
金属ナノ粒子の合成／
構造制御とペースト化および最新応用展開

SAMPLE

執筆者一覧（敬称略）

第1章

米澤 徹 北海道大学 大学院工学研究院／産学・地域連携機構 教授

第2章

●第1節

畠山 義清 群馬大学 大学院理工学府 助教

白石 壮志 群馬大学 大学院理工学府 教授

●第2節

鳥本 司 名古屋大学 大学院工学研究科 教授

亀山 達矢 名古屋大学 大学院工学研究科 助教

津田 哲哉 大阪大学 大学院工学研究科 准教授

桑畑 進 大阪大学 大学院工学研究科 教授

●第3節

佐伯 拓 関西大学 システム理工学部 准教授

●第4節

米谷 紀嗣 大阪市立大学 大学院工学研究科 教授

●第5節

佐藤 進 埼玉工業大学 工学部 教授

●第6節

林 大和 東北大学 大学院工学研究科 准教授

●第7節

清野 智史 大阪大学 大学院工学研究科 准教授

第3章

●第1節

武田 真一 武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社 代表取締役社長

●第2節

徳永 智春 名古屋大学 大学院工学研究科 助教

●第3節

堀 史説 大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授

第4章

●第1節

米澤 徹 北海道大学 大学院工学研究院／産学・地域連携機構 教授

複製・再配布等の二次利用はご遠慮ください。

●第2節

武居 正史

バンドー化学株式会社 新事業推進センター 技術部 副部長

第5章

●第1節

川崎 英也

関西大学 化学生命工学部 教授

●第2節

橋本 夏樹

株式会社アルバック マテリアル事業部技術部 主事

大沢 正人

株式会社アルバック マテリアル事業部技術部 副参事

●第3節

田中 将啓

日油株式会社 油化事業部 油化学研究所 ポリマー研究 G

●第4節

立間 徹

東京大学 生産技術研究所 教授

●第5節

村山 徹

東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 特任教授／Yantai University
School of Chemistry & Chemical Engineering Professor

●第6節

清野 智史

大阪大学 大学院工学研究科 准教授

●第7節

三浦 佳子

九州大学 大学院工学研究院化学工学 教授

●第8節

福岡 隆夫

京都大学 大学院工学研究科 研究員

●第9節

辛 韵子

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 特任助教

●第10節

中西 英行

京都工芸繊維大学 材料化学系 准教授

●第11節

馬場 暁

新潟大学 工学部 教授

●第12節

藏 裕彰

株式会社デンソー マテリアル研究部 担当課長／東北大学 大学院工学研究科 特任准教授（客員）

目 次

第1章 | 金属ナノ粒子概論

1. はじめに …… 1
2. ナノ粒子とは …… 1
3. 金属ナノ粒子の歴史 …… 2
4. ナノ粒子の合成 …… 6
5. ナノ粒子の応用 …… 7
 - 5.1 融点降下 …… 7
 - 5.2 触媒作用 …… 8

第2章 | 金属ナノ粒子／微粒子の合成法と構造制御

第1節 スパッタ法による液対中への金属ナノ粒子調製

1. はじめに …… 11
2. スパッタ法による金ナノ粒子の調製 …… 13
3. イオン液体の粒径制御因子 …… 15
4. PEG 中への金ナノ粒子調製 …… 18
5. 高濃度での調製とナノ粒子の利用に向けて …… 20
6. おわりに …… 23

第2節 イオン液体／金属スパッタリング法による金属ナノ粒子の合成と機能材料への応用

1. はじめに …… 27
2. イオン液体／金属スパッタリング法による金属・合金ナノ粒子分散イオン液体の作製 …… 28
3. イオン液体表面を利用する金属ナノ粒子二次元薄膜の作製 …… 35
4. 機能材料への応用 …… 38
 - 4.1 カーボン担体への担持と電極触媒活性 …… 38
 - 4.2 プラズモン構造体としての利用と量子ドットの光化学特性向上 …… 42
5. おわりに …… 44

第3節 レーザーアブレーションによる金属ナノ粒子生成

1. 液相レーザーアブレーション法 …… 47
2. 金属ナノ粒子の種類 …… 47
3. 酸化金属の還元・ナノ粒子化に関する物理 …… 48
4. パルスレーザーの必要諸条件 …… 49
5. 酸化金属の還元と還元率評価 …… 51
6. 応用例 …… 51
 - 6.1 プリンテッドエレクトロニクスへの応用 …… 51
 - 6.2 金属空気電池 …… 52
 - 6.3 ナノ粒子磁性材料 …… 54

第4節 水熱法による金属ナノ粒子合成法の開発

1. はじめに …… 57
 - 1.1 金属ナノ粒子 …… 57
 - 1.2 水熱法合成法 …… 58
2. 銀ナノ粒子の水熱合成 …… 59
 - 2.1 銀ナノ粒子の生成機構 …… 59
 - 2.2 粒径制御された銀ナノ粒子の水熱合成 …… 62
3. 銅ナノ粒子および銅銀合金ナノ粒子の水熱合成 …… 65
 - 3.1 銅ナノ粒子の水熱合成 …… 65
 - 3.2 銅銀合金ナノ粒子の水熱合成 …… 65
4. おわりに …… 69

第5節 電磁波液中プラズマ法による金属ナノ粒子の生成法の開発

1. はじめに …… 73
2. 液中プラズマの種類と特徴、ナノ粒子生成法 …… 73
3. 高周波 (RF) 液中プラズマ …… 75
 - 3.1 高周波 (RF) 液中プラズマの構成 …… 75
 - 3.2 RF 液中プラズマの特性と応用 …… 78
4. マイクロ波液中プラズマ …… 83
 - 4.1 マイクロ波液中プラズマの構造 …… 83
 - 4.2 金属ナノ粒子の生成 …… 87
 - 4.3 電極温度の制御 …… 87
 - 4.4 気泡の大きさ制御 …… 88
 - 4.5 絶縁物で被覆した電極 (無電極化) …… 88

5. おわりに …… 90

第6節 マイクロ波による金属ナノ粒子合成

1. はじめに …… 93
2. マイクロ波 …… 93
 - 2.1 マイクロ波の定義 …… 93
 - 2.2 マイクロ波加熱の特徴 …… 93
3. マイクロ波を用いた材料合成 …… 94
 - 3.1 マイクロ波の材料合成と現象 …… 94
 - 3.2 材料合成におけるマイクロ波合成の利点 …… 95
 - 3.3 材料合成におけるマイクロ波合成の問題点 …… 96
 - 3.4 マイクロ波におけるナノ粒子合成の影響と効果 …… 96
 - 3.5 マイクロ波を用いた従来の金属ナノ粒子合成 …… 97
4. 金属ナノ材料合成の問題点 …… 98
 - 4.1 金属ナノ材料合成プロセスの背景 …… 98
 - 4.2 酸化の問題 …… 99
 - 4.3 低濃度合成の問題 …… 99
 - 4.4 表面保護剤（キャッピング剤）の問題 …… 99
 - 4.5 金属ナノ材料の金属源の問題 …… 99
 - 4.6 洗浄・廃棄物処理の問題 …… 100
5. 金属ナノ材料の実用化のためのマイクロ波を用いた高スループット合成プロセス …… 100
 - 5.1 金属源に酸化物を使用 …… 100
 - 5.2 溶媒に短鎖アルコール・水の使用 …… 100
 - 5.3 固液系反応場の使用 …… 101
 - 5.4 マイクロ波の固液系への利用 …… 101
 - 5.5 保護分散剤を使用しない手法 …… 101
 - 5.6 洗浄・廃棄物処理が一切不要 …… 101
 - 5.7 誰にでも合成できる安全で安価で単純なプロセス …… 102
6. マイクロ波固液系金属ナノ粒子合成 …… 102
 - 6.1 貴金属ナノ粒子 …… 102
 - 6.2 卑金属ナノ粒子 105
 - 6.3 マイクロ波固液系金属ナノ粒子の合成メカニズム …… 106
7. おわりに …… 107

第7節 放射線還元法による金属ナノ粒子の合成

1. はじめに …… 109
2. 放射線還元法によるナノ粒子合成 …… 109
 - 2.1 放射線還元法におけるナノ粒子生成過程とその特徴 …… 109
 - 2.2 放射線還元法の特徴 …… 110
3. 放射線還元法による金属ナノ粒子の構造制御 …… 112
4. 実用を想定したナノ粒子担持材料の合成と性能評価 …… 113
5. おわりに …… 116

第3章 | 金属ナノ粒子の分散、安定化、構造評価

第1節 金属ナノ粒子の分散・凝集特性評価

1. はじめに …… 119
2. 金属ナノ粒子からなるペーストの評価ポイント …… 120
 - 2.1 評価項目に合わせた評価法の選択 …… 120
 - 2.2 なぜ濃厚系のまま評価する必要があるのか？—現状の問題点とその背景 …… 121
3. 超音波スペクトロスコーピー …… 123
 - 3.1 超音波スペクトロスコーピーの原理 …… 123
 - 3.2 超音波スペクトロスコーピーによる評価例 …… 125
4. 自然沈降分析法および遠心沈降分析法 …… 128
 - 4.1 沈降分析法による分散安定性評価 …… 128
 - 4.2 沈降に対する安定性と凝集に対する安定性の関係 …… 128
 - 4.3 自然沈降分析法および遠心沈降分析法の原理と測定装置 …… 129
 - 4.4 遠心沈降分析法の応用例 …… 131
 - 4.5 自然沈降分析法の応用例 …… 133
5. おわりに …… 135

第2節 金属ナノ粒子のTEM、SEM観察

1. はじめに …… 137
2. 走査電子顕微鏡 (SEM) …… 138
3. 透過電子顕微鏡 (TEM) …… 138
4. 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) …… 141
5. 元素分析 …… 142
6. ナノ粒子観察におけるコンタミ対策 …… 143

- 6.1 電子顕微鏡におけるコンタミ …… 143
- 6.2 コンタミの発生原理と抑止 …… 143
- 7. 電子顕微鏡観察時の注意点 …… 147

第3節 金属ナノ粒子の構造評価

- 1. はじめに …… 149
- 2. X線微細構造解析 …… 149
 - 2.1 X線回折 …… 149
 - 2.2 X線吸収微細構造 …… 151
 - 2.3 X線吸収光電子分光 …… 160
- 3. その他の構造評価法 …… 164
 - 3.1 電子顕微鏡法 …… 164
 - 3.2 メスバウア分光 …… 166
 - 3.3 陽電子消滅法 …… 167

第4章 | 金属ナノ粒子のペースト・インクへの応用

第1節 金属ナノ粒子・微粒子のインク・ペースト化の設計と評価

- 1. はじめに …… 173
- 2. 金属ナノ粒子・微粒子のインク・ペースト化 …… 174
- 3. インク・ペースト化手法 …… 174
 - 3.1 インク・ペースト化の基本 …… 174
 - 3.2 インク・ペースト化の前処理 …… 176
 - 3.3 粒子と分散媒との均一な混合 …… 177
- 4. 導電インク・ペーストの評価 …… 181
 - 4.1 インク・ペースト自体の評価 …… 181
 - 4.2 導電被膜の導電性評価 …… 183

第2節 「低温焼成型銀ナノ粒子接合材 FlowMetal®」の特性と用途展開

- 1. はじめに …… 187
- 2. 低温焼結性金属ナノ粒子とは …… 187
- 3. 金属ナノ粒子の低温焼結 …… 187
- 4. 金属ナノ粒子の生成 …… 188
- 5. 低温焼結性金属ナノ粒子の設計技術 …… 189

- 5.1 総説 …… 189
- 5.2 具体事例 …… 191
- 6. FlowMetal® の特性と用途展開 …… 192
 - 6.1 FlowMetal® インクの特性と用途展開 …… 192
 - 6.2 FlowMetal® ペーストの特性と用途展開 …… 194
- 7. おわりに …… 196

第5章 | 金属ナノ粒子の応用

第1節 シングルナノ銅粒子の合成と電子部品用導電性インクへの応用

- 1. はじめに …… 199
- 2. 低温焼結性シングルナノ銅粒子の銅ナノ粒子 …… 200
- 3. シングルナノ銅粒子の有機保護層のバインダー効果 …… 203
- 4. シングル銅粒子由来の酸化有機生成物による耐酸化性付与 …… 205
- 5. 銅微粒子バインダーとしてのシングルナノ銅粒子の利用 …… 206
- 6. おわりに …… 207

第2節 金属ナノ粒子のプリンテッドエレクトロニクスへの応用

- 1. はじめに …… 209
- 2. 金属ナノ粒子インク：ナノメタルインク …… 209
 - 2.1 導電膜形成に用いる金属ナノ粒子と金属ナノ粒子の作製法 …… 209
 - 2.2 ナノメタルインクの焼結メカニズムと導電性 …… 211
- 3. 印刷法による配線形成 …… 213
 - 3.1 印刷手法に適した金属ナノ粒子インクの応用 …… 213
 - 3.2 インクジェット印刷手法 …… 214
 - 3.3 スクリーン印刷手法 …… 215
 - 3.4 グラビアオフセット印刷手法 …… 216
 - 3.5 リバースオフセット印刷手法 …… 218
- 4. おわりに …… 218

第3節 セラミックコンデンサ製造用導電ペーストに用いられる アクリルポリマーの開発

- 1. はじめに …… 221
- 2. 金属ペーストの現状と課題 …… 222

- 3. バインダーの概要 …… 222
 - 3.1 各種ポリマーの構造上の特徴 …… 223
 - 3.2 各種ポリマーの熱分解性 …… 224
 - 3.3 アクリルポリマーの構造による熱分解性の変化 …… 225
- 4. 新規アクリルポリマーの開発 …… 226
 - 4.1 構造設計 …… 226
 - 4.2 熱分解性 …… 227
 - 4.3 印刷性 …… 228
 - 4.4 グリーンシートへの接着性 …… 228
 - 4.5 MLCC 作製評価 …… 230
 - 4.6 評価まとめ …… 230
- 5. おわりに …… 230

第4節 金属ナノ粒子の光学材料への応用

- 1. はじめに …… 233
 - 1.1 局在表面プラズモン共鳴 …… 233
 - 1.2 光エネルギー …… 233
 - 1.3 光学材料・デバイスへの応用 …… 234
- 2. 発色材料 …… 234
 - 2.1 合成金属ナノ粒子による発色 …… 234
 - 2.2 レーザー加工による発色 …… 234
- 3. 色変化材料 …… 234
 - 3.1 多色フォトクロミック材料 …… 234
 - 3.2 赤外フォトクロミック材料 …… 236
 - 3.3 多色エレクトロクロミック材料 …… 236
 - 3.4 赤外エレクトロクロミック材料 …… 236
- 4. 円二色性材料 …… 236
 - 4.1 キラルナノ粒子の合成 …… 236
 - 4.2 円二色性の円偏光制御 …… 237
 - 4.3 円二色性のスイッチング …… 237
- 5. 光散乱材料 …… 237
 - 5.1 金属ナノ粒子による光散乱 …… 237
 - 5.2 画像映写半透明スクリーン …… 238
 - 5.3 非対称発色材料 …… 239
- 6. 光回折材料 …… 240

- 6.1 プラズモンと回折のカップリング …… 240
- 7. 光電変換材料 …… 240
 - 7.1 プラズモン誘起電荷分離 …… 240
 - 7.2 プラズモン誘起電荷分離の応用 …… 240
- 8. おわりに …… 241

第5節 金属ナノ粒子を用いた触媒の高性能化

- 1. はじめに …… 243
- 2. 貴金属ナノ粒子触媒の調製方法 …… 244
- 3. 貴金属ナノ粒子担持触媒 …… 246
 - 3.1 触媒に用いられる金ナノ粒子、ナノクラスターのサイズ …… 246
 - 3.2 金ナノ粒子担持触媒における担体の役割と分類 …… 247
 - 3.3 金ナノ粒子担持触媒の分野における新しい担体 …… 249
 - 3.4 貴金属ナノ粒子触媒における SMSI …… 251
 - 3.5 サブナノからシングルアトムサイズの金担持触媒 …… 252
- 4. 金ナノ粒子を用いた触媒反応例 …… 253
 - 4.1 水性ガスシフト (WGS) 反応 …… 253
 - 4.2 水素リッチ条件での選択的な CO 酸化 (CO-PROX) 反応 …… 255
 - 4.3 O₂ と H₂ を用いたプロピレンのエポキシ化によるプロピレンオキシド (PO) 合成 …… 255
 - 4.4 気相水素化反応 …… 256
 - 4.5 液相反応 …… 257
- 5. おわりに …… 258

第6節 金属銀ナノ粒子の抗微生物性能

- 1. はじめに …… 263
- 2. 抗微生物試験に使用する金属銀ナノ粒子の材料学的評価 …… 264
- 3. 繊維に固定化された金属銀ナノ粒子の抗微生物性能評価 …… 266
 - 3.1 金属銀ナノ粒子の抗菌性能評価 …… 266
 - 3.2 金属銀ナノ粒子の抗かび性能評価 …… 267
 - 3.3 金属銀ナノ粒子の抗ウイルス性能評価 …… 268
 - 3.4 金属銀ナノ粒子の安全性評価 …… 269
- 4. 金属銀ナノ粒子の抗菌作用機構に関する既往研究 …… 270
 - 4.1 保護剤高分子が金属銀ナノ粒子の抗菌性に及ぼす影響 …… 270
 - 4.2 金属銀ナノ粒子と銀イオンの抗微生物性能の比較 …… 271

- 4.3 抗菌試験環境における銀ナノ粒子の化学状態と抗菌性能の関係 …… 273
- 5. おわりに …… 275

第7節 金属ナノ粒子を利用したバイオアッセイ

- 1. はじめに …… 277
- 2. 金ナノ粒子および貴金属ナノ粒子の利用 …… 278
 - 2.1 金ナノ粒子および貴金属ナノ粒子のバイオテクノロジーにおける重要性 …… 278
 - 2.2 金ナノ粒子を用いたイムノクロマトグラフィー …… 278
 - 2.3 金ナノ粒子の局所プラズモンによるバイオセンシング …… 279
 - 2.4 電気化学と金微粒子を用いたバイオセンシング …… 281
 - 2.5 表面増強ラマンの利用 …… 281
- 3. 磁気ナノ粒子を用いたバイオアッセイ …… 281
 - 3.1 磁気ナノ粒子を用いたイメージング …… 281
 - 3.2 磁気ナノ粒子を用いた細胞分離と診断 …… 282
- 4. 量子ドット微粒子のバイオアッセイへの応用 …… 282
- 5. 金属ナノ粒子の表面修飾とバイオへの応用 …… 283
- 6. おわりに …… 284

第8節 SERS による分子認識・検出

- 1. 局在プラズモン共鳴と表面増強ラマン散乱 …… 287
 - 1.1 局在表面プラズモン共鳴 …… 287
 - 1.2 分子の色を観るラマン散乱の高感度化 …… 289
- 2. 金ナノ粒子凝集の重要性 …… 290
 - 2.1 鎖状凝集構造と SERS …… 290
 - 2.2 ボトルネック構造と SERS …… 290
- 3. SERS を発現させる金ナノ粒子の異方性凝集 …… 291
 - 3.1 拡散律速凝集による異方性構造の生成 …… 291
 - 3.2 SERS の電場増強機構 …… 292
- 4. 自己集合を利用した SERS 測定 …… 293
 - 4.1 現実是不安定なコロイド集団系 …… 293
 - 4.2 金ナノ粒子コロイド集団系の SERS …… 293
 - 4.3 in situ に生成する異方性自己集合体 …… 294
 - 4.4 移流集積を利用した自己集合体 …… 296
- 5. SERS が支える近未来社会 …… 297
- 6. おわりに …… 298

第9節 発光性シリコンナノ粒子を用いた次世代LED

1. シリコンナノ粒子 …… 303
2. 発光性シリコンナノ粒子の合成 …… 304
 - 2.1 トップダウン法 …… 304
 - 2.2 ボトムアップ法 …… 305
3. 発光性シリコンナノ粒子を用いた次世代LED …… 307
 - 3.1 ハイブリッド型LED …… 307
 - 3.2 シリコンナノ粒子を用いた次世代LED …… 309

第10節 金属ナノ粒子の開発とフレキシブルペーパー電池への応用

1. はじめに …… 321
2. 電気化学キャパシタの背景 …… 321
3. 評価・解析方法 …… 323
4. フレキシブルな電気化学キャパシタ …… 326

第11節 金量子ドット—プラズモニックシステムの有機太陽電池への応用

1. はじめに …… 333
2. 金量子ドット—金微粒子の光吸収、蛍光特性 …… 334
3. 金量子ドット—金微粒子複合有機太陽電池の作製と評価 …… 334
4. まとめ …… 338

第12節 磁性金属ナノ粒子の合成と高周波磁性材応用

1. はじめに …… 341
2. Feナノ粒子の合成 …… 341
 - 2.1 高飽和磁化を有するFeナノ粒子の合成 …… 342
 - 2.2 Feナノ粒子の粒径制御 …… 342
 - 2.3 磁性金属ナノ粒子のさらなる高飽和磁化 …… 345
3. 磁性金属ナノ粒子の磁気特性と応用検討 …… 345
 - 3.1 Feナノ粒子とその集合体の磁気特性 …… 345
 - 3.2 GHz帯高周波用磁性材料 …… 347
 - 3.3 kHz帯用低損失磁心 …… 350
4. おわりに …… 353

第1章 金属ナノ粒子概論

北海道大学 米澤 徹

1. はじめに

本書は金属ナノ粒子に焦点をあて、合成、形状制御、さらに特に電子部品に向けたペースト化についての議論を行うことを目的としたものである。この第1章では、その概論について触れたいと考えている。基礎的な導入部としての役割を示したいので、ナノ粒子とは何か、金属ナノ粒子研究の歴史・現在、また金属ナノ粒子の合成と応用にまつわる面白さについて簡単にまとめる^{1)~5)}。

2. ナノ粒子とは

ナノ粒子のナノという言葉は接頭語で単位の前に付けられる。一般的に“n”で表される。 10^{-9} を指しており、ナノ秒 (ns)、ナノメートル (nm) などがある。ナノの世界は人間の目では見えず、さらには光学顕微鏡でも見えないため、電子顕微鏡が用いられる。透過型電子顕微鏡 (TEM) では、10 nm 以下の解像度を有しており、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) では原子1個1個が見えるようになっている。走査型電子顕微鏡 (SEM) は、サブミクロンから10 nm 程度の粒子を見るのに使われる。 10^{-9} (ナノ) は、ちょうど地球の大きさ (直径 1.3×10^7 m) から見て10円玉 (1.3 cm) 程度のものである。ナノ粒子はそのぐらいのレベルの大きさのものを指している。

ナノ粒子の定義は、直径が1 nm 程度から100 nm までである。直径が100 nm 以上のものは微粒子と定義される。図1には、ほかの粒子との比較を示した。「ナノ」という言葉は、サイズの議論になるときには、1辺のサイズが100 nm 以下のものを指す。つまりナノロッドであれば、短径が100 nm 以下、ナノプレートであれば板厚が100 nm 以下となる。図に示す通り、ナノ粒子のサイズは細胞と同レベルということになる。それより小さいものは細胞の中に取り込まれる可能性もあるので、外から細胞を攻撃するのは違うと考えることもできる。

1 nm クラスの粒子は、粒の塊を指す「クラスター」(Cluster) もしくは「マイクロクラスター」(Micro cluster) と呼ばれることがある。こうした分類と、ほかの基準になりそうな物質を大きさ順に図に並べた。

第1章 金属ナノ粒子概論

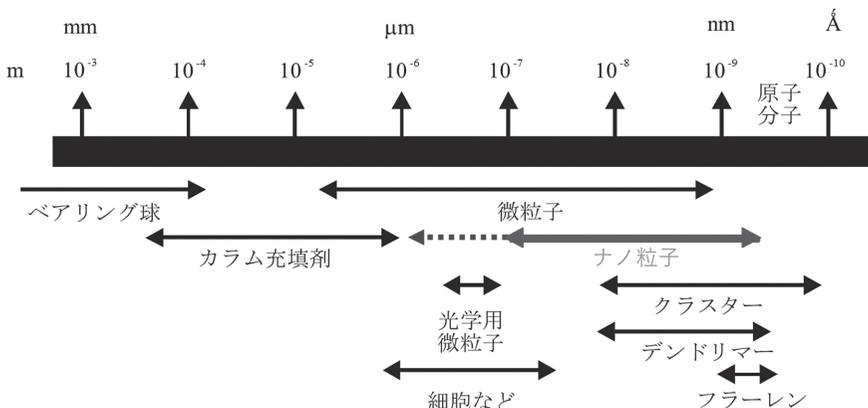


図1 各種の粒子のサイズ

3. 金属ナノ粒子の歴史

ナノという言葉が一般的によく使われるようになったのは、2000年前後からではないかと思われる。ビル・クリントンが第42代大統領だったところに、NII（国家ナノテクノロジーイニシアティブ）として大型予算がつけられた。これは、米国がいち早くナノテクノロジー・ナノサイエンスに目をつけたものとして、世界中でナノテクブームが巻き起こった。これにより米国を中心としてナノサイエンス・ナノテクノロジー研究が大きく進展することになる。

その前にももちろんナノ粒子という言葉はあった。非常に小さいナノ粒子は「クラスター」と呼ばれることが多い。これはブドウの房などのことを示しており、原子の集まりであることを表現している。化学工学分野の研究者が微細粉の取り扱いからさらに進んでサブミクロン、ナノ粒子の取り扱いを行うようになってきた。一方、化学者は、金属錯体化学・コロイド化学の立場から、ナノ粒子に着目してきた。

物理の立場でナノ粒子を見ると、久保亮五の発見が重要視される。久保は固体物理学者であるが、いわゆるナノ粒子がバルクとはまったく異なる性質を示すことを指摘した。ナノ粒子の電子状態が離散的になると予想した。いわゆる久保効果である。ナノ粒子と電子のやり取りをすると、その際に生じる静電エネルギーの増減は、室温の熱エネルギーよりも大きくなるので、ナノ粒子は電気的中性に保たれると考えられる。そうすると、ナノ粒子の磁性などの物性はバルクとは大きく異なると予想される。これは「久保効果」と呼ばれ、いわゆる「量子サイズ効果」である。

物理学者・化学工学者らは、ガス中蒸着法をクリーンなナノ粒子合成法として提案してきた⁶⁾⁷⁾（図2）。本方式は日本で開発された方式であり、当時極めてセンセーショナルで、その後のナノ粒子研究に大きなインパクトを与えた。装置の基本は真空蒸着装置であって、それに一方向にきれいにガスが流れるようなガス導入装置を付けたものである。真空チャンバー内には、タングステンで加熱できるバスケットがあり、蒸発物質を導入し、適切なガスを導入した後、ヒーターに

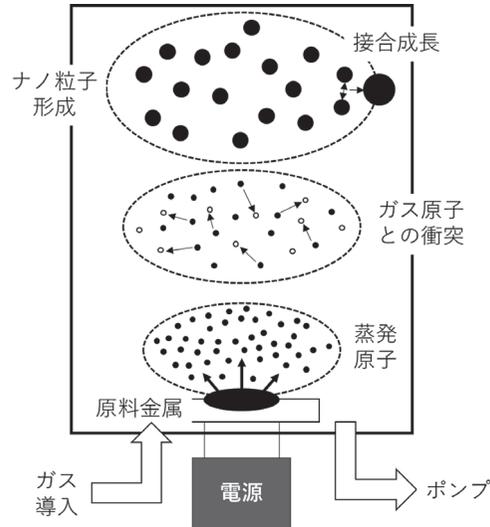


図2 ガス中蒸発法装置の模式図

通電して加熱する。そうすると、チャンバー内に「煙」「すす」が立ち上がる。この「煙」「すす」はガスの流れを可視化したものであるが、このガスの流れによって物質が飛び微粒子化する。ガス中蒸発法では、物質がガスで流されている間に、原子・クラスターが集合し核として生成する(核生成)。そのあと、核はガス流によって上昇するが、ヒーター付近では他の原子・クラスターを取り込みながら次第に成長し、ナノ粒子化していく。このプロセスは気相成長と呼ばれる。ある程度成長したナノ粒子同士がさらに上の滞留部分で衝突すると2つのナノ粒子が1つになって成長する。これを接合成長と呼ぶ。

一方、化学の立場からナノ粒子を見ると、1857年に報告されたFaradayの金コロイドがナノ粒子の事始めとして認識されることが多い⁸⁾⁹⁾。コロイドの概念は、1861年にThomas Grahamによって提案された¹⁰⁾。それ以前に、E. Selmiが1843年にイオンやカゼインのコロイド分散液の実験を行い、コロイドが溶液ではなく、小粒子が分散したサスペンション(懸濁液)であると考察した¹¹⁾。Grahamは溶液中のイオンの拡散と比べ、ヘモグロビン、アルブミンなどの拡散が遅いことを見出し、これらをコロイドと名付けた。Faradayは金コロイドの安定性が電解質に依存することを見出し、さらには種々の溶媒に溶ける高分子が表面保護効果を持つことを報告した。

ナノ粒子の合成法は、主に物理法・Top Down法と化学法・Bottom up法の2つに分けられる。Faradayの合成法は化学法・Bottom up法である(図3)。また、上記のガス中蒸発法もこの分類でいくと化学法・Bottom up法に分類されよう。金属の場合、粉碎によって微粒子化・ナノ粒子化することは困難であり、金属を溶かしてその溶湯から粒子を作成するアトマイズ法は物理法に入れることができる。

Faradayは金ナノ粒子の分散液、金コロイドが非常に安定であり、その安定性は電解質に依存することを見つけた。また、金コロイドの安定性を確保するためには高分子の添加が有効である