

無機ナノ粒子を利用した高機能部材の調査・研究（Ⅲ）

松 延 剛 *¹

中 西 貞 博 *²

中 村 知 彦 *³

[要　旨]

大きさ、形状、濃度を変えて作製した金属ナノ粒子（Ag、Au、Cu、Fe、Zn、Ti、Ta、Sn、Pt、In）を導電性高分子（PEDOT/PSS）に含有させてガラス板上に薄膜を成膜し、膜の抵抗値を評価した。Ag粒子については、膜抵抗値が導電性高分子膜と同程度まで向上させることができたが、他の粒子については、膜抵抗値の向上はみられなかった。膜抵抗値の向上がみられたAg粒子では、濃縮や導電分子の吸着を行うことにより導電性高分子膜以上の導電性を示したが、着色が進み膜の透過率の低下が見られた。更に導電性向上のために液中プラズマにバブル（気泡）を利用する方法により、従来以上の導電性を示すAg粒子が作製でき、導電性、光透過性が導電性高分子膜よりも大幅に向上したAg粒子含有膜を作製することができた。

1 はじめに

平成24年度、25年度の研究では、液中パルスプラズマ法（パルスグロー放電）^{1)、2)、3)}により作製したナノ粒子の基礎特性の検討⁴⁾（ナノ粒子の基礎特性の把握、ナノ粒子の活用技術の蓄積）やナノ粒子を活用した技術の検討⁵⁾（電解Niめっき液中に分散した微量有機成分の検出、ナノ粒子含有の樹脂やめっき薄膜の検討）を行い、ナノ粒子の適用で高性能化が可能であることを確認することができた。本研究では、平成24年度、25年度で得られたナノ粒子を活用して、今後、多様な分野に展開されると思われる導電性高分子膜の導電性や光透過性などの特性を向上させることにより、新たな機能を付加した電極部材として産業利用へつながる技術に進展させるために、「ナノ粒子製造条件（大きさ、形状、濃度等）を

変えた粒子を含有させた導電性高分子膜の検討」や「導電分子（PEDOT/PSS、銅フタロシアニン）を吸着させたナノ粒子を含有させた導電性高分子膜の検討」について実施し、導電性高分子膜以上の導電性や光透過性を持つナノ粒子含有膜の開発の可能性について研究を行った。

2 実験方法

2. 1 ナノ粒子を含有した導電性高分子膜

2. 1. 1 ナノ粒子の作製 について

液中パルスプラズマ法にて、Ag, Au, Pt, Cu, Sn, Ta, In, Fe, Zn, Ti, Si, C 等の電極を使用し、電解液、放電時間を変えてナノ粒子含有液を作製した。

2. 1. 2 ナノ粒子液の液抵抗について

ナノ粒子液の液抵抗値は、回路計にて計測し、液の抵抗値（抵抗値が高い：使用不可、抵抗値が低い：使用）で膜への活用の選別を行った。様々なナノ粒子液の液抵抗値を計測した結果（表1を参照）、金属種、液種、放電時間により液抵抗値

* 1 基盤技術課 主任研究員

* 2 応用技術課 主任研究員

(現流域下水道事務所)

* 3 応用技術課 主任研究員

も変化し、Ag 粒子よりも酸化しやすい金属 (Cu, Sn, Ta, Fe, Ti, Zn, In) では、液抵抗値も高くなり、また、同一の金属でも作製条件により液抵抗値は変化することが確認された。これらのことから、液抵抗値が小さいほうが導電率も良く、膜化した時の膜抵抗値も低くなると考え、粒子含有膜の作製を行った。また、作製した主なナノ粒子の SEM 画像 (図 1 を参照) を見ると、粒子径の大小や形状により液の導電性は左右されないことがわかり、粒子の表面状態が影響していることが示唆される。

表 1 粒子含有液の液抵抗値

粒子	液種	時間 (分)	液抵抗 (kΩ)
Cu	炭酸水	25	30
Sn	炭酸水	5	50
Ta	炭酸水	40	20
Sn	アンモニア水	5	50
Ag	イオン水	10	200
Ag	イオン水	10	40
Ag	炭酸水	20	5
Ag	炭酸水	24	10
Ag	炭酸水	30	10
Ag	アンモニア水	20	10

粒子	液種	時間 (分)	液抵抗 (kΩ)
In	炭酸水	5	30
Sn-In	炭酸水	5	30
Fe	炭酸水	10	90
Zn	炭酸水	10	130
Ti	炭酸水	10	70
Au	炭酸水+少量塩水	16	10
Pt	炭酸水	5	20
Si	炭酸水	7	10
C	炭酸水	20	90

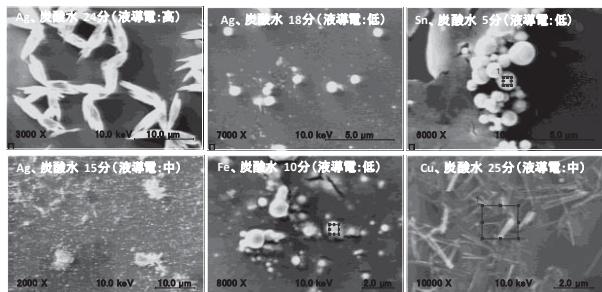


図 1 ナノ粒子の SEM 画像

2. 1. 3 ナノ粒子含有膜の膜抵抗について

Ag ナノ粒子含有液 ($50 \mu\text{L}$)、エタノール ($50 \mu\text{L}$)、PEDOT/PSS ($50 \mu\text{L}$) を混合した液の $30 \mu\text{L}$ をマスキングテープでパターン形成 ($5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) したガラス板に塗布し、 110°C で乾燥処理を行った。両端に Ag ベーストにて電極を形成し、回路計にて膜抵抗値の計測を行った。なお、ガラス板の表面には、大気圧プラズマ処理を行い、膜形成がしやすくなるように

表面改質を行った。

2. 2 濃縮したナノ粒子液を含有させた導電性高分子膜

作製した Ag ナノ粒子含有液の水を蒸発させて水量を減らし、濃縮したナノ粒子含有液を作製し、導電性高分子膜に含有させた。なお、濃縮により液は、若干の着色が観測されていた。

2. 3 導電分子を吸着させたナノ粒子を含有させた導電性高分子膜

ナノ粒子の導電性を向上させる方法⁶⁾として、導電分子を吸着させた Ag ナノ粒子を作製し、導電性高分子膜に含有させた。導電分子は、銅フタロシアニンと導電性高分子膜にも使用している PEDOT/PSS を利用した。

2. 4 バブル法で作製したナノ粒子を含有させた導電性高分子膜

従来の液中プラズマ法では、電極付近でジュール熱により液が気化され、気泡中でプラズマが発生することでナノ粒子が生成される。そこで、気泡を作るジュール熱エネルギーを粒子製造のエネルギーとして利用することができれば、製造されるナノ粒子の特性が変化する可能性があると考え、電極の周りに気泡を発生させた状態で粒子の製造を行い (図 2 を参照)、得られた Ag ナノ粒子を導電性高分子膜に含有させた。

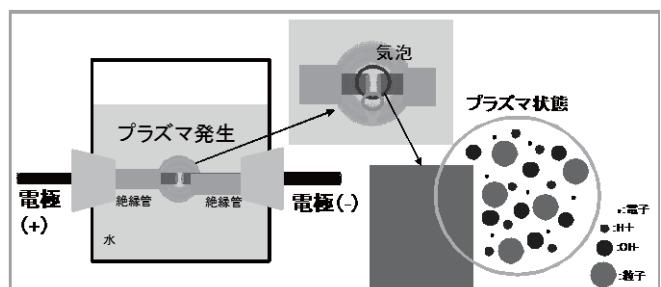


図 2 バブル法による粒子作製

3 結果及び考察

3. 1 従来法で作製したナノ粒子を含有させた導電性高分子膜

3. 1. 1 粒子を含有させた導電性高分子膜の検討

従来法で作製したナノ粒子を導電性高分子膜に含有させたときの膜抵抗値を表2に示した。Ag粒子よりも表面酸化性の高い粒子(Cu、Sn、Ta、Fe、Ti)やAu粒子では、膜抵抗値が最大で2桁程度の高い結果が得られた。液抵抗値が比較的に低い値を示したAg粒子では、大きさ、形状、濃度などを変化させて検討を行ったが、粒子を含有させていないリファレンス膜以上の導電性を得ることはできなかった。

粒子作製方法、表面改質などの検討なしに粒子の混合のみで、粒子含有膜の導電性を向上させることは困難であった。

表2 粒子含有の導電性高分子膜の膜抵抗値

粒子	液種	時間(分)	液抵抗(kΩ)	膜抵抗(Ω)
Cu	炭酸水	25	30	1000
Sn	炭酸水	5	50	4000
Ta	炭酸水	40	20	670
Fe	炭酸水	10	90	20000
Ti	炭酸水	10	70	380
Au	炭酸水+少量塩水	16	10	200
Si	炭酸水	7	10	160
In	炭酸水	30	10	180
Ag	炭酸水	24	10	160
Ag	炭酸水	30	10	400
Ag	アンモニア水	20	10	700
リファレンス(PEDOT/PSS膜)				140

3. 1. 2 濃縮した粒子を含有させた導電性高分子膜の検討

濃縮を行うと、透明な液が若干着色し、更に濃縮が進むと凝集が起きてしまった。このような濃縮液を導電性高分子膜に含有した膜抵抗値を表3に、可視光領域の透過率スペクトルを図3に示した。濃縮粒子を含有させていないリファレンス

膜と比較して、濃縮により膜の導電性が、若干向上する粒子(Ag-1)が得られた。他の粒子では、液抵抗値は、同じであったが膜の導電性向上は見られなかった。また、透過率では、リファレンス膜よりも若干の低下が見られた。濃縮により、導電性が向上する粒子作製条件を得ることができたが、透過率は依然として、低いままであり向上が見られなかった。なお導電性高分子のPEDOT/PSS液は、前回使用した液とは異なり、添加剤を極力取り除いた液を使用した。添加剤を取り除くことにより、ナノ粒子に吸着するPEDOT/PSS分子の吸着量を増やし、ナノ粒子の効果を高めることを考えた。これ以降に使用する導電性高分子膜は、この液を使用して特性を検討した。

表3 濃縮粒子含有の導電性高分子膜の膜抵抗値

粒子	液種	時間(分)	液抵抗(kΩ)	濃縮	膜抵抗(kΩ)
Ag-1	炭酸水	30	10	→	17
Ag-2	炭酸水	18	10		46
Ag-3	炭酸水	18	10		48
リファレンス(新PEDOT/PSS膜)					22

(添加剤の少ないPEDOT/PSS液を使用)

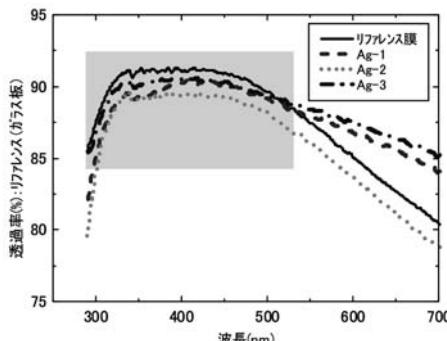


図3 濃縮粒子を含有した膜の透過率

3. 1. 3 導電分子を吸着させた粒子を含有させた導電性高分子膜の検討

導電分子を吸着させたAg粒子では、導電分子の含有量が少ないと膜の導電性の向上は、見られなかった。導電分子を導入することにより、導電分子がない状態よりも膜の導電性が向上すること

は確認できた（表4を参照）。しかし、導電性を向上させるために導電分子を多量に含有させるため、液の着色が強くなり透過率は低下した（図4を参照）。従来法で作製した粒子では、濃縮や導電分子の吸着等も検討したが、導電性と光透過性の両方を向上させることは、難しかった。

表4 導電粒子を吸着させたAg粒子を含有した膜の膜抵抗値

粒子	導電分子(μL) (PEDOT/PSS)	膜抵抗($\text{k}\Omega$) (導電分子なし)
Ag	4	42(46)
	50	18
	400	5.3
粒子	導電分子(μL) (銅タロジアニン)	膜抵抗($\text{k}\Omega$) (導電分子なし)
Ag (濃縮液)	2.5	11(15)
	25	9.8
	250	11
リファレンス(新PEDOT/PSS膜)		22

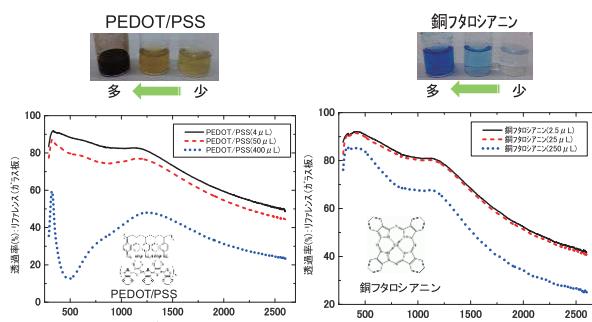


図4 導電粒子を吸着させたAg粒子を含有した膜の透過率

3. 2 バブル法で作製したナノ粒子を含有させた導電性高分子膜

3. 2. 1 バブル法で作製したナノ粒子を含有させた導電性高分子膜の検討

バブル法で作製すると水のみでプラズマが発生した。従来法では、プラズマを発生させるために少量の電解液が必要であったが、この方法では、電解液が不要となり生成液も透明となった（図5を参照）。しかも、従来の製法よりも液の導電性が表5に示すように飛躍的に向上した。この液を導電性高分子膜に含有させると、膜抵抗値（膜1）は、リファレンス膜よりも大幅に導電性が向

上した（表6を参照）。バブル法により、ナノ粒子表面の活性度が上がり、導電性高分子とAgナノ粒子の相互作用が向上したためと考えられる。しかし、透過率は、依然としてリファレンス膜よりも若干の低下が見られた（図7を参照）。

表5 バブル法で作製した粒子の液抵抗値

Ag粒子	時間(分)	液抵抗($\text{k}\Omega$)
Ag	60	1

3. 2. 2 バブル法で作製したナノ粒子の含有量を変えた導電性高分子膜の検討

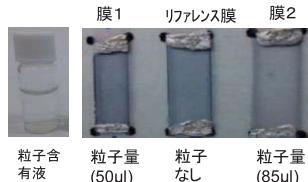


図5 バブル法で作製した粒子を含有させた膜

導電性を低下させずに透過率を向上させるためにナノ粒子含有量を増やして膜の作製を試みた。Agナノ粒子含有液（85 μL ）、エタノール（50 μL ）、PEDOT/PSS（15 μL ）の混合とし、PEDOT/PSS量を1/3程度に減らし、Agナノ粒子量を増やした。膜（膜2）を成膜すると今まで以上に着色が低下した膜が得られた（図5を参照）。膜の導電性を計測すると表6に示す通り膜抵抗値の低下は見られなかった。リファレンス膜の1桁以上の導電性向上を維持することができた。また、図7に示した透過率では、リファレンス膜と比べ、透過率が可視光域で90%を示し飛躍的に向上した。バブル法により作製したAgナノ粒

表6 バブル法で作製した粒子を含有させた膜の膜抵抗値

Ag粒子	粒子量(μL)	PEDOT量(μL)	膜抵抗($\text{k}\Omega$)
膜1	50	50	4
膜2	85	15	3
リファレンス(新PEDOT/PSS膜)			30

（添加剤の少ないPEDOT/PSS液を使用）

子で、高導電性、高透過性の粒子含有導電性高分子膜を作製することができた。

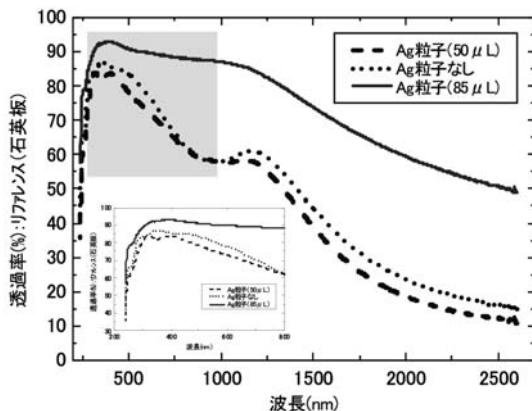


図7 バブル法で作製したAg粒子を含有させた膜の透過率

3. 2. 3 バブル法で作製したナノ粒子含有膜の硬さと膜厚について

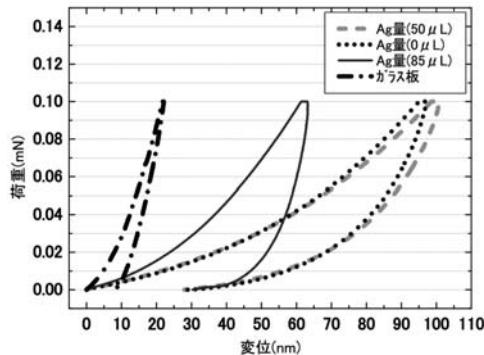


図8 バブル法で作製した粒子を含有させた膜の荷重対変位曲線

図8にナノインデンテーション試験機(ENT-2100、(株)エリオニクス)で計測した荷重対変位曲線、表7に膜の硬さを示した。粒子含有量を増やした膜2では、リファレンス膜よりも硬度が増す

表7 バブル法で作製した粒子を含有させた膜の硬度

Ag粒子	粒子量(μL)	PEDOT/PSS量(μL)	硬度(N/mm²)
膜1	50	50	502
リファレンス	0	50	514
膜2	85	15	1218
ガラス板			7792

傾向を示した。しかし、膜1では、逆に硬度が若干低下していた。

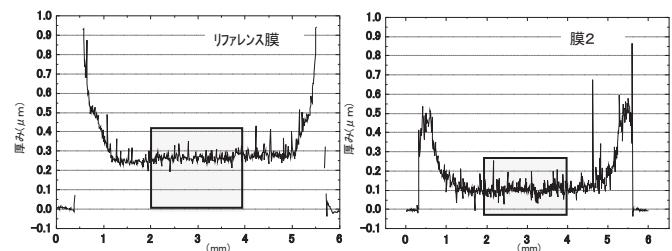


図9 バブル法で作製した粒子を含有させた膜の厚み

粒子量と導電性高分子量の比率により、粒子と高分子との立体構造配置が異なったために硬度が変化した可能性が考えられる。今後、検討を進める必要がある。図9に、レーザープローブ式非接触三次元測定装置(NH-3SP、三鷹光器株)で測定した、膜厚結果を、表8に中心付近(2 mm)での膜厚の平均値を示した。膜1やリファレンス膜では、300 nm程度であったが、PEDOT/PSS量を1/3程度に減らした膜2では、100 nm程度の膜厚とPEDOT/PSS量に比例した膜厚を示していた。

表8 バブル法で作製した粒子を含有させた膜の平均厚み

Ag粒子	粒子量(μL)	PEDOT/PSS量(μL)	膜厚(nm)
膜1	50	50	295.6
リファレンス	0	50	267.2
膜2	85	15	105.9

4まとめ

ナノ粒子含有膜を検討した結果、以下の知見が得られた。

- ①ナノ粒子製造条件(大きさ、形状、濃度、複合性等)を変えた粒子を含有させた導電性高分子膜について

1) Ag 粒子よりも表面酸化性の高い粒子（Cu、Sn、Ta、Fe、Ti）やAu粒子では、粒子を含有させていない膜と比較して最大で2桁程度、抵抗値が高い結果が得られ、粒子作製方法、表面改質の検討なしに導電性を向上させることは困難であることが確認された。

2) 液抵抗値が比較的に低い値を示したAg粒子では、サイズ、形、濃度、複合性などを変化させて検討を行ったが、粒子を含有させていない膜以上の導電性を得ることはできなかった。しかし、Ag粒子の濃度を上げるために、濃縮させると、導電性は濃縮前よりも良くなり、粒子を含有させていない膜と比較しても、膜導電性が若干向上する結果が得られた

②ナノ粒子表面に導電分子（PEDOT/PSS、銅フタロシアニン）を吸着させた粒子を利用した検討について

1) 導電分子の含有量が多くないと効果が現れないことが確認できた。

③液中プラズマにバブル（気泡）を利用した新規方法の検討

1) バブルを利用することにより、従来作製のAgナノ粒子以上の膜導電性を得ることができた。Ag粒子含有量とPEDOT/PSS量を調整することにより、通常の導電性高分子膜以上の高導電性、高光透過性を示すAgナノ粒子含有膜を作製する

ことが可能であり、また、Ag粒子含有膜の硬さも増し、膜厚も薄くすることが可能であることを確認できた。

(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：粉 碎, No. 51,p.30 (2008)
- 2) O.Takai et.al. :Plasma Fusion Res, Vol.84, No.10 ,p.674(2008)
- 3) 成島隆、吉岡隆幸、宮崎英機、菅育正、佐藤進、米澤徹：日本金属学会誌第 76 卷第 4 号, p.229(2012)
- 4) 松延剛他:京都府中小企業技術センター技報, No. 41, p. 32 (2013)
- 5) 松延剛他:京都府中小企業技術センター技報, No. 42、p. 39 (2014)
- 6) M.Kanehara.et.al.: Bull.Chem.Soc.Jpn,Vol.85,No. 9,p.957(2012)