

# コア-シェル型ナノ構造体の作製と高機能性材料への応用

加工技術課 岩坪 聡 小幡 勤、企画情報課 住岡 淳司

## 1. はじめに

ナノ粒子はその広い表面積から、バルクに比べて非常に特異な性質を持っている。この特徴のため触媒や抗菌性材料に適した構造である。中でもコア-シェル構造体は、材料の表面のみが利用できるユニークな構造を持っているため、高価な材料を使用してもその使用量を抑えることが可能で、安価に高性能な材料を作製することができる<sup>[1-2]</sup>。しかしながらその材料を粉体として直接使用することは少なく、膜中に含浸させるなど膜として表面にコートして使用することが多い。

一方、ナノ粒子表面の結晶構造を膜作製に応用することもナノシートシード法として着目を集めている。この応用を図るには、なるべく結晶へのダメージの少ない粉碎方法と2次粒子径のコントロール技術が不可欠になる。そこで、本研究ではナノ粒子の広い表面を活かす固定化技術に関する技術開発と、単分散ナノ粒子の作製及びその薄膜作製への応用について検討した。

## 2. 実験方法及び結果

### (1) 塗膜による粒子の固定化

抗菌性のナノ粒子の塗膜への応用として、水性と油性の自然塗料、油性合成塗料、アクリル樹脂系エマルジョン塗料と水性ウレタンを検討した。その結果、アクリル樹脂系エマルジョン塗料と水性ウレタン塗料が作製した銀系ナノ粒子の分散性に問題なく使用できること、また、その作業性に関しても問題がないことが分かった。その作製したエマルジョン塗料を用いて、面積 10 cm<sup>2</sup> 厚み 2 mm のアクリル板に塗布し、60°C の雰囲気 で 24 時間の強制乾燥により塗膜を作製した。その後 500 ml の水に沈め、水に溶出した銀イオン濃度を測定した。銀イオン濃度は 2 時間後に 0.24 ppm、24 時間後に 0.31 ppm になった。それと等量添加した銀ナノ粒子の水溶液だけの銀イオン濃度は 0.76 ppm で、塗膜の状態でも十分な抗菌性を示す銀イオン濃度が放出できることが分かった。その塗膜の抗菌性を JISZ2801(フィルム密着法)にて調べた。菌は黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)を用いた。その結果 3.9 の抗菌活性値を示し、十分な抗菌性があることが分かり、塗料への応用も充分可能であることが分かった。

次に抗菌性のないウレタン塗料を上記強制乾燥後、静電吸着しやすいカチオン系の銀系ナノ粒子溶液を 100 倍に希釈したものを塗膜表面に塗布し、その抗菌特性を JISZ2801(フィルム密着法)にて調べた。塗膜表面の抗菌活性値は 4.6 であった。この水溶性のナノ粒子溶液も塗膜への高い抗菌性を示すことが分かった。

### (2) ナノ粒子の薄膜作製への応用

一般に薄膜の成長初期段階では、核となる粒子がラン

ダムに発生し、それを起点として粒子成長膜成長が起こる。それを改善する方法として単結晶基板を用いたエピタキシャル成長が用いられる。しかしながらこの方法では、非常に高い基板温度が必要になるとともに、高価な単結晶基板を用いる必要があり、膜作製の自由度が小さくなる欠点があった。そこで、ダイヤモンド膜の作製を例に、ナノダイヤモンド粒子をシード層として使用した場合の膜の構造変化について検討した。

図 1 に、本研究で使用した水溶液に分散させたナノダイアの粒度分布を示す。粒度は 20~200 nm の範囲で分布していた。この粒子の一次粒子径は約 8 nm であるが、平均粒子径 MA で 34 nm の凝集体になっていることが分かった。これを Si 基板上にコートしたもの(ND)としなかったものの 2 種類の基板を作製し、それらの上に熱 CVD 法にて多結晶ダイヤモンドの膜を作製した。作製した膜の厚みは 5 μm であった。作製した膜の表面形態を干渉顕微鏡(Zygo 社 NewView TM7300)を用いて測定した。

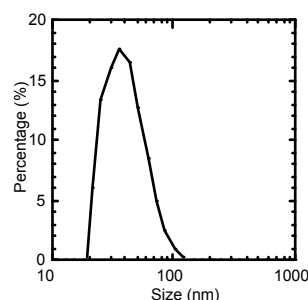


Fig.1 Particle size distribution of nano-diamond particles.

図 2 に作製した膜の光学顕微鏡像を示す。Si 基板上に作製したものは、数十 nm の大きな結晶粒があることが分かった。一方、ND のものは大きな粒界の存在もなく、膜全体が均一になっていることが分かった。そこで、その表面プロファイルの測定を行った。

図 3 に図 2 で観察した部分の横方向の断面プロファイルを示す。Si 基板上のものは長さが 50 μm の区間の Ra は 221 nm、ND のものは 182 nm と少し小さくなっていることが分かった。しかし、光学顕微鏡で見える程の大きな変化は観察されなかった。この原因として膜の内部での大きな構造変化が考えられる。そこで、数 μm の膜内部の評価が可能な θ-2θ スキャンと、膜の表層数百 nm の厚みが評価できる α-2θ(α=0.5 deg.) スキャンの 2 つの X 線回折法にて膜の構造解析を行った。図 4 にその結果を示す。(a)と(b)はそれぞれ θ-2θ スキャンと α-2θ スキャンの X 線ダイアグラムである。(a)の Si 基板上に作製した膜は、ダイヤモンドの(111)、(200)面のピーク以外に炭化物と思われる 69°の部分に大きなピークが観察された。一方、ND のものはダイヤモンド以外のピークは観察さ

れなかった。膜の表面層のみの解析ができる(b)の方法では、両者とも同じようなダイヤモンド(111)、(200)面のピークが現れていた。このことは、膜内部にはダイヤモンド構造になっていない粒子が多く存在することを意味している。また、(a)と(b)の両方ともNDの方が(200)ピークに比べて(111)ピークの高さの比が大きくなる傾向を示し、ナノシード層により膜の配向性の改善が行えることが分かった。この状態を詳細に解析するために極点図を測定した。

図4にダイヤモンド(111)面に関するX線の極点図を示す。Si基板のものは、ランダムな方向を向いているが、NDのものは、中央に結晶の配向が揃っていることが分かった。コートした結晶成長の核となるナノ粒子の方向も揃えることができれば、配向性のさらなる改善が可能であると考えられることができる。

作製した膜の電気的特性を評価した。膜の抵抗は、Si基板とNDのものと、それぞれ9と36MΩであった。この違いが膜中のsp<sup>3</sup>になっていないグラファイト層の存在を示していると考えられることができる。

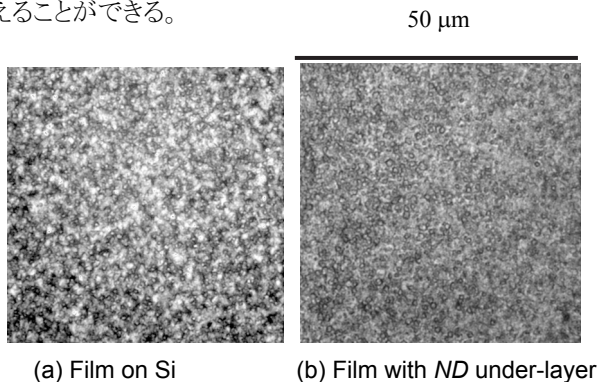


Fig. 2 Optical surface images of films deposited by CVD.

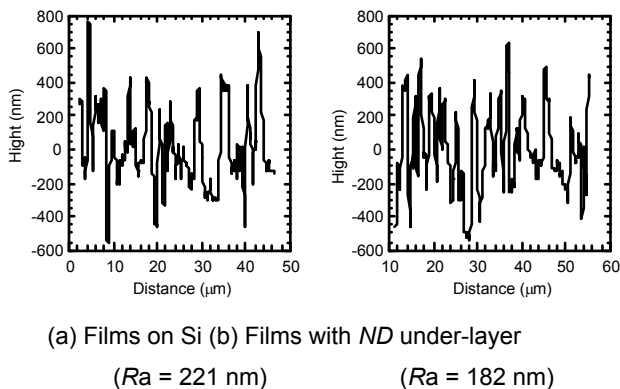


Fig. 3 Surface roughness profile of the films measured by interference contrast microscope.

キーワード: ナノ粒子、細菌、銀、塗膜、ゾル-ゲル膜、薄膜作製  
**Preparation of nanoparticles with core-shell structure**  
 IWATSUBO Satoshi, OBATA Tsutomu, SUMIOKA Jinji

Nanoparticles have an advantage of large surface area. It was required to coat films to take the advantage to develop the application. Films with nanoparticles with core-shell structure of Ag were prepared by water-base urethane paint method. The film with the antibacterial activity of 3.8~4.9 from the testing of JIS Z 2801 for *Staphylococcus aureus* was prepared by the paint. Nano-particles of diamond with a diameter of 34 nm were prepared. The particles as a seed layer of polycrystalline diamond were used. The orientation of crystallites and structure of the films were improved.

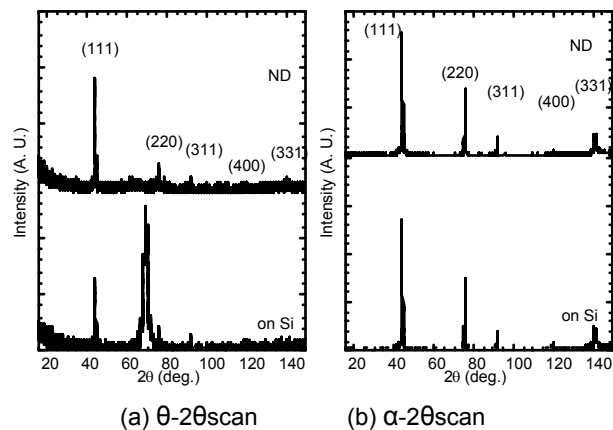


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the films.

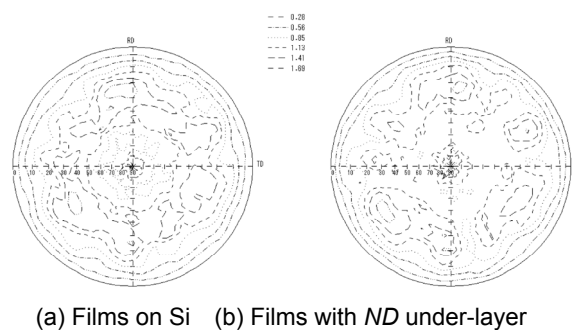


Fig. 4 X-ray pole figures for (111) plane of the films.

3. まとめ

ナノ粒子の広い表面積が活かせる塗布方法を明らかにした。今後これらの分野の様々な用途展開が期待できる。また、単分散ナノ粒子をシード層として使用することで、膜の初期成長領域の抑制と配向性のコントロールが可能になることを明らかにした。

謝辞

本研究を進める上でダイヤモンド膜の作製で協力いただきました不二越の皆様へ感謝します。

「参考文献」

- [1] 岩坪 聡、綿引 正則、“銀複合ナノ粒子の抗菌特性と岩盤浴への応用”, 日本防菌防黴学会第35回年次大会, 12pa-55 (2008)
- [2] 岩坪 聡、住岡 淳司、“銀複合ナノ粒子の二次粒子径制御とその抗菌特性の変化”, 日本防菌防黴学会第36回年次大会, 15Pa-21 (2009)