

## ボールミル粉碎によるカルボン酸修飾 Si 超微粒子の作製 Production of Carboxylate-Modified Si Ultrafine Particles by Ball Milling

兵庫県立大院物質理学, <sup>○</sup>佐藤井一, 土橋哲明, 松田真輔

Univ. of Hyogo, <sup>○</sup>Seichi Sato, Tetsuaki Dobashi, Shinsuke Matsuda

E-mail: sato@sci.u-hyogo.ac.jp

[はじめに] メルカプトコハク酸(MSA)は短鎖のジカルボン酸であり、MSA で表面修飾された金属ナノ粒子や化合物半導体ナノ粒子は水中分散性の高い粒子となる。また、MSA 表面単分子膜の厚さは5 ~ 7Åほどしかないため、ナノ粒子集合膜を形成した際の隣接粒子間のキャリア輸送が容易であることが確かめられている[1]。筆者らは、MSA で表面修飾された Si 超微粒子 (以下、MSA-Si 粒子と記す) を遊星ボールミルで作製したところ、水中で分散性が良く、その乾燥膜は比較的低温の熱処理(~300°C)で導電膜となることを確認したので、今回報告する。

[実験] Si 粉末と MSA をメタノール内に入れ、遊星ボールミルで湿式粉碎した。粉碎過程で混入した微粒子やサイズの大きい Si 粒子は遠心分離 (450×g) で沈殿させ取り除いた。次に、上澄み液を超遠心分離(22000×g) し、MSA-Si 粒子を沈殿させた。回収した沈殿を蒸留水中に再分散させてから凍結乾燥し、MSA-Si 粒子を乾燥粉末として得た。

[結果と考察] 得られた MSA-Si 粒子は、水中で再分散した (図 1)。動的光散乱測定により求めた粒径 (図 1) は、TEM 観察から求めた粒径とほぼ一致しており、水中で分散性の良い粒子であることが分かった。FTIR 測定の結果、MSA のカルボキシ基のほとんどが Si との結合に使われておらず、このことが粒子の水中分散性を良いものにしていてと考えられる。MSA-Si 粒子の水中での濃度は 2wt%まで高められることを確かめた。

MSA-Si 粒子膜の電気的性質を調べるために、分散液を固体基板上に塗布し、窒素中で熱処理を行った。試料が室温に戻ってから抵抗率を調べたところ、200°C以下の熱処理では  $10^{12} \Omega\text{cm}$  以上であるが、200°Cを超えると抵抗率が急激に下がり、約 300 °Cの熱処理では  $10^2 \Omega\text{cm}$  まで下がった (図 2)。これは、熱処理により表面 MSA の一部が昇華し[2]、隣接する Si 粒子が部分的に接触したためと考えられる。

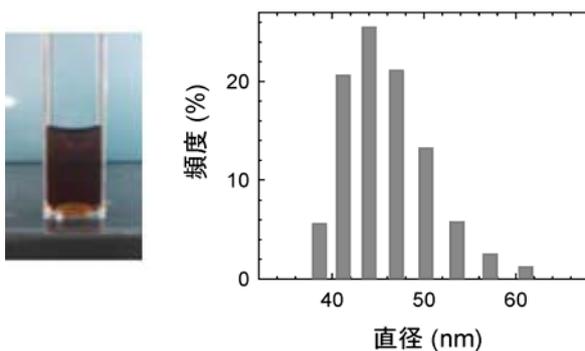


図 1. 水中に分散した MSA-Si 粒子の写真と、動的  
光散乱測定により求めた粒径分布。

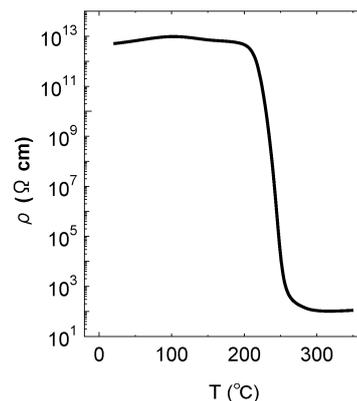


図 2. 熱処理温度の違いによる MSA-Si 粒子  
膜の電気抵抗率の変化

[1] S. Sato *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 01BH01.

[2] S. Chen and K. Kimura: Langmuir **15** (1999) 1075.