

金属化合物ナノ粒子を孤立分散状態で固定化した薄膜の作製

材料技術部 ナノ材料チーム 吉岡 謙
藤井 寿
上元 好仁
企画部 開発支援室 奥田 徹也

ナノ粒子は表面が活性であるため、粒子同士が容易に凝集し、即座に大きな粒子を形成する。その結果、ナノ粒子が孤立した状態で持つ特性が発現できにくくなる。そこで、市販の酸化チタンならびに作製した硫化亜鉛ナノ粒子を各々シリカ、PMMA薄膜中に孤立分散した状態で固定化する方法について検討した。コーティング液組成を適切に選択すると、スピコーティング法によって、ナノ粒子を薄膜中に孤立分散した状態で固定化することができた。

キーワード：酸化チタン，硫化亜鉛，ナノ粒子，超微粒子，分散，薄膜

1 はじめに

ナノ粒子は表面が活性であるため、粒子同士が容易に凝集し、即座に大きな粒子（二次粒子）を形成する。こうなると、ナノ粒子が孤立した状態で持つ特性が発現できなくなる。本研究では、市販の平均一次粒径30nmの酸化チタンならびに化学的に作製した硫化亜鉛ナノ粒子を各々シリカ、PMMA薄膜中に孤立分散固定化する方法を検討した。

2 実験

2.1 酸化チタン粒子分散シリカ薄膜の作製方法

アナターゼ型酸化チタン(日本アエロジルP25)にイオン交換水と高分子分散剤を加え、ビーズミルを用いて、中性で長期間沈降しない酸化チタンナノ粒子30wt%濃厚分散液を作製した。これにシリカバインダーを加えて、溶液中の酸化チタン濃度が0.5wt%、シリカ濃度が1.5wt%となるようにコーティング液を調製した。この液を用いて、SEM観察用にはシリコン基板上に、透過率測定用には石英上に、スピコーティング法によって、膜厚約100nmの酸化チタンナノ粒子分散シリカ薄膜(重量組成比；酸化チタン：シリカ=1：3)を形成させた。

2.2 硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜の作製方法

まず、硫化亜鉛ナノ粒子のホット・ソープ法^{1),2)}による作製手順を以下に述べる。内容積500cm³のガラス製反応器内をアルゴン置換した後、塩化亜鉛2.73g、オレイルアミン100cm³、トリオクチルホスフィンオキシド23gを加えて十分に攪拌し、アルゴンガスでバブリングして溶存酸素を低減させた後、170℃まで加熱して攪拌しながら1時間保持し、亜鉛とオレイルアミンからなる錯体を形成させた。これに、硫黄1.92gをオレイルアミンに溶解させたものを滴下して、320℃まで加熱し、攪拌しながら1時間保持し

た。生成液を冷却後、エタノールを加えて硫化亜鉛粒子を沈殿させ、遠心分離で回収した。得られた粒子0.25gとPMMA(分子量20万)0.75gをγ-ブチロラクトン49gに加えた液を用いて、TEM用には銅メッシュ上にキャスト法で、吸光度用には石英上にスピコーティング法で、膜厚約100nmの硫化亜鉛ナノ粒子分散PMMA薄膜(重量組成比；硫化亜鉛：PMMA=1：3)を形成させた。

2.3 評価方法

酸化チタン粒子分散シリカ薄膜については、形態観察は、SEM(日本電子JSM6320F)を用いて行った。透過率の測定は、自記分光光度計(島津製作所UV-3100PC)を用いて行った。

作製した硫化亜鉛粒子と硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜については、形態観察はTEM(日本電子JEM-2000FX II)を用いて行った。結晶構造の測定は、硫化亜鉛粒子のみをX線回折装置(フィリップスX-PertMRD)を用いて行った。吸光度の測定は、自記分光光度計を用いて行った。

3 結果および考察

3.1 酸化チタン粒子分散シリカ薄膜

写真1に酸化チタン粒子分散シリカ薄膜のSEM像を示す。シリカ薄膜中に白い粒子状の酸化チタンが100nm未満の粒径で孤立分散した状態で固定化されていることがわかる。

図1に酸化チタン粒子分散シリカ薄膜のスピコート回数の違いによる紫外・可視域の透過率スペクトルの変化を示す。コート回数を増やすと、可視光域(400~800nm)は遮蔽されずに、3.2eVのバンドギャップに相当する380nm以下の紫外線の遮蔽性が高くなっていることがわかる。これは、シリカ薄膜中に孤立分散している酸化チタンが100nm未満であるため、可視光は散乱せずに透過し、紫

外光は吸収・散乱によって遮蔽していることを示唆している。

3. 2 硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜

写真2に作製した硫化亜鉛粒子のTEM像を示す。一次粒子径は8.3nmでほぼ均一であることがわかった。X線回折装置の測定結果から、作製粒子の結晶構造は閃亜鉛鉱型であることがわかった。図2に作製した硫化亜鉛粒子の吸光度スペクトルを示す。測定は、硫化亜鉛粒子をヘキササン中に100ppmの濃度で分散させた液を光路長10mmの石英セルに注入して行った。吸光度の一次微分スペクトルから、320nm付近に吸収ピークが確認できる。

写真3に硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜のTEM像を示す。写真2と比較すると、粒子の間隔が広がっていることがわかる。このことから、硫化亜鉛ナノ粒子がPMMA薄膜中に孤立分散した状態で固定化されているといえる。図3に硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜の吸光度スペクトルを示す。図2と同様のスペクトルが得られた。これは、硫化亜鉛ナノ粒子がPMMA薄膜中に孤立分散した状態で固定化されていることを示唆している。



写真1 酸化チタン粒子分散シリカ薄膜のSEM像

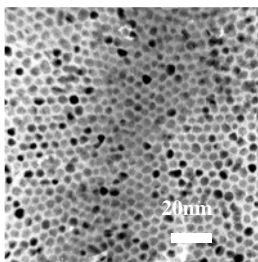


写真2 硫化亜鉛粒子のTEM増

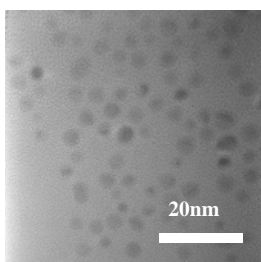


写真3 硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜のTEM像

4 まとめ

市販の酸化チタンならびに作製した硫化亜鉛ナノ粒子を各々シリカ、PMMA薄膜中に孤立分散固定化する方法について検討した。コーティング液組成を適切に選択すると、スピンドコーティング法によって、ナノ粒子を薄膜中に孤立分散した状態で固定化することができた。

文献

- 1) C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706-8715 (1993).
- 2) Jin Joo, Hyon Bin Na, Taekyung Yu, Jung Ho Yu, Young Woon Kim, Fanxin Wu, Jin Z. Zhang and Taeghwan Hyeon; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11100-11105 (2003).

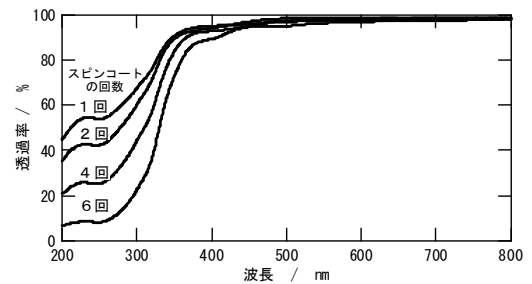


図1 酸化チタン粒子分散シリカ薄膜の透過率スペクトル

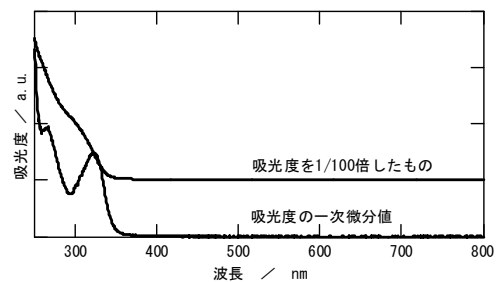


図2 硫化亜鉛粒子分散液の吸光度スペクトル

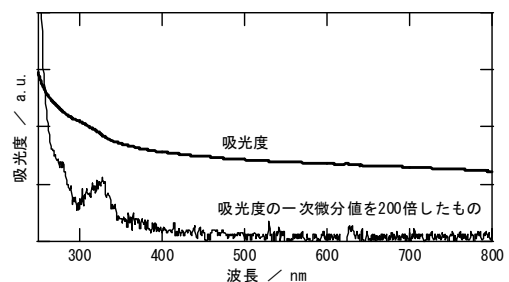


図3 硫化亜鉛粒子分散PMMA薄膜の吸光度スペクトル