

金ナノ粒子を用いた金属基板への着色に関する研究

－金ナノ粒子の色材応用－

嶋田一裕* 上村彰宏**

本研究は、金属基板の着色に金ナノ粒子を活用することを目的に、金ナノ粒子の着色効果について研究を行った。金箔、ステンレス鋼および銅の基板を金ナノ粒子エタノール分散液に浸漬させることで、金ナノ粒子吸着金属基板を得た。金ナノ粒子エタノール分散液の濃度や金ナノ粒子吸着金属基板の加熱温度を変化させて、金ナノ粒子吸着金属基板の光の反射率スペクトルを測定した。その結果、金ナノ粒子は基板上で吸着し、バインダーなしでも着色が可能であることが示された。金ナノ粒子の濃度と基板への吸着状態により、反射率スペクトルが変化しプラズモンカップリングによる効果が観察された。また、金ナノ粒子の吸着金属基板の密着性も評価し、ステンレスおよび銅基板においては高い密着性が示された。さらに、大面積化に関する検討も行い、100 mm×100 mmの大面積着色が可能であることが示された。

キーワード：金ナノ粒子，プラズモンカップリング

Research on Coloration of Metal Substrates Using Gold Nanoparticles

- Colorant Applications of Gold Nanoparticles -

Kazuhiro SHIMADA and Akihiro UEMURA

This study aimed to utilize gold nanoparticles for coloring metal substrates and investigated the coloring effects of these nanoparticles. Gold nanoparticle ethanol dispersion was used to immerse gold foil, stainless steel and copper substrates, resulting in gold nanoparticle-coated metal substrates. The reflectance spectra were measured by varying the concentration of the gold nanoparticle ethanol dispersion and the heating temperature of the coated metal substrates. The results demonstrated that gold nanoparticles adsorbed onto the substrates, allowing coloring without the need for a binder. Changes in the reflectance spectra were attributed to variations in the concentration of gold nanoparticles and their adsorption state on the substrate, showing the effects of plasmon coupling. Furthermore, the adhesion of the adsorbed gold nanoparticles to the metal substrates was evaluated, revealing strong adhesion on stainless steel and copper substrates. Additionally, research on scaling up was conducted. We demonstrated the feasibility of large-area coloring using a 100mm×100mm substrate.

Keywords : gold nanoparticles, plasmon coupling

1. 緒 言

色材は、材料表面に吸着または母材と反応することで、要求する色を発色させる物質であり、多様な応用分野において重要な役割を果たしている。金属表面においては、適切な色を付けることで、製品の見た目や美しさを向上させるだけでなく、下地の保護、識別性、ブランドイメージ構築に寄与している。

金属製品の色材には、様々な性能が求められるものの、最も重要な性能は耐久性である。特に屋外の環境では、色材が劣化して剥がれが発生することがあるた

め、耐久性の高い色材の使用が求められる。よく用いられる色材の一つである有機色材は、主に染料や顔料に含まれる。この有機色材は、分子構造と結晶構造によって色が決まるため、反射率スペクトルがシャープで彩度が高いという優位性があるが、熱などにより分子構造が壊れやすく耐久性に劣るといった課題がある。

一方、高い耐久性を持つ無機色材は、構成元素である遷移金属の電子軌道間の光吸収で発色していることが知られているが、吸収される光エネルギーが不安定で彩度に劣る。

このように、耐久性と彩度に優れた特性を満たす色材はほとんどなく、今なお研究開発が行われている。

*石川県商工労働部，**化学食品部

例えば、構造色は、原理的には発色が半永久的に続く特性で高い耐久性を持ち彩度も優れていることが知られている¹⁾²⁾。一方で、ナノオーダーでの緻密な配列が必要であり、色材に求められる大面積での品質確保が困難である。さらに、近年では色材にも環境や作業員への低負荷が求められている。一部の色材には有害な成分が含まれていることがあり、特に有機溶剤を使用する色材では、有機溶剤中毒予防規則の対象となる場合がある。これらの課題を解決するために、環境に配慮した色材の開発が求められている。

金ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴によって光を吸収することで高彩度な発色を示し、金属であるため耐久性も高い³⁾。このように、金ナノ粒子は高彩度と高耐久性を兼ね備えている。一方で、これまで金ナノ粒子を色材として利用する際には、適切な膜厚のバインダーの形成が必要である⁴⁾⁵⁾。我々はこれまでに酸化チタンの多孔質薄膜をバインダーとして用いることで金ナノ粒子を用いた着色方法を開発している⁶⁾。

そこで本研究では、耐久性や色彩に優れ、低環境負荷な金ナノ粒子を色材として利用することを検討した。さらに、高濃度の金ナノ粒子分散液を用いることで、バインダーを用いず金ナノ粒子単体での着色および大面積化についても検討した。

2. 実験

2.1 金ナノ粒子付着金属基板の作製

本研究で用いる金ナノ粒子分散液は、有機溶媒中毒予防規則の対象とならないエタノール溶媒分散液((株)新光化学工業)を用いた。常温下・大気中で金箔、ステンレス鋼および銅基板を各種濃度(1,0.5,0.25,0.125および0.0625 wt%の5水準)の金ナノ粒子分散液へ浸漬させた。金ナノ粒子分散液から取り出した金属基板は、エタノールで数回洗浄することで余分な(強く吸着していない)金ナノ粒子を完全に洗い流し、金ナノ粒子が吸着した金属基板を得た。また、金ナノ粒子エタノール分散液(0.25 wt%)で作製した金ナノ粒子付着金属基板を100, 200, 300および400 °Cで電気炉を用いて加熱を1時間行った。

なお、金箔はガラス基板上に金箔用接着剤(Zブラック・(株)ゼット商会)を用いて金箔(四号色・カタニ産業(株))を接着させることで得た。ステンレス基板の材質はSUS304である。また、金属基板サイズは10 mm×10 mmである。

2.2 評価

金ナノ粒子の反射率スペクトルは、紫外可視分光光度計(V-650・日本分光(株))に積分球を装着して測定した。密着性の評価は、以下に示すクロスカット法で行った。具体的には、試験面に、1 mm間隔で縦横10本ずつカッターを用いて格子状に切れ込みを入れ、セロハン粘着テープ(幅12 mm)を試験面に強く圧着して、瞬時に引き剥がし、その剥がれ具合を評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 金ナノ粒子溶液濃度依存性

金箔、0.25 wt%金ナノ粒子エタノール分散液と0.25 wt%金ナノ粒子エタノール分散液で作製した金ナノ粒子吸着金箔の反射率スペクトルを図1に、外観写真を図2に示す。

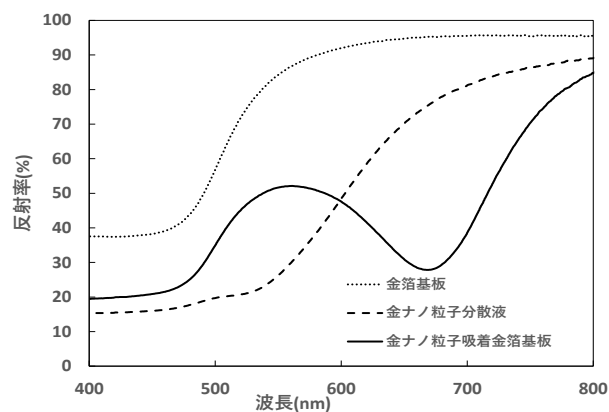


図1 金箔、金ナノ粒子エタノール分散液、金ナノ粒子吸着金箔の反射率スペクトル

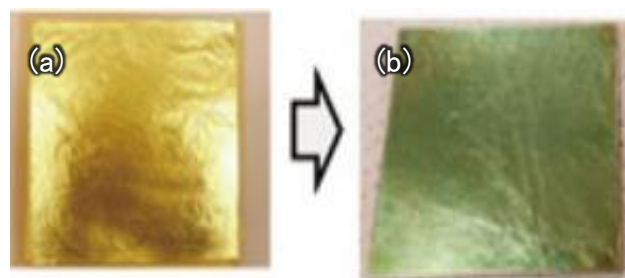


図2 (a)金箔と(b)金ナノ粒子吸着金箔の外観図

金ナノ粒子エタノール分散液は、局在表面プラズモン共鳴に起因する反射率スペクトルを示すが、金ナノ粒子吸着金箔は金箔や金ナノ粒子エタノール分散液とは異なる特有の反射率スペクトルを示している。これは、バインダーを用いずとも金ナノ粒子単体でも着色できることを示している。さらに、金ナノ粒子吸着金

箔の反射率スペクトルは550 nm付近にシャープなピークとなっており、高い彩度を示した。

また、金箔以外のステンレスおよび銅基板においても図3に示すとおり同様の反射率スペクトルを示した。これは、下地の影響を受けず、金ナノ粒子のみでの反射率スペクトルであることを示している。

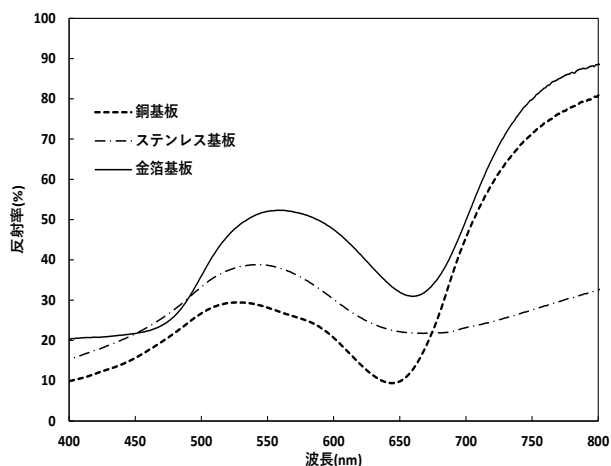


図3 銅基板，ステンレス基板，金箔の
反射率スペクトル

次に、金ナノ粒子濃度と、得られた金ナノ粒子吸着金箔の反射率スペクトルを図4に示す。金ナノ粒子濃度が0.25 wt%より濃くなると図1の金箔とは異なる反射率スペクトルを示した。

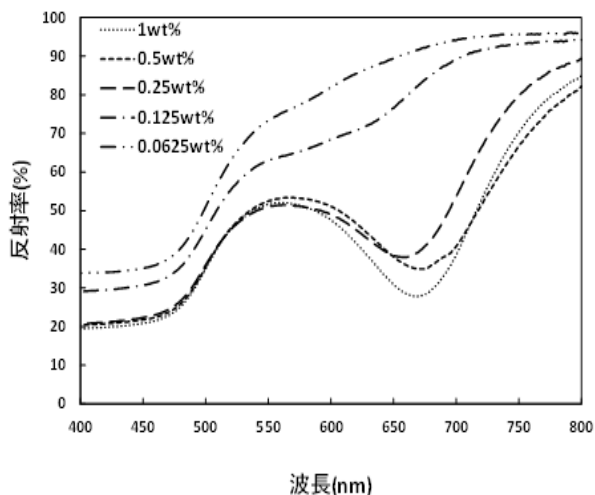


図4 金ナノ粒子分散液の各濃度における反射率(金箔)

これは、0.25 wt%より高濃度になっても反射率スペクトルが変化していないことにより、金ナノ粒子が金箔の表面に徐々に吸着していき、その表面が覆い尽くされると吸着がとまり、反射率スペクトルの変化がな

いことを示唆している。また、特定濃度以上でスペクトルが急激に変化するため、金属ナノ粒子間の距離がある程度の距離に達しないと発現しないことを示唆している。このことは、電場の増幅や電子の共振が生じる金ナノ粒子間のプラズモンカップリング^{7,8)}に起因していると考えられる。すなわち、溶液中では、金属ナノ粒子が近づきすぎると凝集し沈殿が生じるが、基板上は金ナノ粒子がある一定距離で固定されているため凝集せず近距離で金ナノ粒子が存在すると考えられる。

3. 2 加熱温度依存性

得られた金ナノ粒子吸着金属基板の温度依存の反射率スペクトルを図5に示す。室温から200 °Cまでは、同一の反射率スペクトルであり、温度への高い耐久性を示した。300 °C以上では、隣接する金同士が結合し、金と同等な反射率スペクトルとなった。

これは、ナノレベルでの金属による融点降下⁹⁾に近い状態が生じたためだと考えられる。

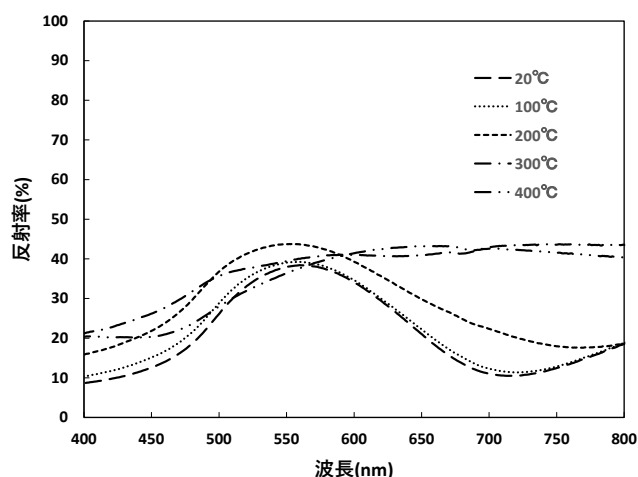


図5 各加熱温度における反射率スペクトル
(金ナノ粒子吸着金箔)

3. 3 密着性

それぞれの基板に対して密着性試験(クロスカット法)の結果を図6に示す。ステンレスおよび銅基板は5%未満の剥がれであり、高い密着性を示した。一方、金箔については、金箔自体がガラス基板から剥がれてしまい、金箔と金ナノ粒子の密着性の評価には至らなかった。ただ、金箔が剥がれない程度のテープ引き剥がしでは金ナノ粒子の剥がれは見られなかった。

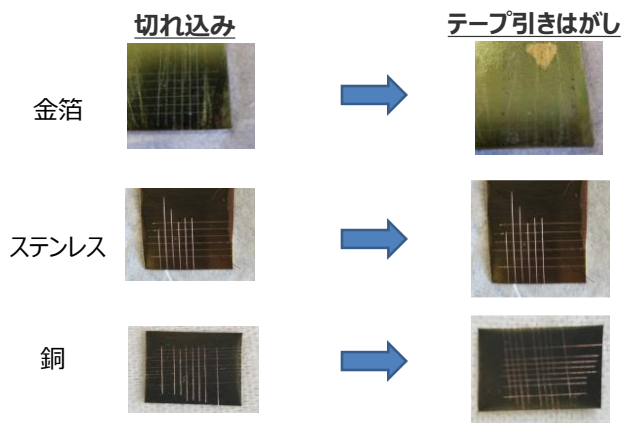


図6 金箔，ステンレス基板および銅基板における密着性試験結果

3. 4 大面積化

用途展開を広げるため，これまでの10 mm×10 mmから金箔でよく用いられている100 mm×100 mmでの大面積のカラーリングの検討を行った。基板の浸漬方向を基板と金ナノ粒子分散液容器の底面を平行にすることで，全体に金ナノ粒子が広がり100 mm×100 mmの金箔，ステンレスおよび銅基板で着色が可能となった。

4. 結 言

本研究では金ナノ粒子を用いて金属基板への着色を検討し，以下の結果が得られた。

- (1)0.25 wt%以上の金ナノ粒子エタノール分散液に金箔，ステンレス鋼および銅基板を浸すことで，着色することができ高彩度であった。
- (2)200 °Cまでの加熱温度では，加熱前の色調を維持することができ，温度への耐久性が示された。しかし，300 °C以上では固体の金へと変化した。
- (3)銅，ステンレス基板に吸着した金ナノ粒子には高い密着性が示された。
- (4)100 mm×100 mm大面積の着色が可能であることが示された。

参考文献

- 1) Vukusic, P., Sambles, J. R., Lawrence, C. R., & Wootton, R. J. Quantified interference and diffraction in single Morpho butterfly scales. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 1999, vol. 266(1427), p. 1403-1411.
- 2) Yoshitake Masuda, Tetsuya Itoh, Minoru Itoh, Kunihito Koumoto. Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure. *Langmuir*, 2004, vol. 20(13), p. 5588-5592.
- 3) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, p. 668-677.
- 4) 石橋秀夫.金ナノ粒子の色材・意匠材料への応用. *J. Vac. Soc. Jpn.* 2008, vol. 51(11), p. 737-742.
- 5) 小林敏勝. 金・銀ナノ粒子の調製と色彩. *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.* 2004, vol. 11(313), p. 371-376.
- 6) 嶋田一裕, 沼野公佑, 前之園信也. 多孔質酸化チタン薄膜をバインダーとして用いた金ナノ粒子による金箔の着色技術の開発. *色材協会誌*, 2020, vol. 93(4), p. 101-104.
- 7) L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, G. C. Schatz. Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions. *J. Phys.Chem. B*. 2005, vol. 109(3), p. 1079-1087.
- 8) C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, N. J. Halas. Surface-Enhanced Raman Scattering from Individual Au Nanoparticles and Nanoparticle Dimer Substrates. *Nano Lett.* 2005, vol. 5(8), p. 1569-1574.
- 9) Badri P. Mainali, Dhruva K. Pattadar, Jay N. Sharma, Francis P. Zamborini. Electrochemical Analysis of the Thermal Stability of 0.9-4.1 nm Diameter Gold Nanoclusters. *Anal. Chem.* 2023, vol. 95(31), p. 11649-11656.