

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-154921
(P2018-154921A)

(43) 公開日 平成30年10月4日(2018.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F 3/02 P	4 K O 1 7
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 K	4 K O 1 8
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 L	4 L O 3 1
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 2 2 F 1/00 M	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 2 2 F 9/24 F	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-35153 (P2018-35153)
 (22) 出願日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-50110 (P2017-50110)
 (32) 優先日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

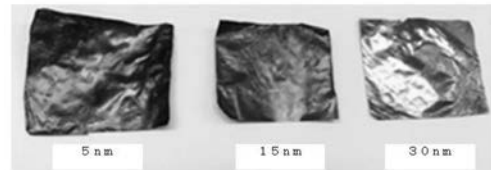
(71) 出願人 505127721
 公立大学法人大阪府立大学
 大阪府堺市中央区学園町1番1号
 (74) 代理人 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (74) 代理人 100159385
 弁理士 甲斐 伸二
 (74) 代理人 100163407
 弁理士 金子 裕輔
 (74) 代理人 100166936
 弁理士 稲本 潔
 (72) 発明者 長岡 勉
 大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学
 法人大阪府立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合面状体およびその製造方法、それが形成された部材

(57) 【要約】

【課題】低コストで、導電性、機械的強度および金属光沢に優れ、金属箔および金属めっきとして有用で、かつ金属のリサイクルが容易な複合面状体およびその製造方法、それが形成された部材を提供することを課題とする。



【解決手段】セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む材料由来の複合面状体であり、前記複合面状体が、(1)単体または固体材料上に形成された形態であり、かつ(2)50%以下の金属体積占有率および 10^{-4} cm以下の比抵抗率を有することを特徴とする複合面状体により、上記の課題を解決する。

【選択図】 図1 - 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む材料由来の複合面状体であり、前記複合面状体が、

(1) 単体または固体材料上に形成された形態であり、かつ

(2) 50%以下の金属体積占有率および 10^{-4} cm以下の比抵抗率を有する

ことを特徴とする複合面状体。

【請求項 2】

前記複合面状体は、前記金属ナノ粒子が前記セルロースナノファイバーのマトリクス中に偏在しかつ連結された構造を有する請求項 1 に記載の複合面状体。

10

【請求項 3】

前記金属ナノ粒子が、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルおよび銅から選択される 1 種類以上の金属のナノ粒子である請求項 1 または 2 に記載の複合面状体。

【請求項 4】

前記金属ナノ粒子が、15 ~ 100 nm の粒径を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の複合面状体。

【請求項 5】

前記セルロースナノファイバーが、バクテリアセルロースナノファイバーまたは植物由来セルロースナノファイバーである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の複合面状体。

【請求項 6】

前記複合面状体が、0.05 ~ 20 μ m の膜厚を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の複合面状体。

20

【請求項 7】

前記複合面状体が、該複合面状体 1 g 当たり 100 μ g 以下の硫黄化合物の含有量を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の複合面状体。

【請求項 8】

前記金属ナノ粒子が金ナノ粒子であり、前記複合面状体が純金箔の 50% 以上の全反射率を有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の複合面状体。

【請求項 9】

前記複合面状体が、1 mA / cm² 以上の電流密度を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の複合面状体。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の複合面状体が単体または固体材料上に形成されることを特徴とする部材。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の複合面状体の製造方法であり、

金属ナノ粒子の分散液にセルロースナノファイバー膜またはセルロースナノファイバー膜が表面に形成された固体材料を浸漬し、該セルロースナノファイバー膜に金属ナノ粒子を付加して複合面状体を得る工程を含むことを特徴とする複合面状体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の複合面状体の製造方法であり、

セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む混合分散液をシート成形または固体材料表面上に塗布して複合面状体を得る工程を含むことを特徴とする複合面状体の製造方法。

40

【請求項 13】

前記複合面状体をホットプレスする工程をさらに含む請求項 11 または 12 に記載の複合面状体の製造方法。

【請求項 14】

金属のイオンを含む溶液に前記複合面状体を浸漬し、前記複合面状体内の金属ナノ粒子を成長させてめっきする工程をさらに含む請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の複合

50

面状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合面状体およびその製造方法、それが形成された部材に関する。さらに詳しくは、本発明は、セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む材料由来の複合面状体およびその製造方法、それが形成された部材に関する。本発明の複合面状体は、低コストで、導電性、機械的強度および金属光沢に優れ、金属箔および金属めっきとして有用で、かつ金属のリサイクルが容易であり、金属が金である場合には、金箔の代替材料として好適に用いることができる。より具体的には、本発明の複合面状体は、柔軟性、自立性を有することから、高密度実装における導電配線、電極材、ウエラブル素材として好適に用いることができ、様々な形状を有するプラスチック、ガラス、金属、セラミックス、炭素材などの固体材料表面に複合面状体を形成することで、金属めっき層として利用することができる。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、金属の面状体である金属箔やそれに相当する材料は、様々な分野において用いられている。特に金などの貴金属箔は、工業分野では、例えば電子部品の配線材料などとして、美術工芸分野では美術品や仏像などの装飾材料として用いられている。また、鹿苑寺の金閣（舍利殿）のような歴史的建造物では、金箔が建築材料として用いられている。

20

【0003】

一方、セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子は、共にナノテクノロジーの中で注目される新材料であり、様々な素材およびそれを用いた用途の研究開発がなされている。

例えば、国際公開第W O 2 0 1 0 / 0 9 5 5 7 4号（特許文献1）には、セルロースナノファイバーに金属ナノ粒子を担持させた複合体が開示されている。この技術では、金属ナノ粒子の触媒活性を活かすために反応媒体との接触を考慮して、金属ナノ粒子をセルロースナノファイバーに低密度で担持させている。

30

【0004】

また、金属箔、例えば、金箔や金薄膜を製造する一般的な技術としては、金と微量の銀や銅とを混合した合金を金槌で叩き薄く展伸させて膜厚100nm程度の膜状にする技術、蒸着やイオンスパッタ、無電解めっきなどの薄膜形成技術が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第W O 2 0 1 0 / 0 9 5 5 7 4号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1の複合体は、本発明の複合面状体と類似の構成を有するが、金属ナノ粒子が触媒として付着（担持）されたものであって金属箔ではない。すなわち、本発明の複合面状体は、金属ナノ粒子が面状につながった構造を有する、つまり金属ナノ粒子が互いに連結して導電経路が形成される程度に高密度で存在し、複合面状体として良導体になるのに対して、特許文献1の複合体は、触媒機能を達成するために、金属ナノ粒子が面状につながった構造を有していない、つまり金属ナノ粒子が低密度に均一分散しているために、複合体として良導体にはなり難く、導電性を向上させるためには多量の金属ナノ粒子を必要とする構造を有している。

40

一方、金箔の製造では、一般に金の使用量を95～99%に低減し、残部を微量の銀や銅として混合した合金を使用している。

50

しかしながら、合金中の金の割合を大幅に減らすと、銀や銅の溶出に伴う劣化や剥落が発生し易くなるという課題が生じる。また、金箔は自立性がなく、加工性や機械的強度に課題があるため、その産業用途は制限されている。その金属薄膜の製造において、蒸着やイオンパッタでは、防塵や真空のための特別な設備や装置を必要とし、無電解めっきでは、多工程であり、有害物質を使用する必要がある。さらに、異種金属が混合された合金あるいは異種金属による積層構造物から金を回収するためには、高温融解や強酸処理などの多工程の処理が必要になり、それらの工程に特別な設備が必要になる。

【0007】

そこで、本発明は、低コストで、導電性、機械的強度および金属光沢に優れ、金属箔および金属めっきとして有用で、かつ金属のリサイクルが容易な複合面状体およびその製造方法、それが形成された部材を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、セルロースナノファイバーの網目構造の中に金属ナノ粒子を取り込んで固定し、両者を複合化することにより、金属ナノ粒子が面状につながった、低コストで、機械的強度および金属光沢に優れ、金属箔として有用で、かつ金属のリサイクルが容易な複合面状体が得られることを意外にも見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む材料由来の複合面状体であり、

20

前記複合面状体が、

(1) 単体または固体材料上に形成された形態であり、かつ

(2) 50%以下の金属体積占有率および 10^{-4} cm以下の比抵抗率を有することを特徴とする複合面状体が提供される。

また、本発明によれば、上記の複合面状体が単体または固体材料上に形成されてなることを特徴とする部材が提供される。

【0010】

また、本発明によれば、上記の複合面状体の製造方法であり、

金属ナノ粒子の分散液にセルロースナノファイバー膜またはセルロースナノファイバー膜が表面に形成された固体材料を浸漬し、該セルロースナノファイバー膜に金属ナノ粒子を付加して複合面状体を得る工程を含むことを特徴とする、および

30

セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む混合分散液をシート成形または固体材料表面上に塗布して複合面状体を得る工程を含むことを特徴とする複合面状体の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低コストで、導電性、機械的強度および金属光沢に優れ、金属箔および金属めっきとして有用で、かつ金属のリサイクルが容易な複合面状体およびその製造方法、それが形成された部材を提供することができる。

すなわち、本発明によれば、金属の使用量を体積占有率50%以下に少なく抑えながらも、優れた導電性、機械強度、例えば、全反射率80%の金属光沢を有する複合面状体(金属箔、金属めっき)を提供することができる。

40

【0012】

本発明の複合面状体では、金属の使用量を低減しても、セルロースナノファイバーの高強度機能によりファイバーと同等もしくはそれ以上の機械的強度が発揮され、金属の使用量の低減により軽量化が図れると共に、金属が金のような貴金属の場合には、材料コストを抑えることができる。

また、本発明の複合面状体は、導電性を有し、高強度で耐熱性や柔軟性に優れ、自立性があり、型内成型やパターンニング成形が容易であるので、光・電子材料をはじめ、電極材、ウェアラブル素材や電磁波防護材などの新しい用途にも期待できる。さらに、本発明の

50

複合面状体は、工業製品のみならず、美術工芸品の素材として、金属が金の場合には、金箔の代替材料としても利用でき、その品質を長く維持することができる。

また、本発明の複合面状体は、燃焼させることにより容易に金属（金）を回収することができる。

【0013】

また、本発明の複合面状体は、実施例において実証されているように、高温および低温の温度環境およびこれらの熱履歴（温度サイクル）、無機および有機溶媒、負荷除荷、超音波および剥離のような機械的衝撃に対して耐性を有し、例えば、電気抵抗の変動がなく（電気抵抗の変動係数が小さく）、自己修復性を有する。

【0014】

また、本発明の複合面状体は、少なくとも次のいずれか1つの要件を満足する場合に、上記の効果をさらに発揮する。

(1) 複合面状体は、金属ナノ粒子がセルロースナノファイバーのマトリクス中に偏在しかつ連結された構造を有する。

(2) 金属ナノ粒子が、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルおよび銅から選択される1種類以上の金属のナノ粒子である。

(3) 金属ナノ粒子が、15～100nmの粒径を有する。

(4) セルロースナノファイバーが、バクテリアセルロースナノファイバーまたは植物由来セルロースナノファイバーである。

(5) 複合面状体が、0.05～20μmの膜厚を有する。

(6) 複合面状体が、該複合面状体1g当たり100μg以下の硫黄化合物の含有量を有する。

(7) 金属ナノ粒子が金ナノ粒子であり、前記複合面状体が純金箔の50%以上の全反射率を有する。

(8) 複合面状体が、1mA/cm²以上の電流密度を有する。

【0015】

さらに、本発明の複合面状体の製造方法は、少なくとも次のいずれか1つの要件を満足する場合に、上記の効果をさらに発揮する。

(9) 複合面状体をホットプレスする工程をさらに含む。

(10) 金属のイオンを含む溶液に複合面状体を浸漬し、複合面状体内の金属ナノ粒子を成長させてめっきする工程をさらに含む。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1-1】実施例1におけるシャーレ上部に形成されたセルロース膜の写真である。

【図1-2】実施例1における洗浄後のセルロース膜の写真(a)および走査型電子顕微鏡像(b)である。

【図1-3】実施例1における金ナノ粒子/セルロース膜の外観を示す写真である。

【図1-4】実施例1における粒径5nm(a)、15nm(b)および30nm(c)の金ナノ粒子(5.7mg)/セルロース膜の電界放出型走査型電子顕微鏡像である。

【図1-5】実施例1におけるセルロース膜のみ(BC)、金ナノ粒子/セルロース膜(BC AuNPs)のTG曲線である。

【図1-6】実施例1における反応液中の粒径5nmの金ナノ粒子の含有量と金ナノ粒子/セルロース膜中の金含有率との関係を示す図である。

【図1-7】実施例1における反応液中の粒径15nmの金ナノ粒子の含有量と金ナノ粒子/セルロース膜中の金含有率との関係を示す図である。

【図1-8】実施例1における反応液中の粒径30nmの金ナノ粒子の含有量と金ナノ粒子/セルロース膜中の金含有率との関係を示す図である。

【図1-9】実施例1における金ナノ粒子(5.7mg)/セルロース膜の反射スペクトルを示す図である。

【図1-10】実施例1における金ナノ粒子/セルロース膜の熱処理後の外観を示す写真

10

20

30

40

50

である。

【図 1 - 1 1】実施例 1 における金ナノ粒子 (5 . 7 m g) / セルロース膜の熱処理後の反射スペクトルを示す図である。

【図 1 - 1 2】実施例 1 における金ナノ粒子 (5 . 7 m g) / セルロース膜の熱処理後の比抵抗率を示す図である。

【図 2 - 1】実施例 2 におけるセルロース溶液量と膜厚との関係を示す図である。

【図 2 - 2】実施例 2 における金ナノ粒子 / セルロース膜の熱処理前 (a) および熱処理後 (b) の電界放出型走査型電子顕微鏡像である。

【図 2 - 3】実施例 2 における金ナノ粒子セルロース混合溶液と膜厚との関係を示す図である。

【図 2 - 4】実施例 2 における金ナノ粒子 / セルロース膜のめっき液量 1 倍のめっき後の電界放出型走査型電子顕微鏡像である。

【図 2 - 5】実施例 2 における金ナノ粒子 / セルロース膜のめっき液量 2 倍のめっき後の電界放出型走査型電子顕微鏡像である。

【図 2 - 6】実施例 2 における金ナノ粒子 / セルロース膜のめっき液量 3 倍のめっき後の電界放出型走査型電子顕微鏡像である。

【図 2 - 7】実施例 2 における金ナノ粒子 / セルロース膜のめっき液量 4 倍のめっき後の電界放出型走査型電子顕微鏡像である。

【図 3 - 1】実施例 3 における金ナノ粒子 2 5 0 m L を用いて作製した金ナノ粒子 / セルロース膜のめっき前後における反射スペクトルを示す図である。

【図 3 - 2】実施例 3 における金ナノ粒子 2 5 0 m L を用いて作製した金ナノ粒子 / セルロース膜の複合面状体表面の走査型電子顕微鏡像である。

【図 3 - 3】実施例 3 における金ナノ粒子 2 5 0 m L を用いて作製した金ナノ粒子 / セルロース膜の複合面状体断面の透過型電子顕微鏡像 (a) およびその四角領域の拡大模式図 (b) である。

【図 4 - 1】実施例 4 における金ナノ粒子 3 0 m L を用いて作製した金ナノ粒子 / セルロース膜のめっき前後における反射スペクトルを示す図である。

【図 5 - 1】実施例 7 において、バインダとして 4 - アミノチオフェノールを用いて表面上に金ナノ粒子 / セルロース膜を作製した樹脂ビーズの走査型電子顕微鏡像である。

【図 5 - 2】実施例 7 において、バインダとしてエチレンジアミンを用いて表面上に金ナノ粒子 / セルロース膜を作製した樹脂ビーズの走査型電子顕微鏡像である。

【図 5 - 3】実施例 7 における負荷除荷試験の 1 サイクルを示す模式図である。

【図 5 - 4】実施例 7 における負荷除荷試験における導電性マイクロビーズの圧縮回数と電気抵抗との関係を示す図である。

【図 5 - 5】実施例 7 の環境試験 (2 0 0 処理) における導電性マイクロビーズの試験時間と電気抵抗との関係を示す図である。

【図 6 - 1】実施例 1 0 における金ナノ粒子 / セルロース膜 (a) 、 その切り分け (b) および重ね (c) を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

(1) 複合面状体

本発明の複合面状体は、セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む材料由来の複合面状体であり、複合面状体が、(1) 単体または固体材料上に形成された形態であり、かつ (2) 5 0 % 以下の金属体積占有率および $1 0^{-4}$ c m 以下の比抵抗率を有することを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

[セルロースナノファイバー]

セルロースナノファイバーは、グルコースが - 1 , 4 - グリコシド結合した多糖類からなる、1 ~ 1 0 0 n m の繊維径を有するファイバーである。

本発明において用いられるセルロースナノファイバーは、金属ナノ粒子との複合化が可

10

20

30

40

50

能なものであれば特に限定されず、公知のセルロースナノファイバー、例えば、バクテリア合成により得られるセルロースナノファイバー、植物のような天然物からの抽出物およびその加工物などが挙げられる。特に、前者は合成条件を設定することにより所望の膜厚のナノファイバー膜（面状体）として得られる。また、合成する容器の形状に応じた、ナノファイバーからなる構造物を成形できる。例えば、管状の容器では、その内径や長さにより、線や棒など一次元構造が形成される。さらに、合成する容器中にバクテリアと親和性をもつ固体材料を含ませることで、固体材料に吸着したバクテリアが合成するナノファイバー膜に被覆されるため、固体材料の形に応じて成形できるなど、成形加工の工程を必要としない。一方、後者の場合、製造方法において説明するように、セルロースナノファイバー含有溶液を吸引濾過などの方法により、所望の膜厚のナノファイバー膜（面状体）に成形加工することができる。後述するように、複分散液を塗布することで固体材料表面に金属めっきすることも可能である。

10

20

30

40

50

【0019】

セルロースナノファイバーは、合成や入手が容易であることから、バクテリアセルロースナノファイバー膜および植物由来セルロースナノファイバーであるのが好ましい。

植物由来セルロースナノファイバーとしては、実施例に記載のような市販のセルロースナノファイバー含有溶液を用いることができる。

本発明においては、セルロースナノファイバーが複合面状体の機械的特性に寄与する、すなわちセルロースナノファイバーの機械的特性が生かされるので、ファイバー長やファイバー径（合わせて、アスペクト比）を揃えるための微細化処理を特に要さないが、アスペクト比により複合面状体の機械的特性を高精度に制御することが可能である。

本発明においては、分散溶液にしたときに白濁するような解繊度の低いセルロースナノファイバーを好適に用いることができる。

セルロースナノファイバーの入手および合成については、実施例において詳述する。

また、セルロースナノファイバーに代えて、キチン、キトサンなどのナノファイバーを用いても本発明と同等もしくは類似の効果が期待できる。

【0020】

[金属ナノ粒子]

金属ナノ粒子は、各種金属からなる1～100nmの粒径を有する金属粒子である。

本発明において用いられる金属ナノ粒子は、セルロースナノファイバーとの複合化が可能なものであれば特に限定されず、複合面状体の用途や要求される機能により適宜選択すればよい。

金属ナノ粒子は、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルおよび銅から選択される1種類以上の金属のナノ粒子であるのが好ましく、金、銀、パラジウムおよび白金から選択される金属のナノ粒子であるのが好ましく、これらの中でも、金が特に好ましい。

【0021】

金属ナノ粒子は、15～100nmの粒径を有するのが好ましい。

金属ナノ粒子の粒径が15nm未満では、セルロースナノファイバーとの相溶性が増し、複合面状体の機械的強度が低下する、あるいは全反射率が低下する、さらには十分な導電性を得るための金属ナノ粒子使用量が増加することがある。一方、金属ナノ粒子の粒径が100nmを超えると、セルロースナノファイバーとの相溶性が低下し、金属ナノ粒子の凝集による不均一な複合面状体が形成され、全反射率が低下する、あるいは十分な導電性を得るための金属ナノ粒子使用量が増加することがある。

金属ナノ粒子のより好ましい粒径は、15～50nmであり、金属ナノ粒子が金である場合も、その粒径は15～50nmであるのが好ましい。

金属ナノ粒子の粒径は、例えば、透過型電子顕微鏡を用いて撮影した画像から任意に100個の金属ナノ粒子の粒径を測定し、それらの平均値から求めることができる。

【0022】

金属ナノ粒子は、公知の方法、例えば、国際公開第WO2010/095574号に記載の方法により製造することができる。

金属ナノ粒子の製造方法については、実施例において詳述する。

また、金属ナノ粒子に代えて、実施例に記載のカーボンナノ粒子のような有機物質のナノ粒子、ITO（酸化インジウムスズ）ナノ粒子のような金属酸化物のナノ粒子、有機、無機物質からなる複合ナノ粒子のうち、1種類以上のナノ粒子を用いても、本発明と同等もしくは類似の効果が期待できる。

【0023】

[固体材料（単体）]

固体材料は、その表面にセルロースナノファイバー膜または複合面状体を形成し得るものであれば特に限定されず、また複合面状体の用途や要求される機能により適宜設定すればよく、材質、形状およびサイズは特に限定されない。

材質としては、通常、プラスチック、ガラス、金属、セラミックス、炭素材などが挙げられる。

形状としては、平面、糸、球、中空、管、網目あるいは任意の模様やロゴ、3Dプリンター造形物、複雑な三次元構造などが挙げられる。

糸は、単糸（モノフィラメント）のみならず、多重糸（マルチフィラメント）あるいは織布および不織布のような布を含む。

単体は、上記の固体材料の内、材質として単一元素からなる金属、炭素材などが挙げられ、その形状は固体材料に準ずる。

固体材料の具体例としては、例えば、実施例に記載のような球状のプラスチック（樹脂ビーズ）、綿布などが挙げられる。

【0024】

サイズとしては、通常、平面として $0.05\mu\text{m} \sim 100\text{cm} \times 0.05\mu\text{m} \sim 100\text{cm}$ であり、 $0.05\mu\text{m} \sim 100\text{cm}$ 正方内であるのが好ましい。

固体材料のサイズが一辺 $0.05\mu\text{m}$ 未満では、複合面状体の好ましい膜厚より小さくなり、固体材料の性質が失われることがある。一方、固体材料のサイズが一辺 100cm を超えると、乾燥や熱処理、めっき工程において大型の装置や設備を必要とすることがある。

固体材料のより好ましいサイズは、 $0.05\mu\text{m} \sim 10\text{cm}$ 正方内である。

所望の単体または固体材料を選択し、その表面の全体もしくは一部に、上述した複合面状体で被覆することによって、後述する本発明の部材を形成することができる。形成された部材は、表面全体もしくは一部に導電性を有する部材となり、各種用途に使用できる。

【0025】

[金属体積占有率]

本発明の複合面状体は、50%以下の金属体積占有率、すなわちそれに相当する金属含有量を有する。

本発明の複合面状体の金属体積占有率は、その用途や要求される機能により適宜設定すればよいが、通常、20%以下である。

複合面状体の金属体積占有率が1%未満では、十分な導電性が得られないことがある。一方、複合面状体の金属体積占有率が50%を超えると、複合面状体の機械的強度が低下することがあるので、その上限は50%であり、より好ましい上限は40%であり、さらに好ましい上限は20%である。

【0026】

[比抵抗率]

本発明の複合面状体は、 10^{-4}cm 以下の比抵抗率を有する。

本発明の複合面状体の比抵抗率は、複合面状体の金属含有量、すなわち金属ナノ粒子の含有量や複合状態に依存する。

導電材料として用いられる純金属の比抵抗率は、通常 $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{cm}$ である。複合面状体の比抵抗率が 10^{-4}cm を超えると、導電材料として不適である。その上限は 10^{-5}cm であり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{cm}$ である。

本発明の複合面状体の比抵抗率の測定方法については、実施例において詳述する。

【0027】

[膜厚]

本発明の複合面状体は、0.05～20 μmの膜厚を有するのが好ましい。

本発明の複合面状体の膜厚は、その用途や要求される機能により適宜設定すればよいが、通常、0.05～20 μmであるのが好ましい。

複合面状体の膜厚が0.05 μm未満では、機械的強度が低下することがある。一方、複合面状体の膜厚が20 μmを超えると、複合面状体の柔軟性が低下することがある。

本発明の複合面状体の膜厚の測定方法については、実施例において詳述する。

【0028】

本発明の複合面状体は、金属ナノ粒子がセルロースナノファイバーのマトリクス中に偏在しかつ連結された構造を有することが好ましい。

すなわち、結束数が異なるセルロースナノファイバーの束に沿って、金属ナノ粒子が連結して存在するために、複合面状体としての金属導電性が確保され、かつセルロースナノファイバーの束の外径が異なり、複合面状体のマトリクス中に金属ナノ粒子が不均一に存在する、つまり偏在するために、均一に金属ナノ粒子を存在させるよりも遥かに少ない量の金属ナノ粒子で複合面状体としての金属導電性が確保される。

このような複合面状体中の金属ナノ粒子とセルロースナノファイバーとの構造については、実施例1および3において詳述する。

【0029】

[用途]

本発明の複合面状体は、導電性を有し、高強度で耐熱性や柔軟性に優れ、自立性があり、型内成型やパターンニング成形が容易であるので、光・電子材料をはじめ、電極材、ウェアラブル素材や電磁波防護材などの新しい用途にも期待できる。さらに、本発明の複合面状体は、工業製品のみならず、美術工芸品の素材として、金属が金の場合には、金箔の代替材料としても利用できる。

特に、本発明の複合面状体は、金属ナノ粒子が金ナノ粒子であり、少なくとも純金箔の50%以上、好ましくは80%以上の全反射率を有するのが好ましい。このように、本発明によれば、従来の金箔の金の使用量を体積占有率20%以下に低減しても、高導電性で光沢のある金箔を形成することができる。

また、本発明の複合面状体は、実施例に記載のように、1 mA/cm²以上の電流密度を有するのが好ましい。

【0030】

(2) 複合面状体の製造方法

本発明の複合面状体の製造方法は、

(a) 金属ナノ粒子の分散液にセルロースナノファイバー膜またはセルロースナノファイバー膜が表面に形成された固体材料を浸漬し、該セルロースナノファイバー膜に金属ナノ粒子を付加して複合面状体を得る工程を含むこと、および

(b) セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む混合分散液をシート成形または固体材料表面上に塗布して複合面状体を得る工程を含むこと

を特徴とする。

【0031】

[製造工程(a)]

この工程では、金属ナノ粒子の分散液にセルロースナノファイバー膜またはセルロースナノファイバー膜が表面に形成された固体材料を浸漬し、該セルロースナノファイバー膜に金属ナノ粒子を付加して複合面状体を得る。

セルロースナノファイバー膜としては、シート状セルロースナノファイバー膜、セルロースファイバー構造物が挙げられる。

シート状セルロースナノファイバー膜は、例えば、バクテリア合成により得られるセルロースナノファイバー膜やセルロースナノファイバー含有溶液を吸引濾過などの方法により成形加工することにより製造することができる。

10

20

30

40

50

セルロースファイバー構造物は、例えば、各種形状の鋳型にセルロース分散液を入れ、乾燥させることにより製造することができる。

セルロースナノファイバー膜が表面に形成された固体材料は、例えば、固体材料にセルロース分散液を塗布、乾燥させることにより製造することができる。固体材料の材質、形状およびサイズは、上記と同様である。

【0032】

塗布方法としては、セルロース分散液に固体材料を浸漬する方法、固体材料にセルロース分散液を噴霧する方法、インク状やペースト状のセルロース分散液を刷毛やドクターレードを用いて固体材料に塗布する方法などの公知の方法が挙げられる。

また、乾燥には、公知の装置を用いることができ、その条件は、塗布後のセルロース分散液および固体材料が変質せず、セルロースナノファイバー膜が形成される条件であれば特に限定されず、通常、大気下、温度5～40である。

【0033】

金属ナノ粒子の分散液は、金属ナノ粒子の構成金属を含む金属化合物、任意にバインダ化合物を含む水性溶液として調製することができる。

金属化合物としては、テトラクロロ金(III)酸四水和物、塩化金酸(I)、塩化金(III)、硝酸銀、塩化白金(II)、ヘキサクロリド白金(IV)酸六水和物、テトラクロリド白金(II)酸カリウム、塩化パラジウム(II)、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、クエン酸銅、酢酸銅(I)、酢酸銅(II)、塩化銅(I)、塩化銅(II)などが挙げられる。

バインダとしては、クエン酸、クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、メタノール、エタノール、あるいはアニリン、ピロール、チオフェンの誘導体及びその重合体、アルキル鎖やベンゼン環を有する分子およびその末端あるいは両末端にチオール基、ジスルフィド基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、カルボニル基などを有する分子などが挙げられる。

バインダは得られる複合面状体の用途や要求される機能により適宜設定すればよいが、硫黄化合物をバインダとして加える場合には、複合面状体1g当たりの硫黄化合物の含有量を100 μ g以下、さらには10 μ g以下に調整できるので好ましい。

また、バインダを用いない場合および硫黄を含まないバインダを用いる場合には、硫黄フリーの複合面状体を得ることができる。

【0034】

分散液中の金属化合物の濃度は、金属換算で $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ 質量%程度である。

また、セルロースナノファイバー膜と金属化合物中の金属との質量割合は、1:0.1～3程度である。

【0035】

浸漬条件は、得られる複合面状体の用途や要求される機能により適宜設定すればよいが、通常、液温5～40の分散液に0.5～120時間である。また、分散液を攪拌することにより、金属ナノ粒子をセルロースナノファイバー膜に均一に付加(析出)させることができるので好ましい。

ここで、「均一」とは、導電性などの本発明の効果が奏されるように、金属ナノ粒子がセルロースナノファイバー膜に付加されることを意味する。

上記の製造工程(a)については、実施例において詳述する。

【0036】

[製造工程(b)]

この工程では、セルロースナノファイバーおよび金属ナノ粒子を含む混合分散液をシート成形または固体材料表面上に塗布して複合面状体を得る。

シート成形の複合面状体は、例えば、金ナノ粒子、セルロースナノファイバー、任意にバインダを含む混合分散液を吸引濾過などの方法により製造することができる。

金ナノ粒子、セルロースファイバー混合構造物は、例えば、各種形状の鋳型に混合分散液を入れ、乾燥させることにより製造することができる。

10

20

30

40

50

また、固体材料表面上の複合面状体は、固体材料に混合分散液を塗布または混合分散液に固体材料を浸漬し、乾燥させることにより製造することができる。

セルロースナノファイバー、金属ナノ粒子およびバインダは、上記と同様である。

ここで、塗布方法、乾燥およびその条件については、製造工程(a)に準ずる。

上記の製造工程(b)については、実施例において詳述する。

【0037】

[付加工程(c)]

本発明の複合面状体の製造方法は、シート状複合面状体をホットプレスする工程をさらに含むのが好ましい。

ホットプレスは、公知の装置を用いて行うことができ、その設定温度および時間は、その用途や要求される機能により適宜設定すればよい。

具体的には、セルロースナノファイバーの耐熱温度が350程度であることから、金属ナノ粒子/セルロースナノファイバーのシート状複合面状体を100~350でホットプレスする。また、処理時間は1~10分間程度である。

ホットプレスにより、複合面状体の表面が平滑になり、金属光沢度(反射率)が向上すると共に、金属ナノ粒子の充填率や接触率が増加し、複数の金属ナノ粒子が繋がってなる導電経路が面状に広がったネットワークが形成されるので、金属含有量にも因るが、導電率が金属ナノ粒子の純金属の比抵抗率に等価になる。

例えば、金属ナノ粒子が金である場合、従来の金箔の金の使用量を体積占有率20%以下に低減しても、高導電性で光沢のある金箔を形成することができる。

【0038】

[付加工程(d)]

本発明の複合面状体の製造方法は、金属のイオンを含む溶液に複合面状体を浸漬し、複合面状体内の金属ナノ粒子を成長させてめっきする工程をさらに含むのが好ましい。

すなわち、電源を用いず、化学的な還元方法により金属を析出させる「無電解法」により、複合面状体内の金属ナノ粒子を成長させるのが好ましい。

【0039】

具体的には、金属ナノ粒子の構成金属または他の金属を含む金属化合物を含有する溶液に、複合面状体を浸漬する。

ここで、他の金属は、複合面状体を構成する金属ナノ粒子の構成金属以外の金属を意味し、このような金属としては、金属ナノ粒子に例示の金属が挙げられる。すなわち、金属ナノ粒子を成長させる金属は、同種の金属であっても異種の金属であってもよい。

金属化合物含有溶液、浸漬条件は、上記の製造工程(a)に準ずる。

金属化合物含有溶液は、還元剤を含むのが好ましく、還元剤としては、ヒドロキシルアミン塩酸塩、過酸化水素、クエン酸、クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、メタノール、エタノール、ホウ素化水素などが挙げられる。

本発明の複合面状体のめっきについては、実施例において詳述する。

【0040】

(3)部材

本発明の部材は、本発明の複合面状体が単体または固体材料上に形成されてなることを特徴とする。

その構成である複合面状体、単体または固体材料および用途については上記のとおりである。

本発明の部材については、実施例において詳述する。

【実施例】

【0041】

本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

なお、実施例では単体または固体材料上に形成された形態の複合面状体として「金ナノ

10

20

30

40

50

粒子/セルロース膜」を作製した。

実施例において「超純水」とは、超純水製造装置（メルク株式会社製、超純水システム Smart シリーズ、機種：Direct-Q UV 3）を用いて精製した Milli-Q（登録商標）水を意味する。

【0042】

[実施例1] バクテリアセルロースナノファイバー膜を用いた金箔の作製

セルロース膜の作製

(1) 下記のように作製した液体培地（350 液体培地、下記の酢酸菌の指定培地）30 mL をプラスチック製滅菌シャーレ（IWAKI 社製、90 × 20 mm）に入れ、酢酸菌（Acetobacter xylinus、NBRC 16644、独立行政法人製品評価技術基盤機構製）

10

を加えた。このシャーレを 30 の恒温槽に入れ、静置培養した。

(2) 3 日後セルロースナノファイバーからなる膜がシャーレ上部に形成された（図 1 - 1）。

(3) 得られたセルロース膜を超純水 300 mL に入れ、振とう台（KS130 basic、IKA 社製）にセットし、2 日間振とうした。セルロース膜を取り出し、水酸化ナトリウム（和光純薬工業社製）の 2% 水溶液 300 mL を入れて 1 日間振とうし、溶菌処理とした。

(4) シート状セルロース膜を取り出し、超純水中で洗浄した（図 1 - 2 (a)）。

(5) 以下、このセルロース膜を用いて金箔を作製した。

(6) セルロース膜を 40 で 24 時間真空乾燥した後、走査型電子顕微鏡（SEM、TM3030、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて表面観察を行った（図 1 - 2 (b)）。

20

(7) 束状構造のセルロースナノファイバー（直径 100 nm）が密に絡み合った微細構造をもつ膜、換言すれば、セルロースナノファイバー（直径 100 nm）が束状構造を形成し、1 本または複数本の束が密に絡み合った微細構造をもつ膜の形成が確認された。この微細構造については、実施例 3 の金箔の複合面状体表面の走査型電子顕微鏡像および透過型電子顕微鏡像を用いてより詳細に説明する。

【0043】

（液体培地の作製）

(a) 下記の各試薬を超純水 1000 mL に加えた。

30

- ・ハイトリヘプトン（和光純薬工業社製） 5 g
- ・酵母エキス（BD Bacto（登録商標）Yeast Extract、Becton, Dickinson and Company 製） 5 g
- ・D(+)-グルコース（特級、和光純薬工業社製） 5 g
- ・D(-)-マンニトール（特級、和光純薬工業社製） 5 g
- ・硫酸マグネシウム七水和物（片山化学工業社製） 1 g

(b) (a) の溶液が入った瓶をオートクレーブ（トミー精工社製、LSX-300）を用いて 121 で 20 分間、滅菌処理した。

(c) 安全キャビネット内を 15 分間、UV 照射した。

(d) 滅菌した瓶にろ過滅菌したエタノール（99.95%、特級、和光純薬工業社製）5 mL 加え、冷蔵庫で保管した。

40

【0044】

金ナノ粒子（粒径 30 nm）の作製

(1) 超純水 179 mL に 0.47 g のクエン酸ナトリウム（和光純薬工業社製）を加え、80 に加熱した。

(2) 80 に加熱した 1% テトラクロロ金(III)酸四水和物（田中貴金属工業社製）24 mL を加え、80 にて 20 分間スターラーを用いて攪拌することにより、30 nm 金ナノ粒子（平均粒径 33.7 nm）の分散液（0.57 mg/mL）を得た。

【0045】

金ナノ粒子（粒径 15 nm）の作製

50

(1) 超純水 25 mL に 1% テトラクロロ金(III)酸四水和物 0.76 mL を加え、4 に氷冷撹拌した。

(2) この溶液を氷冷撹拌しながら、0.10 M 炭酸カリウム (和光純薬工業社製) を 0.75 mL 加えた。この溶液を冷却下、0.020 M アスコルビン酸ナトリウム (和光純薬工業社製) を 0.66 mL 滴下した。

(3) 直ちに、80 の熱水中で 10 分間撹拌することにより、15 nm 金ナノ粒子 (平均粒径 15.3 nm) の分散液を得た (0.14 mg/mL)。

【0046】

金ナノ粒子 (粒径 5 nm) の作製

(1) 超純水 25 mL に 1% テトラクロロ金(III)酸四水和物 0.76 mL を加え、4 に氷冷撹拌した。

(2) この溶液を氷冷撹拌しながら、0.10 M 炭酸カリウム (和光純薬工業社製) を 0.5 mL 加えた。

(3) この溶液を氷冷撹拌しながら、0.5 mg/mL 水素化ホウ素ナトリウム (テトラヒドロほう酸ナトリウム、和光純薬工業社製) を 0.5 mL 加えた。その後、1 分おきに 0.5 mL ずつ計 2.5 mL 加え、4 にて 5 分間スターラーを用いて撹拌して、5 nm 金ナノ粒子 (平均粒径 5.0 nm) の分散液を得た (0.13 mg/mL)。

【0047】

金ナノ粒子 / セルロース膜の作製

(1) 各種金ナノ粒子分散液にシート状セルロース膜 (湿潤質量 0.4 g、乾燥質量 8 mg) を加え、室温にてミックスローター (Digital Roller、I K A 社製) を用いて室温 (25) で撹拌 (90 rpm) し、金ナノ粒子 / セルロース膜を作製した。各条件を表 1-1 に示す。

【0048】

【表 1-1】

金ナノ粒子 粒径 30 nm	金ナノ粒子 (mg)	2.8	4.2	5.7	8.5	11	14	17
	撹拌時間 (日)	1	1	2	2-3	3-4	4-5	4-5
金ナノ粒子 粒径 15 nm	金ナノ粒子 (mg)	2.9	4.2	5.7	8.4	11	14	17
	撹拌時間 (日)	3	5	8	10	10	13-15	18-20
金ナノ粒子 粒径 5 nm	金ナノ粒子 (mg)	2.8	4.2	5.6	8.4	11	14	17
	撹拌時間 (日)	4	4	5	5	6	15	20

【0049】

(2) 各混合溶液の色が透明になるまで撹拌した後、金ナノ粒子 / セルロース膜を取り出し、40 で 1 日乾燥した。

(3) 金ナノ粒子径の増大と共に金ナノ粒子 / セルロース膜の金属光沢が増加した (図 1-3)。

(4) 乾燥した金ナノ粒子 / セルロース膜の電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、S4700、日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて表面観察を行った (図 1-4 (a) 5 nm、(b) 15 nm、(c) 30 nm)。

(5) 5 nm 金ナノ粒子はセルロース膜表面に均一に析出した様子が観察され、粒径の増大と共に金ナノ粒子がセルロース膜表面に凝集して観察された。小さい粒子は微細構造をもつセルロース膜内部まで浸透し、水素結合、配位結合、イオン結合または静電的相互作用により結合する一方、大きい粒子はセルロース膜表面に結合し、この結合した粒子を核

10

20

30

40

50

として凝集することで金属ナノ粒子層を形成するものと考えられる。

(6) 乾燥した金ナノ粒子(粒径30nm)/セルロース膜の片(3mg)を白金皿に入れて熱分解質量分析計(TG-DTA/MS、9600series、Bruker・AXS社製)の試料室にセットした。ヘリウムガス(99.9999%)を流通し、昇温速度10/minで測定した。

(7) 得られた結果を図1-5に示す。図中、BCはセルロース膜のみ、BC AuNPsは金ナノ粒子/セルロース膜のTG曲線を示す。

(8) 金ナノ粒子/セルロース膜は350付近から質量減少し、1000で55%の減量が観察された。一方、セルロース膜も350付近から質量減少し、1000で87%の減量が観察された。このことから、金ナノ粒子/セルロース膜の金含有量は32%と算出された。

(9) 熱分解質量分析より得られた金ナノ粒子/セルロース膜の金含有量を以下の図1-6~1-8に示す。

(10) 乾燥した金ナノ粒子(5.7mg)/セルロース膜を2x2cmにカットし、デジタルフォースゲージ(FJGN-50、日本電産シンボ株式会社)を用いて、25で引張強度(抗張力)を測定した。比較として、セルロース膜および金箔(99.95%、AU-173174、ニラコ社製)についても同様に測定した(表1-2)。

【0050】

【表1-2】

測定試料 (金含有率(質量%)/体積占有率(%))	膜厚 (μm)	抗張力 (MPa)
粒径5nm金ナノ粒子/セルロース膜 (27質量%/4.0%)	14	65
粒径15nm金ナノ粒子/セルロース膜 (28質量%/8.0%)	17	43
粒径30nm金ナノ粒子/セルロース膜 (32質量%/5.0%)	13	89
セルロース膜 (0質量%/0%)	13	93
金箔 (100質量%/100%)	10	6.0

【0051】

(11) セルロース膜と30nm金ナノ粒子/セルロース膜の抗張力は同等であり、金箔の15倍程度の強度をもつことがわかった。

(12) 金ナノ粒子の粒径減少と共に抗張力が低下したことから、小さい粒子が微細構造をもつセルロース膜内部まで浸透し結合することで、ナノファイバー同士の相互作用を弱める働きがあることが示唆された。

(13) テープ剥離試験は、金ナノ粒子/セルロース膜に貼り付けた粘着テープを金ナノ粒子/セルロース膜から剥がすことにより行った。この試験では、金ナノ粒子層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなかった。したがって、金属層の密着強度が高いことがわかった。

(14) 金ナノ粒子/セルロース膜の全反射を紫外可視近赤外分析光度計(UV3100PC、島津製作所社製)および積分球付属装置(ISR3100、島津製作所社製)を用いて測定した。比較として、金箔(99.95%、AU-173174、ニラコ社製)についても同様に測定した(図1-9)。

(15) 400~800nmの波長領域において、粒径の増大と共に反射率が増大した。

【0052】

金ナノ粒子/セルロース膜の熱処理

(1) 金ナノ粒子/セルロース膜を卓上マッフル炉 (KDF P70、デンケン社製) に入れ、窒素雰囲気下 250 で 10 分間熱処理した。

(2) 熱処理により 5 nm および 15 nm の金ナノ粒子/セルロース膜の金属光沢が増加した (図 1 - 10)。

(3) 金 (融点 1064) のナノ粒子化に伴う融点降下が見られた。

(4) 金ナノ粒子/セルロース膜の全反射を紫外可視近赤外分析光度計 (UV3100PC、島津製作所社製) および積分球付属装置 (ISR3100、島津製作所社製) を用いて測定した。比較として、金箔 (99.95%、AU-173174、ニラコ社製) についても同様に測定した (図 1 - 11)。

(5) 熱処理によって 400 ~ 800 nm の波長領域において反射率が増大した。

(6) 粒径の増大と共に反射率は増大し、30 nm では金箔と同等のスペクトルが得られた。

(7) テープ剥離試験は、金ナノ粒子/セルロース膜に貼り付けた粘着テープを膜から剥がすことにより行った。この試験では、金属層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなく、熱処理後も金属層の密着強度が高いことがわかった。

(8) 熱処理前後の金ナノ粒子 (5.7 mg) /セルロース膜の電気抵抗は、デジタルマルチメーター (34970A、Agilent社製) を用いて、3 mm のギャップを有する一対の電極 (0.3 mm) に膜を配置し、25 で 3 回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は 50 nm とした。比較として、金箔 (99.95%、AU-173174、ニラコ社製) についても同様に測定した (表 1 - 3)。また、参考として、文献値 (社団法人日本化学会編、「化学便覧 基礎編 改訂 5 版」、丸善、2004年2月20日、p.11-611) を併記する。

【0053】

【表 1 - 3】

測定試料 (金含有率(質量%) / 体積占有率(%))	比抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	
	熱処理前	熱処理後
粒径 5 nm 金ナノ粒子/セルロース膜 (27 質量% / 4.0%)	0.L.*	110
粒径 15 nm 金ナノ粒子/セルロース膜 (28 質量% / 8.0%)	0.L.*	32
粒径 30 nm 金ナノ粒子/セルロース膜 (32 質量% / 5.0%)	1.2×10^{-5}	3.9×10^{-6}
金箔 (100 質量% / 100%)	2.9×10^{-6} (文献値: 3.2×10^{-6})	

*Over load (0.L.) > 4710 $\Omega \text{ cm}$

【0054】

(9) いずれも、熱処理により比抵抗率が減少し、金のナノ粒子化に伴う融点降下が見られた。

(10) 250 で熱処理した後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率を図 12 に示す。

(11) 30 nm 金ナノ粒子を用いた場合、32 質量% (体積占有率 5.0%) 程度の金含有率で金箔 (100%) とほぼ同程度の比抵抗率が得られた。

【0055】

[実施例 2] 植物由来セルロースナノファイバー膜を用いた金箔の作製
セルロース膜の作製と膜厚

(1) 2 質量% セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ピンフィス I Ma - 100

10

20

30

40

50

0.2、スギノマシン社製) 5 g、2 g、1 g、0.5 gをそれぞれファルコンチューブ(容量50 mL)に計り、超純水10 mLを加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散溶液を得た。

(2) 分散溶液をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製メンブレンフィルター(オムニポアメンブレンフィルター、孔径5 μm、メルクミリポア社製)をセットした吸引ろ過装置(メルクミリポア社製)に通じ、メンブレンフィルター上にセルロース膜を析出させた。

(3) セルロース膜をメンブレンフィルターと共に130℃で1分間加熱した後、セルロース膜をメンブレンフィルターから剥離した。

(4) セルロース膜の膜厚を走査型電子顕微鏡走査型電子顕微鏡(SEM、TM3030、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて測定した(図2-1)。

(5) 分散液の量に比例して膜厚が増加した。

(6) セルロース膜を2×2 cmにカットし、デジタルフォースゲージ(FJGN-50、日本電産シンボ株式会社)を用いて、25℃で引張強度(抗張力)を測定した。

(7) 膜厚の増加と共に抗張力は増大した(表2-1)。

【0056】

【表2-1】

セルロース量(g)	5	2	1	0.5
膜厚(μm)	40	20	10	4.0
抗張力(MPa)	110	63	53	27

【0057】

金ナノ粒子分散液の作製

(1) 超純水25 mLに2%クエン酸ナトリウム(和光純薬工業社製)563 μLを加え、80℃に加熱した。

(2) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物(田中貴金属工業社製)750 μLを加え、80℃にて20分間スターラーを用いて攪拌することにより、金ナノ粒子(平均粒径31±5 nm)の分散液を得た(0.0136質量%)。

【0058】

金ナノ粒子/セルロース膜の作製および熱処理

(1) 2質量%セルロース溶液(バイオマスナノファイバー ピンフィスIMa-10002、スギノマシン社製)0.5 g(乾燥質量10 mg)をファルコンチューブ(容量50 mL)に計り、超純水10 mLを加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散溶液を得た。

(2) 分散溶液に金ナノ粒子分散液を10 mL(金質量0.136 mg)加え、室温にてスターラーを用いて1分間攪拌し、金ナノ粒子/セルロース混合分散液を得た。

(3) 混合分散液をPTFE製メンブレンフィルター(オムニポアメンブレンフィルター、孔径5 μm、メルクミリポア社製)をセットした吸引ろ過装置(メルクミリポア社)に通じ、メンブレンフィルター上に金ナノ粒子/セルロース混合物を析出させた。

(4) メンブレンフィルターを取り出し、金ナノ粒子/セルロース混合物と共にホットプレート(C-MAG HP10、IKA社)上に配置し、130℃で1分間加熱した後、金ナノ粒子/セルロース膜をメンブレンフィルターから剥離した。

(5) ホットプレート上に金ナノ粒子/セルロース膜を配置し、ガラス板で覆い、300℃で10分間熱処理した。

(6) 熱処理前後の金ナノ粒子/セルロース膜を室温で24時間真空乾燥後、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM、S4700、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて表面観察を行った(図2-2)。

(7) 熱処理前(a)および熱処理後(b)において変化は見られなかった。

【0059】

10

20

30

40

50

(8) 熱処理前後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター(34970 A、Agilent社製)を用いて、3 mmのギャップを有する一对の電極(0.3 mm)に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50 nmとした。

(9) 熱処理前後いずれの場合も裏表とも絶縁性(O.L., > 2 G = 4710 cm)を示した。

【0060】

(10) 2質量%セルロース溶液(バイオマスナノファイバー ピンフィスIMa-10002、スギノマシン社製)5 g、4 g、3 g、2 g、1 g、0.5 gをそれぞれファルコンチューブ(容量50 mL)に計り、金ナノ粒子分散液を10 mL(金質量0.136 mg)加え、室温にてスターラーを用いて1分間攪拌し、金ナノ粒子/セルロース混合分散液を得た。

(11) 混合分散液をPTFE製メンブレンフィルター(オムニポアメンブレンフィルター、孔径5 μm、メルクミリポア社製)をセットした吸引ろ過装置(メルクミリポア社)に通じ、メンブレンフィルター上に金ナノ粒子/セルロース混合物を析出させた。

(12) メンブレンフィルターを取り出し、金ナノ粒子/セルロース混合物と共にホットプレート(C-MAG HP10、IKA社)上に配置し、130 で1分間加熱した後、金ナノ粒子/セルロース膜をメンブレンフィルターから剥離した。以下、メンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合も、同様に操作することができる。

(13) 金ナノ粒子/セルロース膜の膜厚を走査型電子顕微鏡(SEM、TM3030、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて測定した(図2-3)。

(14) セルロース膜と同様に、混合分散液の量に比例して膜厚が増加した。

(15) 金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター(34970 A、Agilent社製)を用いて、3 mmのギャップを有する一对の電極(0.3 mm)に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は50 nmとした。比較として、金箔(99.95%、AU-173174、ニラコ社製)についても同様に測定した。また、参考として、文献値(社団法人日本化学会編、「化学便覧 基礎編 改訂5版」、丸善、2004年2月20日、p.11-611)を併記する。(表2-2)。

【0061】

【表2-2】

セルロース量(g)	5	4	3	2	1	0.5	0
金ナノ粒子/セルロース膜の金含有量(質量%)	1.3	1.7	2.2	3.3	6.3	12	100
比抵抗率(Ω cm)	0.L.*	0.L.*	0.L.*	0.L.*	0.L.*	0.L.*	2.9×10 ⁻⁶ (文献値: 3.2×10 ⁻⁶)

*Over load (O.L.) > 4710 Ω cm

【0062】

金ナノ粒子/セルロース膜のめっき

(1) 前駆金ナノ粒子(0.136 mg)/セルロース(0.5 g)膜の導電性の改善のために以下の手順によりめっき処理した。

(2) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物(田中貴金属工業社製)3 mLおよび0.1 Mヒドロキシルアミン塩酸塩(和光純薬工業社製)3 mLを超純水50 mLに加えて、めっき液とした。

(3) めっき液に金ナノ粒子/セルロース膜を加え、スターラーを用いて10分間攪拌した。

(4) 金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、室温で24時間真空乾燥した後、電界放出

型走査型電子顕微鏡（FE-SEM、S4700、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて表面観察を行った。

（5）膜中の金ナノ粒子が成長し、会合した様子が観察された（図2-2（a）および図2-4）。

（6）めっき後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター（34970A、Agilent社製）を用いて、3mmのギャップを有する一対の電極（0.3mm）に膜を配置し、25で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50nmとした。その結果、絶縁性（O.L., > 2G = 4710 cm）を示した。

【0063】

（7）テトラクロロ金(III)酸四水和物とヒドロキシルアミン塩酸塩の濃度比を維持したままめっき液を2倍、3倍、4倍に増量することで、めっきの改善を行った。

（8）1%テトラクロロ金(III)酸四水和物3mLと0.1Mヒドロキシルアミン塩酸塩3mLからなるめっき液（6mL）の2倍（12mL）、3倍（18mL）、4倍（24mL）量を瓶に加え、10分間スターラーを用いて撹拌した。これらの3種のめっき液に金ナノ粒子/セルロース膜をそれぞれ加え、スターラーを用いてそれぞれ10分間撹拌した。

（9）金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、室温で24時間真空乾燥した後、電界放出型走査型電子顕微鏡を用いて表面観察を行った（図2-5（液量2倍）、図2-6（液量3倍）、図2-7（液量4倍））。

（10）膜中の金ナノ粒子は図2-4と比較してさらに成長し、めっき液の濃度の増大と共に、粒径が増大した。

（11）めっき後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率を同様にして測定した。比較として、金箔（99.95%、AU-173174、ニラコ社製）についても同様に測定した。また、参考として、文献値（社団法人日本化学会編、「化学便覧 基礎編 改訂5版」、丸善、2004年2月20日、p.11-611）を併記する。（表2-3）。

【0064】

【表2-3】

めっき液量	1倍	2倍	3倍	4倍	金箔
1%テトラクロロ金(III)酸/ 0.1Mヒドロキシルアミン塩酸塩	3mL/ 3mL	6mL/ 6mL	9mL/ 9mL	12mL/ 12mL	
比抵抗率(Ω cm)	O.L.*	9.8×10^{-4}	1.1×10^{-5}	9.7×10^{-6}	2.9×10^{-6} (文献値: 3.2×10^{-6})

*Over load (O.L.) > 4710 Ω cm

【0065】

（12）金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率はめっき液の濃度の増大と共に減少した。

（13）4倍量のめっき液を用いたとき、金ナノ粒子/セルロース膜の金含有量53質量%であり、金板と同等の導電性を示した。

（14）テープ剥離試験は、金属めっき層に貼り付けた粘着テープを金属めっき物から剥がすことにより行った。この試験では、金属めっき層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなかった。したがって、金属めっき層の密着強度が高いことがわかった。

（15）メンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様の結果が得られた。

（16）メンブレンフィルターから剥離してめっき処理した金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は表裏面でほぼ等しかった。

【0066】

10

20

30

40

50

[実施例 3] 植物由来セルロースナノファイバー膜を用いた金箔の作製

金ナノ粒子の作製

(1) 超純水 2 5 m L に 2 % クエン酸ナトリウム (和光純薬工業社製) 5 6 3 μ L を加え、8 0 に加熱した。

(2) 1 % テトラクロロ金 (III) 酸四水和物 (田中貴金属工業社製) 7 5 0 μ L を加え、8 0 にて 2 0 分間スターラーを用いて攪拌することにより、金ナノ粒子 (平均粒径 3 1 \pm 5 n m) の分散液を得た (0 . 0 1 3 6 質量 %) 。

【 0 0 6 7 】

金ナノ粒子 / セルロース膜の作製

(1) 2 質量 % セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ピンフィス I M a - 1 0 0 0 2、スギノマシン社製) 0 . 5 g (乾燥質量 1 0 m g) をファルコンチューブ (容量 5 0 m L) に計り、超純水 1 0 m L を加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散液を得た。

(2) 分散溶液に金ナノ粒子分散液をそれぞれ 2 0 m L、5 0 m L、1 5 0 m L、2 0 0 m L、2 5 0 m L、3 0 0 m L、5 0 0 m L 加え、室温にてスターラーで 1 分間攪拌し、金ナノ粒子 / セルロース混合分散液を得た。

(3) 混合分散液をそれぞれ P T F E 製メンブレンフィルター (オムニポアメンブレンフィルター、孔径 5 μ m、メルクミリポア社製)、あるいはポリカーボネート (P C) 製メンブレンフィルター (アイソポアメンブレンフィルター、孔径 0 . 6 μ m、メルクミリポア社製) をセットした吸引ろ過装置 (メルクミリポア社) に通じ、メンブレンフィルター上に金ナノ粒子 / セルロース混合物を析出させた。

(4) メンブレンフィルターを取り出し、金ナノ粒子 / セルロース混合物と共にホットプレート (C - M A G H P 1 0、I K A 社) 上に配置し、1 3 0 で 1 分間加熱した。

(5) 金ナノ粒子 / セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター (3 4 9 7 0 A、Agilent 社製) を用いて、3 m m のギャップを有する一対の電極 (0 . 3 m m) に膜を配置し、2 5 で 3 回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は 5 0 n m とした。比較として、金箔 (9 9 . 9 5 %、A U - 1 7 3 1 7 4、ニラコ社製) についても同様に測定した。また、参考として、文献値 (社団法人日本化学会編、「化学便覧 基礎編 改訂 5 版」、丸善、2004 年 2 月 20 日、p . 11 - 611) を併記する。 (表 3 - 1) 。

(6) 金ナノ粒子 / セルロース膜を 2 \times 2 c m にカットし、メンブレンフィルターから剝離した後、デジタルフォースゲージ (F J G N - 5 0、日本電産シンボ株式会社) を用いて、2 5 で引張強度 (抗張力) を測定した (表 3 - 1) 。

【 0 0 6 8 】

表 3 - 1 の金ナノ粒子量 2 5 0 m L の条件で得られた、金ナノ粒子 / セルロース膜を、室温で 2 4 時間真空乾燥した後、その表面を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて表面観察を行った。

図 3 - 2 は、複合面状体表面の走査型電子顕微鏡像であり、図 3 - 3 は、複合面状体断面の透過型電子顕微鏡像 (a) およびその四角領域の拡大模式図 (b) である。

図 3 - 2 の黒色部分および図 3 - 3 (a) の白色部分がセルロースナノファイバー (線幅 2 0 ~ 3 0 n m) であり、一方、図 3 - 2 の白色部分および図 3 - 3 (a) の黒色部分が金ナノ粒子 (粒径 3 0 n m) である。

これらの図から、複合面状体内部において金属ナノ粒子が偏在し、連結して導電経路が構築されること、つまり本発明の複合面状体は、金属ナノ粒子がセルロースナノファイバーのマトリクス中に偏在しかつ連結された構造を有することがわかる。

したがって、本発明の複合面状体は、セルロースナノファイバーの柔軟性と機械強度および金属ナノ粒子に起因する十分な導電性が同時に獲得できるとともに、金属使用量の低減化が達成されるものと考えられる。

また、図 3 - 3 (b) によれば、セルロースナノファイバーの 1 本または複数本の束の回りに金属ナノ粒子が長尺方向に沿って存在し、セルロースナノファイバーの 1 本または

10

20

30

40

50

その束がほぼ二次元的に絡まって存在することにより、金属ナノ粒子により導電性が発現され、その偏在により柔軟性と機械強度を確保しつつ、金属使用量を低減できるものと考えられる。

【0069】

【表3-1】

金ナノ粒子量(mL)	50	150	200	250	300	500	金箔
金含有量(質量%)	32	53	58	69	76	77	100
金含有量 (体積占有率%)	2.5	6.6	11	13	17	17	100
比抵抗率 (Ω cm)	0.L.*	3.7×10^{-5}	2.0×10^{-5}	3.5×10^{-6} ***	3.2×10^{-6}	2.9×10^{-6}	2.9×10^{-6} (文献値: 3.2×10^{-6})
抗張力(MPa)**	66	51	43	40	37	35	6.0

*Over load (O.L.) > 4710 Ω cm

**セルロースナノファイバー膜: 27 MPa

***金含有量体積占有率13% (69質量%)

10

【0070】

(7) メンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様の結果が得られた。

20

(8) メンブレンフィルターから剥離した金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は表裏面ではほぼ等しかった。

(9) 金含有量体積占有率13% (69質量%) 以上で純金箔と同等の導電性が得られた。

(10) 含有量体積占有率13%の複合体の抗張力は、セルロースナノファイバーが金ナノ粒子と水素結合、配位結合、イオン結合または静電的相互作用により結合することで架橋構造を形成し、セルロースナノファイバー膜より1.5倍高くなったものと考えられる。

(11) ホットハンドプレス(HE-010、MSAファクトリー社製)に金ナノ粒子/セルロース膜(金含有量体積占有率13%、膜厚12 μ m、 3.5×10^{-6} cm)をセットし、1 kN、270 で1分間加温プレスしたところ、膜厚は11 μ m、比抵抗率は 2.7×10^{-6} cm、400~800 nmの波長領域において全反射率が5%増大した。

30

【0071】

金ナノ粒子/セルロース膜のめっき

(1) 前駆金ナノ粒子/セルロース膜の導電性の改善のために以下の手順によりめっき処理した。

(2) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物をそれぞれ1 mL、2 mL、3 mL、6 mL および0.1 Mヒドロキシルアミン塩酸塩をそれぞれ1 mL、2 mL、3 mL、6 mL を含む、つまりテトラクロロ金(III)酸四水和物(0.02%、0.04%、0.06%、0.12%) およびヒドロキシルアミン塩酸塩(2 mM、4 mM、6 mM、12 mM) を含む水溶液をめっき液(50 mL)とした。

40

(3) めっき液にメンブレンフィルターから剥離した金ナノ粒子/セルロース膜を加え、スターラーを用いて10分間攪拌した。メンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様に操作することができる。

(4) 金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、室温で24時間真空乾燥した。

(5) めっき後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター(34970 A、Agilent社製)を用いて、3 mmのギャップを有する一对の電極(0.3 m

50

m) に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50nmとした(表3-2)。

【0072】

【表3-2】

めっき液組成 A/N**	比抵抗率($\Omega \text{ cm}$)					
	金ナノ粒子量(mL)					
	10	20	50	150	250	500
なし	-	-	0.L.*	3.7×10^{-5}	3.5×10^{-6}	2.9×10^{-6}
0.02%/2mM	0.L.*	0.L.*	0.L.*	6.8×10^{-6}	3.6×10^{-6}	2.7×10^{-6}
0.04%/4mM	0.L.*	0.L.*	0.L.*	7.8×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.6×10^{-6}
0.06%/6mM	0.L.*	4.7	5.6×10^{-6} ***	3.8×10^{-6}	2.7×10^{-6}	2.0×10^{-6}
0.12%/12mM	2.1×10^{-5}	2.9×10^{-6}	3.7×10^{-6}	2.1×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.3×10^{-6}

*Over load (0.L.) $> 4710 \Omega \text{ cm}$

**A/N=テトラクロロ金(III)酸/ヒドロキシルアミン塩酸塩

***金体積占有率4.8%(金含有量69質量%)

10

【0073】

(6)メンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合も、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様の結果が得られた。

20

(7)メンブレンフィルターから剥離してめっき処理した金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は表裏面でほぼ等しかった。

(8)金体積占有率4.8%(金含有量69質量%)以上で純金箔($2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}$)と同等の導電性($5.6 \times 10^{-6} \text{ cm}$)が得られた。

(9)テープ剥離試験は、金属めっき層に貼り付けた粘着テープを金属めっき物から剥がすことにより行った。この試験では、金属めっき層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなかった。したがって、金属めっき層の密着強度が高いことがわかった。

【0074】

30

金ナノ粒子/セルロース膜のめっきの検討

(1)前駆金ナノ粒子/セルロース膜めっきの導電性の改善のために以下の手順によりめっき処理した。

(2)1%テトラクロロ金(III)酸四水和物をそれぞれ6mLおよび30%過酸化水素水を0.4mL、つまりテトラクロロ金(III)酸四水和物(0.12%)および過酸化水素(0.24%)を含む水溶液をめっき液(50mL)とした。

(3)めっき液に金ナノ粒子/セルロース膜を加え、スターラーを用いて、30 でそれぞれ、5分間、10分間、20分間、30分間撹拌した。

(4)金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、室温で24時間真空乾燥した。

(5)めっき後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター(34970A、Agilent社製)を用いて、3mmのギャップを有する一对の電極(0.3mm)に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は50nmとした(表3-3)。

40

【0075】

【表 3 - 3】

めっき時間 (分)	比抵抗率(Ω c m)					
	金ナノ粒子量(m L)					
	50	150	200	250	300	500
0	0.L.*	3.7×10^{-5}	2.0×10^{-5}	3.5×10^{-6}	3.2×10^{-6}	2.9×10^{-6}
5	0.L.*	7.1×10^{-6}	3.5×10^{-6} **	2.1×10^{-6}	2.1×10^{-6}	1.8×10^{-6}
10	2.4×10^{-5}	2.6×10^{-6}	2.1×10^{-6}	1.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}	1.6×10^{-6}
20	3.1×10^{-5}	2.1×10^{-6}	2.0×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.6×10^{-6}
30	2.0×10^{-6}	1.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.6×10^{-6}	1.6×10^{-6}

*Over load (O.L.) > 4710 Ω c m

**金含有量体積占有率8.6% (71質量%)

【0076】

(6) 形状、材質の異なるプラスチックメンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様の結果が得られた。

(7) メンブレンフィルターから剥離してめっき処理した金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は表裏面ではほぼ等しかった。

(8) 金ナノ粒子/セルロース膜の金含有量体積占有率8.6% (71質量%) 以上で純金箔と同等の導電性 (3.5×10^{-6} c m) が得られた。

(9) テープ剥離試験は、金属めっき層に貼り付けた粘着テープを金属めっき物から剥がすことにより行った。この試験では、金属めっき層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなかった。したがって、金属めっき層の密着強度が高いことがわかった。

(10) テトラクロロ金(III)酸/過酸化水素 = 0.12% / 0.24% でめっき処理 (0分、5分、10分、20分、30分) した金ナノ粒子量250 mL で作製した金ナノ粒子/セルロース膜のめっき前後の全反射を紫外可視近赤外分析光度計 (UV3100PC、島津製作所社製) および積分球付属装置 (ISR3100、島津製作所社製) を用いて測定した。比較として、金箔 (99.95%、AU-173174、ニラコ社製) についても同様に測定した (図3-1)。

(11) めっき処理によって400~800 nmの波長領域において全反射率が増大し、20分以上のめっき処理により、純金箔と同等の反射率 (700 nmにおける反射率90%以上) が得られた。

【0077】

[実施例4] 植物由来セルロースナノファイバー膜を用いた片面金箔の作製

金ナノ粒子の作製

(1) 超純水25 mL に2%クエン酸ナトリウム (和光純薬工業社製) 563 μ L を加え、80 に加熱した。

(2) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物 (田中貴金属工業社製) 750 μ L を加え、80 にて20分間スターラーを用いて攪拌することにより、金ナノ粒子 (平均粒径 31 ± 5 nm) の分散液を得た (0.0136質量%)。

【0078】

セルロース膜の作製と膜厚

(1) 2質量%セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ピンフィス I M a - 10002、スギノマシン社製) 0.5 g (乾燥質量10 mg) をファルコンチューブ (容量5 mL) に計り、超純水10 mL を加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散溶液を得た。

(2) 分散溶液をPTFE製メンブレンフィルター (オムニポアメンブレンフィルター、孔径5 μ m、メルクミリポア社製)、あるいはポリカーボネート (PC) 製メンブレンフ

10

20

30

40

50

フィルター（アイソポアメンブレンフィルター、孔径0.6 μm、メルクミリポア社製）をセットした吸引ろ過装置（メルクミリポア社）に通じ、メンブレンフィルター上にセルロース混合物を析出させた。

（3）次いで、メンブレンフィルター上のセルロース膜に金ナノ粒子分散液を所定量（それぞれ1 mL、5 mL、10 mL、20 mL、30 mL、40 mL、50 mL、60 mL、70 mL、80 mL、90 mL、100 mL）通じた。

（4）金ナノ粒子/セルロース膜をメンブレンフィルターと共に130 で1分間加熱した。

（5）金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター（34970 A、Agilent社製）を用いて、3 mmのギャップを有する一对の電極（0.3 mm）に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50 nmとした（表4-1）。

【0079】

【表4-1】

金ナノ粒子量(mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
金含有量(質量%)	7.6	14	24	33	34	37	41	44	50	52	
金含有量 (体積占有率%)	0.5	1.3	1.7	2.2	3.0	4.1	4.7	5.4	5.7	6.4	
比抵抗率 (Ω cm)	金析出面	O.L.*	O.L.*	1.7 ×10 ⁻³	6.0 ×10 ⁻⁵	1.6 ×10 ⁻⁵	7.1 ×10 ⁻⁶	4.7 ×10 ⁻⁶	3.9 ×10 ⁻⁶	3.3 ×10 ⁻⁶	2.7 ×10 ⁻⁶
	裏面	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*	O.L.*

*Over load (O.L.) > 4710 Ω cm

【0080】

金ナノ粒子/セルロース膜の片めっき

（1）前駆金ナノ粒子/セルロース膜の導電性の改善のために以下の手順によりめっき処理した。

（2）1%テトラクロロ金(III)酸四水和物をそれぞれ1 mL、2 mL、3 mLおよび0.1 Mヒドロキシルアミン塩酸塩をそれぞれ1 mL、2 mL、3 mLを含む、つまりテトラクロロ金(III)酸四水和物（0.02%、0.04%、0.06%）およびヒドロキシルアミン塩酸塩（2 mM、4 mM、6 mM）を含む水溶液をめっき液（50 mL）とした。

（3）めっき液に金ナノ粒子/セルロース膜を加え、スターラーを用いて10分間攪拌した。

（4）金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、130 で1分間加熱した。

（5）すべての金ナノ粒子/セルロース膜は片面のみがめっきされ、もう一方にはめっき膜が形成されなかった。

（6）形状、材質の異なるプラスチックメンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様に片面のみがめっきされ、もう一方にはめっき膜が形成されなかった。

（7）金ナノ粒子/セルロース膜のめっき面の比抵抗率は、デジタルマルチメーター（34970 A、Agilent社製）を用いて、3 mmのギャップを有する一对の電極（0.3 mm）に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50 nmとした（表4-2）。

【0081】

10

20

30

40

【表 4 - 2】

めっき液組成 A/N**	比抵抗率(Ω cm)					
	金ナノ粒子量(m L)					
	5	10	20	30	40	50
0.02%/2mM	0.L.*	0.L.*	0.11	9.1×10^{-5}	1.2×10^{-5}	9.9×10^{-6}
0.04%/4mM	0.L.*	0.L.*	1.8×10^{-5}	6.0×10^{-6} ***	6.1×10^{-6}	5.3×10^{-6}
0.06%/6mM	0.L.*	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-5}	6.9×10^{-6}	8.3×10^{-6}	4.7×10^{-6}

*Over load (0.L.) $> 4710 \Omega$ cm

**A/N=テトラクロロ金(III)酸/ヒドロキシルアミン塩酸塩

***金体積占有率9.2% (金含有量59質量%)

10

【0082】

(7) 金体積占有率9.2% (金含有量59質量%) 以上で純金箔 (2.9×10^{-6} cm) と同等の導電性 (6.0×10^{-6} cm) が得られた。

(8) テープ剥離試験は、金属めっき層に貼り付けた粘着テープを金属めっき物から剥がすことにより行った。この試験では、金属めっき層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなかった。従って、金属めっき層の密着強度が高いことがわかった。

(9) 形状、材質の異なるプラスチックメンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様の結果が得られた。

20

【0083】

金ナノ粒子/セルロース膜の片めっき

(1) 前駆金ナノ粒子/セルロース膜めっきの導電性の改善のために以下の手順によりめっき処理した。

(2) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物をそれぞれ6mLおよび30%過酸化水素水を0.4mL、つまりテトラクロロ金(III)酸四水和物(0.12%)および過酸化水素(0.24%)を含む水溶液をめっき液(50mL)とした。

(3) めっき液に金ナノ粒子/セルロース膜を加え、スターラーを用いて、30 でそれぞれ、5分間、10分間、20分間、30分間搅拌した。

30

(4) 金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、130 で1分間加熱した。

(5) めっき後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター(34970A、Agilent社製)を用いて、3mmのギャップを有する一対の電極(0.3mm)に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50nmとした(表4-3)。

(6) すべての金ナノ粒子/セルロース膜は片面のみがめっきされ、もう一方にはめっき膜が形成されなかった。

(7) 形状、材質の異なるプラスチックメンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様に片面のみがめっきされ、もう一方にはめっき膜が形成されなかった。

40

【0084】

【表 4 - 3】

めっき時間 (分)	比抵抗率(Ω cm)			
	金ナノ粒子量(m L)			
	1	5	10	20
0	0. L. *	0. L. *	0. L. *	41
5	0. L. *	9.7×10^{-6}	$3.1 \times 10^{-6} **$	1.9×10^{-6}
10	0. L. *	2.4×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.3×10^{-6}
20	0. L. *	1.2×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}
30	3.3×10^{-5}	1.2×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.1×10^{-6}

*Over load (0. L.) $> 4710 \Omega$ cm

**金体積占有率 2.4% (金含有量 28 質量%)

【0085】

(7) 金体積占有率 2.4% (金含有量 28 質量%) 以上で純金箔と同等の導電性 (3.1×10^{-6} cm) が得られた。

(8) テープ剥離試験は、金属めっき層に貼り付けた粘着テープを金属めっき物から剥がすことにより行った。この試験では、金属めっき層が粘着テープに付着しセルロース膜から剥離することはなかった。従って、金属めっき層の密着強度が高いことがわかった。

(9) テトラクロロ金(III)酸/過酸化水素 = 0.12% / 0.24% でめっき処理した金ナノ粒子/セルロース膜のめっき前後の全反射を紫外可視近赤外分析光度計 (UV3100PC、島津製作所社製) および積分球付属装置 (ISR3100、島津製作所社製) を用いて測定した。比較として、金箔 (99.95%、AU-173174、ニラコ社製) についても同様に測定した (図 4-1)。

(10) めっき処理によって 400 ~ 800 nm の波長領域において全反射率が増大し、20 分以上のめっき処理により、純金箔と同等の反射率 (700 nm における反射率 85% 以上) が得られた。

(11) 形状、材質の異なるプラスチックメンブレンフィルターを固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、つまり金ナノ粒子/セルロース膜を剥離しない場合も、同様の結果が得られた。

【0086】

[実施例 5] 植物由来セルロースナノファイバー膜を用いた金めっき層の作製
金ナノ粒子の作製

(1) 超純水 38 mL に 1% テトラクロロ金(III)酸四水和物 (田中貴金属工業社製) 2.34 mL を加えた後、0.45 M 2-アミノエタンチオール (和光純薬工業社製) 189 μ L を加え、20 分間攪拌した。

(2) 10 mM 水素化ホウ素ナトリウム (和光純薬工業社製) 10 μ L を加え、暗室で 10 分間攪拌することにより、金ナノ粒子 (平均粒径 10 ± 2 nm) の分散液を得た (0.0278 質量%)。

【0087】

金ナノ粒子/セルロース膜の作製

(1) 2 質量% セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ビンフィス I Ma-10002、スギノマシン社製) 0.5 g (乾燥質量 10 mg) をファルコンチューブ (容量 50 mL) に計り、金ナノ粒子分散液を 50 mL 加え、室温にてスターラーで 1 分間攪拌し、金ナノ粒子/セルロース混合分散液を得た。

(2) 混合分散液を疎水性基板としてポリ塩化ビニル製カバーガラス (Microscope Cover Slips、Fisher Scientific 社製: PVC)、親水性基板としてガラス製カバーガラス (18 x 18 mm、No.1、松浪硝子工業株式会社製) に 0.2 mL 滴下し、室温 (25) にて真空乾燥させた。

(3) 前駆金ナノ粒子/セルロース膜の導電性の改善のために以下の手順によりめっき処

10

20

30

40

50

理した。

(4) 0.1%テトラクロロ金(III)酸四水和物を1mLおよび0.01Mヒドロキシルアミン塩酸塩1mLを含むめっき液(10mL)とした。

(5) めっき液にカバーガラスを加え、室温(25℃)にて30分間静置した。

(7) カバーガラスを取り出し、室温(25℃)にて真空乾燥させた。

(8) めっき前後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター(34970A、Agilent社製)を用いて、3mmのギャップを有する一对の電極(0.3mm)に膜を配置し、25℃で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として比抵抗率を算出した。ここで膜厚は50nmとした(表5-1)。

【0088】

【表5-1】

10

	比抵抗率($\Omega \text{ cm}$)		
	金ナノ粒子/セルロース膜		金箔
	めっき前	めっき後	
親水ガラス製	0.L.*	8.8×10^{-6}	2.9×10^{-6} (文献値： 3.2×10^{-6})
疎水PVC製	0.L.*	8.8×10^{-6}	

20

*Over load (0.L.) $> 4710 \Omega \text{ cm}$

【0089】

(7) PVCやガラスの平板を固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、いずれも同様の結果が得られた。

【0090】

[実施例6] 植物由来セルロースナノファイバー膜を用いた金箔の電気化学特性

(1) 超純水25mLに2%クエン酸ナトリウム(和光純薬工業社製)563 μL を加え、80℃に加熱した。

(2) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物(田中貴金属工業社製)750 μL を加え、80℃にて20分間スターラーを用いて攪拌することにより、金ナノ粒子(平均粒径31 \pm 5nm)の分散液を得た(0.0136質量%)。

30

【0091】

金ナノ粒子/セルロース膜電極の作製

(1) 2質量%セルロース溶液(バイオマスナノファイバー ピンフィスIMa-10002、スギノマシン社製)0.5g(乾燥質量10mg)をファルコンチューブ(容量50mL)に計り、超純水10mLを加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散液を得た。

(2) 分散溶液に金ナノ粒子分散液を250mL加え、室温にてスターラーで1分間攪拌し、金ナノ粒子/セルロース混合分散液を得た。

(3) 混合分散液をそれぞれPTFE製メンブレンフィルター(オムニポアメンブレンフィルター、孔径5 μm 、メルクミリポア社製)、あるいはポリカーボネート(PC)製メンブレンフィルター(アイソポアメンブレンフィルター、孔径0.6 μm 、メルクミリポア社製)をセットした吸引ろ過装置(メルクミリポア社)に通じ、メンブレンフィルター上に金ナノ粒子/セルロース混合物を析出させた。

40

(4) メンブレンフィルターを取り出し、金ナノ粒子/セルロース混合物と共にホットプレート(C-MAG HP10、IKA社)上に配置し、130℃で1分間加熱した後、金ナノ粒子/セルロース膜をメンブレンフィルターから剥離した。

(5) 前駆金ナノ粒子/セルロース膜めっきの導電性の改善のために以下の手順によりめっき処理した。

(6) 1%テトラクロロ金(III)酸四水和物をそれぞれ6mLおよび30%過酸化水素水

50

を 0.4 mL、つまりテトラクロロ金(III)酸四水和物(0.12%)および過酸化水素(0.24%)を含む水溶液をめっき液(50 mL)とした。

(7)めっき液に金ナノ粒子/セルロース膜を加え、スターラーを用いて、30 でそれぞれ、5分間、10分間、20分間、30分間攪拌した。

(8)めっきした金ナノ粒子/セルロース膜を取り出し、室温で24時間真空乾燥した。

(9)めっき前後の金ナノ粒子/セルロース膜(直径6 mm)に0.3 mm金線リードを接着して作用電極とした。対極として白金メッシュ、参照極として銀/塩化銀を用いて、0.1 M硫酸水溶液中、電気化学装置(Model 842 B、ALS社製)によりサイクリックボルタンメトリーを行った。

(10)サイクリックボルタンメトリーは、走査範囲0~1.2 V、掃引速度100 mV/sで行った。

(11)金ディスク電極(直径1.6 mm、ALS社製)を作用極として同様の実験を行った。

【0092】

【表6-1】

電極	電流密度 (mA/cm ²)	
	酸化電位 (+1.5 V)	還元電位 (+0.8 V)
金ディスク	0.63	-0.97
めっき前複合膜 (金ナノ粒子/セルロース膜)	15	-19
めっき後複合膜 (めっき後の膜)	6.5	-7.6

【0093】

(12)金ナノ粒子/セルロース膜の電流密度は金ディスクの20倍以上になり、金ナノ粒子/セルロース膜中の金ナノ粒子の触媒活性が見られた。

(13)金ナノ粒子/セルロース膜の表面は、めっきにより平滑化され、金ナノ粒子/セルロース膜の電流密度は金ディスクの7倍以上に向上した。

【0094】

【実施例7】セルロースナノファイバー膜を用いた樹脂ビーズの金めっき
金ナノ粒子の作製

超純水300 mLに、1%テトラクロロ金(III)酸四水和物(田中貴金属工業社製)水溶液8.65 mLおよび2%水素化ホウ素ナトリウム(和光純薬工業社製)水溶液3 mLを加え、スターラーを用いて24時間攪拌することにより、金ナノ粒子(平均粒径8.4±2.2 nm)の分散液を得た。

【0095】

金ナノ粒子/セルロース膜の作製

(1)2質量%セルロース溶液(バイオマスナノファイバー ピンフィスF Ma-10002、スギノマシン社製)25 mgを金ナノ粒子分散液100 mLに加え、0.1 M塩酸1 mLと、バインダとして10 mMの4-アミノチオフェノール(シグマアルドリッチ社製)エタノール溶液または10 mMのエチレンジアミン(和光純薬工業社製)を1 mL加えた後に、樹脂ビーズ(早川ゴム社製、ハヤビーズM-11R、粒径5.0 μm)125 mgを加え、スターラーを用いて24時間攪拌した。次いで、PTFE製メンブレンフィルター(オムニポアメンブレンフィルター、孔径1.0 μm、メルクミリポア社製)でろ過し、超純水で洗浄した。次いで、真空乾燥を24時間行い、前駆導電性微粒子を得た。

(2)得られた前駆導電性微粒子を超純水175 mLに分散させ、0.5%ポリビニルアルコール(和光純薬工業社製、重合度 約500)水溶液2.7 mL、1%テトラクロロ

10

20

30

40

50

金 (I I I) 酸四水和物水溶液 2 0 m L および 3 0 % 過酸化水素水 1 . 4 m L を加え、スターラーを用いて 2 4 時間攪拌した。これを P T F E 製メンブレンフィルター (オムニポアメンブレンフィルター、孔径 1 . 0 μ m、メルクミリポア社製) でろ過し、超純水で洗浄した。2 4 時間真空乾燥して金めっきビーズを得、走査型電子顕微鏡で観察を行った (図 5 - 1 および図 5 - 2) 。

【 0 0 9 6 】

図 5 - 1 および図 5 - 2 は、それぞれバインダとして 4 - アミノチオフェノールおよびエチレンジアミンを用いて表面上に金ナノ粒子 / セルローズ膜を作製した樹脂ビーズの走査型電子顕微鏡像であり、いずれの場合も、マイクロメートルサイズのプラスチック製球状材料に均一な複合面状体を形成することが可能であることがわかる。

10

【 0 0 9 7 】

電気抵抗測定

金めっきビーズの電気抵抗を次のようにして測定した。

1 \times 1 c m の白金板とタングステン針 (先端径約 1 0 μ m) の間にビーズを挟み、約 2 0 % 圧縮した状態で、デジタルマルチメーター (3 4 9 7 0 A、Agilent 社製、印加電流 : 1 m A) で電気抵抗を測定した。電気抵抗値は、金めっきビーズ 1 0 個の値の平均値とした (表 7 - 1) 。

【 0 0 9 8 】

【 表 7 - 1 】

バインダ	電気抵抗 / Ω	標準偏差
アミノチオフェノール	1 . 2	0 . 1 6
エチレンジアミン	0 . 8 4	0 . 1 8

20

【 0 0 9 9 】

表 7 - 1 の結果から、金めっきビーズの電気抵抗はチオール基の有無にかかわらず同等であること、硫黄元素を含まないバインダを用いても導電被膜の形成が可能であることがわかる。

【 0 1 0 0 】

負荷除荷試験

金めっきビーズの負荷除荷試験を次のようにして行った。

1 \times 1 c m の白金板とタングステン針 (先端径約 1 0 μ m) の間にビーズを挟み、約 4 0 % 圧縮して負荷した後、圧縮解除により除荷し、この操作のサイクルを 1 回 (1 サイクル) として 1 5 サイクル行い、試験中の電気抵抗をデジタルマルチメーター (3 4 9 7 0 A、Agilent 社製、印加電流 : 1 m A) で測定した (図 5 - 3) 。比較として市販の無電解めっきビーズ (積水化学工業株式会社、マイクロパール A U - 2 0 5、粒径 5 μ m) についても同様の試験を行った (表 7 - 2 および図 5 - 4) 。

30

【 0 1 0 1 】

【 表 7 - 2 】

バインダ	1 5 回の 平均電気抵抗 (Ω)	標準偏差	変動係数
アミノチオフェノール	0 . 5 5	0 . 0 1 8	0 . 0 3 2
エチレンジアミン	0 . 5 6	0 . 0 1 9	0 . 0 3 5

40

【 0 1 0 2 】

表 7 - 2 および図 5 - 4 の結果から次のことがわかった。

市販ビーズでは、負荷除荷サイクル数の増加とともに電気抵抗が増大して 1 0 回程度で測定不能となる。これは、めっき面の割れや剥離によるものである。一方、樹脂ビーズを

50

固体材料として、金ナノ粒子/セルロース膜により金属めっきする場合、50回の負荷除荷試験の間、安定した電気抵抗が得られる。これより、複合面状体は外部ストレスによる形状変化に対応可能な高い密着性と柔軟性、伸縮性を有していることが明らかである。

【0103】

環境試験

金めっきビーズの環境試験を次のようにして行った。

(1) 耐熱試験

4 - アミノチオフェノールを用いて作製した金めっきビーズを、200 にした真空検体乾燥器 (HD 15 H、石井理化機器製作所製) に入れて静置した。電気抵抗をデジタルマルチメーター (34970 A、Agilent社製、印加電流：1 mA) で測定した。比較として市販の無電解めっきビーズ (積水化学工業株式会社、マイクロパールAU-205、粒径5 μm) についても同様の試験を行った (表7-3および図5-5)。

【0104】

【表7-3】

時間/h	電気抵抗/Ω
0	1.2
100	1.2
200	1.4
300	1.3
平均	1.3
標準偏差	0.082
変動係数	0.065

【0105】

表7-3および図5-5の結果から次のことがわかった。

市販ビーズでは、熱処理時間の増大とともに電気抵抗が増大し、電気抵抗に大きければつきが生じる。これは、熱による樹脂ビーズの膨張に伴い、めっき被膜に割れや剥離が生じたためと考えられる。一方、複合面状体では、200での温度処理前後、300時間耐熱試験後においても電気抵抗値に変化は見られず、安定した導電性が示される。

【0106】

(2) 耐寒試験

4 - アミノチオフェノールを用いて作製した金めっきビーズを、-30 にしたバイオフリーザー (GS-3120HC、日本フリーザー社製) に入れて静置した。その後、経時的に、電気抵抗をデジタルマルチメーター (34970 A、Agilent社製、印加電流：1 mA) で測定した (表7-4)。

【0107】

【表7-4】

時間(h)	電気抵抗(Ω)
0	1.2
100	1.3
200	1.3
300	1.3
平均	1.3
標準偏差	0.027
変動係数	0.021

10

20

30

40

50

【 0 1 0 8 】

表 7 - 4 の結果から、- 3 0 での温度処理前後、3 0 0 時間耐寒試験後においても電気抵抗値に変化は見られず、安定した導電性が示されることがわかった。

【 0 1 0 9 】

(3) 温度サイクル試験

4 - アミノチオフェノールを用いて作製した金めっきビーズを、2 0 0 にした真空検体乾燥器に入れて 2 4 時間静置し、その後、- 3 0 にしたバイオフィーザーに入れて 2 4 時間静置した。この操作のサイクルを繰り返し、各サイクル後の電気抵抗をデジタルマルチメーター (3 4 9 7 0 A、Agilent社製、印加電流：1 m A) で測定した。電気抵抗値は、金めっきビーズ 1 0 個の値の平均値とした (表 7 - 5)。

10

【 0 1 1 0 】

【 表 7 - 5 】

サイクル(回)	電気抵抗(Ω)
0	1. 2
1	1. 2
2	1. 1
3	1. 0
4	1. 2
5	1. 2
6	1. 2
平均	1. 2
標準偏差	0. 0 7 9
変動係数	0. 0 6 8

20

【 0 1 1 1 】

表 7 - 5 の結果から、樹脂ビーズの 2 0 0 での膨張と - 3 0 での収縮とのサイクルによって電気抵抗に変化はなく、また金ナノ粒子/セルロース膜の剥離や劣化は観察されず、高い密着性および柔軟性を有する金ナノ粒子/セルロース膜が形成されたことがわかる。

30

【 0 1 1 2 】

[実施例 8] 金ナノ粒子/セルロース膜の布への形成

金ナノ粒子の作製

実施例 1 の「金ナノ粒子 (粒径 3 0 n m) の作製」と同様にして、金ナノ粒子を得た。

【 0 1 1 3 】

金ナノ粒子/セルロースの吹き付け

(1) 2 質量%セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ピンフィス I M a - 1 0 0 0 2、スギノマシン社製) 0 . 1 g (乾燥質量 2 m g) を金ナノ粒子分散液 2 5 0 m L に加え、ミックスローターを用いて 2 日間攪拌した。上澄みを取り除き、全量を 1 0 m L にして、金ナノ粒子/セルロース溶液を得た。

40

(2) 綿布 (1 2 c m ²) にエアブラシ (E A R T H M A N 社製、型式：エアブラシセット上付き重力式 H C P P - 1 0 0) を用いて、金ナノ粒子/セルロース溶液をそれぞれ 1 m L、3 m L および 6 m L 吹き付けた。

(3) 金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター (3 4 9 7 0 A、Agilent社製、印加電流：1 m A) を用いて、3 m m のギャップを有する一対の電極 (0 . 3 m m) に膜を配置し、2 5 で 3 回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は 5 0 n m とした (表 8 - 1)。

(4) テープ剥離試験は、金属めっき物に貼り付けた粘着テープを剥がすことにより行い、評価基準「 : めっきの剥離がない、 : 一部にめっきの剥離がある、x : 全面にめっ

50

きの剥離がある」として評価した（表 8 - 1）。

【 0 1 1 4 】

【表 8 - 1】

金ナノ粒子／セルロース 溶液量 (mL)	1	3	6
比抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	0.L*	2.3×10^{-1}	1.6×10^{-4}
テープ剥離試験	○	○	○

*Over Load (0.L.) $> 4710 \Omega \text{ cm}$

10

【 0 1 1 5 】

表 8 - 1 の結果から次のことがわかった。

- ・ 繊維の網目構造からなり三次元的に複雑な形状を有する布に対して、複合面状体がテープ剥離試験で良好な結果を示し、高い密着性を有すること
- ・ 複合面状体が布の伸縮および折り曲げに追従して、その割れや剥離が認められず、複合面状体が高い密着性のみならず、伸縮性に優れていること
- ・ 金ナノ粒子／セルロース溶液の吹付量の増加によって比抵抗率の低減が可能であること

【 0 1 1 6 】

[実施例 9] 金ナノ粒子／セルロース膜の超音波や溶媒への耐性

20

金ナノ粒子の作製

実施例 3 の「金ナノ粒子の作製」と同様にして、金ナノ粒子を得た。

金ナノ粒子／セルロース膜の作製

実施例 3 の「金ナノ粒子／セルロース膜の作製 (1) ~ (5) 」と同様にして、金ナノ粒子／セルロース膜を得た。

【 0 1 1 7 】

金ナノ粒子／セルロース膜の耐性試験

(1) 金ナノ粒子／セルロース膜を、1 M 塩酸 (和光純薬工業社製)、1 M 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬工業社製)、1 M 塩化ナトリウム水溶液 (和光純薬工業社製)、1 M エタノール水溶液 (和光純薬工業社製)、トルエン (和光純薬工業社製) および 5 % ブルークリーン洗浄液 (無リン中性、アズワン株式会社製) のそれぞれ 20 mL に浸漬させた。

30

(2) 各溶液に浸漬させた金ナノ粒子／セルロース膜を、それぞれ超音波洗浄機 (アズワン株式会社製、型式 : VS - 1003) を用いて 30 分間超音波処理 (100 W、45 kHz) に付した。

(3) 金ナノ粒子／セルロース膜を取り出し、ホットプレート (C - MAG HP10、IKA 社製) 上に配置し、130 で 1 分間加熱した。

(4) 金ナノ粒子／セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター (34970 A、Agilent 社製、印加電流 : 1 mA) を用いて、3 mm のギャップを有する一対の電極 (0.3 mm) に膜を配置し、25 で 3 回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は 50 nm とした (表 8 - 1)。

40

【 0 1 1 8 】

【表 9 - 1】

	比抵抗率(Ω c m)	
	処理前	処理後
1 M塩酸	4.9×10^{-6}	5.7×10^{-6}
1 M水酸化ナトリウム水溶液	5.2×10^{-6}	3.6×10^{-6}
1 M塩化ナトリウム水溶液	4.1×10^{-6}	3.3×10^{-6}
1 Mエタノール水溶液	4.0×10^{-6}	3.5×10^{-6}
トルエン	5.2×10^{-6}	5.5×10^{-6}
5%ブルークリーン洗浄液	5.0×10^{-6}	3.8×10^{-6}

10

【0119】

表 9 - 1 の結果から、酸 ($\text{pH} < 1$)、アルカリ ($\text{pH} 13.5$)、有機溶媒および中性洗剤の各溶液における超音波処理前後の金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率にはいずれも変化が見られないことがわかる。

各処理溶液のスペクトル (UV3100PC、島津製作所社製) を測定したところ、金ナノ粒子由来の吸収 (約 520 nm) が観察されなかった。これらのことから、金ナノ粒子/セルロース膜からの金ナノ粒子の脱離が認められないことがわかる。

金ナノ粒子とセルロースナノファイバーとが水素結合、配位結合、イオン結合または静電的相互作用の化学的な結合だけで結合しているのであれば、酸やアルカリ溶液中における官能基 (カルボキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基) の解離状態によって金ナノ粒子/セルロース膜から金ナノ粒子が脱離することが予測される。しかしながら、上記の結果によれば、金ナノ粒子とセルロースナノファイバーとは、化学的な結合だけでなく、金ナノ粒子がセルロースナノファイバーに物理的に包括されて複合面状体が形成されているために、各種溶媒中での超音波への耐性が得られるものと考えられる。

20

【0120】

[実施例 10] 金ナノ粒子/セルロース膜の接合

金ナノ粒子の作製

実施例 1 の「金ナノ粒子 (粒径 30 nm) の作製」と同様にして、金ナノ粒子を得た。

30

【0121】

ナノ粒子/セルロース膜の作製

(1) 2 質量%セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ピンフィス I M a - 10002、スギノマシン社製) 0.5 g (乾燥質量 10 mg) をファルコンチューブ (容量 50 mL) に計り、超純水 10 mL を加え、スターラーを用いて攪拌してセルロース分散溶液を得た。

(2) 分散溶液に金ナノ粒子分散液を 275 mL 加え、室温にてスターラーで 1 分間攪拌し、金ナノ粒子/セルロース混合溶液を得た。

(3) 混合分散液を PTFE メンブレンフィルター (オムニポアメンブレンフィルター、孔径 $5 \mu\text{m}$ 、メルクミリポア社製)、あるいはポリカーボネート (PC) 製メンブレンフィルター (アイソポアメンブレンフィルター、孔径 $0.6 \mu\text{m}$ 、メルクミリポア社製) をセットした吸引ろ過装置 (メルクミリポア社) に通じ、メンブレンフィルター上に金ナノ粒子/セルロース混合物を析出させた。

40

(4) メンブレンフィルターを取り出し、金ナノ粒子/セルロース混合物と共にホットプレート (C-MAG HP10、IKA 社) 上に配置し、 130°C で 1 分間加熱した。

【0122】

金ナノ粒子/セルロース膜の接合

(1) 2 質量%セルロース溶液 (バイオマスナノファイバー ピンフィス I M a - 10002、スギノマシン社製) 0.1 g (乾燥質量 2 mg) を金ナノ粒子分散液 250 mL に加え、ミックスローターを用いて 2 日間攪拌した。上澄みを取り除き全量を 10 mL にし

50

て、金ナノ粒子/セルロース水溶液を得た。

(2) 金ナノ粒子/セルロース膜(縦幅2cm、横幅8cm)(図6-1)を半分に切り分けた(図6-2)。片方の膜片の端3mmに金ナノ粒子/セルロース水溶液を塗布し、もう片方の膜片の端3mmを重ねた。(図6-3)

(3) 重ね合わせた金ナノ粒子/セルロース膜をホットプレート(C-MAG HP10、IKA社)上に配置し、130で1分間加熱した。

(4) 金ナノ粒子/セルロース膜の比抵抗率は(34970A、Agilent社製、印加電流:1mA)を用いて、3mmのギャップを有する一对の電極(0.3mm)に膜を配置し、25で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は50nmとした(表10-1)。

(5) 金ナノ粒子/セルロース膜の引張強度(抗張力)はデジタルフォースゲージ(FJGN-50、日本電産シンボ株式会社)を用いて測定した。(表10-1)

【0123】

【表10-1】

	接合前	接合後	接合後 超音波処理
比抵抗率(Ω cm)	6.1×10^{-6}	5.7×10^{-6}	5.4×10^{-6}
抗張力(MPa)	35.7	38.3	40.8

【0124】

表10-1の結果から、次のことがわかった。

- ・接合により得られた金ナノ粒子/セルロース膜の電気抵抗および抗張力は、単一金ナノ粒子/セルロース膜とほぼ同等であること

- ・接合した複合面状体を超純水中で30分間超音波処理(100W、45kHz)した後の比抵抗率および抗張力も接合前とほぼ同等であること

これらのことから、表面に存在するセルロースナノファイバーまたは金ナノ粒子が、異なる表面に存在するセルロースナノファイバーまたは金ナノ粒子と、水素結合、配位結合、イオン結合または静電的相互作用による結合を形成するとともに、それらが相互に絡み合った構造を形成しているものと考えられる。

また、金ナノ粒子/セルロース膜の接合において金ナノ粒子/セルロース水溶液の代わりに水を塗布しても同様の結果が得られた。

【0125】

[実施例11] カーボンブラックを用いたセルロース膜の作製(参考例)

カーボンブラック/セルロース膜の作製

(1) 2質量%セルロース溶液(バイオマスナノファイバー ピンフィスIma-10002、スギナノマシン社製)0.5g(乾燥質量10mg)をファルコンチューブ(容量50mL)に計り、超純水10mLを加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散溶液を得た。

(2) カーボンブラック(アセチレンカーボンブラック、平均粒径42nm、Strem Chemicals社製)40.8mgをビーカー(容量500mL)に計り、超純水300mLを加えてスターラーを用いて攪拌してカーボンブラック分散液を得た。

(3) セルロース分散溶液にカーボンブラック分散液を300mL加え、室温にてスターラーで1分間攪拌し、カーボンブラック/セルロース混合分散液を得た。

(4) 混合分散液をPTFEメンブレンフィルター(オムニポアメンブレンフィルター、孔径5 μ m、メルクミリポア社製)あるいはポリカーボネート(PC)製メンブレンフィルター(アイソポアメンブレンフィルター、孔径0.6 μ m、メルクミリポア社製)をセットした吸引ろ過装置(メルクミリポア社)に通じ、メンブレンフィルター上にカーボンブラック/セルロース混合物を析出させた。

(5) メンブレンフィルターを取り出し、カーボンブラック/セルロース混合物と共にホ

10

20

30

40

50

ットプレート（C-MAG HP10、IKA社）上に配置し、130 で1分間加熱した。

（6）カーボンブラック/セルロース膜の比抵抗率は、デジタルマルチメーター（34970A、Agilent社製）を用いて、3mmのギャップを有する一对の電極（0.3mm）に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は50nmとした。

（7）カーボンブラック/セルロース膜の比抵抗率は 7.2×10^{-4} cmであった。

【0126】

得られた結果から、撥水性カーボンブラックは、金属ナノ粒子と同様にセルロースナノファイバーとの複合化が可能であることがわかった。これは、得られる複合面状体が図3-3の構造により形成されるためであると考えられる。また、導電因子となるアセチレンカーボンブラックの導電性の向上により、複合面状体の比抵抗率の低減が期待できる。

【0127】

[実施例12] ITOを用いたセルロース膜の作製（参考例）

ITO/セルロース膜の作製

（1）2質量%セルロース溶液（バイオスナノファイバー ピンフィスIMa-10002、スギナノマシン社製）0.5g（乾燥質量10mg）をファルコンチューブ（容量50mL）に計り、超純水10mLを加えてスターラーを用いて攪拌してセルロース分散溶液を得た。

（2）ITO（Indium tin oxide nanopowder、粒径50nm以下、SIGMA-ALDRICH社製）68mgをビーカー（容量500mL）に計り、超純水500mLを加えてスターラーを用いて攪拌してITO分散液を得た。

（3）セルロース分散溶液にITO分散液をそれぞれ50mL、100mL、150mL、200mL、300mL、500mL加え、室温にてスターラーで1分間攪拌し、ITO/セルロース混合分散液を得た。

（4）混合分散液をそれぞれPTFE製メンブレンフィルター（オムニポアメンブレンフィルター、孔径5μm、メルクミリポア社製）あるいはポリカーボネート（PC）製メンブレンフィルター（アイソポアメンブレンフィルター、孔径0.6μm、メルクミリポア社製）をセットした吸引ろ過装置（メルクミリポア社）に通じ、メンブレンフィルター上にITO/セルロース混合物を析出させた。

（5）メンブレンフィルターを取り出し、ITO/セルロース混合物と共にホットプレート（C-MAG HP10、IKA社）上に配置し、130 で1分間加熱した。

（6）ITO/セルロース膜の比抵抗率はデジタルマルチメーター（34970A、Agilent社製）を用いて、3mmのギャップを有する一对の電極（0.3mm）に膜を配置し、25 で3回測定した電気抵抗より、それらの平均値として算出した。ここで膜厚は50nmとした（表11-1）。

【0128】

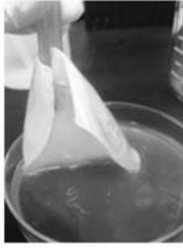
【表11-1】

ITO分散液 (mL)	50	100	150	200	300	500
比抵抗率 (Ωcm)	1.3×10^2	1.9	7.4×10^{-1}	3.4×10^{-1}	7.5×10^{-1}	9.1×10^{-2}

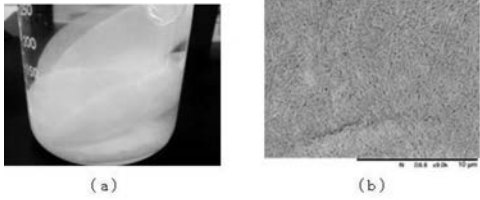
【0129】

表11-1の結果から、透明性に優れているITOとセルロースナノファイバーとの複合により得られる複合面状体は、導電性と透明性を併せ持つ材料になることがわかる。導電因子となるITOの導電性の向上により、複合面状体の比抵抗率の低減が期待できる。

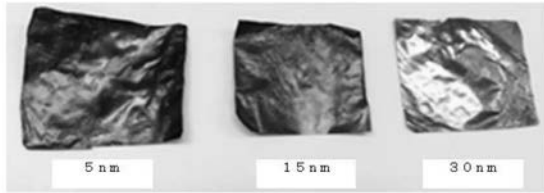
【 図 1 - 1 】



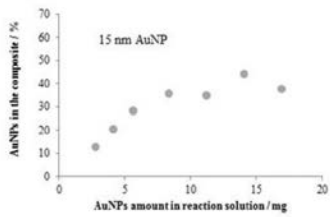
【 図 1 - 2 】



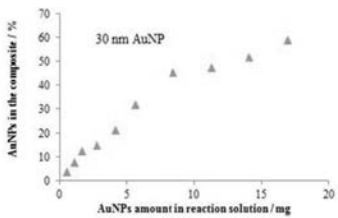
【 図 1 - 3 】



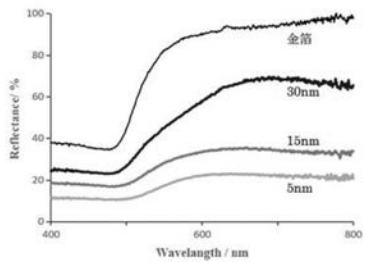
【 図 1 - 7 】



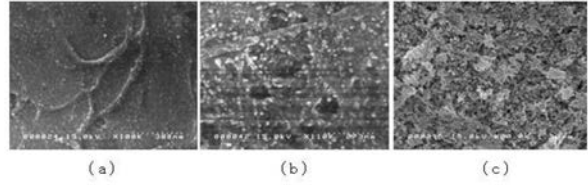
【 図 1 - 8 】



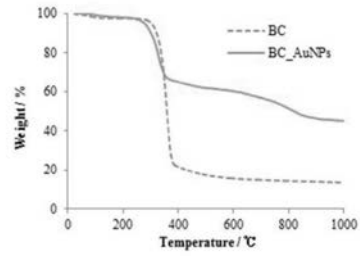
【 図 1 - 9 】



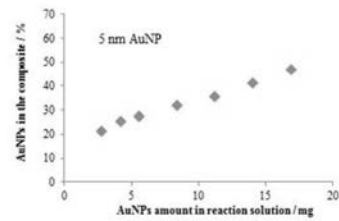
【 図 1 - 4 】



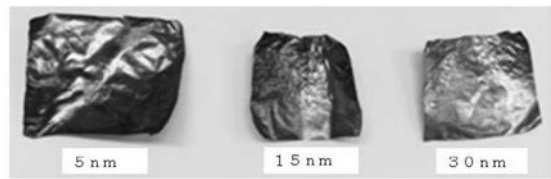
【 図 1 - 5 】



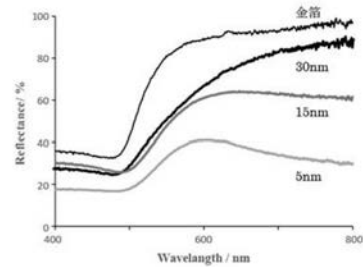
【 図 1 - 6 】



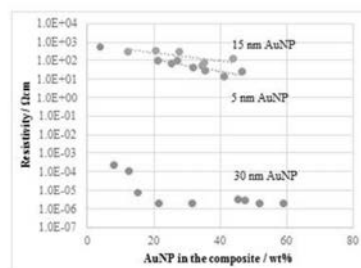
【 図 1 - 10 】



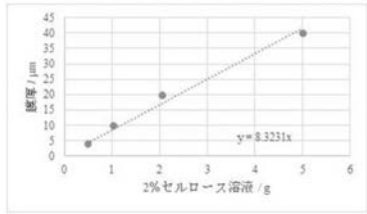
【 図 1 - 11 】



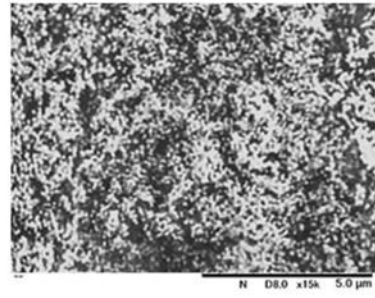
【 図 1 - 12 】



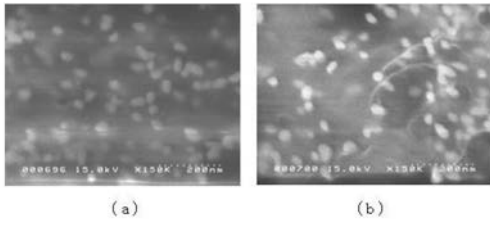
【図 2 - 1】



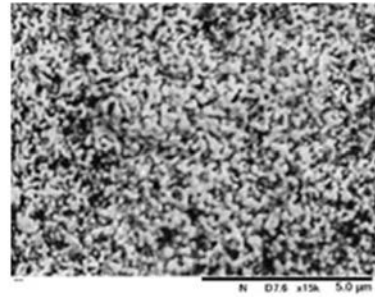
【図 2 - 4】



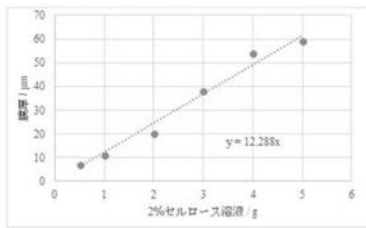
【図 2 - 2】



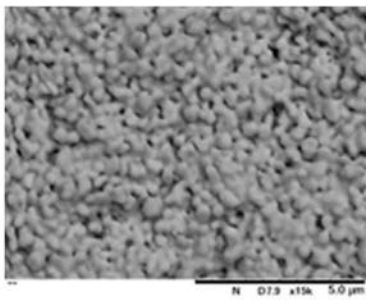
【図 2 - 5】



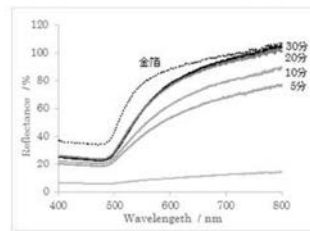
【図 2 - 3】



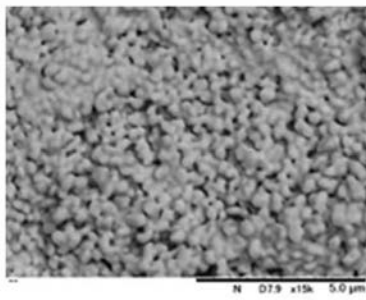
【図 2 - 6】



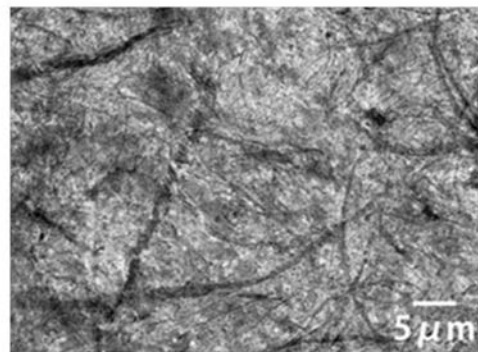
【図 3 - 1】



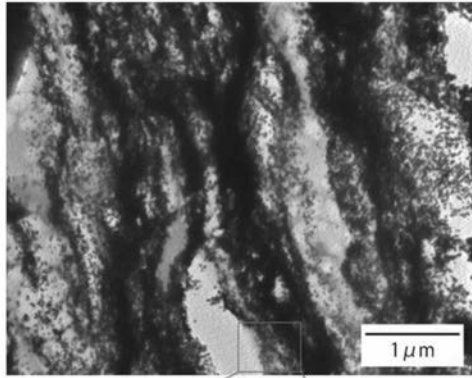
【図 2 - 7】



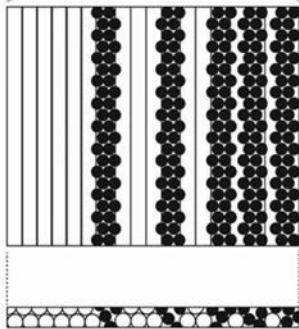
【図 3 - 2】



【 図 3 - 3 】



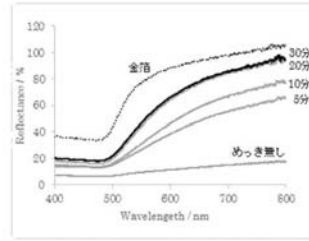
(a)



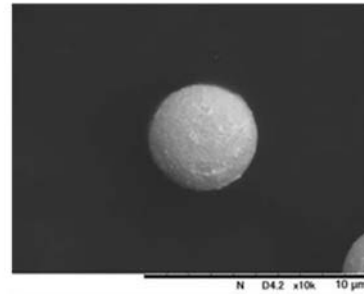
上からの図

横からの図

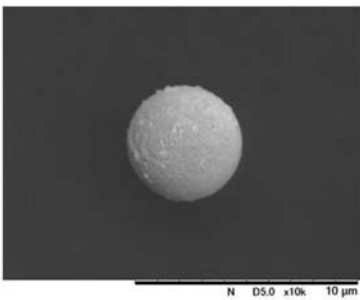
【 図 4 - 1 】



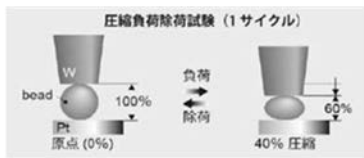
【 図 5 - 1 】



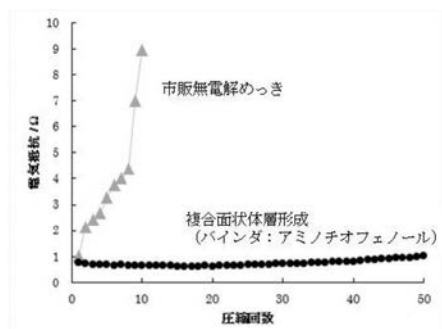
【 図 5 - 2 】



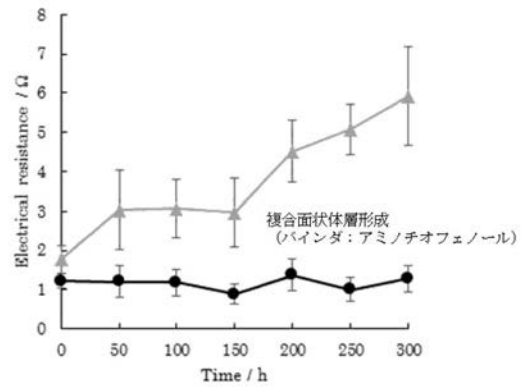
【 図 5 - 3 】



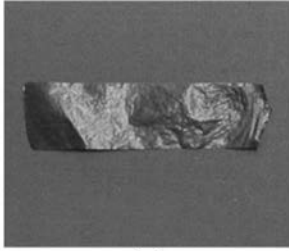
【 図 5 - 4 】



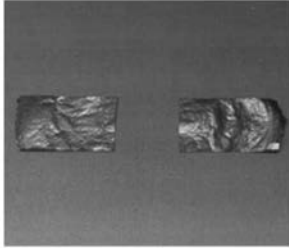
【 図 5 - 5 】



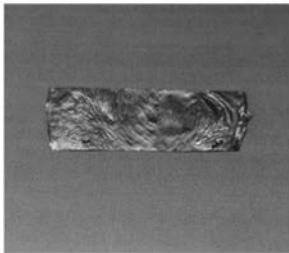
【 図 6 - 1 】



(a)



(b)



(c)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
D 0 6 M 23/08 (2006.01)	B 2 2 F	9/24	B
D 0 6 M 11/51 (2006.01)	B 2 2 F	9/24	C
D 0 6 M 11/83 (2006.01)	B 8 2 Y	30/00	
	B 8 2 Y	40/00	
	D 0 6 M	23/08	
	D 0 6 M	11/51	
	D 0 6 M	11/83	

(72)発明者 椎木 弘
大阪府堺市中央区学園町 1 番 1 号 公立大学法人大阪府立大学内

(72)発明者 山本 陽二郎
大阪府堺市中央区学園町 1 番 1 号 公立大学法人大阪府立大学内

F ターム(参考) 4K017 AA08 BA02 BA03 BA05 CA08 DA07 EJ01 FB07
4K018 BA01 BA02 BA04 BB05 BD04 CA08 CA44 EA01
4L031 AA02 AB34 BA04 DA10 DA11 DA15