれ銅グリッドメッシュおよびガラス基板に生成した銅ナノ粒子を含むコロイド溶液を滴下乾燥することで作成した。また、生成物溶液の光吸収測定には簡易分光器 S-2000 (Ocean Optics) を用いた。

【結果と考察】ステアリン酸銅を加熱すると、融解により色調が青緑色から赤褐色に変化する。そしてさらに加熱温度を上昇させると、200 ~ 400 で分解反応を生じる。得られた生成物は常温において固化してしまうため、トルエンで生成物を分散し、コロイド溶液とした。この反応生成物は、図1の電子顕微鏡 (TEM) 像をみて分かるように、さまざまな形状のナノ粒子

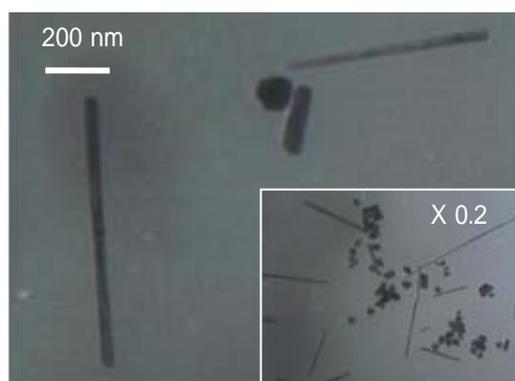


図1 TEM 像

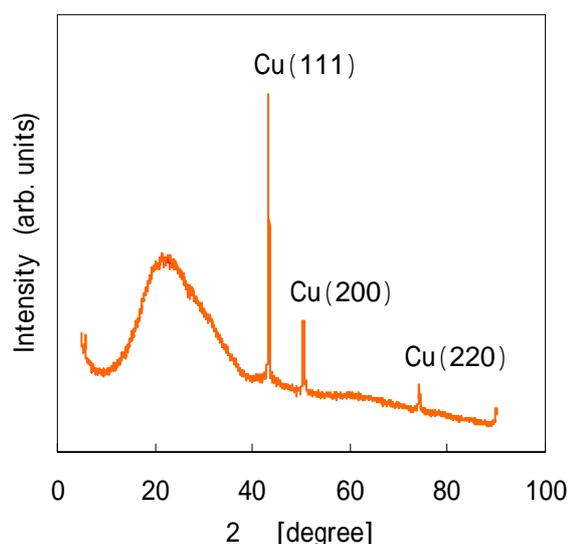


図2 X線回折パターン

からなっていることが分かる。また、この生成物の化学種を特定するために、X線回折測定を行ったところ、図2のように  $2\theta = 43^\circ$ 、 $50^\circ$ 、 $74^\circ$  のところに鋭いピークが観測された。これらのピークは、既に報告例のあるCuナノ粒子系のCu(1, 1, 1)面、Cu(2, 0, 0)面、Cu(2, 2, 0)面の値とほぼ一致し[2]、Cu<sub>0</sub>、Cu<sub>2</sub>Oからなる酸化銅ナノ粒子系の値とは一致しないことから[3]、今回得られた主生成物が銅ナノ粒子系であることが分かった。一方、生成した銅ナノ粒子系のサイズと形状については、400℃、3時間で熱分解反応を行ったときの生成物のTEM像を見て分かるように(図1)銅ナノ粒子、銅ナノ細線、銅ナノロッド(短い細線)の生成が確認された。その中でも今回注目する異方性銅ナノ粒子(ナノ細線とナノロッド)のサイズと形状の生成分布を知るために、異方性ナノ粒子の長軸長をa[nm]、短軸長b[nm]とした時の縦横比Rを $R = a/b$ とし、生成した異方性ナノ粒子の短軸長bと縦横比Rの分散分布をヒストグラムとして示したものが、図3(A)と(B)となる(○:300℃/3時間、●:400℃/3時間)。これを見て分かるように、短軸長(ナノ細線とナノロッドの太さ)については、比較的狭い分布を示し、反応温度に対して大きな依存性を示さないという結果が得られた。また、縦横比については、 $R \sim 10$ のナノロッド状の粒子の生成が比較的多く見受けられる一方で、生成個数こそ少ないものの反応温度の上昇とともに極めて長い銅ナノ細線( $R \sim 55$ )の生成も可能であることが確認された。今後はさらに、短軸長の小さな(50 nm以下)かつより縦横比の大きな銅ナノ細線を高収率で合成する反応条件等について検討を試みる予定である。

【参考文献】[1] 中許昌美, 日本化学会第86春季年会講演予稿集, p.646, (2006)

[2] W.-T. Yao et al., J. Phys. Chem., 109, p. 14011, (2005)

[3] X. Cao et al., J. Cryst. Growth, 254, p. 164, (2003)

【謝辞】TEM観察法をご教示頂いた本学システム電子情報学科 星陽一教授、小林信一准教授に深く感謝致します。また、X線回折測定にご協力頂いた本学ナノ化学科 飯泉清賢教授に深く感謝致します。

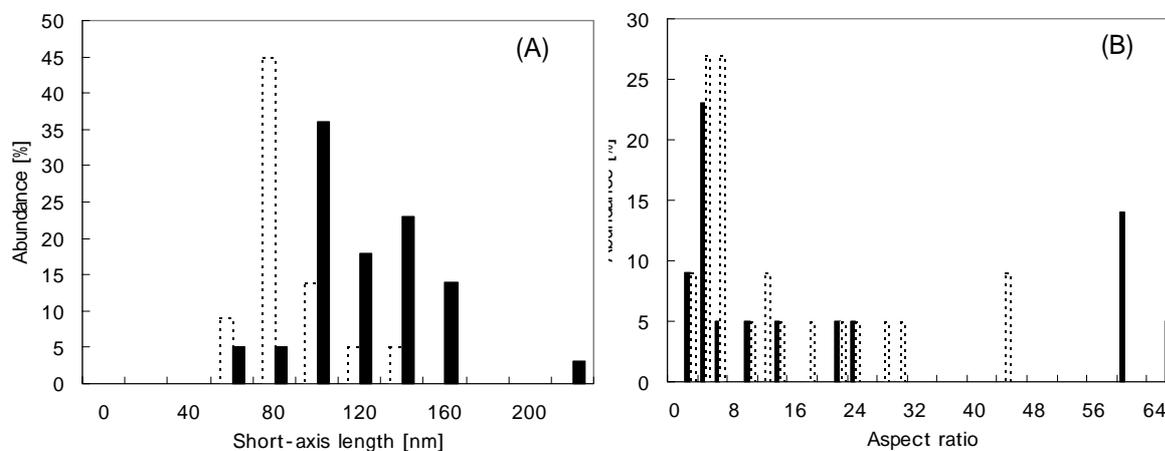


図3 銅ナノ細線の短軸長(A)と縦横比(B)の分布