

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5372450号
(P5372450)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24 E
	B 2 2 F 9/24 B
	B 2 2 F 9/24 C

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-245361 (P2008-245361)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成20年9月25日(2008.9.25)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2010-77472 (P2010-77472A)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(43) 公開日	平成22年4月8日(2010.4.8)	(74) 代理人	110001069
審査請求日	平成23年8月2日(2011.8.2)		特許業務法人京都国際特許事務所
特許法第30条第1項適用	「2008年(平成20年)春季第55回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、第3分冊」、平成20年3月27日、社団法人応用物理学会発行 2008年7月29日、 http://www.elsevier.com/locate/cpllett	(74) 代理人	100095670
			弁理士 小林 良平
		(74) 代理人	100155228
			弁理士 市岡 牧子
		(72) 発明者	市村 垂生
			京都府長岡京市友岡1-16-12-109
		(72) 発明者	井上 康志
			大阪府吹田市上山田7-B-201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ナノ粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多価アルコールによって金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子を製造する方法において、

多価アルコールがエチレングリコールであり、且つ金属イオンが銀イオンであるとき、ポリビニルピロリドン及び臭化ナトリウムの存在下で、前記銀イオンを含むエチレングリコール溶液に、該エチレングリコール溶液に対する体積比で毎分0~0.25に制御された酸素を供給することにより、一定の大きさで且つ球状多重双晶の銀ナノ粒子を製造することを特徴とする金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項2】

多価アルコールによって金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子を製造する方法において、

多価アルコールがエチレングリコールであり、且つ金属イオンが銀イオンであるとき、ポリビニルピロリドン及び臭化ナトリウムの存在下で、前記銀イオンを含むエチレングリコール溶液に、該エチレングリコール溶液に対する体積比で毎分0.25~0.45に制御された酸素を供給することにより、一定の大きさで且つワイヤー状の銀ナノ粒子を製造することを特徴とする金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項3】

多価アルコールによって金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子を製造する方法において、

多価アルコールがエチレングリコールであり、且つ金属イオンが銀イオンであるとき、ポリビニルピロリドン及び臭化ナトリウムの存在下で、前記銀イオンを含むエチレングリコール溶液に、該エチレングリコール溶液に対する体積比で毎分0.45～0.65に制御された酸素を供給することにより、一定の大きさで且つパイピラミッド状の銀ナノ粒子を製造することを特徴とする金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項4】

多価アルコールによって金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子を製造する方法において、

多価アルコールがエチレングリコールであり、且つ金属イオンが銀イオンであるとき、ポリビニルピロリドン及び臭化ナトリウムの存在下で、前記銀イオンを含むエチレングリコール溶液に、該エチレングリコール溶液に対する体積比で毎分0.65～0.80に制御された酸素を供給することにより、一定の大きさで且つキューブ状の銀ナノ粒子を製造することを特徴とする金属ナノ粒子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、局在表面プラズモンを利用したプラズモンセンサや表面増強ラマン散乱分光の電場増強プローブ等に用いられる金属ナノ粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

粒子径が数十ナノメートルから数百ナノメートルの金属ナノ粒子は、光が照射されることにより局在表面プラズモン共鳴が起こり、局所的な電場増強や発色といった特異な光学特性を示す。表面増強ラマン分光といったナノ領域の光学計測法、プラズモンセンサ、オプトエレクトロニックデバイス等は金属ナノ粒子の特異な光学特性を利用したものであり、このような金属ナノ粒子を用いた応用研究が様々な分野で展開されている。

20

局在表面プラズモン共鳴による電場増強や光吸収は金属ナノ粒子の大きさや形状によって異なることから、金属ナノ粒子の大きさや形状を制御することは金属ナノ粒子の応用研究において非常に重要である。

【0003】

金属ナノ粒子の製造方法は、トップダウン型の方法とボトムアップ型の方法に大別される。トップダウン型の製造方法はバルク物質を粉砕して金属ナノ粒子を製造する方法であり、例えば集光イオンビーム(FIB)法や電子線リソグラフィー法が挙げられる。トップダウン型の方法は、加工分解能が数十ナノメートル程度に制限される上、金属の結晶面を選択したり、制御したりすることが困難である。

30

【0004】

ボトムアップ型の製造方法は、さらに固相法、気相法、液相法の三種類に分類される。これらのうち液相法は、溶液中での金属イオンの還元反応を利用して金属結晶を自己成長させる方法であり、ナノメートルオーダーの精密さで金属ナノ粒子の形状や結晶性を制御できる(非特許文献1、非特許文献2参照)。しかし、合成に時間がかかる上、ナノ粒子の構造制御のためには多くのパラメータを最適化する必要があり、熟練を要するという問題があった。

40

【非特許文献1】Y. Sun and Y. Xia, Science, 298(2002)2176-2179

【非特許文献2】B. J. Wiley, Y. Xiong, Zhi-Yuan Li, Y. Yin, and Y. Xia, Nano Lett., Vol.6, No.4(2006)765-768

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、大きさ及び形状が揃った金属ナノ粒子を容易に製造し得る方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するために成された本発明は、多価アルコールによって金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子を製造する方法であって、多価アルコールがエチレングリコールであり、且つ金属イオンが銀イオンであるとき、ポリビニルピロリドン及び臭化ナトリウムの存在下で、前記銀イオンを含むエチレングリコール溶液に、該エチレングリコール溶液に対する体積比で毎分0～0.25に制御された酸素を供給することにより、一定の大きさで且つ球状多重双晶の銀ナノ粒子を製造することを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

上記したように本発明では、酸素を供給しなくても、エチレングリコールの還元作用により球状多重双晶の銀ナノ粒子が得られるが、酸素供給量が体積比で毎分0～0.25であれば、得られる銀ナノ粒子の大部分が球状多重双晶となる。

10

【 0 0 0 8 】

また、エチレングリコール溶液に対する酸素供給量を、当該エチレングリコール溶液に対する体積比で毎分0.25～0.45に制御することによりワイヤー状の銀ナノ粒子を得ることができ、毎分0.45～0.65に制御することによりパイピラミッド状の銀ナノ粒子を得ることができ、毎分0.65～0.80に制御することによりキューブ状の銀ナノ粒子を得ることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、銀イオンを含むエチレングリコール溶液に対する酸素供給量を調整することにより、得られる銀ナノ粒子の形状及び大きさを制御することができ、しかも、形状及び大きさが均一な銀ナノ粒子を容易に製造することができる。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、酸素による酸化的エッチング作用により多重双晶等の結晶性の低い金属粒子を選択的に除去し、結晶性の高い金属粒子のみを成長させて形状及び大きさの揃った金属ナノ粒子を得る方法である。

即ち、本発明は、多価アルコールによって金属イオンを還元することにより金属ナノ粒子を製造する、いわゆるポリオール法と呼ばれる金属ナノ粒子の製造方法において、前記金属イオンを含む多価アルコール溶液に一定流量で酸素を供給することにより、一定の大きさで且つ一定形状の金属ナノ粒子を製造することを特徴とする。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の方法では、金属イオンが還元されて多価アルコール溶液中に金属が析出する。一方、酸素の存在により多価アルコール溶液中に析出した金属が逆に酸化され、金属表面から金属原子がイオン化して溶け出す。還元作用による微粒子の成長速度と、酸化作用による微粒子の溶解速度は、微粒子の結晶構造に依存する。このため、多価アルコールの還元作用と酸素の酸化作用のバランスにより、特定の結晶構造の成長が抑制されたり、促進されたりして、最終的に得られる粒子の結晶構造が選択される。従って、酸素供給量を調節することにより得られる金属ナノ粒子の構造(形状、大きさ)を制御することができる。

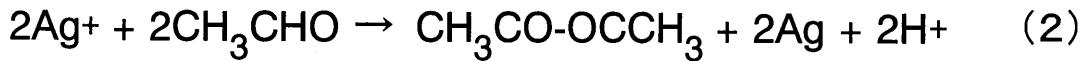
40

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を、銀イオンを多価アルコールの一つであるエチレングリコールで還元することにより銀ナノ粒子を製造する方法を例に挙げて説明する。

下記の式(1)はエチレングリコールの平衡式を、式(2)は銀イオンを含むエチレングリコール溶液の酸化還元反応式を示している。

【数 1】



式(2)に示すように、エチレングリコール溶液中で銀イオンは還元され、銀粒子となって析出する。

【0013】

反応の初期段階では、エチレングリコール溶液中には様々な形状の種となる結晶が混在する。これら種となる結晶はエチレングリコールの還元作用によって特定形状の結晶に成長する。例えば図1に示すように、単結晶はキューブ状、単双晶はバイピラミッド状、十面多重双晶はワイヤー状、多重双晶は球状の結晶にそれぞれ成長する。

【0014】

これに対して、反応中、エチレングリコール溶液に酸素ガスを連続的に供給すると、還元反応により析出した銀の一部が酸化され、銀原子がイオン化して溶け出す。この作用は酸化的エッチング作用と呼ばれる。

金属の酸化的エッチングに対する活性は格子欠陥の数によって異なる。即ち、格子欠陥の数が多い結晶構造ほど金属表面に酸素が吸着し易く、酸化的エッチングされ易いため、少ない酸素量でも酸化的エッチングが誘起されることになる。

【0015】

エチレングリコール溶液に含まれる種となる銀結晶についてみると、格子欠陥の数は、単結晶、単双晶、十面体多重双晶、多重双晶の順に多い。このため、単結晶よりも単双晶、単双晶よりも十面体多重双晶、十面体多重双晶よりも多重双晶の方が、それぞれ酸化的エッチングされ易い。

一方、結晶構造のエントロピックな安定性からは、格子欠陥の多い結晶構造が形成されやすいため、多重双晶、十面体多重双晶、単双晶、単結晶の量的順列で析出する。従って、エチレングリコール溶液への酸素供給量を調整することにより、対応する量以上の格子欠陥を持つ結晶構造の微粒子が全てエッチング除去され、この結果、所望の形状の銀ナノ粒子を合成することが可能になる。

【0016】

本発明においては、結晶性が高く、均一な形状の金属ナノ粒子を効率よく生成させる観点から、反応溶液中にポリビニルピロリドンが存在させることが好ましい。図2に示すように、銀の単結晶の場合に反応溶液中にポリビニルピロリドンが存在すると、(100)面にポリビニルピロリドンが吸着して成長が制限される。このため、(111)面が成長してキューブ状の銀ナノ粒子を安定的に生成することができる。また、ポリビニルピロリドンは微粒子同士が吸着するのを防ぎ、反応を安定化する作用を持つ。

【0017】

次に、具体的な実施例を示して本発明を更に詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、適宜の変更が可能である。

【実施例】

【0018】

ビーカー中に5mlのエチレングリコールを入れ、攪拌しながら酸素ガスを所定の流量で供給し、160℃に設定したオイルバス中で1~2時間加熱することによりエチレングリコール中の水分を除去した。この後、オイルバス中での加熱及び酸素ガスの供給を継続しながら94mMの硝酸銀、144mMのポリビニルピロリドン(PVP)と0.11mMの臭化ナトリウムを含む2種のエチレングリコール溶液を3mlずつ、流量45ml/hでエチレングリコールの入ったビーカーに同時に注入した。臭化ナトリウムの作用は不明だが、臭化ナトリウムを添加することにより結晶性の高いキューブ状、バイピラミッド状の結晶を安定的に成長させ

10

20

30

40

50

ることができる。2種のエチレングリコール溶液の注入が終了した後、約2時間放置し、銀ナノ粒子を成長させた。反応は図3に示した装置を用いて行った。反応中はエチレングリコールの蒸発を防ぐため、ビーカーをアルミニウム製の蓋で覆った。また、反応中、酸素ガスの供給は継続して行った。

【0019】

なお、この実施例では反応時間を2時間にしたが、30分間～8時間の間であれば銀ナノ粒子が生成されることを本発明者は確認している。

また、エチレングリコールに溶存酸素が存在する場合には、微量の鉄イオンを予めエチレングリコールに添加しておくとの良い。鉄イオンの添加量はエチレングリコール中の溶存酸素量に依存するが、通常は100 μ M程度である。鉄イオンを添加することにより当該鉄イオンがエチレングリコール中の溶存酸素と結合するため、溶存酸素によって酸化的エッチング作用が進行することを防止することができる。従って、エチレングリコール溶液に供給する酸素ガス流量に応じた形状の銀ナノ粒子を安定的に得ることができる。

【0020】

図4～図8は、酸素流量を2ml/min、4ml/min、6ml/min、8ml/min、10ml/min以上に調整したときに生成された銀ナノ粒子の電子顕微鏡(SEM)写真を示している。

図4に示すように、酸素流量が2ml/minのときは、球状の銀ナノ粒子が得られた(収率: ~90%)。

図5に示すように、酸素流量が4ml/minのときは、ワイヤー状の銀ナノ粒子が得られた(収率: ~80%)。

図6に示すように、酸素流量が6ml/minのときは、パイピラミッド状の銀ナノ粒子が得られた(収率: ~60%)。

図7に示すように、酸素流量が8ml/minのときは、キューブ状(立方体状)の銀ナノ粒子が得られた(収率: ~100%)。

又、いずれの形状の銀ナノ粒子においても、大きさ、形状共に均一であった。

一方、図8に示すように酸素流量が10ml/min以上のときは、主にキューブ状の銀ナノ粒子が得られるもののその大きさは不均一であった。また、キューブ状以外の形状の銀ナノ粒子も含まれていた。これは、酸素の供給過剰のため、一部の単結晶キューブに酸化的エッチングが作用したためと考えられる。

【0021】

図9は、酸素流量及び酸素流量のエチレングリコール溶液量に対する体積比と得られた銀ナノ粒子の収率の関係を示す図、図10は酸素流量及び酸素流量のエチレングリコール溶液量に対する体積比と主に得られる結晶構造の関係を示す図である。

これらの図に示すように、酸素流量及びそのエチレングリコール溶液量に対する体積比が増えるに従って生成される結晶構造が球状多重双晶から、ワイヤー状、パイピラミッド状、キューブ状に変化することが分かる。

従って、本実施例によれば、酸素流量を調整することにより得られる銀ナノ粒子の形状を制御することができる。

【0022】

次に、得られた銀ナノ粒子の光学特性について調べた結果を次に示す。

図11、図12は、図7に示す銀ナノ粒子、図8に示す銀ナノ粒子を純水中に分散させて消光スペクトルを測定した結果を示す。これらの図に示すように、大きさが均一な銀ナノ粒子では特徴的なピーク(図11において矢印で示す)が観察されたが、不均一な銀ナノ粒子では消光波長が平均化されるため、ピークは観察されなかった。

また、図7に示す銀ナノ粒子、図8に示す銀ナノ粒子をカバーガラス上に分散させて暗視野観察を行ったところ、図13(a)及び(b)に示す結果が得られた。図13(a)に示すように、大きさが均一なキューブ状の銀ナノ粒子では均一な散乱色(散乱光スペクトル)を示したが、図13(b)に示すように、大きさ、形状共に不均一な銀ナノ粒子では散乱光の色も不均一であった。

更に、図7に示す銀ナノ粒子の表面に4-アミノチオフェノールの単分子膜を形成した

10

20

30

40

50

単一粒子による表面増強ラマン分光 (SERS) を測定したところ図 1 4 に示す結果が得られた。この結果から、本発明の製造方法で得られた大きさが均一なキューブ状の銀ナノ粒子は、ラマン散乱光の増強効果を有することが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】多価アルコールによる銀イオンの還元反応における種となる銀結晶と最終的な結晶との関係を示す図。

【図2】ポリビニルピロリドンの作用を説明するための図。

【図3】本発明の実施例で用いた実験装置の図。

【図4】酸素流量を2ml/minに調整したときに生成される銀ナノ粒子のSEM写真。

10

【図5】酸素流量を4ml/minに調整したときに生成される銀ナノ粒子のSEM写真。

【図6】酸素流量を6ml/minに調整したときに生成される銀ナノ粒子のSEM写真。

【図7】酸素流量を8ml/minに調整したときに生成される銀ナノ粒子のSEM写真。

【図8】酸素流量を10ml/minに調整したときに生成される銀ナノ粒子のSEM写真。

【図9】酸素流量及び酸素流量のエチレングリコール溶液量に対する体積比と得られた銀ナノ粒子の収率の関係を示す図。

【図10】酸素流量及び酸素流量のエチレングリコール溶液量に対する体積比と主に得られる結晶構造の関係を示す図。

【図11】図7に示す銀ナノ粒子を純水中に分散させて測定した消光スペクトル。

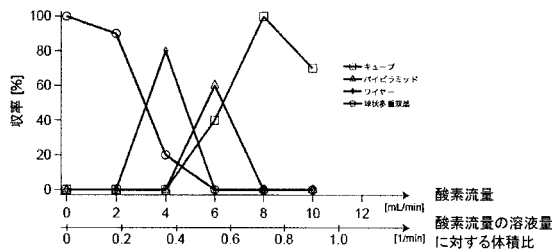
【図12】図8に示す銀ナノ粒子を純水中に分散させて測定した消光スペクトル。

20

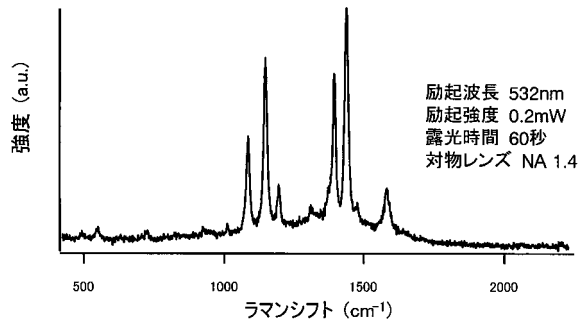
【図13】図7及び図8に示す銀ナノ粒子をカバーガラス上に分散させて行った暗視野観察写真。

【図14】図7に示す銀ナノ粒子の表面に4-アミノチオフェノールの単分子膜を形成した単一粒子による表面増強ラマン分光 (SERS) スペクトル。

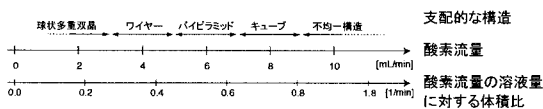
【図9】



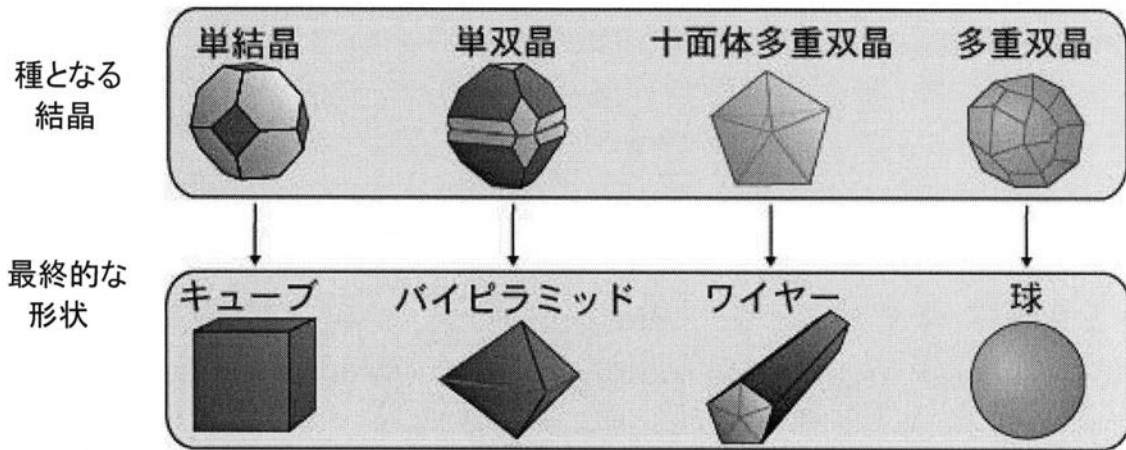
【図14】



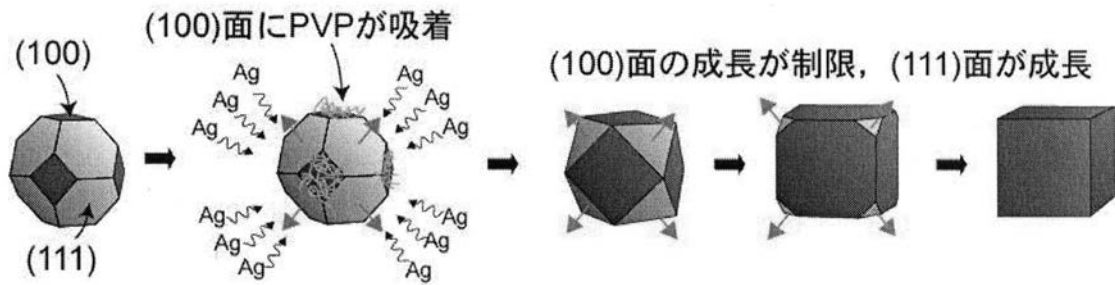
【図10】



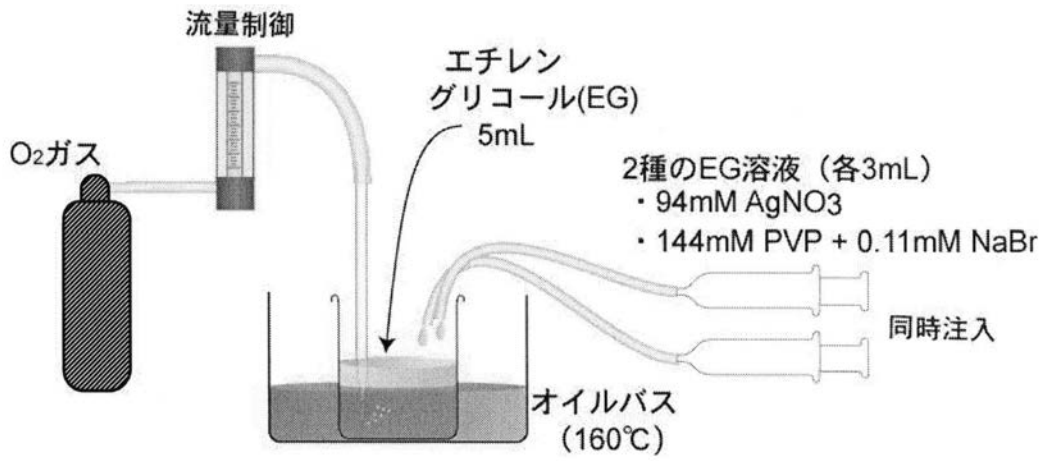
【図1】



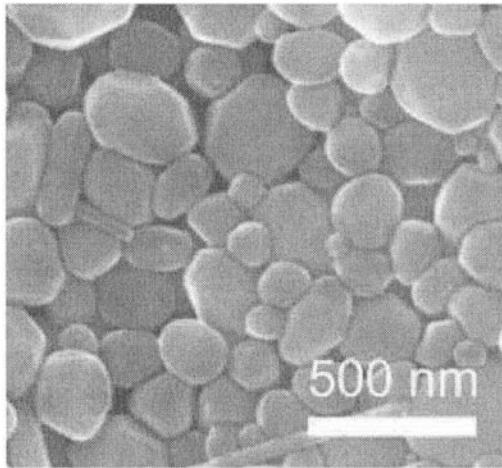
【図2】



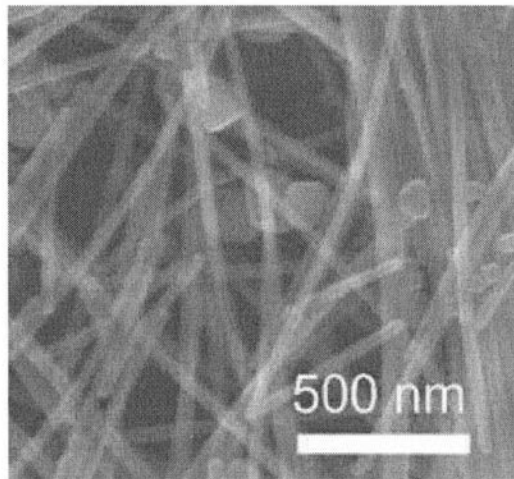
【図3】



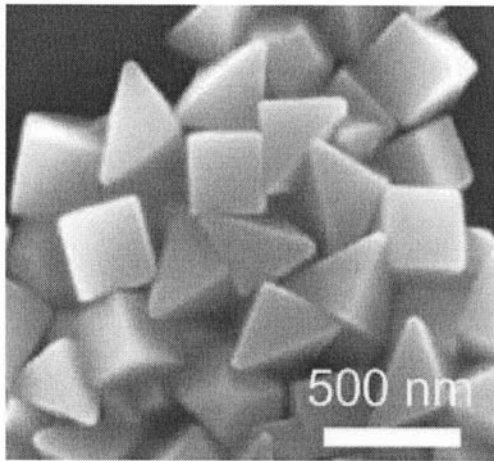
【図4】



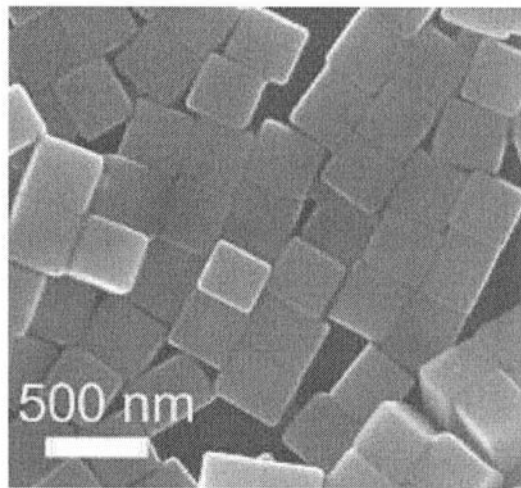
【図5】



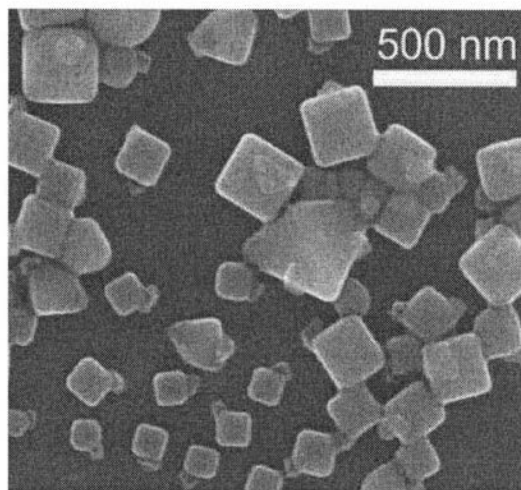
【 図 6 】



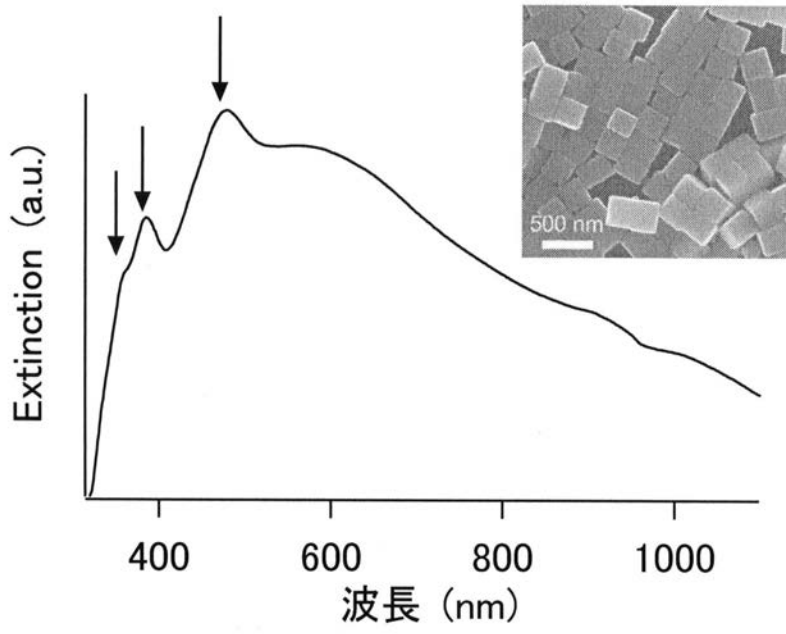
【 図 7 】



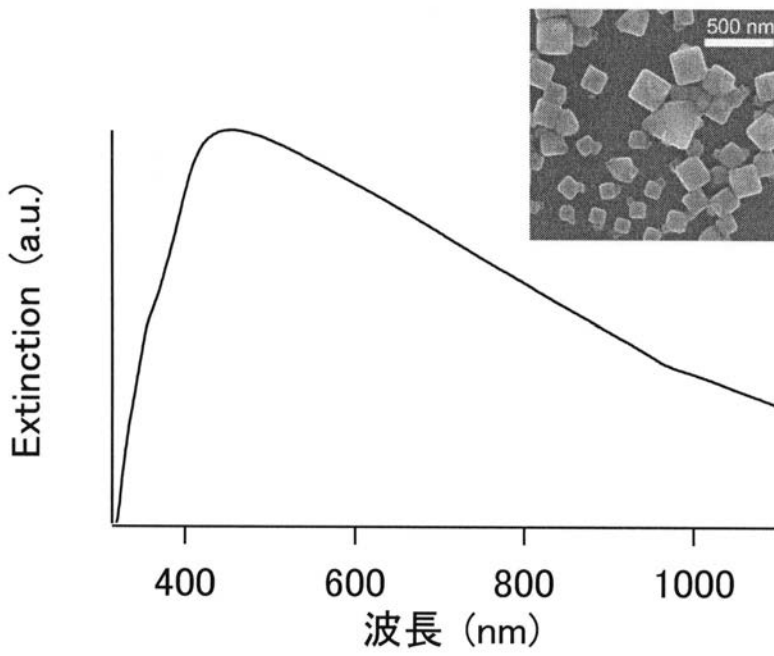
【 図 8 】



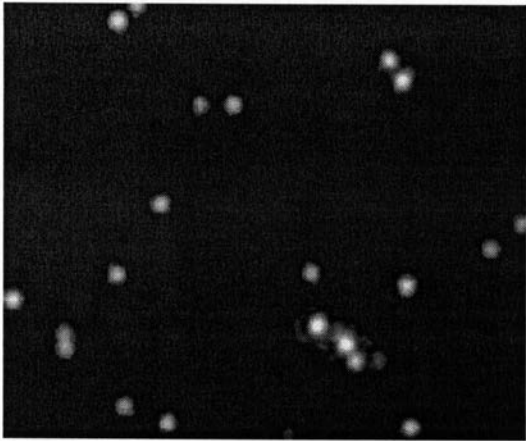
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 13 】



(a)



(b)

フロントページの続き

- (72)発明者 田口 敦清
埼玉県朝霞市仲町2 - 1 - 5 - 806
- (72)発明者 藤井 信太郎
大阪府箕面市粟生新家2 - 1 - 92 - 101
- (72)発明者 河田 聡
大阪府箕面市箕面4 - 1 - 18

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 特開2007 - 019055 (JP, A)
特開2007 - 314869 (JP, A)
特開2008 - 031518 (JP, A)
特開2005 - 023395 (JP, A)
BENJAMIN WILEY et al., Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties, ACCOUNT OF CHEMICAL RESEARCH, 米国, American Chemical Society, 2007年, Vol.40, P.1067~1076
Benjamin Wiley et al., Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species, Langmuir, 米国, American Chemical Society, 2005年, Vol.21, No.18, P.8077~8079

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B22F 9/24