



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## Development of a New Synthetic Process of Metallic Fine Powders and Films

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2008-02-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: SYUKRI メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/1924">http://hdl.handle.net/20.500.12099/1924</a>

氏名 (本籍)	SYUKRI (インドネシア)
学位の種類	博士(工学)
学位記号番号	甲第203号
学位授与年月日	平成15年 3月25日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	<b>Development of a New Synthetic Process of Metallic Fine Powders and Films</b> (金属微粒子と薄膜の新しい合成プロセスの開発)
学位論文審査委員	(主査) 教授 高橋 康隆 (副査) 教授 杉 義弘 教授 箕浦 秀樹 助教授 大矢 豊

## 論文内容の要旨

New and cost-effective synthetic processing of metal fine powders and films based on metallorganic decomposition has been developed successfully. The process consists of heating the respective metal complex of a compound with nitrogen donors in nitrogen atmosphere at a temperature as low as 300 ~ 400°C. A series of additives to dissolve the metal (Co, Ni, Cu, and Pb) acetate into 2-propanol were developed. Through present study it has been found that there are four categories of chelating ligands which can be used to assist the dissolution of metal acetates in an alcohol solvent. Those are carbonyl compounds, amines, hydrazine derivatives, and their combinations. The low boiling point and low carbon content of methyl hydrazine as an additive is especially noteworthy, because it is advantageous to deposit pure metal powders and films. It was found that acetolhydrazone not only could assist the dissolution of several metal acetates, but also could protect the hydrolysis of several metal akoxides due to the chelating property. Moreover, it promoted the low temperature formation of pure rutile phase due to its reducing property. Diethanolamine (DEA) is still an important additive because of its low price, easiness in handling, and flexibility.

The crystalline fine particles of Ni and Ni-Co alloy have been successfully produced using the metal acetates modified by methyl hydrazine. The products showed a narrow distribution in the particle size and homogeneous spherical form

with a mean diameter around 0.40  $\mu\text{m}$ . As an additive, methylhydrazine was found to have an important role in the low temperature formation of pure hexagonal nickel. The composition of Ni-Co alloy particles can be controlled by varying the initial precursor concentrations in the solution.

Using those modified metal acetate precursors metallic thin films also were successfully deposited onto glass substrate by dip-coating technique. This approach appears to be a new and simple route for the preparation of Co, Ni, Cu, and Pb films. The key feature of the fabrication method is that the films must be deposited in inert atmosphere to protect the formation of oxides. Cu and Pb thin films can be obtained by this route at a temperature of 300°C. The best Ni and Co films are deposited at 400°C and have the resistivity in the 8-10  $\mu\Omega\text{cm}$  range. The low resistivity of these films indicates a strong potential for the electrode applications.

A new approach to form patterned Ni films on the glass substrates has been proposed. The patterning is based on the photo-sensitivity of organically modified nickel gel films. The combination of acetol and monoethanolamine (MEA) was found to show the excellent dissolution of nickel acetate to 2-propanol. The gel films prepared from this solution have a photosensitivity, showing the significant decrease in the absorbance and solubility to alcohol when they were irradiated by UV light. Using this property of the gel films very regular nickel patterns were successfully made on the glass substrate.

A new precursor which is suitable for sol-gel applications to  $\text{TiO}_2$ -based film coating has been developed. Addition of the chelating agent (donor-functionalized-alcohol) acetolhydrazone to titanium isopropoxide is considered to give some complex which is stable in water at room temperature. Using the aqueous solution of the precursor, uniform, well-densified and crack free  $\text{TiO}_2$  thin films have been successfully prepared. In this study, low temperature formation of rutile is especially worth mentioning that it is due to the reducing property of acetolhydrazone.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、主として金属有機化合物の熱分解 (Metalorganic Decomposition: MOD) を利用した金属 (主としてニッケル及びコバルト) の粉体や薄膜合成の研究結果をまとめたものである。MOD はゾルーゲル法などと同様の液相材料合成法の一つであるが、非常に簡便に絶縁性の基板上に金属膜をコーティングでき、また多成分金属を含む均一溶液から合金を合成できる可能性もあるので、この手法を確立できれば電気メッキに代わ

る金属コーティング手法として利用できる。無電解メッキも絶縁性基板にコーティングできるが、MOD 法は原料の利用率が非常に高く、環境負荷が少ないという他の方法にはない特長がある。化学気相析出や物理気相析出と異なり、安価で単純な装置が利用できるなどの特徴があることに着目して研究されたものである。その結果は次のように要約できる。

- ① 原料の価格、入手のし易さ、腐食性のガス発生を避けることができるなどの点から、原料として酢酸塩あるいはギ酸塩が望ましい。
- ② 溶媒としては、基板への濡れ性、沸点（揮発度）及び価格などから、2-プロパノールがよい。
- ③ 多くの金属酢酸塩などは2-プロパノールに不溶あるいは非常に難溶であるが、ヒドラジン誘導体あるいはヒドロキシケトンのヒドラゾン誘導体の存在下で、錯体を形成することにより、極めて容易に溶解し、高濃度の金属溶液が得られる。
- ④ この溶液は還元性のヒドラジンを含むので、そのゲル膜あるいはゲル粉体を不活性ガス下で加熱すると鉛、コバルト、ニッケルなどの金属膜や金属粉体得られる。
- ⑤ 得られた膜の電気伝導度は他の手法で得られたものとほぼ同じで、ニッケルの場合純金属より約一桁高い程度の比抵抗をもつ高導電膜が得られる。
- ⑥ 低温で分解すると六方晶ニッケルの粉体や膜が得られるので、その新しい合成法として大いに利用できる。
- ⑦ この溶液から得られる錯体粉体の熱分解を利用して、ほぼ単分散のニッケル及びニッケル-コバルト合金粉体が合成でき、この手法で得られたニッケル粉体は 400℃付近まで耐酸化性がある。
- ⑧ また、アセトールヒドラゾンは分子内に C=N 二重結合を含み、この結合が光吸収してそのヒドラゾンを含むニッケル錯体ゲルがアルコールに不溶化するので、マスクを通しての光照射とそれに続くアルコールによるリーチング、さらにその後の熱処理により、ニッケル膜の微細パターン化が実現できる。
- ⑨ また、ヒドラゾン誘導体を安定化剤とする新しいチタンの水溶液が得られるが、この水溶液を利用すると低温（600℃以下）でルチル膜を合成でき、無機材料合成における原料の分子設計（ここでは還元基の導入）の効果は大きい。

以上のように、この論文では、非常に簡便な手法でニッケルなどの金属膜の合成とそのパターン化が実現できることを明らかにし、MOD 法による金属膜合成プロセスの工業的な応用に関する基礎的な知見をまとめている。また、本研究で用いている添加剤を利用することにより、ルチル膜が低温で合成できることを明らかにしている。これは、原料探索における分子設計の効果の重要性を指摘したものであり、これらの内容は博士論文として価値あるものと認められるので、論文は合格と判定した。

## 最終試験結果の要旨

予備審査、本審査などでの質疑応答において質問に対してほぼ的確に対応しており、論文内容を十分に理解していること、また今後独立して研究者として活動するための能力が備わったと判断されたので最終試験は合格と判定した。