

研究ノート

ガラス基板への金属ナノ粒子の固定化及び それを触媒とした無電解めっき

濱口裕昭*¹、松本望*¹、吉元昭二*¹、行木啓記*²

Catalytic Properties for Electroless Plating of Metal-Nanoparticles Immobilized on a Glass Substrate

Hiroaki HAMAGUCHI*¹, Nozomi MATSUMOTO*¹, Shoji YOSHIMOTO *¹
and Hirofumi NAMEKI*²Industrial Research Center *¹*²

末端に様々な官能基を有する自己組織化単分子膜 (SAM) をガラス基板にコーティングし、金及び銀ナノ粒子の固定化を試みた。末端にアミノ基を有する SAM をコーティングしたガラス基板を金属ナノ粒子が分散した溶液に浸漬したところ、金属ナノ粒子が良好に付着し、基板に固定された。ナノ粒子の付着量を測定したところ、銀ナノ粒子よりも金ナノ粒子の方が多く付着することが分かった。金ナノ粒子が付着した基板に銅の無電解めっきを行ったところ銅薄膜が形成され、基板に固定化した金ナノ粒子が無電解めっきの触媒として作用することが確認された。

1. はじめに

金属ナノ粒子は触媒、非線形光学材料、表面増強ラマンセンサーや DNA センサーなどへの利用が期待されている。いずれの用途でもナノ粒子の形状制御や各種基材への固定化技術の開発は重要である¹⁾。そこで本研究では SAM 処理により基板表面に有機官能基を導入し金及び銀ナノ粒子をガラス基材に対して固定化することを試みた。また固定化したナノ粒子の無電解めっき触媒としての特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 金属ナノ粒子分散液の作製

金及び銀のナノ粒子の合成は液中プラズマ法で行った²⁾。電極間パルス電圧は 1.6kV、パルス幅 2 μ s、繰り返し周波数は 20kHz にそれぞれ設定した。金ナノ粒子の合成は ϕ 1mm 金電極を使用し、蒸留水 180ml に塩化カリウム 50mg を添加し、30 分間液中プラズマ処理を行った。銀ナノ粒子の合成は ϕ 1mm 銀電極を使用し、蒸留水 180ml にアンモニア水 0.5ml を添加し、60 分間液中プラズマ処理を行った。作製した金属ナノ粒子分散液中の金属含有量は誘導結合プラズマ発光分析 (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 iCAP6500) により求め、ナノ粒子の粒子径は動的光散乱 (堀場製作所社製 SZ-100) にて計測した。

2.2 ガラス基板の SAM 処理及び金属ナノ粒子吸着評価

アセトン、エタノール、純水の順に超音波洗浄を行ったガラス基板を SAM 原料液 1vol%トルエン溶液に 15 分間浸漬した。その後トルエンで洗浄し、120 $^{\circ}$ C で加熱することで基板へ SAM 処理を行った。SAM 原料は信越化学工業(株)製で、官能基としてアミノ基 (KBM903)、メルカプト基 (KBM-803)、エポキシ基 (KBM-403)、メタクリル基 (KBM-503)、イソシアネート基 (KBM-9007) を有するシランカップリング剤を用いた。

SAM 処理したガラス基板への金属ナノ粒子の吸着評価は金属ナノ粒子分散液に基板を 30 分間浸漬後、純水で洗浄、乾燥した後に評価した。吸着の有無は基板の着色の有無を目視で判断した。吸着量を波長分散型蛍光 X 線 (XRF) (リガク社製 ZSX Primus) で分析し、基板への金属ナノ粒子の吸着状態を原子間力顕微鏡 (AFM) (パークシステムズ社製 XE-100-ASN) で観察した。

2.3 銅の無電解めっき試験

銅の無電解めっきは上村工業(株)製スルカップ PEA-3 を用いて建浴し、浴温度を 33 $^{\circ}$ C とした。金属ナノ粒子が付着した基板をめっき浴に浸漬後洗浄し、めっき膜の結晶相を X 線回折 (XRD) (リガク社製 Mini Flex600) にて同定した。まためっきの表面性状を走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子社製 JSM-6510) で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 金属ナノ粒子分散液の作製

同じ条件で複数回金属ナノ粒子の分散液を作製し、濃度及び粒子径を測定した。金ナノ粒子分散液は金の濃度が 130~170ppm、中心粒子径が 4nm、銀ナノ粒子分散液では銀の濃度が 70~90ppm、中心粒子径が 6nm であった。金属濃度が異なる理由は電極の摩耗により時間と共に電極間距離が開き、その制御が難しいことが原因と考えられる。合成した金属ナノ粒子分散液は静置していても数ヶ月後も沈降は見られず分散性は良好であった。

3.2 ガラス基板の SAM 処理及び金属ナノ粒子吸着評価

SAM 処理したガラス基板へのナノ粒子の吸着の有無を目視により評価した結果を表 1 に示す。

表 1 基板へのナノ粒子の吸着評価

	KBM-903	KBM-803	KBM-403	KBM-503	KBM-9007
金	○	○	×	×	×
銀	○	×	×	×	×

KBM-903 に金や銀ナノ粒子が吸着する理由は、ナノ粒子とアミノ基が静電相互作用によって吸着するためと考えられる。KBM-803 に金ナノ粒子が吸着する理由は、硫黄に対し金が結合しやすいためである。洗浄のみ行ったガラス基板ではナノ粒子の吸着は確認されなかった。

KBM-903 への金及び銀ナノ粒子の吸着量を XRF にて分析した。金ナノ粒子は 4nm の厚みで吸着しており、銀ナノ粒子の吸着量は検出限界以下であった。

KBM-903 に吸着している金ナノ粒子の状態を AFM にて観察した。図 1 に示すとおり金ナノ粒子は島状に吸着しており、吸着粒子のサイズは 5~20nm であった。この結果から金ナノ粒子は単独または数個が凝集した状態で基板に吸着していると推測できる。

3.3 銅の無電解めっき試験

KBM-903 で SAM 処理した基板及び、それに金、銀ナノ粒子吸着させた基板に銅の無電解めっきを行った。SAM 処理のみの基板ではめっき反応は起きなかった。金及び銀ナノ粒子を吸着させた基板では膜が析出し、XRD より金属銅と同定された。銀ナノ粒子を吸着させた基板では銅の析出に 30 分以上を要した。ナノ粒子を付着させていない基板ではめっきが析出しなかったことから、XRF では銀は検出されなかったがごく微量に銀ナノ粒子が吸着していることが分かる。析出に時間を要するのは銀ナノ粒子の吸着量が少ないためである。また、銀ナノ粒子は表面が酸化されやすく、そのために無電解めっき触媒として活性が低かったことも考えられる³⁾。

金ナノ粒子を吸着させた基板は 5 分程度で銅が析出し、

無電解めっき用の触媒として良好な結果を示した。析出した銅めっきの表面形状を図 2 に示す。めっき膜は数十 nm の粒子で構成された緻密な膜であった。

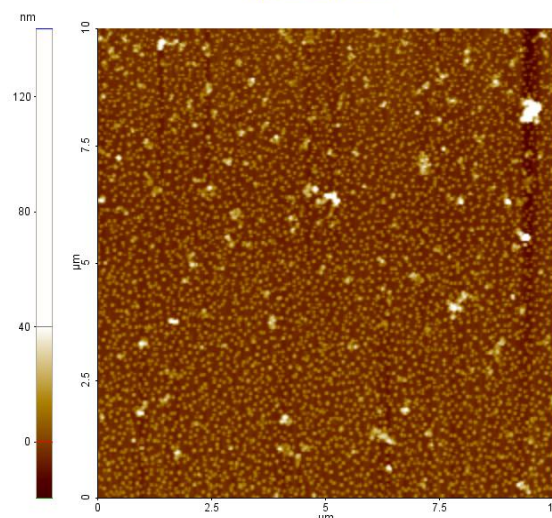


図 1 KBM-903 で処理した基板上に吸着した金ナノ粒子の AFM 像

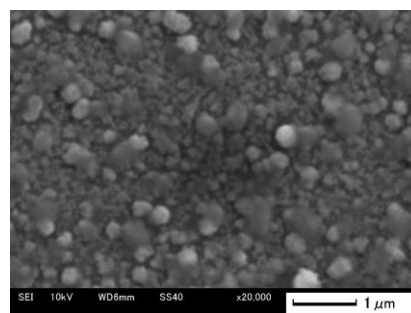


図 2 銅めっき表面の SEM 像

4. 結び

ガラス基板にアミノ基を有する SAM で表面処理することにより金及び銀ナノ粒子の固定化に成功した。しかし銀ナノ粒子の吸着量はごく微量であった。吸着したナノ粒子を触媒として無電解めっきを行った結果、金ナノ粒子は無電解めっき用触媒として良好な特性を示した。

付記

本研究は、(独)科学技術振興機構平成 24 年度研究成果最適展開プログラム A-STEP フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプの研究開発の一環で行った。

文献

- 1) 高橋, 新留, 山田: 分析化学, **51**, 797-801(2002)
- 2) 行木, 阿部, 濱口, 吉元, 光松: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 12-15(2013)
- 3) 行木, 中西: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 38-39(2012)