粒子間分子架橋構造を有す銀微粒子二次元膜の作製と評価

Fabrication and Characterization of Two Dimensional Ag Nanoparticle Sheets Consisting of Cross-linked Structure using Alkanedithiol between Nanoparticles

○斉藤 昴[1]、龍崎 奏[1]、岡本 晃一[1]、玉田 薫[1] (1. 九大先導研)

○Noboru Saito[1], Sou Ryuzaki[1], Koichi Okamoto[1], Kaoru Tamada[1] (1. IMCE, Kyushu Univ.)

E-mail: nsaito@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

[はじめに] 金属微粒子二次元膜は、局在表面プラズモン共鳴（Localized Surface Plasmon Resonance : LSPR）を示すため、太陽電池や発光素子などのデバイスに組み込むことで、光電変換効率や発光効率の向上をもたらすことが期待されている。しかしながら、金属微粒子は有機分子によって被覆されているため微粒子膜の導電性は低く、さらに大面積でのパターニングが難しいため、素子構造に制約がかかってしまう。そのため、LSPR を示す金属微粒子二次元膜の導電性向上と、大面積で nm～mm オーダーのパターン作製を可能にする技術が求められている。

金属微粒子二次元膜におけるこれらの問題の要因として、粒子間相互作用が弱いために粒子間での電子移動障壁が高く、またフォトリソグラフィーなどの微細加工プロセスに対する耐久性が低いことが挙げられる。そのため、本研究では粒子間を 1.16-ヘキサデカンジチオール（DT16）分子によって架橋させ、粒子間相互作用を強くすることで金属微粒子二次元膜の導電性を向上させると同時に、リソグラフィープロセスに対する耐久性、具体的には DMF 中での超音波洗浄に対する耐久性を向上させることを目的とした。

[実験] ミリスチン酸被覆銀ナノ微粒子（AgMy）を分散させたトルエン溶液（1.43 mg/mL）に DT16 溶液（0.54~2.14 mM）を加えて 2 時間攪拌し、被覆分子の一部を DT16 分子に置換することで DT16 被覆銀微粒子（AgDT16）の合成を行った。その後、Langmuir-Schaefer（LS）法により AgDT16 を気液界面上で自己組織化させ、粒子間に分子架橋構造を有する AgDT16 二次元膜の作製を行った。また、別な手法として、LS 法で作製した AgMy 二次元膜を DT16 分子が分散しているエタノール溶液（0.1~10.3 mM）に浸漬（5~30 分）させて成膜（DT16-AgMy 膜）する手法も行った。その後、各膜を DMF 中で超音波洗浄し、その前後での UV-Vis スペクトルの変化から膜の耐久性評価を行った。膜の構造、表面状態に関しては走査型電子顕微鏡（SEM）により評価した。最終的には成膜条件を最適化し、20 μm のライン&スペースにパターニングした銀微粒子二次元膜の作製と評価を行った。導電性の評価では、各膜を Au 電極が蒸着されている電極基板上に成膜し、電流-電圧特性（-1~1 V）から導電率を評価した。

[結果・考察] 各銀微粒子膜の耐久性評価前後での UV-Vis スペクトルでは、AgMy 膜のプラズモン吸収ピークが減少したのに対し、AgDT16 膜、DT16-AgMy 膜では大きなピーク強度変化は見られなかった。このことから、DT16 分子による粒子間架橋構造によって膜の耐久性が向上したことが示唆された。しかしながら、AgDT16 膜は多層構造になっている所などがあり、均一な AgMy、DT16-AgMy 膜に比べ、不均一膜になっていることが SEM 観察によってわかった。これは、AgDT16 が成膜前の溶液中において既に粒子間が架橋してしまったためであると思われる。以上の結果から、DT16-AgMy 膜を用いることで、フォトリソグラフィー等によってパターニングされた銀微粒子膜の作製が可能であることが明らかとなった。一方、導電性の評価では、DT16-AgMy 膜の電導率が AgMy 膜に比べ 20 倍になっていることがわかった。これは、微粒子の被覆分子が入子構造になっている AgMy 膜に対して、DT16-AgMy 膜では微粒子間に DT16 分子架橋構造を有するため、粒子間の界面抵抗が減少したことが考えられる。その他結果の詳細については当日述べる。

© 2016年 応用物理学会