6. 微粒子の創製と新機能開発

Creation and New Functional Development of Fine Particles

米田貴重*・阿部啓介** Takashige Yoneda and Keisuke Abe

材料分野におけるナノテクノロジーの進展は、材料のコンポジット化や、従来にない材 料特性を引き出すものとして期待されており、様々な分野において実用化が図られつつあ る。特に、材料のサイズがナノメーターオーダー(1nm=10°m)まで微小化すると、ガラ ス表面上にコートされる機能性薄膜の構成材料として利用でき、各種ウェットコーティン グに新たな付加価値を与えるキーマテリアルとなり得る。

本解説では、低反射コーティングの膜設計を例にとり、機能性ナノ粒子の合成・分散・ 膜構造について説明する。また、粒子サイズにより発現する特性の一端を紹介する。

膜設計条件より、粒子による光散乱を抑制し透明性を維持するためには、粒径が50nm以下のナノ粒子が必要であり、これに相当する金属ナノ粒子の合成例(Agナノ粒子、Ruナノ 粒子)を示した。微粒子の溶媒中の分散機構として、電気二重層による安定化を考え、2種 類の異なる酸化物微粒子が混在する場合の準安定状態を表面電荷量とTEM像から例示し た。また、Ag/Au-Pd合金ナノ粒子に金属の溶解析出処理を行い、溶媒中に分散している ナノ粒子間に連鎖構造が形成されることを見出し、溶媒中の粒子の分散挙動が膜構造に与 える影響を示した。

新規機能発現のための検討として、AFM(原子間力顕微鏡)によるAgナノ粒子膜の表 面形状観察を行い、210℃で十分に粒子間融着が進行しうることを確認した。また、Auナ ノ粒子を利用したプラズモン共鳴吸収現象を説明し、これを用い実用化した色調制御膜を 例示した。

Progress in nano-technology in materials area is highly expected to create new materials with the property of composites or unconventional characteristics. These materials are being taken steps to put into practical use in various fields. Particularly, when material size is micrified to the nanometer order $(1nm=10^{-9}m)$, the material can be used as constituent material of functional thin membrane used for coating on glass surface. Therefore, these materials potentially become key materials with the ability to provide new added value for all sorts of wet coating.

This report explains synthesis, dispersion and membrane structure of functional nanoparticles used in membrane design for low reflection coating as an example. Some characteristics which depend on specific particle size will be introduced.

Diameter of these nano-particles needs to be less than 50nm to suppress optical scattering and to maintain transparency of the film. Examples for synthesizing particles (Ag nano-particles, Ru nano-particles) with the equivalent diameter are presented.

*中央研究所 統括主幹研究員 (E-mail: takashige-yoneda@agc.co.jp)

Senior Manager of Research Center

^{**}中央研究所 主幹研究員 (E-mail: keisuke-abe@agc.co.jp)

Manager of Research Center

Taking into account with stabilization due to electrical double layer as the dispersion mechanism of fine particles in solvent, quasi-stable state when fine particles consisted of 2 different oxides are mixed is confirmed by using surface charge measured amount and TEM observation. Metal dissolution/precipitation was also carried out on Ag/Au-Pd alloy nano-particles, and it was found that chained structure is formed among nano-particles dispersed in solvent, that indicates influence on the membrane structure by dispersion behavior of fine particles in solvent.

Surface geometry of Ag nano-particles membrane was observed by using AFM (Atomic Force Microscope) to study on creation of new function. It is confirmed that fusion at interface of particles can sufficiently proceed at 210°C. Plasmon resonance absorption phenomenon is explained using Au nano-particles. An example where this phenomenon is put into practical use for color tone control membrane is demonstrated.

アメリカが2000年に国家戦略としてナショナル・ ナノテクノロジー・イニシアティブ(NNI)政策を 実施して以来、ナノテクノロジーという言葉は急速 に世界中に広まり、今日では既に市民権を得て広く 浸透している。特に材料分野におけるナノテクノロ ジーの概念は、従来にない材料特性を引き出すもの と期待されており、広範な分野において実用化が図 られつつある。

当社においても、世に先んじて各種用途に適する 機能性ナノ材料の開発を行っており、SiO₂に代表さ れる無機微粒子を基に情報・化粧品・触媒担体関連 をはじめ、ディスプレイ・自動車・建材等のガラス のウェットコーティングに適した各種ナノ粒子の創 製により付加価値のある製品を提供してきた。

特に、ガラスへのコーティングは、膜強度・耐久 性等の基本条件を満たした上で、求められる機能に 従って、親水・撥水・防汚染・断熱・低反射・帯電 防止・電磁波シールド等多岐に及ぶ諸特性を付与す るものであり、ナノ粒子を包含した機能膜により形 成される。所定の機能を発現させるためには、鍵と なるナノ粒子の開発が不可欠であると共に、膜中で のナノ粒子の分散性についても設計を行う必要があ る。

本稿ではガラス表面の機能膜として、ディスプレ イ (ブラウン管)用低反射コーティングを例にとり、 膜設計から必要とされる機能性ナノ粒子の概略を明 らかにし、微粒子合成・分散安定化並びに新規機能 開発・今後の展望について述べる。

1. 膜 設 計

1.1 透明性

ディスプレイ用機能膜の基本性能である透明性 は、一般にヘーズ(曇り度)で示される。ヘーズは 膜による拡散透過率の程度を示す指標(JIS K 7136) であり、表示品位との兼ね合いがあるが、コーティ ング膜としては、0.4%未満に抑制する必要がある。 ヘーズの原因である光散乱は、主にコーティング 膜中の粒子によるため、設計に際しては用いる粒子 の大きさの検討が必要がある。可視光波長(380-780nm)の1/10以下の大きさの粒子による波長変化 を伴わない光散乱は、レイリー散乱と呼ばれる。散 乱の程度を示す散乱係数は以下のレイリーの式によ り与えられる⁽¹⁾。

$$K_{s} = \frac{4}{3} \frac{\lambda^{2}}{\pi} \alpha^{6} \left(\frac{m^{2} - 1}{m^{2} + 2} \right)^{2}$$
$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$
$$m = \frac{n}{n_{0}}$$
$$K_{s} : 散乱係数$$
$$n : 粒子の屈折率$$
$$n_{0} : 媒質 (膜成分) の屈折率$$
$$\lambda : 入射光の波長$$
$$r : 粒子の半径$$

光散乱の強度は粒子半径の6乗に比例するため、 膜中の粒子サイズを小さくすることが効果的であ り、膜の透明性を確保する上で重要となる。以上の 点より、透明性を必要とする膜には、直径50nm以下 の微粒子を用いる必要がある。

1.2 低反射性

低反射機能を発現する膜構成としては単層の低屈 折率膜によるものから、2層以上の多層構造による ものまで広く知られている。光学設計上は3層以上 の膜による構成が好ましいが、ウェットコーティン グによる場合、膜厚制御など製造工程・コスト制約 の点から2層構成によるものが多い。

単層の反射防止膜は低屈折率膜により形成する。 屈折率と膜厚は以下の条件による⁽²⁾。

 $n = \sqrt{n_s}$ (n: 膜屈折率、 n_s : 基板屈折率)

nd =
$$\left(\frac{1}{4} + \frac{m}{2}\right) \cdot \lambda$$

(d: 膜厚、 λ : 入射光波長、m=0、1、2…)

上式から、基板がガラス(n=1.52)の場合、n= 1.23の低屈折率膜が必要であり、酸化物膜中に空気 層に該当する孔を形成するなどの工夫が行われてい る。

2層構成の場合、基板上に高屈折率膜(第1層)を 形成し、その上に低屈折率膜(第2層)を順次形成 する。 $n_1d_1 = n_2d_2 = \lambda/4$ の膜構成の場合、屈折率は以 下の条件による。

- $n_2^2 n_s = n_1^2$
- n₁:第1層屈折率
- n₂:第2層屈折率
- n。:基板屈折率

これらの条件を満たす膜を構成するため、高屈折 率層を微粒子により構成する設計を用いた。

1.3 電気特性

帯電防止、電磁波シールド機能を付与する場合、 膜に導電性を与えることが必要となる。

帯電防止機能とは、スイッチのON/OFF時に基 板表面に励起する静電気を数秒以内に減衰させ、基 板表面への塵埃の吸着を抑制する機能である。10⁶~ 10¹⁰Ω/□の表面抵抗値の膜が必要となる。

電磁波シールド機能については、一般に膜による 電磁波の反射または吸収によるシールド作用を利用 するが、ディスプレイ等の表示用途では、膜厚によ る制約から、反射作用を利用する設計になる。ブラ ウン管に対する実用的な指標としては、スウェーデ ン中央労働者協会(TCO)の規定したガイドライン が示されており、10²~10⁴Ω/□の表面抵抗値が必 要とされる。

これらの導電性を発現させるためには、導電性粒 子が必要であるが、膜自体が薄膜(<0.1µm)であ るため、適用可能な粒子はナノサイズとなる。

1.4 膜 強 度

ウェットプロセスにおいて、低温(160℃)加熱 処理で実用膜強度を確保するため、下層を微粒子の みにより形成し、上層をシリコンアルコキシドのゾ ル-ゲル液を塗布する設計とした。下層のみでは密 着性はないが、上層から下層の微粒子層へ浸透する



Fig. 1 ESCA profile of the double layered coating. Inner layer: ITO particles, Outer layer:sol-gel SiO₂.

ゾル-ゲル液が基板ガラスまで到達し、2層一体構 造となり、耐擦傷性を含め十分な特性を発現する。

この構成により作成した膜の深さ方向のESCAプ ロファイルをFig. 1に示す。上層に用いたシリカ液 (シリコンアルコキシド加水分解・重縮合液)が下 層(ITO微粒子膜)方向へ浸透し、基板ガラスまで 達していることが分かる。

1.5 膜構成

以上の設計条件・指針より膜構成の具体例とし て、

【上層】ゾル – ゲルSiO₂層

【下層】導電性ナノ粒子層

【基板】ガラス

が挙げられる。下層の導電性ナノ粒子層は膜に導電 性を付与し、低反射機能を発現するための高屈折率 層として作用する。上層のゾル-ゲルSiO₂層は、低反 射機能を発現するための低屈折率層として機能すると 共に、実用的な耐久性を与える。実際の膜の断面の SEM像をFig. 2に、分光反射曲線をFig. 3に示す⁽⁶⁾。



Fig. 2 SEM image of the 2-layers film cross-section.



Fig. 3 Spectral reflectance of the glass with antireflective coating.

Fig. 4に各種導電性ナノ粒子を使用した低反射膜の膜透過率と表面抵抗値の相関を示す。膜の表面抵抗値は導電層厚さに依存する。ATO、ITOは透明導電性酸化物であるため、透過率上の制限はないが、 光学設計条件から膜厚が規定される。金属微粒子の 材質による相違は、金属自体の吸収・反射特性が異



Fig. 4 Surface resistivity of films prepared with various materials as a function of the film transmittance.

なる点と、膜中での導電連鎖構造の相違によるもの と推定される。

2. 微粒子の合成・分散安定化

2.1 微粒子の分類・種類

ー般に、粒子はその大きさにより粒体 (>100 μ m)、 粉体 (数100~1 μ m)、微粉体 (10~0.1 μ m)、超微粒 子 (100~1nm)、クラスター・分子・原子 (\leq 1nm) 等に分類される。ナノ粒子と称されるものはおおよ そ超微粒子の範囲であり、これは超微粒子の大きさ がナノメーターオーダー (10⁻⁹m) に該当するためで ある。

2.2 合 成

粒子の合成法については、液相法(溶液中or臨界 流体中での合成)、固相法(メカニカルな反応等)、 気相法(気相中での析出反応)等があるが、本開発 にあたっては、液相法による合成を行った。

金属ナノ粒子の合成としては、金属の酸化還元電 位に基づき溶液中で還元析出する手法により行っ た。合成に際しては、核生成速度制御及び生成した コロイドの分散安定化が主要因子である。合成した 各種金属ナノ粒子のTEM像をFig. 5,6に示す。



Fig. 5 TEM image of silver colloids.



Fig. 6 TEM image of ruthenium colloids.

2.3 分散安定化

粒子の溶媒中での分散安定機構として、一般に、 電気二重層を利用する場合と、立体障害を利用する 場合がある。コーティング用途では、膜中への不純 物を低減する目的から、主に電気二重層の利用が好 ましい。

電気二重層による分散機構は、2つの粒子が溶液 中で近接した際に電気二重層の重なりにより、互い に静電反発力が生じると同時に、対イオン濃度が高 くなり斥力が作用し、粒子の合一が抑制されるもの である⁽³⁾。

一方、実際のナノ粒子の溶媒中での挙動は複数の 粒子が凝集し、凝集団として分散している場合も多 い。一例として、異なる2種類の酸化物微粒子 (ATO (Sb-SnO₂)、TiO_x)混合物の表面電荷量のpH 値依存性をFig. 7に示す。また、この2種類の粒子が 混合した状態のTEM像をFig. 8に示す。



Fig. 7 Surface electric charge of particles in the different composite sol, as determined by the streaming potential method.

Fig. 7よりATOに比べTiO_xの表面電荷量が少ない 傾向が明からであり、Fig. 8から、TiO_xとATOは相 互に独立しているのではなく、TiO_xの周りにATOが 分布している状態が観察される。以上の結果より表 面電荷量の異なる2種類の粒子の分散形態としてへ



Fig. 8 TEM image of TiO_x-ATO sol.

テロ凝集体(ATO-TiO_x)を形成し、凝集体として 準安定状態を形成し、分散しているものと推定され る。

2.4 連鎖構造の形成

金属粒子に関して、粒子の分散性を維持しながら 金属の溶解析出機構を制御することにより、粒子の 連鎖構造が形成しうることを確認した。一例として、 Fig. 9, 10にAg/Au-Pd微粒子のTEM像を示す⁽⁴⁾。



Fig. 9 TEM image of metal colloid as prepared.



Fig. 10 TEM image of metal colloid after treated.

Fig. 9, 10とも粒子の組成は同一であるが、膜を形成した場合、Fig. 10のように連鎖構造を有するものは、良好な導電性を示す。これは粒子間の導電連鎖があらかじめ粒子段階で形成されていることに起因しているためと考えられる。

2.5 溶媒中のナノ粒子の分散性と塗膜形状

粒子を含むコーティング液をコートした場合、粒 子の積層により膜が形成される。膜構造は、溶媒蒸 発挙動、残留溶媒中での粒子間相互作用による凝 集・分散など各種因子の相互作用により決まるもの であるが、特に溶媒中での粒子の分散状態が重要で ある。異なる分散・凝集状態を示すAg-Pd粒子の TEM像をFig. 11に、塗膜構造のAFM像をFig. 12に 示す。



Fig. 11 TEM images of colloids which are various dispersive state.

TEM像及びAFM像より、溶媒中のナノ粒子の分 散状態を反映した塗膜構造の形成が確認できる。

3. 新規機能開発と今後の展開

材料をナノサイズにした場合に、量子サイズ効果⁽⁵⁾ による材料特性の向上や、従来にない特性の発現が 期待される。以下新規特性を発現させるための検討 例などについて述べる。

3.1 粒子径と表面比率

粒子サイズの微小化に伴い、材料の反応性は向上 する傾向にある。これは、非常に活性な粒子表面の 原子の存在が無視できなくなるためである。原子は



Colloid A



Colloid B



Colloid C

Fig. 12 AFM images of films with different colloids.

通常格子位置で格子振動を行っているが、粒子表面 の原子は近接原子による制限が少なくなり、異常格 子振動と呼ばれる現象を生じ、非常に反応性が高く なることが知られている。従って粒子径が小さくな り、粒子最表面に位置する原子の割合が高くなるほ ど粒子としての反応性が高まると考えられる。1個 の粒子の構成原子数と粒子最表面位置に存在する原 子数の比率を粒子径に対してプロットしたものを Fig. 13に示す。

Fig. 13より粒子径60nmの粒子は表面原子比率が 5%程度に対し、10nmの粒子は23%程度となる。粒 子径の微細化により、表面原子比率が著しく増加す るため、これに伴い粒子の反応性が増加することが 推測される。

一例として、Agナノ粒子をスピンコートで塗布し、 加熱した際の微粒子膜表面のAFM像を**Fig. 14**に示 す。

Agの融点は961.9℃であるが、AFM像より明らか なように、200℃程度の低温で粒子間の融着が認め られる。



Fig. 13 The proportion of atoms in particle surface as a function of the size.





Fig. 14 AFM images of silver particles film.

3.2 粒子径とプラズモン共鳴

金属粒子の場合、粒子径の微細化に伴い、可視光 域で特異な電磁波(光)の異常吸収を生じる場合が あり、一般にプラズモン共鳴吸収と呼ばれている。

プラズモン共鳴の吸収波長は金属種類、粒子サイ ズ、粒子形状、粒子周りの材質により変化するもの であり、球状の10nmのAgの場合、410nm近傍に吸 収が生じ、球状の10nmのAuの場合520nm近傍に光 の吸収が生じる。

透明媒体中に分散した球状メタルコロイドによる 電磁波の吸収及び散乱が生じる場合の吸収係数Kは 次式により与えられる⁶⁶。

$$K = \frac{6\pi NVn}{\lambda} \left(-\operatorname{Im} \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu} \left(\frac{a_{\nu} - P_{\nu}}{2\alpha^{3}} \right) \right)$$

$$\alpha = \frac{2\pi nR}{\lambda}$$

n:透明媒体の屈折率
N:微粒子密度
V:微粒子体積
R:微粒子半径

a,:電気多極子による散乱波への寄与項
 P,:磁気多極子による散乱波への寄与項
 自動車用コーラルピンクガラスとして実用化された
 Auナノ粒子膜をFig. 15に、膜透過分光特性をFig.
 16に、膜のTEM像をFig. 17に示す。



Fig. 15 Coral pink glass.



Fig. 16 Spectral transmittance of the coral pink glass.

この膜は膜中でのAu粒子の還元析出反応を利用し て形成されている。従って、適切な透過色調の膜を 実現させるには、還元反応を制御し、生成する粒子 のサイズ・分散状態をコントロールすることが特に 重要である。

3.3 今後の展開

本稿ではコーティングに用いられる機能性微粒子 を中心に述べた。微粒子の適用用途としては、これ



Fig. 17 TEM image of the gold nano particles which are dispersed in sol-gel matrix.

以外にも、触媒用途、超微細構造形成、微細研磨機 能など多種多様な応用展開があり、量子サイズ効果 など、ナノ粒子のポテンシャルを利用する新規用途 も期待されうる。ナノテクノロジーに代表される材 料のブレークスルーはまだ端緒についた段階であ り、今後はナノサイズからオングストロームサイズ で物質の物性を制御する検討が展開されるものと期 待される。

-参考文献-

- (1) 河根誠, 端野朝康, 色材, 31, 85 (1958).
- (2) 石黒浩三,池田英生,横田英嗣,"光学薄膜(第2版)", p98 (1986),共立出版(株),東京
- (3) 北村文雄,古澤邦夫,"分散・乳化系の化学", p79 (1988), 工業図書(株),東京
- (4) K. Abe, Y. Sanada and T. Morimoto, J. Sol-gel Sci. Tech., **26**, 1 (2003).
- (5) 山田興治他, "機能材料のための量子工学", p86 (1995), (株)講談社サイエンティフィク, 東京
- (6) G. W. Arnold and J. A. Borders, *J. Appl. Phys.* **48**, 1488 (1977).