

ガス中蒸発法を用いて生成された金属ナノ粒子の特徴

長 慎一郎^{*1)}

Characteristics of Metal Nanoparticles

Generated by Gas Evaporation Method

CHO Shinichiro^{*1)}

ガス中蒸発法を用いて金属ナノ粒子を気相中で生成し、生成条件と得られる粒子の特徴について調査を行った。ナノ粒子は粒径によってその性質が異なることが知られており、粒径の制御はナノ粒子生成においては重要となる。またナノ粒子は液中に分散させて使用することが多く、液中における分散性も重要である。本研究では Ag ナノ粒子生成時のガス圧と粒径、ナノ粒子化する金属の種類ごとの液中での分散性の違いを調査した。その結果、ガス圧を上昇させることによる粒径の増大が確認された。実験ではガス圧が -0.095 MPa のときに 20 nm から 50 nm 程度の大きさの粒子、 -0.080 MPa の時に 100 nm から 200 nm 程度の大きさの粒子を生成することができた。また Ag, Cu, Ni の 3 種類の金属はエタノール中で異なる分散状態を示した。室温でエタノール中に 1 週間保存した後の粒子は生成直後の粒子と異なる態様に変化することがわかった。

1. 緒言

ナノ粒子とはナノメートル (nm) オーダーの大きさの粒子のことで、一般的には 1 nm ~ 数百 nm 程度の粒子のことを指す。ナノ粒子の対象となる物質は金属から高分子まで多岐にわたる。中でも金属ナノ粒子にはバルクの状態では存在しない特徴が現れることが知られており、産業界での利用が期待されている。その一例に金属をナノサイズまで小さくするとバルクの状態よりも融点が低下するという特徴（融点降下現象）が挙げられる。銀の融点は通常であれば約 960 °C であるが、ナノ粒子にした場合の融点は 200 °C 以下になることが知られている。この特徴を利用すれば金属の焼結を低温で行えるため、ナノ粒子を液中に分散させて基板上に塗布することで熱に弱い基板上への回路や電極の形成が試みられている。

ところでナノ粒子を産業的に利用する場合、生成時に粒径を制御することが重要となる。上記の例で言えば融点降下現象では粒径と融点には相関関係があり、粒径が小さいほど融点の降下幅は大きくなる¹⁾。従って生成時に粒径を制御することで粒子の融点を制御することが可能となるため、ナノ粒子生成において粒径の制御は重要であるといえる。またナノ粒子は上記の例のように液中に分散させて使用することが多いため、液中での分散性も重要となる²⁾。

そこで本研究ではガス中蒸発法を用いて気相中でナノ粒子を生成し、生成時のガス圧と粒径との関係、ナノ粒子化する金属の種類ごとの分散性の違い、時間経過による粒子の変化を調査した。

2. 実験方法

2.1 実験原理

本研究ではナノ粒子気相発生装置（櫛マイクロフェーズ製）を用いて、ガス中蒸発法によりナノ粒子を生成した。ガス中蒸発法の原理と特徴は以下の通りである。

ガス中蒸発法では不活性ガスにより低圧を維持したチャンパー内で、ナノ粒子化する目的の材料金属を加熱し蒸発させる。蒸発した金属はチャンパー内の不活性ガスに衝突しエネルギーを失う。エネルギーを失った金属原子は気相中で粒子を形成する。この際発生する粒子は一つ一つがナノメートルオーダーであるため、これらを収集することで金属ナノ粒子を得ることができる。

ガス中蒸発法ではナノ粒子生成時のガス圧を制御することで、粒径を制御できることが特徴である。また当方法は液中での生成方法に比べて、蒸発させる金属以外の物質がナノ粒子中に混入、付着することが少なく、不純物の少ないナノ粒子を得られることも特徴である。従って複数存在するナノ粒子の生成法の中でも、ナノ粒子化した金属の特性を調査するのに適している方法であると考えられる。

2.2 粒径の測定

本実験ではチャンパー内のガス圧を制御しながら Ag ナノ粒子を生成し、粒径とガス圧との関係を調査した。チャンパー内に充填する不活性ガスには Ar を使い、チャンパー内の圧力測定はナノ粒子気相発生装置に付属のブルドン管真空計によって行った。なお本稿では圧力の表示はブルドン管真空計の表示に合わせて、絶対圧力と大気圧との差

*1) 機械・電気・材料グループ

であるゲージ圧力によって表示する。

表 1 の実験条件により生成した粒子を回収し、FESEM（株式会社日立ハイテク製電界放出型走査電子顕微鏡）を用いて粒径を測定することでガス圧と粒径との関係性を検討した。

表 1 ガス圧制御条件

材料金属	Ag
ガス圧	-0.095 MPa, -0.090 MPa, -0.085 MPa, -0.080 MPa

2.3 エタノール中における粒子の分散性

Ag, Cu, Ni の 3 種類の金属を表 2 の実験条件によりナノ粒子化した。生成した粒子をエタノール中に分散させて室温で 1 週間保存し、それぞれの分散状態を比較した。

表 2 分散性試験条件

材料金属	Ag, Cu, Ni
ガス圧	-0.095 MPa, -0.085 MPa

2.4 時間経過による粒子の変化

Ag, Cu, Ni の 3 種類のナノ粒子を-0.095 MPa で生成し、生成直後の粒子とエタノール中で 1 週間保存した後の粒子をそれぞれ回収し、FESEM により観察することで時間経過による粒子の変化を観察した。

3. 結果および考察

3.1 ガス圧と粒径との関係

表 1 の条件により生成した Ag ナノ粒子の FESEM 像を図 1 に示す。

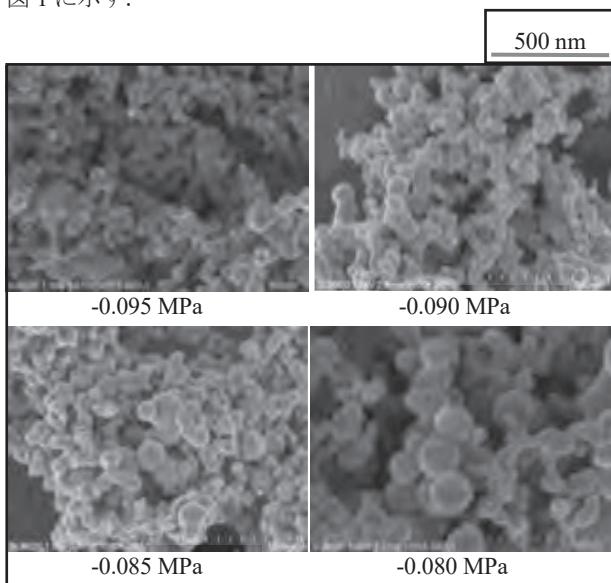


図 1 ガス圧を制御して得られた Ag 粒子の FESEM 像

図 1 の結果から、ガス圧が-0.095 MPa での粒径は 20 nm から 50 nm 程度の大きさであることがわかる。それよりもガス圧を上昇させるに伴い、大きい粒子が徐々に増加し、-0.080 MPa の条件では 100 nm から 200 nm 程度の粒子が確認された。このことからガス圧の上昇により粒径が増大していることがわかる。

ガス圧上昇による粒径の増大にはいくつかの原因が考えられるが、原因の一つとしては以下のような推測が可能である。ガス圧の上昇により蒸発した原子と Ar との衝突頻度は増加するため、高圧条件での金属原子は蒸発源に近い場所でエネルギーを失い粒子になる。蒸発源に近い場所では空間中の金属原子の密度が高いため粒子になる際により多くの原子が一つの粒子になりやすいというものである。

3.2 エタノール中における分散状態

表 2 の条件により生成した粒子をエタノール中に分散させ、室温で 1 週間保存した。1 週間経過した時点での状態を図 2 に示す。Ag は-0.085 MPa では沈殿が生じており、ガス圧の違いによって分散性に違いが見られた。Cu はどちらの条件でも分散を保っていた。Ni は-0.085 MPa の条件ではナノ粒子が発生せず、-0.095 MPa の条件で生成した粒子は沈殿を生じていた。

生成条件によって分散性が異なる原因について、Ag の結果を基に検討すると、より低圧である-0.095 MPa の条件で生成した方が分散状態を保っていたことから、前節の結果を踏まえて、粒径の大きさが分散性に影響を与えていると推測される。しかし Cu や Ni の粒径は次節の図 3 に示す通り、どちらも Ag と同程度の大きさであったため粒径のみによって分散性は決定されないと考えられ、原因については今後生成条件や分析方法を増やして検討していく必要がある。

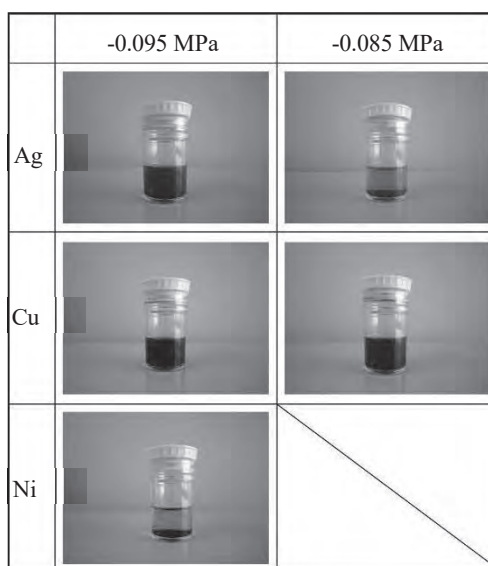


図 2 ナノ粒子のエタノール中での分散状態

3.3 時間経過による粒子の変化

-0.095 MPa の条件で Ag, Cu, Ni のナノ粒子を生成し、直ちに回収した場合と室温でエタノール中に 1 週間保存した後の粒子の FESEM による観察結果を図 3 に示す。生成直後に回収した粒子はどれも粒の形が明確で、粒子一つ一つの輪郭がわかる。一方生成から 1 週間経過後の粒子は、いずれの金属においても粒子同士の間接合が見られる。中でも Cu や Ni は大きく接合しており、粒としての形状がなくなっている部分もみられる。

この原因として以下のような推測が可能である。物質はナノ粒子化することで比表面積(単位質量当たりの表面積)が大きくなり、バルクよりも表面による影響が大きくなる。物質表面の原子は表面自由エネルギーを有しているため、内部の原子よりもエネルギー的に不安定である³⁾。このエネルギーによってナノ粒子、すなわち比表面積が大きい物質には融点降下現象が生じると考えられている。図 3 のように時間の経過によって粒子同士が接合する現象は、比表面積を減少させるものであるから、ナノ粒子の持つエネルギー的な不安定さが解消される際に起こったものと推測される。

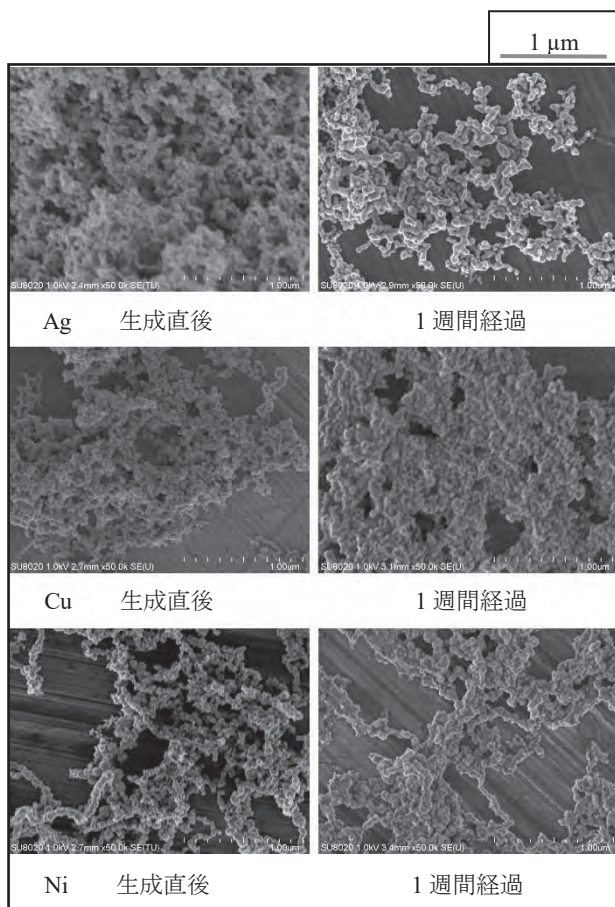


図 3 生成直後と 1 週間経過後の粒子の FESEM 像

4. 結言

ガス中蒸発法を用いてナノ粒子を生成した。生成時のガス圧、材料が異なるナノ粒子を生成し、それぞれを FESEM により観察することにより以下のようなことがわかった。

- (1) Ag ナノ粒子生成時のガス圧を制御することで粒径の変化を確認できた。-0.095 MPa の条件では粒径は 20 nm から 50 nm 程度の大きさであった。一方-0.080 MPa の条件で生成した場合、粒径は 100 nm から 200 nm 程度の大きさであった。これらの結果からガス圧を上昇させることで粒径の増大が確認できた。この原因の一つに粒子生成が起こる位置における空間中の金属原子の密度が関係している可能性がある。
- (2) Ag, Cu, Ni の 3 種類の金属をナノ粒子化し、エタノール中での分散性を確認した。Ag の結果からは粒径が分散性に影響していることが推測される。金属の種類ごとに分散性が異なる原因については生成条件をより細分化することで更なる検討を行う必要がある。
- (3) 生成直後の粒子とエタノール中で 1 週間保存した後の粒子との違いを確認した。FESEM 像を比較した結果、生成直後の粒子の像と比べて生成から 1 週間経過した粒子の像は粒同士が接合し、粒の形状が失われている部分も確認できた。粒の形状が失われている原因の一つとして比表面積を減少させようとする働きが影響していると推測される。

謝辞

本研究の実施にあたり、地方独立行政法人大阪産業技術研究所森之宮センターの柏木行康主任研究員にご助言を頂きました。深く御礼申し上げます。

本研究で使用した電界放出型走査電子顕微鏡、ナノ粒子気相発生装置は、公益財団法人 JKA の「機械振興補助事業」により導入、設置した。



参考文献

- 1) 内藤牧男, 阿部浩也, 野城清, “ナノ粒子プロセスとその応用”, 表面技術, 56 巻, 12 号, p.748-753, 2005
- 2) 神谷秀博, 飯島志行, “ナノ粒子の分散挙動制御とその応用”, 粉砕, 55 巻, p.12-18, 2012
- 3) 十時稔, 石切山一彦, “ナノ在津結晶の融解挙動—その 1. 融点の熱力学的記述と氷の融点—”, 日本ゴム協会誌, 76 巻, 7 号, p.247-254-, 2003