

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360077

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子の革新的な用途展開を図る凝集塊サイズ制御手法の開発

研究課題名(英文) Development of Agglomeration Control Technique of Metallic Nano-particles for Innovative Use and Application

研究代表者

齊藤 卓志 (Saito, Takushi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20302937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ粒子の凝集状況を外部からの熱処理条件を適切に制御することで能動的にコントロールし、金属ナノ粒子が塗布された固体壁表面の物性を積極的に制御する手法開発を目的とした。熱処理実験および電子顕微鏡観察の結果に基づいて、金属ナノ粒子の凝集状況に与える熱履歴の影響を明らかにした。また、ナノ粒子層表面における純水の濡れ性と粒子の凝集状況の関係より、凝集制御による固体壁面の表面エネルギーコントロールの可能性を示した。さらに、ナノ粒子層の付着強度向上についても、実験的考察を行った。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to develop an innovative technique that can actively control the characteristic of solid surface by the use of metallic nano-particles which agglomeration situation is thermally controlled. Based on the result obtained through the thermal treatment experiments and the scanning electron microscopy, the influence of thermal history on the agglomeration situation of silver nano-particles was investigated. From the relationship between the surface wetting condition of pure water on a solid surface and the agglomeration condition of nano-particles' layer on the surface, possibility of surface energy variation by the agglomeration control was indicated. Moreover, an experimental study for the improvement of adhesion strength of nano-particles' layer was performed.

研究分野：伝熱工学を駆使した材料加工技術開発

キーワード：銀ナノ粒子 体積抵抗率 熱処理条件 凝集 熱分解 アレニウス則 濡れ性 付着強度

1. 研究開始当初の背景

粒子径が 1~100 nm 程度のいわゆる「ナノ粒子」は、バルク体とは異なる光特性、磁気特性、機械特性、熱特性などを有するため、研究対象のみならず産業的応用の期待も高い。一例として、金属ナノ粒子が示すプラズモン吸収を利用したカラーフィルターや、磁性ナノ粒子による高密度磁気記録（垂直磁気記録）への応用などが挙げられる。これらの多くはナノ粒子自体が有する一次的な特徴を活かしたものであり、ナノ粒子に対する研究取り組みが 10 年以上を経た今、ある程度理解と普遍化（産業用途展開と言い換え可）が進んでいる。これらは図 1 に示される第一段階の成果といえる。

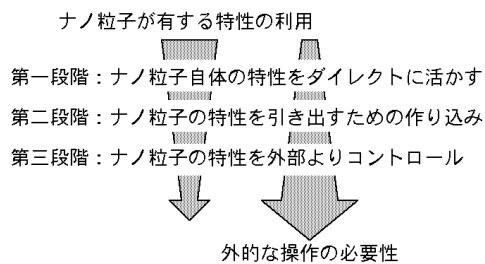


図 1 ナノ粒子利用のステージ分け

近年、特化した用途においてナノ粒子の潜在的な特性を引き出すために、その製造段階に踏み込んで発現機能を作り込む取り組み（図 1 の第二段階）が活性化している。例えば、Li イオン電池の総合性能向上を狙ってプラズマプレーVVD により電極材料を Si 系材料でナノ複合化する研究や、インフライトプラズマ CVD 法により得られるシリコン量子ドットを使い低コストで高効率な太陽電池開発を目指す研究がある(1)。

さらに、今後のナノ粒子の用途展開を考えた場合（図 1 の第三段階）、ある程度汎用的に製造されたナノ粒子の特性を外部からの操作によりコントロールし、希望の機能を発現させる手法の確立が必要となってくる。そのような取り組みの一例として、金属ナノ粒子を溶媒中に分散させたナノインクを用いる配線技術が検討されている(2, 3)。

申請者はこれまで「導電性フィラーを含有する熱可塑性樹脂の熱/電気特性に関する伝熱学的見地からの研究」(平成 13-14 年度奨励研究(A))により、導電性フィラーが添加された高分子材料の電気伝導率の温度依存性について検討を与え、「高度に制御された赤外線レーザーによる高自由度マイクロ加工の基礎的研究」(平成 15-16 年度若手研究(B))では、レーザー照射条件の適切なコントロールにより被加工物の表面性状（例えば微細凹凸形状など）を制御する基本指針を得てきた。さらに「高出力レーザーを用いた高分子材料表面改質による新規導電性付与技術の開発」(平成 21-23 年度若手研究(A))では、高強度レーザー照射により高分子材料表面を直接

炭化処理し、局所的に電気伝導性を有する領域の形成手法を検討してきている。

特に若手研究(A)で取り組んだ高分子材料表面にフレキシブルな導電パターンを形成する技術の研究において、金属ナノ粒子利用のポテンシャルの高さを認識し、その特性を制御する手法開発の必要性を痛感した。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子の凝集状況を外部からの熱処理条件を適切に制御することで能動的にコントロールし、金属ナノ粒子が塗布された固体壁表面の物性を積極的に制御するための手法開発と知見蓄積を行うことを目的とする。具体的な検討項目を以下にまとめる。

(1) 金属ナノ粒子の熱的操作による凝集挙動の解明

金属ナノ粒子（有機材料コート付粒子）を電気オープンにより加熱処理し、処理条件による凝集挙動の変化を明らかにする。また、熱処理条件と発現する電気伝導率の関係を明らかにする。示差走査熱量分析により、熱処理条件と生成熱の関係を明らかにし、粒子表面の有機材料コートの熱分解状況を明らかにする。また、その結果より、表面コート層除去に関する予測式を導出する。

(2) 熱的処理条件の違いによる金属ナノ粒子が塗布された固体壁表面の物性制御

個々の粒子挙動解析ではなく、表面自由エネルギーなどのバルク的な物性を指標とした凝集挙動の違いを検討する。熱的な操作により得られた粒子層表面上における純水の接触角測定より、表面エネルギー状態の推定を行う。

(3) 基板上におけるナノ粒子層の付着強度の向上

ポリイミド基板やガラス基板表面に金薄膜コーティング処理を付与することによるナノ粒子層の付着強度変化を評価する。

3. 研究の方法

平成 24 年度は、金属ナノ粒子として銀ナノ粒子を選択し、熱的操作による凝集挙動の変化を検討した。具体的には、銀ナノ粒子の加熱条件と、粒子の凝集状態により変化する体積抵抗率の関係を実験的に検討し、得られた結果から体積抵抗率を処理温度と時間の関数として記述するモデルの提案を試みた。

平成 25 年度は、前年度に引き続いて銀ナノ粒子を検討対象として、熱的操作による凝集防止層の除去過程のモデル化を行うとともに、その後の凝集発達により銀ナノ粒子が塗布された基板表面における純水の濡れ性変化を検討した。

平成 26 年度は、基板上でのナノ粒子の凝集塊サイズにより、基板表面の表面エネルギーが変化し、結果として表面濡れ性が変わる

ことについて詳細検討を進めた。また、ナノ粒子層を基板表面において印刷的に塗布する際に重要となる、金属ナノインクの付着強度ならびにパターンニング制御性についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) 平成 24 年度の研究成果

実験では、ガラス基板に銀ナノインクをスピンコートにより塗布し、室温環境で 24 時間以上乾燥させた後、熱処理を実施した。また、熱処理手法として、定温加熱と昇温加熱の二種類を設定した。定温加熱は電気オープンにより行い、昇温加熱は赤外線加熱炉により 0.5 および 5.0 /s の加熱速度で行った。得られた試料の銀ナノ粒子層厚さはレーザーマイクロスコープにより測定した。銀ナノ粒子層の体積抵抗率は、四端子法で測定された電気抵抗値に基づいて、粒子層厚さの分布を加味して算出した。

定温加熱で得られた銀ナノ粒子層の体積抵抗率は、時間経過により指数関数的に減少し、温度上昇によってもその減少度合いが増した(図 2)。これは銀ナノ粒子の凝集化と定性的に一致するものである。そこで体積抵抗率の変化を、アレニウスの式を用いてモデル化することを試みた。その結果、比較的熱処理温度が高い場合(120~200)には、定温加熱条件における体積抵抗率の変化を定量的に記述できることを確認した。しかし、より低い温度領域(120 未満)における熱処理履歴を勘案する必要がある昇温加熱条件については、特に加熱速度が速い場合、十分な定量性を持った予測を行うことができなかつた。予測モデルの改善について、体積抵抗率の算出精度の向上を行うだけでなく、銀ナノ粒子の表面コート層の熱分解と銀ナノ粒子の凝集を分離したモデルの検討が必要であると考えられた。

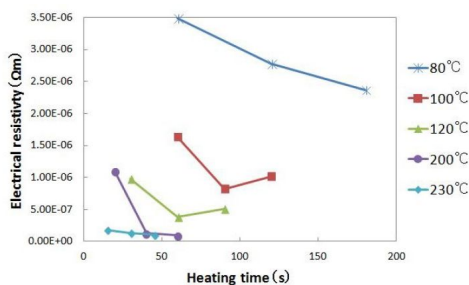


図 2 熱処理条件による電気抵抗率の変化

(2) 平成 25 年度の研究成果

意図しない銀ナノ粒子の凝集を防止するために、粒子表面に導入されている有機コート層の熱分解挙動を明らかにするため、試料セルに取り分けた銀ナノインクを十分に乾燥し、示差操作熱量測定(DSC)装置を用いて、温度範囲 30~300 ,昇温速度 1~8 /min の条件で熱分析を実施した。その結果、昇温速度の増加により熱分解の発熱ピークが高

温側へシフトすることを確認した(図 3)。得られた結果に Kissinger の関係式を適用することで、Arrhenius プロットを作成し(図 4)、凝集防止層の熱分解反応における活性化エネルギーならびに頻度因子をそれぞれ 96.5 kJ/mol と 4.30×10^9 と算出した。

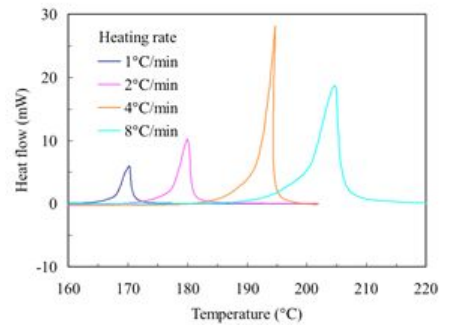


図 3 異なる加熱速度における DSC カーブ

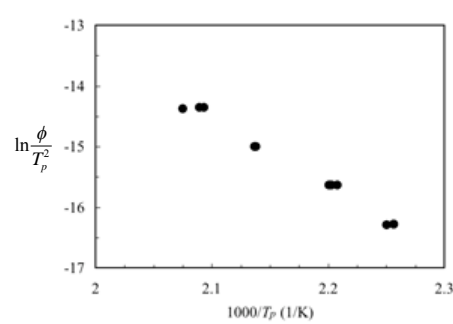


図 4 表面コート層の熱分解に関する Arrhenius プロット

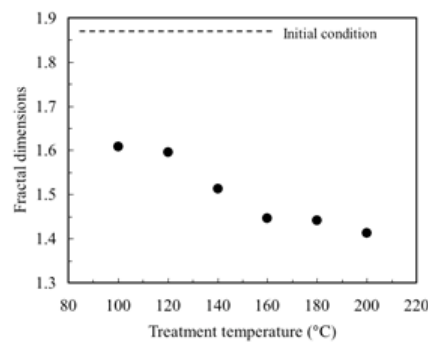


図 5 処理温度による表面フラクタル次元の変化

基板表面の濡れ性に関する実験では、シリコン基板に銀ナノインクをスピンコートし、室温環境で 24 時間以上乾燥させた後、処理温度 190 ,処理時間 10, 20, 30, 60 分間として、得られた試料表面に対する純水の界面張力を測定した。また、試料表面を電子顕微鏡により観察し、銀ナノ粒子の凝集状況をフラクタル次元で評価した(図 5)。その結果、処理時間の延長により銀ナノ粒子の凝集が進行し、フラクタル次元が小さくなることで、界面張力が増加することを示した。これはナノ粒子の凝集が進行することで試料表面が

平滑化し、水との接触面積が低下したことが原因と考えられた。すなわち、熱処理により銀ナノ粒子の凝集をコントロールすることで、表面の濡れ性が制御できる可能性が示唆されたと考えた。

(3) 平成 26 年度の研究成果

平成 25 年度の研究成果により、シリコン基板に銀ナノインクをスピンコートした試料に対し、与える熱処理条件を変化させることで基板上における純水の界面張力が変化することを指摘したが、さらに実験を重ねることで、未処理状態で 37 mN/m であった界面張力が処理温度 190 °C、処理時間 50 分の条件において 63 mN/m まで増加する結果を得た。また、発現する界面張力は、処理温度と時間の関数となることが示された。

また、基板上に塗布されたナノ粒子層の付着強度向上を狙って、ポリイミド基板やガラス基板表面に金薄膜コーティング処理を行った際の、金属ナノインクの塗布性への影響について検討を行った(図 6)。ポリイミド基板に対する銀ナノインクの接触角は、未処理の状態から基板表面の金薄膜厚さが 10 nm 程度までは減少し、極小値をとった後に増加する傾向が見られた。一方、ガラス基板については未処理の状態から基板表面の金薄膜厚さが 10 nm 程度までは増加し、逆に極大値をとった後に減少する結果が得られた。基板の材料種により異なる影響が生じた原因解明は今後の課題としているが、基板に対して適切な前処理を行うことで、基板上におけるナノ粒子層の付着強度は、20-30%程度改善されることが示された。さらに、ナノインク乾燥後のステイン径評価から、基板に対する前処理により、ナノインクの塗布性が操作可能であることも示唆された。

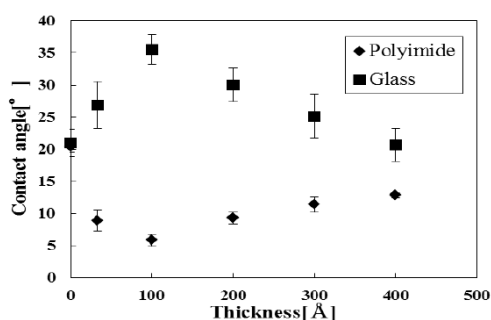


図 6 下塗り層としての Au コート厚さの違いが与える銀ナノインクの接触角への影響

< 引用文献 >

- (1) 日本学術振興会, 最先端・次世代研究開発支援プログラム,
<http://www.jsps.go.jp/j-jisedai/>
- (2) A. Watanabe 他, Jap. J. Appl. Phys., Vol. 44, L740 (2005)
- (3) D. Huang 他, J. Electrochem. Soc., Vol. 150, G412 (2003)

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 6 件)

Takushi Saito, Tatsuya Kawaguchi, Isao Satoh, Fundamental Study on Agglomeration Control of Metallic Nano-particles by Thermal Treatment, The 15th International Heat Transfer Conference, 2015 年 8 月 13 日, 国立京都国際会館(京都府・京都市)
横山有成, 佐藤勲, 齊藤卓志, 川口達也, 銀ナノ粒子表面における凝集防止層の熱分解挙動のモデル化, 成形加工'14, 2014 年 6 月 4 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

小林哲, 齊藤卓志, 佐藤勲, 川口達也, 銀ナノ粒子の電気抵抗率に与える熱処理条件の影響, 成形加工'13, 2013 年 5 月 21 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

齊藤卓志, 小林哲, 川口達也, 佐藤勲, 銀ナノインクの導電性に与える処理条件の影響, 成形加工シンポジウム'12, 2012 年 11 月 30 日, ウィンクあいち(愛知県・名古屋市)

Tomoya Komiyama, Takushi Saito, Tatsuya Kawaguchi, Isao Saotoh, Fabrication of Electrically Conductive Part on Resin Substrate by Carbon Dioxide Laser Irradiation to Silver Nanoink, The Asian Workshop on Polymer Processing 2012, 2012 年 8 月 29 日, 京都工芸繊維大学(京都府・京都市)

小宮山智哉, 齊藤卓志, 川口達也, 佐藤勲, 銀ナノインクへの赤外線レーザー照射による樹脂基板表面での薄膜導電パス形成, 成形加工'12, 2012 年 6 月 13 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤卓志 (SAITO TAKUSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 20302937