

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560892

研究課題名(和文) 銀ナノ粒子薄膜の発色機構の解明

研究課題名(英文) Mechanism of color change of Ag nanoparticle films

研究代表者

前田 秀一 (Maeda, Shuichi)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：30580493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：特定の硫化物の存在下で、銀薄膜は黄、赤、青などに色を変える。この色変化をコントロールする因子として、硫化物の水への溶解度があることを確認した。また、この発色現象が、銀薄膜上に形成された硫化銀薄膜の薄膜干渉によるものであることを検証した。この銀薄膜の産業界における応用分野としては、硫化物をインクとして用いた画像形成材料が考えられる。静電インクジェットプリンターを用いて、銀薄膜上に線の書き込みが可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：In the presence of specific sulfides, the color of Ag films, initially silver, changes to yellow, red, blue and green. We found that both the solubility of sulfides in water is important parameters for obtaining successful color-changeable Ag films. In order to address the mechanism of the color change of the Ag films, these Ag films have been characterized in terms of their surface morphology, particle size and chemical compositions. As the results, we conclude that the color change of our Ag films comes from the thin film interference between Ag and Ag₂S layers. One of potential applications of the Ag films is the application as imaging materials. We have explored the possibility of these Ag films as inkjet imaging media and have succeeded to write lines on Ag films using an electrostatic inkjet device. In this imaging system, the sulfide solutions act as inks for changing the color of Ag films.

研究分野：イメージングマテリアル

キーワード：銀薄膜 硫化物 薄膜干渉 色変化 インクジェットプリンター

1. 研究開始当初の背景

自動車や携帯電話の塗装、ガラスの着色用等の塗料には、色材として有機顔料や無機顔料が含まれている。しかし、一般に有機顔料は彩度が高いが耐久性に劣り、無機顔料は耐久性に優れるものの彩度は低い。一方、金や銀などの金属ナノ粒子は、その粒径や形状に応じた色を発色し、高彩度と高耐久性を両立すると言われている。金属ナノ粒子の発色に関する研究はさかに行われており、金属ナノ粒子は色材としての応用が期待されている。

Jinらは、元々10nmほどの銀ナノ粒子を約100nmの大きさまで凝集させることにより、銀ナノ粒子をコロイド状態で発色させている(Science, 294, 1901-1903, 2001)。この方法では、可視光を用いて銀ナノ粒子を凝集させる。しかし、100nmの大きさになるまでに70時間という長い照射が必要である。このように発色までに長時間かかることが、産業上の利用におけるハードルになっていた。

一方、発色した銀ナノ粒子コロイドを薄膜コーティングすることによって、色材として応用する方法は、例えば、岩越によって報告されている(TECHNO-COSMOS, 21, 32-38, 2008)。ここでは、銀ナノ粒子を任意の均一の大きさで分散するためには、高度な技術とコストが要求されることが述べられている。

研究代表者らは、化学処理によって、省エネルギーかつ迅速に薄膜化した銀ナノ粒子を様々な色に発色させる方法を見出していた。具体的には、銀鏡反応によって形成した銀ナノ粒子薄膜を多硫化カルシウム水溶液などの硫化物に浸漬させ、その濃度、温度、浸漬時間などをコントロールすることにより、赤、青、緑といった三原色をはじめとする様々な色を発色させていた。

2. 研究の目的

本研究では、銀ナノ粒子薄膜の発色機構を明らかにすると同時に、この新規発色技術を応用に繋げることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 銀薄膜の発色に影響する硫化物のデータベース化

具体的にどのような硫化物がこのような発色に効果的かを、試薬レベルで探索した。硫化物ごとに、発色の有無やその条件のデータを集約し、これらを解析することにより、発色機構解明の基礎とするためである。

(2) 銀薄膜の発色機構の解明

発色機構の解明を目的に、硫化物ごとに発色前後の銀ナノ粒子薄膜の表面分析を実施した。走査型電子顕微鏡などによる表面のモルフォロジーの変化、X線光電子分光装置などによる表面の化学組成の変化などを、観察・分析した。これらの変化と発色の関係を定量的に解析することにより、発色機構を考

察した。

(3) 応用分野の検討

上記で明らかにされた発色機構に基づき、産業上の利用分野を探索した。ハードコピー分野での画像形成材料としての応用を念頭に置いて、特にインクジェットプリンターによる書込みを実施した。

4. 研究成果

(1) 銀薄膜の発色に影響する硫化物のデータベース化

最終目標である発色機構解明の基礎を築くことを目的に、銀薄膜の発色に影響する硫化物と影響しない硫化物を特定し、その性質を含めてデータベース化することを行った。

まず硫化カリウム水溶液に銀薄膜を浸漬すると、温度や濃度などの条件のコントロールは必要であるが、様々な色に発色させることができた。一方、硫化ナトリウム水溶液の場合は、温度や濃度などの条件を変えても、いわゆるいぶし銀以外の色はでなかった。さらに、硫化バリウムや硫化カルシウム水溶液の場合は、発色は全く認められなかった。実験を行った温度(50℃)におけるそれぞれの硫化物の水100gに対する溶解度は、硫化カリウム、硫化ナトリウム、硫化バリウム、硫化カルシウムで、それぞれ、8.7g(=0.079mol)、15.2g(=0.172mol)、0g(=0mol)、0g(=0mol)であった。硫化物中のイオウのイオン濃度が発色に大きく影響していると考えられる。

すなわち硫化ナトリウム水溶液ではイオン濃度が高すぎて、従来のいぶし銀しか出すことができず、硫化バリウムや硫化カルシウム水溶液では反対にイオン濃度が低すぎて発色に全く関与できなかったものと考えられる。

銀薄膜を様々な色に発色する硫化カリウム水溶液については、その温度、硫化カリウム濃度などをパラメータにした実験を行い、データベース化を行っている。また、硫化カリウムは水中で加水分解していると考えられるが、加水分解生成物である硫化水素カリウムと水酸化カリウムの中、発色に関与するのは硫化水素カリウムであることを確認した。

(2) 銀薄膜の発色機構の解明

まず、成分既知の硫化物を用いたときの、発色前後の銀薄膜表面の分析を、走査型電子顕微鏡、X線光電子分光装置、ゴニオフォトメータなどを用いて実施した。表面のモルフォロジーや化学組成と光学的特性や発色性との関係が定量的に明らかになった。特に、X線光電子分光装置による深さ方向への定量分析により、銀薄膜上に硫化銀の薄膜が形成されていることがわかった。これらの結果を解析し、銀薄膜上の硫化銀薄膜形成に起因する薄膜干渉が発色の主原因と考えるに至った。

さらに上記の考えを確認するために、当初

の研究計画外ではあったが、薄膜干渉による発色を起こすと一般に言われているニオブとニオブの酸化薄膜についても同様の実験および解析を行った。ニオブの酸化膜は、ニオブを陽極、白金を陰極としたときにクエン酸液を電気分解することによって作製した。印加電圧は0~100Vまで10V刻みで行った。印加電圧の違いでニオブの上に形成される酸化ニオブ膜の膜厚が異なることを走査型電子顕微鏡による断面観察で確認した。この膜厚と酸化ニオブの屈折率をブラックの反射式に代入して計算により得た反射スペクトルとゴニオフォトメータにより実測した反射スペクトルがほぼ一致した。

銀薄膜と硫化銀薄膜の系においても、計算と実測において同様の関係がみられることも明らかになり、薄膜干渉による発色であることが間違いないと考えられる。

(3) 応用分野の検討

当初は計画通りに、本技術の産業への応用を検討した。インクジェットプリンターを用いて、インクとなる硫化物の濃度、温度などをコントロールしながら、画像形成を行った。静電インクジェットプリンターを用いた際に、銀薄膜上に画像形成ができることがわかった。この画像形成は銀と硫化物との反応にもとづく色変化を利用している。

しかし、画像形成できたものの、画像を形成する色が継時的に変化していくという問題が生じた。産業上の利用を考える場合には、致命的な欠陥である。そこで、当初は予定していなかったが、画像形成後の色の保存性の向上についても検討した。

まず、継時的な色変化の原因は、銀と硫化物との反応が継時的に徐々に進行し、これにより薄膜干渉を引き起こす硫化銀層の厚さも変わっていくことにあると推定した。この考え方が正しければ、最初の段階で銀と硫化物を完全に反応させてしまえばそれ以上の変化はおきず、したがって継時的な色変化もないことになる。そこで、銀蒸着を用いてアルミ板上に20nmという薄い銀薄膜を形成し、これを硫化物(硫化カルシウムと硫化カリウムの混合物)と反応させた。

本研究でこれまで行ってきた銀鏡反応でできる銀薄膜の厚さは200nm程度であったことから考えると、非常に薄い膜を形成したと言える。つまり、反応する銀の量を最小限におさえること(継時的に反応する余分な成分をなくすこと)により、色を一定に保とうという発想である。現状、一回の実験を行っただけであるが、継時的な色変化が緩和されたように見える。

但し、結果次第では発色機構の再検討にも繋がる重要なことなので、再現試験および銀薄膜の厚みをパラメータとするさらに詳細な実験も検討したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Y. Ito H. Aoki K. Mizuno K. Sugihara S. Maeda, Sulfide solutions as inkjet inks for color-changeable Ag films, Journal of Imaging Society, Japan, 査読有, 52(6), 2013, 488-493

K. Sugihara Y. Ito S. Maeda, Mechanism for the color change of Ag films with sulfide solutions, Journal of Imaging Society, Japan, 査読有, 52(5), 406-410, 2013

前田秀一、硫化カリウム処理による銀薄膜の発色機構の解明と画像形成材料としての応用、天野工業技術研究所 平成 24 年度年次報告、査読有、2013、53-59

[学会発表](計 25 件)

青木逸、伊藤洋平、松中航誠、児玉晃季、前田秀一、硫化物による銀薄膜の色変化機構の研究、プラスチック成形加工学会第 25 回年次大会予稿集、2014.5、東京、船堀

H. Aoki, S. Maeda, Coloration of silver films and its color change mechanism, Innovative Surface Decoration Forum 2014 Proceedings, 2014.4, China, Shanghai

青木逸、伊藤洋平、小松功、黒田章裕、黒田孝一、松中航誠、児玉晃季、前田秀一、硫化銀及び酸化ニオブの色変化機構の研究、Imaging Conference JAPAN 2014 予稿集、2014.6、神奈川、横浜

I. Komatsu¹, H. Aoki, Y. Ito, S. Maeda, Color change mechanism of metal films - silver and niobium, Digital Fabrication and Digital Printing: NIP30 Technical Program and Proceedings, 2014, .10, USA, Philadelphia

I. Komatsu¹, H. Aoki, K. Matsunaka, S. Maeda, Silver Film as Rewritable Imaging Media for Electronic Paper, Proceeding of the Fourth IIEEJ International Workshop on Imaging Electronics and Visual Computing, 2014.10, Thailand, Samui

前田秀一、Inkjet inks for color-changeable Ag films, The 43rd Japan Korea Professional Engineers Conference 第 43 回日韓技術士国際会議、2013.11、韓国、水原

S. Maeda, T. Sugiura Y. Ito, Study of sulfide solutions as inkjet inks for color-changeable Ag films, NIP 29 and Digital Fabrication 2013, 2013.9 USA, Seattle

杉原康平 杉浦泰斗 前田秀一、銀薄膜

を用いた硫化物濃度の測定、Imaging Conference JAPAN 2013 fall、2013.11、京都府、京都

杉原康平 水野順真 前田秀一、硫化物センサーとしての発色性銀板、神奈川県ものづくり技術交流会、2013.11、神奈川、海老名

伊藤洋平 杉原康平 前田秀一、硫化物による銀薄膜の色変化のメカニズム、Imaging Conference JAPAN 2013、2013.6、神奈川、横浜

杉原康平 杉浦泰斗 前田秀一、銀ナノ粒子の硫化物との反応、第24回プラスチック成型加工学会年次大会、2013.5、東京、船堀

伊藤洋平 豊岡知也 前田秀一、銀鏡反応または蒸着によって形成された銀薄膜のカラー化、第24回プラスチック成型加工学会年次大会、2013.5、東京、船堀

伊藤洋平 杉浦泰斗 北里英 前田秀一、銀薄膜の発色剤としての硫化物水溶液の研究、第80回紙パルプ研究発表会、2013.6、東京、船堀

S. Maeda, Mechanism for the coloration of Ag films reacted with sulfides, Innovative Surface Decoration Forma 2013, 2013.3, China, Shanghai

前田秀一、色変化する銀薄膜の基礎と応用、第30回技術士CPD・技術士業績・研究発表年次大会、2012.10、東京、神谷町

前田秀一、平野輝美、銀薄膜の硫化物による加飾、加飾技術研究会、2012.3、東京、大井町

前田秀一、新規な発色性銀薄膜の応用展開、映像情報メディア学会技術報告、2012.2、東京、神谷町

K. Sugihara, S. Maeda, Application of silver nanoparticle colloids, IDW/AD'12, 2012.12, Kyoto

鈴木隆靖、北里英、前田秀一、銀薄膜の硫化物による発色機構の解明、第110回日本画像学会年次大会、2012.6、神奈川、横浜

鈴木隆靖、北里英、豊岡知也、前田秀一、発色性銀薄膜の応用展開、神奈川県ものづくり技術交流会、2012.11、神奈川、海老名

21 T. Suzuki S. Kitasato T. Toyooka S. Maeda, Application of Color-changeable Ag Films using Inkjet Technology, Digital Fabrication and Digital Printing: NIP28 Technical Program and Proceedings, 2012.10, Canada, Quebec

22 北里英、豊岡知也、鈴木隆靖、前田秀一、硫化物水溶液による銀薄膜の発色メカニズム、2012年度色材研究発表会、2012.11、大阪府、大阪

23 北里英、豊岡知也、鈴木隆靖、前田秀一、発色性銀薄膜のネイルアートへの応用、第23回プラスチック成型加工学会、年次大

会、2012.5、東京、船堀

24 鈴木隆靖、豊岡知也、北里英、前田秀一、発色性銀薄膜の応用、第23回プラスチック成型加工学会、年次大会、2012.5、東京、船堀

25 豊岡知也、北里英、鈴木隆靖、前田秀一、硫化物によって発色する銀薄膜の産業への応用、第109回日本画像学会年次大会、2012.6、神奈川、横浜

〔図書〕(計 1 件)

前田秀一 他、銀薄膜への加飾による鮮やかな色調表現技術 第4節(3) 新商品開発における[高級・上質・本物]感を付与・演出する技術、2012、294-297

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

前田 秀一 (MAEDA Shuichi)
東海大学・工学部光画像工学科・教授
研究者番号：30580493

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：