

無機ナノ粒子を利用した高機能部材の調査・研究（Ⅱ）

松 延 剛 *1
 中 西 貞 博 *1
 中 村 知 彦 *1
 浅 田 聡 *1
 安 達 雅 浩 *1

【要 旨】

昨年度の研究で作製した金属ナノ粒子を活用した高機能部材開発へとつながる技術開発やナノ粒子の特性把握として、本年度研究では、有機成分検出やナノ粒子含有材料等の検討を行った。ナノ粒子によって無電解 Ni 液中の微量有機成分を捕集することが可能であり、ナノ粒子を Ni めっき膜中に含有させるとナノ粒子をとりまく Ni めっきが異なった結晶成長を示すことや、無電解 Ni めっき処理により Cu ナノ粒子表面に Ni 膜を成膜することができることを確認した。また、透明電極薄膜（PEDOT/PSS）にナノ粒子を含有させた場合の特性向上の可能性について検討した。

1 はじめに

昨年度の研究では、水中パルスプラズマ法（パルスグロー放電）^{1)、2)、3)}により11種類の電極を用いて、33種類のナノ粒子を作製し、基礎特性や活用技術について検討した⁴⁾。ナノ粒子の基礎特性の把握では、色彩、粒径サイズ、形状などの観察を実施し、作製条件により多様な形状、大きさのナノ粒子を作り出せることを確認した。また、ナノ粒子の活用技術では、プラズモン色を活用した素材開発への利用が可能であることや溶液中の有機物を粒子に吸着させることが可能であることを確認した。そこで、本研究では、昨年度成果を産業利用に活用できる技術へと進展させるために「無電解Niめっき液中に分散した微量有機成分の検出」や「ナノ粒子含有の樹脂やめっき薄膜の検討」について研究を行った。

2 実験方法

2. 1 ナノ粒子の吸着特性の活用技術

2. 1. 1 無電解 Ni めっき液中に分散した微量有機成分の検出

Ag（粒径：大、小）、Au の 3 種類のナノ粒子を水中パルスプラズマ法により作製した。作製したナノ粒子液に無電解 Ni 液を添加して無電解 Ni 液の含有したナノ粒子液を複数種類（添加量が多い場合、添加量が少ない場合）作製した。ナノ粒子液に無電解 Ni 液を含有させると、数時間後に、黒い塊りの沈殿物が現れる。この沈殿物を取り出し水洗浄した後、自然乾燥させてオージェ電子分光分析装置（PHI-700）により元素分析を行った。また、「地域新産業創出基盤強化事業」（近畿地域）より新規導入されたレーザーラマン顕微鏡（RAMAN touch）を用いて、水洗浄後に自然乾燥させた沈殿物と上澄み液を自然乾燥させた試料の組成分析を行い、粒子表面に吸着した無電解 Ni 液成分の検出を行った。

* 1 応用技術課 主任研究員

2. 2 材料へのナノ粒子含有技術

2. 2. 1 電解 Ni めっき膜中にナノ粒子を分散させる検討

電解 Ni めっき液に Ag ナノ粒子を混入させ、電解めっき処理を行った。Ni めっき膜を成膜した Cu 板の CP (クロスセクションポリッシャ) 断面加工を行い、オージェ電子分析装置により含有 Ag 粒子の元素分析を行った。

2. 2. 2 無電解 Ni めっき処理により、Ni 膜を Cu ナノ粒子表面に成膜させる検討

90°Cに温めた無電解 Ni 液に、Cu ナノ粒子を混入させ、数時間後に粒子を取出し、樹脂包埋後、CP 断面加工を行い、オージェ電子分析装置により元素分析を行った。

2. 2. 3 ナノ粒子を分散させた透明電極薄膜 (PEDOT/PSS) の検討

複数種類のナノ粒子 (Fe、Ag、Au、Zn、Ti、Cu、Pt、Si) を作製し、透明電極材料である PEDOT/PSS を少量添加し、ガラス板に成膜した。作製した膜の透過率や抵抗値を調べた。

2. 2. 4 ナノ粒子を高濃度で含有させるための表面保護膜の検討

ナノ粒子 (Ag (粒径: 大、小)、Cu、Ti) 液に少量の TEOS (けい酸エチル: 和光純薬工業株) を添加し、粒子表面に付着した Si 成分の有無をオージェ電子分析装置により調べた。

3 結果及び考察

3. 1 ナノ粒子の吸着特性の活用技術

3. 1. 1 無電解 Ni めっき液中に分散した微量有機成分の検出

自然乾燥させた沈殿物のオージェ電子分光分析の測定結果を図 1、2 に示す。ナノ粒子液

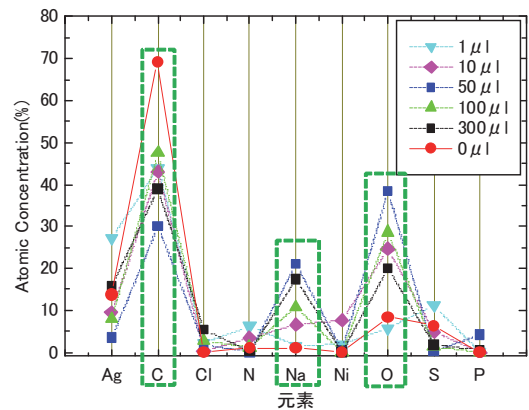


図 1 沈殿物 (Ag (粒径: 小)) の元素分析結果

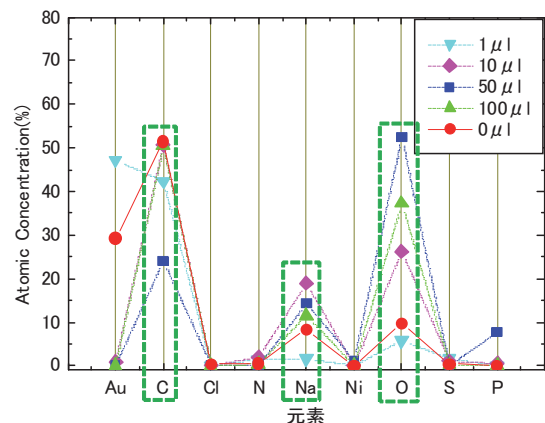


図 2 沈殿物 (Au) の元素分析結果

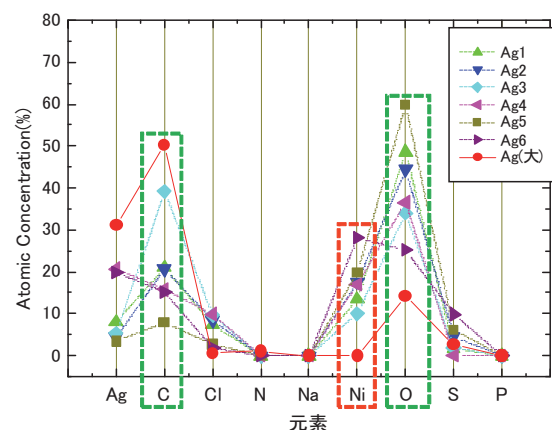


図 3 沈殿物 (Ag (粒径: 大)) の元素分析結果

(2ml) に添加した無電解 Ni 液量は、1μl から 300μl と量を変化させた。少量添加では、C、Na、O などの元素量が大きく変化していたが、無電解 Ni 液の大部分を占める硫酸ニッケルに関係した

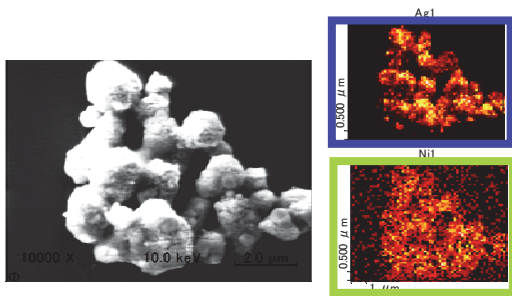


図4 ナノ粒子表面の元素分布

Ni元素はほとんど観測されなかった。次に、大きさや形状の異なるAgナノ粒子液に無電解Ni液量を多量に添加した場合に得られた沈殿物のオージェ電子分光分析の測定結果を図3に、ナノ粒子表面の元素分布結果を図4に示す。無電解Ni液を多量に添加すると、C、O、そして無電解Niめっき液の主成分であるNi元素量が大きく変化していた。また、AgやNiの元素分布の結果より、Ag粒子表面に

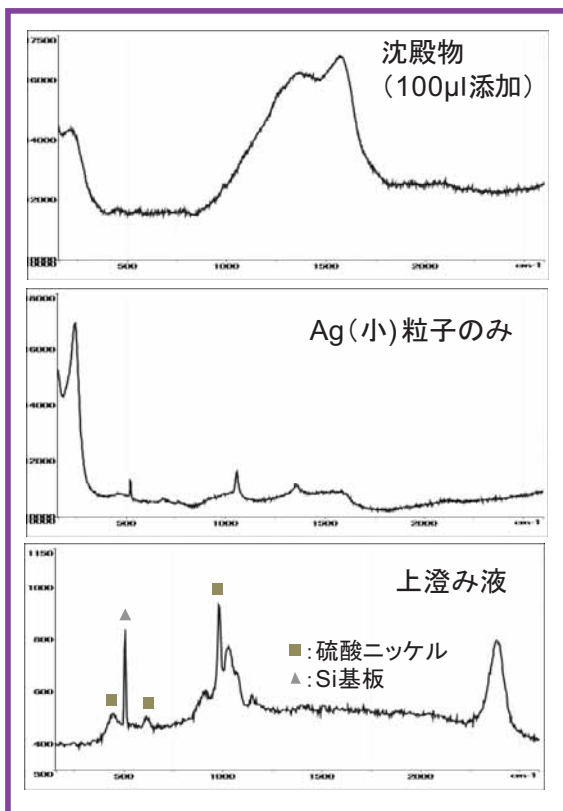


図5 沈殿物、Ag 粒子液、上澄み液のラマンスペクトル

Ni元素が存在していることが確認できた。無電解Niめっき液の添加量の違いにより、ナノ粒子表面で観測されるNi元素量が異なることがわかった。ナノ粒子表面に有機成分が吸着した後、その吸着した有機成分にNi成分が吸着していると考えられる。

次に、沈殿物、Agナノ粒子液、上澄み液のラマンスペクトルを図5に示す。沈殿物では、アモルファスカーボン由来の成分が観測され、Agナノ粒子液や上澄み液のスペクトルと異なったスペクトル形状を示していた。上澄み液では、無電解Niめっき液の主成分である硫酸ニッケルのラマンピークが観測されていた。ナノ粒子表面で吸着していた成分は、無電解Ni液中の有機成分であり、ナノ粒子による無電解Niめっき液中の微量有機成分検出の可能性を示すことができた。今回は、無電解Niめっき液であったが、めっき液の種類を変えた検出については、今後の検討課題とする。

3. 2 材料へのナノ粒子含有技術

3. 2. 1 電解 Ni めっき膜中にナノ粒子を分散させる検討

Ag 粒子を含有した電解めっき Ni 膜の断面元素分布を図6に示す。Ni 膜中に Ag 粒子が含まれているが、膜中に均一に含有することは難しく、

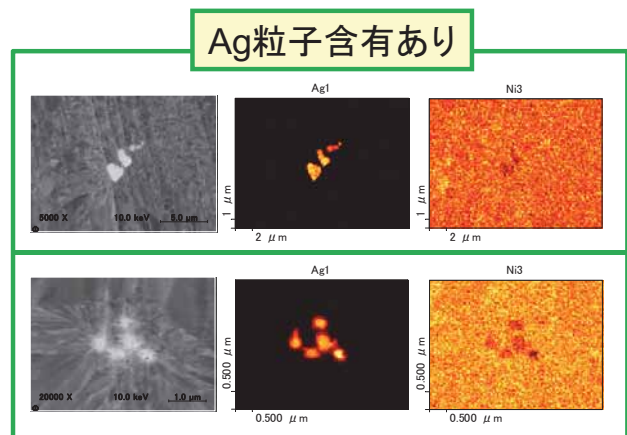


図6 電解めっき Ni 膜の断面元素分布

ナノ粒子濃度が低いと、含有が難しくなり、電極配置も重要であることがわかった。Ag ナノ粒子を含有すると周りの Ni 結晶が、ナノ粒子を中心に結晶成長していることがわかる。ナノ粒子を均等に膜中に含有することができれば、Ni めっき膜の物性を変えることができる可能性があり、今後、膜中への均等含有について検討していきたい。

3. 2. 2 無電解 Ni めっき処理により、Ni 膜を Cu ナノ粒子表面に成膜させる検討

無電解 Ni 処理をした Cu 粒子の断面元素分布を図7に示す。無電解 Ni めっき処理により Cu 粒子表面に Ni 膜が成長していることを確認できた。無電解処理時間が数時間と長いために Cu ナノ粒子表面に成長した Ni 膜は、1 μ m 程度と厚くなっているが、処理時間の調整により nm オーダーの Ni 膜を Cu 粒子表面に成長させることが可能であることがわかった。

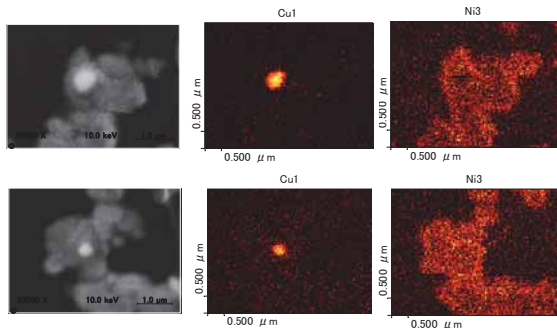


図7無電解Ni 処理をしたCu 粒子の断面元素分布

3. 2. 3 ナノ粒子を分散させた透明電極薄膜 (PEDOT/PSS) の検討

透明電極膜に Ag ナノ粒子 (粒径: 小) を含有させたときの透過率スペクトルを図8に示す。ナノ粒子を含有させると、透過率は一様に低下した。含有させる時にナノ粒子が凝集したために透過率の様な低下が起きたと推測される。粒子作製時

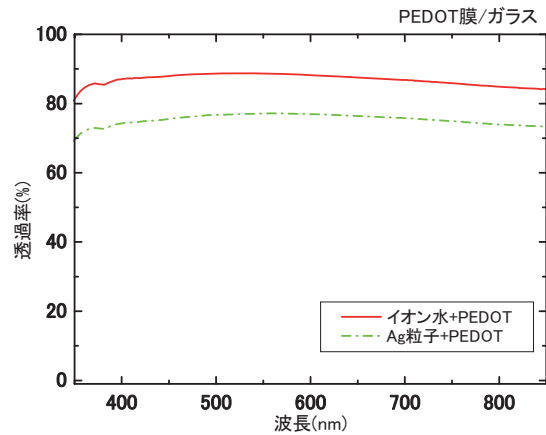


図8 透過率スペクトル

の粒径サイズを保ったまま含有すると、Ag 粒子のプラズモン吸収効果により、400nm 付近に吸収が観測されると考えられる。

複数種類のナノ粒子 (Fe、Ag、Au、Zn、Ti、Cu、Pt、Si) を、透明電極膜に含有させた薄膜の抵抗率を表1に示す。リファレンス膜と同程度の抵抗値を示す粒子も存在するが、大部分の粒子で抵抗値の上昇があった。粒子の種類や形状によって、抵抗率が変化することがわかった。PEDOT/PSS 分子の吸着状態が、抵抗値の違いをもたらしている可能性があると考えられる。粒子の表面吸着状態を制御する^{5)、6)} ことにより、抵抗値の向上を期待することができる。

表1 含有粒子と抵抗値

粒子	抵抗値 (k Ω)	粒子	抵抗値 (k Ω)
Ref (PEDTのみ)	30	Zn-2	130
Fe-1	x	Ti-1	400
Fe-2	90	Ti-2	70
Fe-3	60	Cu-1	300
Ag-1	31	Cu-2	300
Ag-2	79	Cu-3	75
Au	500	Pt	130
Zn-1	61	Si	38

3. 2. 4 ナノ粒子を高濃度で含有させるための表面保護膜の検討

ナノ粒子 (Ag (粒径: 小)、Ti) 液に少量の TEOS (けい酸エチル) を添加して作製した粒子表面の元素分布を図9に示す。粒子表面に TEOS 成分の Si 元素が塗布されていることを確認した。また、TEOS を粒子表面に塗布することで、凝集なしで、ナノ粒子液の濃縮が可能であることを確認した。

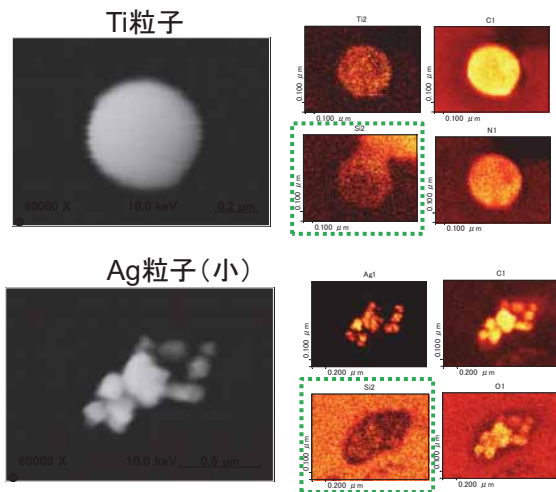


図9 TEOS 処理した粒子表面の面内分布

4 まとめ

有機成分検出やナノ粒子含有材料等を検討した結果、以下の知見が得られた。

①電解 Ni めっき液中に分散した微量有機成分の検出について

- 1) ナノ粒子により微量有機成分の捕集が可能であることがわかった。
- 2) ナノ粒子の種類により捕集有機成分が異なる可能性があることがわかった。
- 3) ナノ粒子表面への吸着は、有機成分が吸着した後、無電解 Ni めっき液の主成分である Ni 成分が吸着することがわかった。
- 4) ナノ粒子の大きさや形状の違いで、表面への吸着能力に大きな差は確認されなかった。

②ナノ粒子含有の樹脂やめっき薄膜の検討

- 1) Ni めっき液中に Ag 粒子を分散させ、電解

めっきを行い、めっき膜中に粒子が含有されるか検討した結果、めっき膜中への均等な含有は、難しく、含有方法の検討が必要であることがわかった。しかし、含有した粒子周辺では、Ni 結晶の成長が異なり、ナノ粒子を中心に結晶成長していることが確認できた。

2) Cu ナノ粒子表面に無電解 Ni めっき膜を成膜することができた。

3) 透明電極薄膜 (PEDOT/PSS) にナノ粒子を分散させ、導電率の変化を調べた結果、ナノ粒子を分散させると、導電率に差が表れることを確認した。

(謝 辞)

本研究を行うにあたり、ナノ粒子作製で多大なご協力を頂いた(株)栗田製作所の杉原氏、PEDOT/PSS を提供頂いたユアサ化成(株)の後藤氏に深く感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 高井治、「ソリューションプラズマによるナノ微粒子合成と界面制御」：粉 砕、No. 51、P30 (2008)
- 2) O.Takai et.al. ,Plasma Fusion Res, Vol.84, No.10 ,674(2008)
- 3) 成島隆、吉岡隆幸、宮崎英機、菅育正、佐藤進、米澤徹：「マイクロ波液中プラズマ法による銅微粒子の合成」、日本金属学会誌第 76 巻第 4 号、P229(2012)
- 4) 松延剛他、京都府中小企業技術センター技報、No.41、32-37 (2013)
- 5) 神谷秀博、飯島志行：「ナノ粒子の分散挙動制御とその応用」、粉砕、No.55、P12 (2012)
- 6) 北原文雄、中嶋但：分散・凝集の解明と応用技術、(株)テクノシステム (1992)