

10<sup>-9</sup> INNOVATION の最先端 ~ Life & Green Nanotechnology が培う新技術 ~ 本企画特集は, NanotechJapan Bulletin と nano tech のコラボレーション企画です.

企画特集



<第 13 回>

### 新しいナノ粒子とそのグリーン合成法 ~目的に応じた材料創成を目指して~

北海道大学教授 米澤 徹氏に聞く

ナノ粒子(微粒子)が注目されて久しい.近年,量 子サイズ効果をはじめとする特徴あるナノ粒子の研究 が進み,それらの知見を基に応用展開が進められてい る.2013年1月30日(水)~2月1日(金)東京ビッ グサイトで開催された第12回国際ナノテクノロジー 総合展・技術会議(以下 nano tech 2013)の NEDO ブー スにおいて展示された「非酸化性銅ナノ粒子とその積 層セラミックコンデンサへの応用」が注目を集めた. 出展したのは北海道大学大学院工学研究院材料科学 部門 表界面微細構造研究室の米澤 徹(よねざわ て つ)教授である.

米澤氏は、「表面・界面の制御によって、目的に応 じた新しい材料を創る」をモットーとして、金属・無機・ 有機材料の枠を超えて、ナノ材料工学、電子顕微鏡学、 腐食防食工学、微細加工学および応用電気化学を駆使 して新材料の構築に力を注いでいる.例えば、白金、銅、 酸化亜鉛、酸化チタン、酸化タングステン等の多くの



北海道大学 大学院 工学研究院 材料科学部門 表界面微細構造研究室 教授 米澤 徹氏

ナノ粒子を、シンプルでかつ廃棄物を極力抑えるグリーンなプロセスで作製し、その構造と特性をナノレベルで明 らかにし、かつその応用までの研究を精力的に推進している.

上記 nano tech 2013の展示は、これ等の中の一つであるが、米澤氏が手掛けておられるナノ粒子分野において 原子・分子が織りなす新世界、物質の素顔についてお伺いするため、紅葉に囲まれ晩秋の趣の漂うキャンパスを通 り、表界面微細構造研究室を訪問した.

## 1.目的に応じた材料創成に向けて 一表界面微細構造研究室の研究分野と教育

まず初めに米澤氏が手掛けている研究分野とそこでの 研究者教育についてお伺いした.米澤氏は次のように語 られた.

研究分野はナノ材料,電子顕微鏡,有機無機複合体, 研究テーマはナノ粒子合成・構造・物性,新しい電子顕 微鏡観察法,ナノ材料を用いる新しい質量分析法,金属 と有機物のヘテロ界面制御などである.広く多岐に渡っ ているが,東京大学工学部博士課程修了後,スイスロー ザンヌ連邦工科大学,フランス CNRS 触媒研究所,アメ リカジョージタウン大学に滞在し,その後九州大学工学 部助手,名古屋大学工学部助教授,東京大学理学部助教 授/准教授,そして5年前から現在の北海道大学大学院 工学研究院材料科学部門教授と積み上げてきた経験と人 脈を今の研究推進に活かすことができている.今注力し ているのは、①導電性ナノ粒子,②ナノ粒子触媒、③質 量分析用ナノ粒子であり、これらの目的に相応しいナノ 粒子の合成に取り組んでいる.なお、ナノ粒子の創製と 電子顕微鏡などを駆使したその解析を両輪として研究を 推進している.物は造れるが、それがどのようにしてで き目的とする用途に対しどのような性質を持ち、今後ど う展開するかが大切と考えるからである.

研究室の学生の教育では,目的に相応しい材料創成と その解析という研究室運営の両輪を学ばせている.自分 で試料を作って,自分で測定・解析・評価し,次への展 開を考察させるようにしており,学部4年生の卒論から 修士修了までの3年間で社会に出ることができるよう に考えているが、博士課程まで進めば、この分野のプロフェッショナルとして活躍できるレベルに達することのできるよう心を配っている.このため、研究室のインフラ整備を十分に進め、合成装置のみならず電子顕微鏡をはじめとする評価装置の操作なども習得させている.課題の発想から材料合成、評価、応用展開まででき、社会に出てから多くの人と円滑にコミュニケーションを取り、産業を活性化できる「ノウハウ」のつまった人を育てようとしている.

このようなお考え方を述べられた後,研究の具体的内 容の紹介に入った.ナノ粒子の作製ではグリーンな手法 の開発を狙う.この後で紹介するのは,生体由来の材料 を用いた化学的合成法とマイクロ波水中プラズマ法を利 用したナノ粒子の作製である.作製過程や作製したナノ 粒子の解析についても紹介する.

# 2.生体由来材料を用いたナノ金属粒子のグリーン合成 ~ ゼラチン被覆銅ナノ粒子の創製と導電材料への応用

#### 2.1 ゼラチン被覆銅ナノ粒子の開発[1]

ナノ金属粒子のグリーン合成の一つは生体由来材料の 利用である.金属ナノ粒子はその粒子径に依存する新し い性質のために興味が持たれている.その特徴の一つに, 粒子径が小さくなると融点が下がるということが知られ ている.また,焼結温度も粒子の微細化によって低温化 できることが知られている.この特徴を利用し,金属ナ ノ粒子をインクまたはペーストにし,電極材料・配線材料・ 接合材料などとして応用することが期待される.これま で銀ナノ粒子が多く検討されてきたが,マイグレーショ ン,コストの観点から,銅へ研究がシフトしてきた.し かし,銅ナノ粒子の問題点は酸化である.そこで酸化を 抑制するため,ゼラチン被覆銅ナノ粒子を開発した.

酸化保護材にゼラチンを選んだのは、ゼラチンの金数 (Gold Number,金属ナノ粒子保護の指標)が0.005と小 さく(保護材として多用されるポリビニルアルコールは 0.09、ポリエチレンイミンは10)、また酸素透過係数が 10<sup>-14</sup>mL/cm<sup>2</sup>cmHg(単位面積、単位圧力当り透過容積) と小さく(PETは3.0×10<sup>-12</sup>)であり、かつ写真フィル ムで使われた長い歴史があり多くのノウハウが集積され ているからである.また、低価格であることも見逃せな い魅力である.

ゼラチン被覆銅ナノ粒子の造りかたは、米澤氏が論 文[1] 表題に "One-pot Preparation" と表現したように 簡便なプロセスでかつ余剰廃棄物が少ないグリーンな 製法である. 硫酸銅 CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O と酒石酸ナトリウム Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>・2H<sub>2</sub>O の水溶液に、所定量のゼラチンと pH 調整のための水酸化ナトリウム NaOH を加え撹拌して溶 解した後、ヒドラジン N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 水溶液をゆっくりと滴 下した後 1.5 時間ほど撹拌し放置するとダークブラウン 色の " ゼラチン被覆銅ナノ粒子 " の沈殿が得られる. これ を濾過し乾燥する簡単なものであり、しかもこれらの操 作は総て室温・大気圧下で行われる. この時の化学反応は、

$$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$$
$$2Cu^{2+} + 4e^- \rightarrow 2Cu$$

で表わされる.

得られたゼラチン被覆銅ナノ粒子の SEM (走査型電子 顕微鏡)写真を図1に示す. ゼラチンの添加量増大に伴っ て粒径が大きくなっていることが分かる. 図2に示す X 線回折パターンは,それぞれの回折ピークの位置は同じ であるがパターン(a)(図1の試料(a))に比べパター ン(b)(図1の試料(e))のピークの半値幅が大きくなっ



図 1 ゼラチン被覆銅ナノ粒子の SEM 像: ゼラチン添加量(a 8, b 40, c 80, d 200, e 800mg)による粒径変化 [1]



図4 ゼラチン被覆銅ナノ粒子の生成メカニズム [1]

ていることから、 試料 (e) は微細な銅ナノ結晶の集合体 , つまり "particle-in-particle" の構造であることが分かる (図3). このようなことから、このシンプルなプロセス でのゼラチン被覆銅ナノ粒子の生成は図4に示すように, まず還元された銅結晶粒子表面にゼラチンが吸着して約 5-7nm 径の一次粒子ができ、これ等が余剰のゼラチンに より凝集し大粒径に成長する.米澤氏は、粒径を制御で きかつ粒径が揃っていることが.後述する応用面で重要 であることを強調された.

#### 2.2 ゼラチン被覆銅ナノ粒子のペースト化と導電 材料への応用[2][3]

積層セラミックコンデンサ(MLCC)の外部電極には銅 が、内部電極にはニッケルが主に用いられる.積層コン デンサでは日本が世界シェアの60%を占め、特にハイエ ンド品では90%に達しており、重要な電子部品産業であ る. 今後もこのシェアを維持するためには世界に先駆け た素材研究が必要であり、一つのターゲットとして、誘

電体ならびに電極の薄層化が求められている.これまで、 積層コンデンサ向けの電極材料にはニッケル粉が用いら れており、 ニッケル粉による電極部の薄層化は困難な部 分もある. たとえばニッケル (Ni) には、①高周波特性 (導波性)が劣る、②発がん性(金属ニッケルではクラス 2B, 酸化ニッケルではクラス1)が指摘されている(こ のため欧州ではニッケルの使用について報告が必要とさ れている)、③一般に蒸発法で製造されており、粒子径 制御が、特に粒子径の小さいところで難しく、粗大粒子 を含有することが多い,④融点がそれほど低くない(約 1450℃)等の難点があり、新しい材料の開発を我が国が リードする必要がある.

一方で銅微粒子には次のような優位点がある. ①高い 導電性,好適な高周波特性,②低毒性(ニッケルの発が ん性の懸念を回避できる), ③低い融点(約1083℃,省 エネルギープロセスになる), ④2.1で述べたように液 相法による良好な粒径均一性と粗大粒子排除が可能.

そこで、2.1 では CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O を原料にしたが、図 5に示す酸化銅CuOを原料とする生産性と粒径制御に優



図 5 CuO を原料とするゼラチン被覆銅ナノ粒子の製法 [16]



図 6 CuO を原料とするゼラチン被覆銅ナノ粒子の SEM 像 [16]

れる新たなゼラチン被覆銅ナノ粒子の製法を開発した[16]. ①まず,ゼラチンを純水に溶解した後,② CuO を添加し pHを 11 に調整し,撹拌しながら 80℃に昇温する,③次 いでヒドラジン一水和物を添加し CuO を Cu に還元させ, ④クエン酸で pHを 8.5 に調整して一次粒子を凝集させた のち,⑤デカント法で Cu 粒子を回収するシンプルな方法 である.でき上がった各種粒径のゼラチン被覆銅ナノ粒子 の SEM 写真を図6 に示す.粒径をコントロール出来かつ 粒径が良く揃っているのが分かる.

こうして作製された銅微粒子の表面近傍を透過型電子顕 微鏡で観察して得られた像は図7に代表されるが、その表 面はゼラチン(コラーゲン)の2~3層分によって均一に 被覆されており、空気中に数カ月放置しても銅微粒子は容 易に酸化されることはない.これをペースト化し、塗布し たところ、その塗布性も良好であることが分かった(図8).



図 7 CuO を原料とするゼラチン被覆銅 ナノ粒子表面の TEM 像 (提供:米澤 徹氏)

次に,別途作製したチタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub> 超微粒子 ペーストと本ゼラチン被覆銅ナノ粒子ペーストを積層塗 布した状況を図9に示す.共に大粒径粒子は存在しない ので,そのような粗大粒子が存在することによって発生 するトラブルはみられなくなる.これを焼成することに よって図10に断面を示す MLCC が完成する.出来上がっ た MLCC の特性は従来のニッケル電極を使用していたも のと比較して大きな違いはないが、ニッケル電極の場合 に比べて、焼結温度は 300℃程度下げられることが分か り、省エネプロセスが実現できていた.また、高周波特 性の向上もみられた.



図8 ゼラチン被覆銅ナノ粒子のペースト化とその塗布性 (提供:米澤 徹氏)



図9 ゼラチン被覆銅ナノ粒子とチタン酸バリウム粒子の積層塗布体 (提供:米澤 徹氏)



図 10 完成した MLCC とその断面 (提供:米澤 徹氏)



#### 3.1 マイクロ波液中プラズマ装置と作動原理

ナノ金属粒子のグリーン合成には、もうひとつ研究室 独自の液中マイクロ波プラズマ処理がある.米澤研究室 で独自に作製したマイクロ波液中プラズマ装置を図11に 示す [4][6][8]. マイクロ波発振器から発生した 2.45GHz のマイクロ波が直角に曲がった導波管内を伝わって行く. 導波管の途中に先端の尖ったタングステン同軸電極が付 いており、この同軸電極の先端は反応リアクター内に突 き出た構造をしている.マイクロ波が同軸電極を伝搬し, 先端部分で電界が集中することで、マイクロ波のジュー ル熱によって反応リアクター内の水が加熱されて生じた 気泡の中にプラズマが発生する. こうして発生したプラ ズマによって水素ラジカルが発生し、反応リアクター内 に金属イオンがあれば還元され金属ナノ粒子が得られる. また条件を整えれば発生する酸素ラジカルによって金属 酸化物ナノ粒子をつくることもできる [4]. さらに、同軸 電極に白金を用いて条件を整えれば白金が蒸発しリアク ター内の水に冷却されて白金ナノ粒子ができる. この時. 液中に担体になるカーボンを分散させておくと燃料電池 用白金ナノ粒子担持触媒を形成することができる [6].プ ラズマの温度は 6.000K 程度になるので、結晶化度の高い 粒子径約 5nm の白金ナノ粒子ができる. この触媒を用い て、電池モジュー ルに仕上げ、触媒の基本特性に加えて 寿命等の諸特性を取得中とのことである. このように米澤 研究室は学問的研究レベルに止まることなく, 実用化に向 けた産学連携に発展し、ここからまた産業界のニーズを 取り込み次へと研究を展開していくのを特徴としている.

この他,図11(中央下)に示すように貴金属以外の 電極金属(チタン,タングステン,銅などの金属棒)や, 金属塩から対応する金属酸化物ナノ粒子を作製するこ ともできる.このようにマイクロ波液中プラズマ法は, 各種ナノ粒子を簡便に作製できる装置である.出力も 600W位なので低コストで,化学合成だと1時間かかる ものが5分程度でできるなど,ナノ材料の高速・大量合 成に適しており,しかも多くの余分なものを排出しない グリーンな製法と言える.

この装置を使って銅 [5],酸化亜鉛 [4],白金 [6],酸化 タングステン [9],酸化チタン [8] 等のナノ粒子が作製さ れている.以下に銅と酸化チタンの場合を詳述する.

#### 3.2 マイクロ波液中プラズマによるゼラチン被覆 銅ナノ粒子の作製 [5]

2.1で化学還元法によるゼラチン被覆銅ナノ粒子の製 法を述べたが、同様のものをマイクロ波液中プラズマ法 で次のように作製することができる.MLCCの内部電極 やまたインク化しプリンテッド配線用途への応用に強く 期待が持てるものである.

表面保護材のゼラチンと還元助剤のイソアスコルビン 酸を蒸留水に溶解し、NaOH水溶液を加えてpHを12~ 13の間に調整する.この水溶液をプラズマ反応リアク ターに移し、CuSO₄・5H₂Oを加え完全に溶解させた後に、 プラズマ照射を行う.マイクロ波の照射出力を650~ 800Wに調整することで、反応溶液内に安定してプラズ マを発生させることができる.プラズマ照射は反応溶液 の温度が90℃になるまで(おおよそ4~5分)続ける. 得られた生成物はろ過で回収し、残存するCuイオンや還 元助剤、過剰のゼラチンを蒸留水で洗浄し、除去する.

得られたゼラチン被覆銅ナノ粒子の TEM (透過型電子 顕微鏡)写真を図 12 に示す.約 500nm の大きさで,結



図 11 マイクロ波液中プラズマ装置 [4]



図 12 マイクロ波液中プラズマ法で得られた ゼラチン被覆銅ナノ粒子の TEM 像 [5]

晶性を示すファセットを持つ粒子が見られ,その傍らに 見られるコントラストの薄い部分は,ゼラチンの凝集体 である(図12a).粒子の表面部分を拡大して見ると約 10~20nmの厚みで表面をゼラチンがコートしているこ とがわかる(図12b).

次に CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O とゼラチンの量を変化させるこ とにより粒子径の制御ができることを示したのが図 13 である. ゼラチン添加量を同じ 0.25g とした場合, CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oの量を 2.0g とした場合の粒子径は 1µm 以 上であるが (図 13a), CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O の量を 0.5g に減ら すことで粒子径を約 300nm に小さくすることができる (図13b). この結果は、反応溶液中のCu<sup>2+</sup>イオン量が減 少することで、粒子成長に費やされる Cu 原子の量が減少 したためであると思われる.一方, ゼラチン量を 0.25g から 1.0g に増やした場合, CuSO4・5H2O の量にかかわら ず,それぞれ粒子径は減少した(図13c,d).この結果は, 粒子表面を保護するゼラチンの量が増加したため、粒子 成長が抑制されたためであると思われる. また, これら の粒子はCuSO4・5H2Oとゼラチンの添加量を変化させて も、XRD(X線回折)パターンには金属銅のピークのみ が見られる(図14).以上の結果から粒子径をコントロー ルしつつ.かつ酸化物を含まない金属銅ナノ粒子が作製 可能であることが分かる.



図 13 ゼラチン添加量と粒径との関係 [5]



図 14 マイクロ波液中プラズマ法で生成したゼラチン被覆銅ナノ粒子の XRD パターン (a, b, c, d は図 13 に対応) [5]

#### 3.3 Na-dope-TiO2の作製と質量分析への応用 [8][9]

質量分析におけるサンプルのイオン化法の一つに MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization, マトリックス支援レーザー脱離イオン化法)がある.こ の開発と実用化には島津製作所の田中耕一氏の研究成果 に拠るところが大きく、かかる功績により、田中氏には 2002年にノーベル化学賞が授与されたことは、まだ記 憶に新しい.従来のイオン化法では壊れやすかった大型 の生体分子(タンパク質、ペプチド、多糖など)のイオ ン化を可能とし、これにより分子量の大きな高分子化合 物の質量分析が可能となり,医学や生物学,特に生化学 分野を中心に非常に大きな発展をもたらした. また, 分 析に必要なサンプル量がごく微量で良いという利点があ り、フェムトモル (fmol) オーダーから測定可能である. 加えてサンプルの純度に対する要求性も比較的低い. こ れらの特徴が、大量の高純度試料を用意することが難し い生体由来の試料の分析を、一層容易なものにしている. 米澤研究室でも Matrix に工夫を加え,低分子量物質の分 析精度を上げる研究をしてきた [10][11][12][13].

MALDIの原理は、レーザー光によってイオン化されや すい物質をマトリックスとしてサンプルと予め混合して おき、これにレーザーを照射する事でイオン化する.サ ンプルとマトリックスの混合物に窒素レーザー(波長 337nm)のパルスを当てると、マトリックスは瞬時に励 起され、受け取ったレーザーの余剰エネルギーを熱エネ ルギーとして放出する.その結果、マトリックスとサン プルは気化され、同時にマトリックス-サンプル間でプ ロトンの授受が起こってサンプルがイオン化される.こ れを TOF 型(Time of Flight,飛行時間型)質量分析計 の分析部に導入する.生成したイオンは加速電圧(20~ 25kV 前後)を印加されて運動エネルギーを生じ、イオン 検出器まで飛行していく.イオンが受け取るエネルギー は電荷量のみに依存する為,電荷に対する質量(質量電 荷比:m/z)が大きい分子は低速で,逆に小さい分子は高 速で飛行する.この差異により,検出器に到達するまで の時間差からサンプルの質量を割り出す事が可能となる.

マトリックスの役目は、前述の通りレーザーエネルギー 伝達の仲介であるが、イオン化されやすい観点からマト リックスにはレーザーエネルギーを吸収するために、主 に芳香族環を含むものが用いられており、試料は、レー ザーエネルギーからマトリクス分子が変換した熱により 試料基板から脱離するとともに、このマトリクス分子か らプロトンを受け取りソフトイオン化される、ソフトイ オン化とは、分子が脱離するときに分解してフラグメン トイオンを生成することなくイオン化することである.

MALDIの場合、試料のみならずこのマトリクス分子 自体もイオン化する.さらに,マトリクス分子はフラグ メントイオンを生成する. つまり, マトリクス分子に対 してはハードイオン化であり、そのためにフラグメント イオンピークを質量スペクトルに多く示すことになる. MALDI は生体高分子などの高分子の質量分析には強い威 力を発揮するものの,薬物や毒物の分子は,分子量が小 さく、マトリクス分子と同程度の分子量のものもあり、 分析結果に薬物由来の質量ピークとマトリックス由来の 質量ピークが混在し,薬物の分離・同定は困難であると されており、これが MALDI 法の薬物・毒物検出への適用 を妨げる大きな課題であった. MALDI 法は他の質量分析 法よりもスループットが高いため,この問題を克服でき れば、中毒による重篤な患者の出現を減少させることが できる可能性が高い. このマトリックスの "レーザーエネ ルギー伝達を仲介し試料をイオン化する役 "を無機物で実 現できれば、この課題を解決できる.この無機物質の表 面作用を利用したイオン化法を SALDI(Surface Assisted

Laser Desorption / Ionization) という (図 15).

すでに米澤研では、白金や GaP ナノ粒子などをこの用 途に用いて高い SALDI の可能性を見出してきたが、この 役目を TiO<sub>2</sub> で行うことを試みた.特に、TiO<sub>2</sub> に Na を ドープすれば Na イオンが選択的に試料に付加し、試料か らの質量ピークを一つにすることができるはずで、感度 も向上するはずである.先述のマイクロ波液中プラズマ 法によって TiO<sub>2</sub> ナノ粒子への Na イオンのドープを試み、 SALDI に用いた.

図 16 下は、試料プレート上に有機マトリックス DHBA (2,5-dihydroxybenzoic acid)を塗布しその上に被分析試 料である Acetylaminophenol (分子量 151.2)を塗布し たものの MALDI 分析結果である.マトリックスの分解物 に対応するピークは多く見られるが,Acetylaminophenol に Na イオン(原子量 23.0)が付加したm/z 174.2 (=151.2+23.0)に対応するピークは見出せない.図16 上は,試料プレート上に Na-dope-TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を塗布 しその上に被分析試料 Acetylaminophenolを塗布したも のの SALDI 分析結果である.関係のない余分なピーク はほとんどなく,m/z 173.4の所に強いピークがあり, Acetylaminophenol に Na イオンが付加したものであると 考えられた.

現在,これを薬物中毒を防止するための検出にも使お うということで,博士課程学生が研究を重ねており,科





学捜査研究所との共同執筆の論文 [10] もある. 中毒性薬 物・禁止薬物の服用有無の検出は、今は検体に含まれる 官能基を試薬でチェックし、あるレベル以上であれば検 体から成分を抽出するなどして質量分析(MS)を行って 結論を出すようにしている. この抽出操作などのために, 必要な分析に比較的時間がかかることは、様々な観点か ら問題であるし、できるだけ試料をそのまま測定できる ほうが、得られるデータの信憑性の向上にもつながりう る. SALDI 法を使うことでたとえば尿から短時間で薬物 の有無の判定ができるようになれば、急性の薬物中毒を 起こしている場合、原因物質を早期検出し適正な処置も 出来るようになり、中毒による重篤患者の減少に寄与し、 また禁止薬物を摂取しようとする人を減らすことができ る可能性もある. 禁止薬物・中毒性薬物の同定は, 短時 間の分析といえども明確でなければならず、今後もさら なる粒子の改良,技術の改良が必要となる.



米澤研究室ではサンプルを作製すると同時にそのものの 構造や特性を徹底的に解析する.既に前章でも解析結果を 示しているが,ここではあまり広く検討されていないその 場(*In-situ*)観察手法の例を紹介する.ナノ粒子の構造観 察には電子顕微鏡が大いに活躍している.そのなかで,米 澤研究室では TEM 中でナノ粒子試料を直接加熱し,それが 時間と共にどのように変化するかをその場(*In-situ*)で観 察を行ってナノ粒子の多くの特性を明らかにしている.本 手法は,ナノ粒子の基礎的物性を明らかできると同時に, 焼結条件の決定,電極材料・配線材料への応用展開など実 用面で必要とする知見を得ることができる.ここでは,化 学的還元法およびマイクロ波液中プラズマで作製したゼラ チン被覆銅ナノ粒子の熱的挙動解析を紹介する.

その場観察のための TEM 試料ホルダーの観察部の一例を 図 17 に示す.タングステンフィラメントや貴金属フィラ メントヒータ上に試料をセットし,試料周囲には酸素ガス を導入できるようガス導入ノズルが付加されている.これ を用いて,ゼラチン被覆銅ナノ粒子が高真空雰囲気や稀薄 な酸素ガス存在下でどのように変化するかを明らかにした (図 18).

酸素ガスを導入しない場合,ゼラチン層は150℃までは 残っている.さらに180℃にサンプルを昇温しても粒子 の表面形状に変化はない.一方酸素ガスを導入した場合, 140℃で表面に変化が現れ,170℃では小さな隆起が見られ るようになる.TGA-DTA(示差熱・熱重量解析)測定の結 果からこれは亜酸化銅 Cu<sub>2</sub>O の生成であることが分かった. この時点でゼラチン層はみえなくなっている.







図18 加熱によるゼラチン被覆銅ナノ粒子の表面変化 [15]

a)酸素無しの場合



b)酸素ありの場合



図19 加熱によるゼラチン被覆銅ナノ粒子の挙動 [17]

図19に温度範囲を広げた場合の,ゼラチン被覆銅ナノ 粒子の集合体(図1試料(e))の加熱時の変化を示す.試 料近傍に酸素ガスを導入しない場合(図19上),ゼラチン 由来の炭素成分が残っており銅微粒子は温度を上昇させて も焼結しない.450℃以上では粒子内の銅の蒸発・昇華と 近傍でのバルク状態とみられる析出が見られる.一方で酸 素ガスを導入した場合(図19下)は、330℃で銅表面のゼ ラチンが焼失し、440℃では粒子間で焼結が始まっている ことが分かる(図の上部は、下部の黄色の四角内を拡大し たものである).このように、顕微鏡視野の中で加熱できる よう工夫した*In-situ* TEM 観察は、ナノ粒子の酸化や焼結挙 動を知ることができ、ナノ粒子作製後に加工プロセスを伴 う応用上有用な観察ツールである.

このような観察の結果から、ゼラチン被覆銅ナノ粒子ペーストで配線を描き、空気中で加熱すると、ゼラチンは銅表 面を動き回り、銅はネッキングして焼結し連続体の導体に なることが分かった.そしてその形成された導体の表面に ゼラチンが残り酸化防止被膜となっている.また、MLCC 内部電極の場合は高温で焼成するので、ゼラチンは消失し、 残った導体はコンデンサの電極の役割を果たしている.



以上のように,米澤研究室では導電体,触媒,質量分 析試料等の目的にあった金属ナノ粒子を,独自の方法を 編み出しながら作製し,その構造解析から,プロセスや 機能を明らかにしてきた.今後も,引き続き目的に応じ た材料創成を目指して,新しいナノ粒子のグリーン合成 にチャレンジしていくという.当面の主な仕事として, 引き続き導電,触媒,蛍光関連を推進する.

導電体の用途では,酸化しない銅のナノ粒子は MLCC に続いて,太陽電池に用いられる銀配線の置換,パワー 半導体などの接合材料への展開が考えられる.更に今後 大きく展開すると考えられるプリンテッドエレクトロニ クスの進展に貢献できるのではないだろうか.このため には,用途に応じたナノ粒子の創製とその基礎特性に加 え,融解挙動,焼結挙動など興味ある変化についてもしっ かり観察して,今後産業界の求めに応じた銅ナノ材料の 供給を可能にしていく必要がある.触媒では,燃料電池 用の白金ナノ粒子の合成にはマイクロ波液中プラズマ処 理が良いことを突き止めているが、これの実用化に寄与 すると共に更なる高効率・低コスト触媒の創製にチャレ ンジしていかなければならないだろう。蛍光発光ナノ粒 子の合成では、金属ナノ粒子の大きさを制御することに より発現する量子サイズ効果を活用し、より量子収率の 高いナノ粒子の合成や発光波長のチューニング考えたい。 例えば、近赤外の光を出せると、水の吸収がないので生 体分子のマーカーにできる。また蛍光発光の量子収率は、 4% 台だったものが最近の研究成果から 16% にまで向上 してきた。これはレーザーにできるかも知れない。また、 効率よく励起して近赤外光を発光させるようなことも考 えたいと、研究の展開への熱い思いを語られた。



「ニーズと出会うと新しい技術が広がる.NiをCuに置き換えたいというニーズに対し、銅表面の酸化を克服するためにゼラチンという生体由来の高分子の力を活用することを考えた.一つの材料だけでなく、いくつかの材料やアイディアの組合せが有効だった.今後もナノテク展などに出展し、新たなニーズとの出会いを楽しみにしている」とのことである.ニーズとの出会いで見出した新たな課題と研究室での学問的追求によって創成された成果とを結びつけることによって、北海道大学が教育、研究に加えて「第三の使命」として掲げている「研究成果の社会還元」が増えることを期待したい.



- Tetsu Yonezawa, Naoki Nishida, Atsushi Hyono, "Onepot Preparation of Antioxidized Copper Fine Particles with a Unique Strucure by Chemical Reduction at Room Temperature", *Chemistry Letters*, Vol. 39, No. 6, pp.548-549 (2010)
- [2] 米澤徹,塚本宏樹,「銅微粒子の製造方法」,特開 2012-241213 (2012.12.10)
- [3] Tetsu Yonezawa, Shinsuke Takeoka, Hiroshi Kishi, Kiyonobu Ida and Masanori Tomonari, "The preparation of copper fine particle paste and its application as the inner electrode material of a multilayered ceramic capacitor", *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 14, pp.145706 -145710(2008)
- [4] Tetsu Yonezawa, Atsushi Hyono, Susumu Sato, and Osamu Ariyada, "Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles by Using Microwave-induced Plasma in Liquid", *Chemistry Letters*, Vol. **39**, No. 7, pp.783-785 (2010)
- [5] 成島隆, 吉岡隆幸, 宮崎英機, 菅育正, 佐藤進, 米澤徹,

「マイクロ波液中プラズマ法による銅微粒子の合成」, 日本金属学会誌, Vol. **76**, No. 4, pp. 229-233(2012)

- [6] 米澤徹,佐藤進,森邦彦,有屋田修,「液中プラズマ 処理装置,金属ナノ粒子製造方法及び金属担持物製 造方法,銅微粒子の製造方法」,特開 2011-58064 (2011.3.24)
- [7] 愛媛大学大学院理工学研究科 豊田洋通,「液中プラ ズマによるナノ粒子製造方法」, 科学技術振興機 構 キャンパスイノベーションセンター新技術説明会 (2011.7.28)
  http://jstshingi.jp/abst/p/11/1121/cic-tokyoA05.pdf
  http://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/plasma/index.htm
- [8] 米澤 徹、「マイクロ波液中プラズマ処理によるアルカ リ金属および/またはアルカリ土類金属ドープナノ 粒子の製造方法とそれを用いた質量分析方法」、特開 2013-237582(2013.11.28)
- [9] 米澤,「マイクロ波液中プラズマを用いたナノ粒子調製・ナノ粒子へのドーピングならびにその応用」,科学技術振興機構北海道4大学1高専新技術説明会(2013.3.19)

http://jstshingi.jp/abst/p/12/1265/hokkaido04.pdf

- [10] Tetsu Yonezawa, Takashi Asano, Tatsuya Fujino and Hiroshi Nishihara, "Cyclodextrin-supported organic matrix for application of MALDI-MS for forensics. Soft-ionization to obtain protonated molecules of low molecular weight compounds", *Chemical Physics*, Vol. 419, pp.17-22(2013)
- [11]Hideya Kawasaki, Tetsu Yonezawa, Takahiro Watanabe and Ryuichi Arakawa, "Platinum Nanoflowers for Surface-Assisted Laser Desorption/ Ionization Mass Spectrometry of Biomolecules", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 44, pp.16278-16283 (2007)
- [12] Tetsu Yonezawa, Hideaki Tsukamoto, Shinji Hayashi, Yuki Myojin, Hideya Kawasaki and Ryuichi Arakawa, "Suitability of GaP nanoparticles as a surface-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy inorganic matrix and their soft ionization ability", *Analyst*, Vol. **138**, No. 4, pp.995-999 (2013)
- [13] Hideya Kawasaki, Tarui Akira, Takehiro Watanabe, Kazuyoshi Nozaki, Tetsu Yonezawa, and Ryuichi Arakawa, "Sulfonate group-modified FePtCu nanoparticles as a selective probe for LDI-MS analysis of oligopeptides from a peptide mixture and human serum proteins", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. **395**, No. 5, pp.1423-1431 (2009)
- [14] Tetsu Yonezawa, Shigeo Arai, Hironori Takeuchi, Takeo Kamino, and Kotaro Kuroda, "Preparation of naked silver nanoparticles in a TEM column and direct *in-situ* observation of their structural changes

at high temperature", *Chemical Physics Letters*, Vol. **537**, pp.65-68 (2012)

- [15] Tskashi Narushima, Hiroki Tsukamoto and Tetsu Yonezawa, "High temperature oxidation event of gelatin nanoskin-coated copper fine particles observed by *in situ* TEM", *AIP ADVANCES*, Vol. 2, No. 4, p. 042113(2012)
- [16] M. Tomonari, K. Ida, T Yonezawa, H. Yamashita, "Size-controlled Oxidation-Resistant Copper Fine Particles Covered by Biopolymer Nanoskin", *Journal*

*of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 2468-2471 (2008)

[17] Takashi Narushima, Atsushi Hyono, Naoki Nishida, and Tetsu Yonezawa, "In-situ Heating TEM Observation of Microscopic Structural Changes of Size-Controlled Metallic Copper/Gelatin Composite", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12, 7764-7776 (2012)

(真辺 俊勝)