

(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2020-37721

(P2020-37721A)

(43) 公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

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

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-164917 (P2018-164917)	(71) 出願人	504171134
(22) 出願日	平成30年9月3日 (2018.9.3)		国立大学法人 筑波大学
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人
		(74) 代理人	100169764
			弁理士 清水 雄一郎
		(72) 発明者	谷本 久典
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
			大学法人筑波大学内
		(72) 発明者	橋口 和弘
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
			大学法人筑波大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六角板状銀ナノ粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】形状や大きさが揃った六角板状銀ナノ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】クエン酸銀の濃度が0.001mmol/L~0.350mmol/Lかつアンモニアの濃度が0.008mmol/L~26.000mmol/Lである第1の水溶液に銀ナノ粒子を分散させて、銀ナノ粒子を含む第1の水溶液に単色可視光を照射する六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クエン酸銀の濃度が $0.001 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $0.008 \text{ mmol/L} \sim 26.000 \text{ mmol/L}$ である第 1 の水溶液に銀ナノ粒子を分散させて、前記銀ナノ粒子を含む第 1 の水溶液に単色可視光を照射することを特徴とする六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 の水溶液における前記クエン酸銀と前記アンモニアの配合比は、モル比で、 $1 : 8 \sim 1 : 20$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記銀ナノ粒子は、クエン酸銀の濃度が $1.650 \text{ mmol/L} \sim 7.000 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $13 \text{ mmol/L} \sim 140 \text{ mmol/L}$ である第 2 の水溶液に単色可視光を照射して得られたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 の水溶液に照射する前記単色可視光の波長により、六角板状銀ナノ粒子の平均辺長を制御することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】

クエン酸銀の濃度が $1.650 \text{ mmol/L} \sim 7.000 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $13 \text{ mmol/L} \sim 140 \text{ mmol/L}$ である第 3 の水溶液に単色可視光を照射して銀ナノ粒子を形成する工程と、

20

前記第 3 の水溶液を遠心分離して、前記第 3 の水溶液中に前記銀ナノ粒子を沈殿させ、沈殿した前記銀ナノ粒子と上澄み液とを分離する工程と、

前記上澄み液を超純水に置換して、第 4 の水溶液を調製する工程と、

前記第 4 の水溶液に単色可視光を照射する工程と、を含むことを特徴とする六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記第 4 の水溶液に照射する前記単色可視光の波長により、六角板状銀ナノ粒子の平均辺長を制御することを特徴とする請求項 5 に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、六角板状銀ナノ粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

バルク状態の金属では、可視光は自由電子により反射され、特有の金属光沢を示す。しかし、大きさが光の波長よりも小さくなった金属ナノ粒子では、局在プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR) 吸収により特定エネルギーの光に対して強い吸収を示すようになる。球形金属ナノ粒子の場合、LSPR が励起される光エネルギー E_{LSPR} は自由電子密度で決まるため金属種に特有であり、金では約 2.4 eV (波長約 520 nm)、銀では約 3.0 eV (420 nm) となる。球形銀ナノ粒子のコロイド水溶液に可視光を照射することで、三角板状の銀ナノ粒子を形成できることが知られている (例えば、非特許文献 1 参照)。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】 R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, Science, 294 1901

50

(2001) .

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

非特許文献1に記載されている方法では、水溶液の濃度等を調製することにより、得られる銀ナノ粒子の形状や大きさの単分散化が図られている。しかしながら、非特許文献1に記載されている方法では、銀ナノ粒子の形状や大きさを十分に単分散化できないという課題があった。特に、原料過多の状況で銀ナノ粒子を形成する場合、核形成と結晶の成長が同時に進行するため、得られる銀ナノ粒子の形状や大きさに分布が生じる。

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、形状や大きさが揃った六角板状銀ナノ粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

[1] クエン酸銀の濃度が $0.001 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $0.008 \text{ mmol/L} \sim 26.000 \text{ mmol/L}$ である第1の水溶液に銀ナノ粒子を分散させて、前記銀ナノ粒子を含む第1の水溶液に単色可視光を照射することを特徴とする六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

[2] 前記第1の水溶液における前記クエン酸銀と前記アンモニアの配合比は、モル比で、 $1:8 \sim 1:20$ である [1] に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

[3] 前記銀ナノ粒子は、クエン酸銀の濃度が $1.650 \text{ mmol/L} \sim 7.000 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $13 \text{ mmol/L} \sim 140 \text{ mmol/L}$ である第2の水溶液に単色可視光を照射して得られたものである [1] または [2] に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

[4] 前記第1の水溶液に照射する前記単色可視光の波長により、六角板状銀ナノ粒子の平均辺長を制御する [1] ~ [3] のいずれかに記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

[5] クエン酸銀の濃度が $1.650 \text{ mmol/L} \sim 7.000 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $13 \text{ mmol/L} \sim 140 \text{ mmol/L}$ である第3の水溶液に単色可視光を照射して銀ナノ粒子を形成する工程と、前記第3の水溶液を遠心分離して、前記第3の水溶液中に前記銀ナノ粒子を沈殿させ、沈殿した前記銀ナノ粒子と上澄み液とを分離する工程と、前記上澄み液を超純水に置換して、第4の水溶液を調製する工程と、前記第4の水溶液に単色可視光を照射する工程と、を含む六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

[6] 前記第4の水溶液に照射する前記単色可視光の波長により、六角板状銀ナノ粒子の平均辺長を制御する [5] に記載の六角板状銀ナノ粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、形状や大きさが揃った六角板状銀ナノ粒子の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】単色可視光の照射量とクエン酸銀水溶液の吸光度の関係を示す図である。

【図2】六角板状銀ナノ粒子の平均辺長と単色可視光の色および光子エネルギーとの関係を示す図である。

【図3】六角板状銀ナノ粒子の厚さと単色可視光の色および光子エネルギーとの関係を示す図である。

【図4】単色可視光の光子エネルギーと吸収ピークの位置の関係を示す図である。

【図5】単色可視光の照射量と吸収ピークの位置の関係を示す図である。

【図6】緑色光を照射する前と照射した後の六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液の吸収ピークの位置を示す図である。

【図7】シアン色光を照射する前と照射した後の六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水

10

20

30

40

50

溶液の吸収ピークの位置を示す図である。

【図 8】緑色光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を示す図である。

【図 9】緑色光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を示す図である。

【図 10】緑色光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像である。

【図 11】緑色光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像である。

【図 12】シアン色光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を示す図である。

【図 13】シアン色光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を示す図である。

【図 14】シアン色光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像である。

【図 15】シアン色光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

10

【0009】

本発明の六角板状銀ナノ粒子の製造方法の実施の形態について説明する。

なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0010】

(1) 第1の実施形態

[六角板状銀ナノ粒子の製造方法]

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法は、クエン酸銀の濃度が $0.001 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $0.008 \text{ mmol/L} \sim 26.000 \text{ mmol/L}$ である第1の水溶液に銀ナノ粒子を分散させて、銀ナノ粒子を含む第1の水溶液に単色可視光を照射する。本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法は、粒子径が揃った(単分散化した)六角板状銀ナノ粒子を製造する方法である。

20

【0011】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、水に、クエン酸銀とアンモニアを溶解して、クエン酸銀の濃度が $0.001 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $0.008 \text{ mmol/L} \sim 26.000 \text{ mmol/L}$ である第1の水溶液を調製する。

第1の水溶液に用いられる水は、特に限定されないが、不純物がほとんど含まれないため、より粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られ易いことから、超純水であることが好ましい。

30

【0012】

第1の水溶液におけるクエン酸銀 ($\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) の濃度は $0.001 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ であり、 $0.010 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ であることが好ましく、 $0.100 \text{ mmol/L} \sim 1.650 \text{ mmol/L}$ であることがより好ましい。

第1の水溶液におけるクエン酸銀の濃度が上記下限値未満では、第1の水溶液に単色可視光を照射しても、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られない。一方、第1の水溶液におけるクエン酸銀の濃度が上記上限値を超えると、第1の水溶液に対する単色可視光の照射で粒子径が小さい銀ナノ粒子が新たに形成され始め、その銀ナノ粒子が六角板状銀ナノ粒子の単分散化を阻害する。

40

【0013】

第1の水溶液におけるアンモニア (NH_3) の濃度は $0.008 \text{ mmol/L} \sim 26.000 \text{ mmol/L}$ であり、 $0.080 \text{ mmol/L} \sim 5.600 \text{ mmol/L}$ であることが好ましく、 $0.160 \text{ mmol/L} \sim 5.600 \text{ mmol/L}$ であることがより好ましい。

第1の水溶液におけるアンモニアの濃度が上記下限値未満では、第1の水溶液に単色可視光を照射しても、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られない。一方、第1の水溶液におけるアンモニアの濃度が上記上限値を超えると、銀イオンに対する単色可視光の照射による還元が起こらなくなるため、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られない。

【0014】

50

第1の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比は、モル比で、1:8~1:20であることが好ましく、1:12~1:20であることがより好ましく、1:12~1:16であることがさらに好ましい。

第1の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比が、モル比で、1:20未満の低アンモニア濃度状態ではクエン酸銀が溶解されず、第1の水溶液に単色可視光を照射しても、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られない。一方、第1の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比が、モル比で、1:8を超えると、銀イオンに対する単色可視光の照射による還元が起こらなくなるため、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られない。

【0015】

第1の水溶液における銀ナノ粒子密度は 10^{12} 個/cm³以下であることが好ましい。

第1の水溶液における銀ナノ粒子密度が上記の範囲内であれば、第1の水溶液に単色可視光を照射することにより、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られ、また、第1の水溶液に対する単色可視光の照射で粒子径が小さい銀ナノ粒子が新たに形成されることがない。

【0016】

第1の水溶液における銀ナノ粒子密度(個/cm³)は、以下のようにして測定される。

水溶液の紫外可視吸光度測定において、LSPRによる吸光ピーク強度は銀ナノ粒子密度に比例する。銀ナノ粒子密度が公知の水溶液に対する光吸収スペクトルからLSPRによる吸収ピーク強度に対して銀ナノ粒子密度の検量を行い、その値に基づいて第1の水溶液における銀ナノ粒子密度を評価する。

【0017】

第1の水溶液に分散させる銀ナノ粒子は、特に限定されず、例えば、球形の銀ナノ粒子、三角板状の銀ナノ粒子、後述する製造方法によって製造した粒子径が不揃いの六角板状銀ナノ粒子等が挙げられる。粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子を形成し易い点から、第1の水溶液に分散させる銀ナノ粒子は、後述する製造方法によって製造した粒子径が不揃いの六角板状銀ナノ粒子が好ましい。以下、本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法で得られる粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子を第1の粒子、後述する製造方法によって製造した粒子径が不揃いの六角板状銀ナノ粒子を第2の粒子と言う。

【0018】

第2の粒子は、以下の製造方法によって製造することができる。

第2の粒子の製造方法を説明する。

水に、クエン酸銀とアンモニアを溶解して、クエン酸銀クエン酸銀の濃度が1.650 mmol/L~7.000 mmol/Lかつアンモニアの濃度が13 mmol/L~140 mmol/Lである第2の水溶液を調製し、この第2の水溶液に単色可視光を照射する。これにより、水溶液中に第2の粒子が形成される。

第2の水溶液に用いられる水は、特に限定されないが、不純物がほとんど含まれないため、六角板状銀ナノ粒子が形成され易いことから、超純水であることが好ましい。

【0019】

第2の水溶液におけるクエン酸銀の濃度は1.650 mmol/L~7.000 mmol/Lであることが好ましく、2.000 mmol/L~6.000 mmol/Lであることがより好ましく、2.000 mmol/L~3.000 mmol/Lであることがさらに好ましい。

第2の水溶液におけるクエン酸銀の濃度が上記下限値未満では、第2の水溶液に単色可視光を照射しても、第2の粒子が得られない。一方、第2の水溶液におけるクエン酸銀の濃度が上記上限値を超えると、クエン酸銀が完全に溶解しない。

【0020】

第2の水溶液におけるアンモニアの濃度は13 mmol/L~140 mmol/Lであ

10

20

30

40

50

ることが好ましく、 $13\text{ mmol/L} \sim 96\text{ mmol/L}$ であることがより好ましく、 $24\text{ mmol/L} \sim 48\text{ mmol/L}$ であることがさらに好ましい。

第2の水溶液におけるアンモニアの濃度が上記下限値未満では、第2の水溶液に単色可視光を照射しても、第2の粒子が得られない。一方、第2の水溶液におけるアンモニアの濃度が上記上限値を超えると、単位光照射量当たりの銀ナノ粒子の形成量が減少し、第2の粒子が得られ難くなる。

【0021】

第2の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比は、モル比で、 $1:8 \sim 1:20$ であることが好ましく、 $1:12 \sim 1:20$ であることがより好ましく、 $1:12 \sim 1:16$ であることがさらに好ましい。

10

第2の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比が、モル比で、 $1:20$ 未満の低アンモニア濃度状態ではクエン酸銀が溶解されず、第2の水溶液に単色可視光を照射しても、第2の粒子が得られない。一方、第2の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比が、モル比で、 $1:8$ を超えると、銀イオンに対する単色可視光の照射による還元が起こらなくなるため、六角板状銀ナノ粒子が得られない。

【0022】

クエン酸銀とアンモニアを含む第2の水溶液に照射する単色可視光は、波長 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の光のうち、1つの振動数または波長のみからなる光の波である。

本実施形態では、形成される六角板状銀ナノ粒子の平均辺長（六角形の一辺の長さの平均）を勘案して、単色可視光を選択し、第2の水溶液に照射する。

20

【0023】

第2の水溶液に照射する単色可視光の光子エネルギーは、 $1.68\text{ eV} \sim 3.40\text{ eV}$ であることが好ましく、 $1.68\text{ eV} \sim 2.77\text{ eV}$ であることがより好ましく、 $1.98\text{ eV} \sim 2.46\text{ eV}$ であることがさらに好ましい。

第2の水溶液に照射する単色可視光の光子エネルギーが上記下限値未満では、第2の粒子が得られない。一方、第2の水溶液に照射する単色可視光の光子エネルギーが 2.77 eV を超えると、六角板状銀ナノ粒子に加えて球形の銀ナノ粒子が形成され始め、 3.40 eV を超えると、球形の銀ナノ粒子のみが形成される。

【0024】

第2の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間は、特に限定されず、例えば、 $1.1\text{ mW/cm}^2 \sim 2.4\text{ mW/cm}^2$ の強度において、1時間 ~ 36 時間であることが好ましい。

30

第2の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間が上記の範囲内であれば、第2の粒子を十分に形成することができる。

【0025】

単色可視光の照射が終了した第2の水溶液中には、第2の粒子と、銀イオンと、銀ナノ粒子の種（粒子径が 10 nm 以下の球形の粒子）とが含まれる。

これらの中でも、本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法で用いられるのは、第2の粒子である。そこで、単色可視光の照射が終了した第2の水溶液を遠心分離して、第2の水溶液中に第2の粒子を沈殿させ、沈殿した第2の粒子と上澄み液とを分離して、第2の粒子を回収する。分離した上澄み液には、銀イオンと銀ナノ粒子の種が含まれる。

40

遠心分離の強度は、第2の粒子と、銀イオンおよび銀ナノ粒子の種を含む上澄み液とを分離できれば、特に限定されないが、例えば、相対遠心加速度（Relative Centrifugal Force：RCF）を 9400 G とする。また、遠心分離の時間を30分とする。

【0026】

なお、回収された第2の粒子は、微量の第2の水溶液を含んでいてもよい。この場合には、上記の第1の水溶液を調製する際に、第2の粒子に含まれるクエン酸とアンモニアも合わせて、第1の水溶液におけるクエン酸銀の濃度およびアンモニアの濃度となるように、第1の水溶液を調製する。

50

【0027】

このようにして得られる第2の粒子（六角板状銀ナノ粒子）は、六角形の一辺の長さ（辺長）の平均（平均辺長）が20nm～60nmであることが好ましく、厚さの平均（平均厚さ）が5nm～10nmの粒子であることが好ましい。

【0028】

第2の粒子の平均辺長は、以下のようにして測定される。

電子顕微鏡観察用グリッドに含ナノ粒子水溶液を滴下した後、乾燥し、透過型電子顕微鏡（TEM、商品名：JEM-2010F（200keV）、日本電子株式会社製）により第2の粒子（六角板状銀ナノ粒子）を観察する。100個以上の六角板状銀ナノ粒子について底面積を求め、第2の粒子を正六角形とみなして、正六角形の辺長を評価し、それらの値の平均値を平均辺長とする。

10

【0029】

第2の粒子の平均厚さは、以下のようにして測定される。

電子顕微鏡観察用グリッドに含ナノ粒子水溶液を滴下した後、乾燥し、透過型電子顕微鏡（TEM、商品名：JEM-2010F（200keV）、日本電子株式会社製）により第2の粒子（六角板状銀ナノ粒子）を観察する。このとき、ほぼ直立状態の10個程度の六角板状銀ナノ粒子について、直立状態からの傾き角の影響を幾何学的に勘案しつつ厚さを評価し、それらの値の平均値を平均厚さとする。

100個以上の第2の粒子について底面積を求め、第2の粒子を正六角形とみなして、正六角形の辺長を評価し、それらの値の平均値を平均厚さとする。

20

【0030】

第2の粒子の製造方法において、単色可視光を照射する際の第2の水溶液の温度は、17～45であることが好ましく、36～45であることがより好ましい。

【0031】

球形の銀ナノ粒子を用いる場合、その平均粒子径は、5nm～10nmであることが好ましい。

三角板状の銀ナノ粒子を用いる場合、三角形の一辺の長さの平均（平均辺長）が20nm～60nmであることが好ましく、厚さが5nm～9nmであることが好ましい。

【0032】

第1の水溶液に、上記の銀ナノ粒子（第2の粒子、球形の銀ナノ粒子、三角板状の銀ナノ粒子等）を分散させる方法としては、特に限定されないが、例えば、銀ナノ粒子を、水に対して、分散装置で機械的に分散させる方法等が挙げられる。

30

分散装置としては、例えば、攪拌機等が挙げられる。

【0033】

銀ナノ粒子を含む第1の水溶液に照射する単色可視光は、波長400nm～800nmの光のうち、1つの振動数または波長のみからなる光の波である。

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、照射光で励起されるLSPRにより光エッチング効果が働くことで辺長方向への粒子成長が抑制され、辺長が揃う機構を有効活用することを勘案して、第1の粒子のLSPRが励起される波長と同じか、より長い波長の単色可視光を選択し、銀ナノ粒子を含む第1の水溶液に、単色可視光を照射する。すなわち、本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、第1の水溶液に照射する単色可視光の波長により、最終的に得られる六角板状銀ナノ粒子（第1の粒子）の平均辺長を制御する。

40

【0034】

第1の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間は、特に限定されず、例えば、2.4mW/cm²の強度において、2時間以上であることが好ましい。

第1の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間が上記の範囲内であれば、第2の粒子を十分に単分散化することができる。

【0035】

このようにして得られる第1の粒子（粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子）は、六角形

50

の一辺の長さの平均（平均辺長）が20 nm～70 nmであり、厚さが6 nm～9 nmの粒子である。第1の粒子は、例えば、図8に示すように、平均辺長が42 nm、分散が5 nm²、厚さが約8 nmの六角板状銀ナノ粒子である。

【0036】

第1の粒子の平均辺長は、第2の粒子と同様にして測定される。

第1の粒子の厚さは、第2の粒子と同様にして測定される。

【0037】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法において、単色可視光を照射する際の第1の水溶液の温度は、17～45であることが好ましく、36～45であることがより好ましい。

10

【0038】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、銀ナノ粒子を含む第1の水溶液に単色可視光を照射すると、原料となる銀粒子が厚さを一定に保ったまま面方向に沿って成長し、光の照射量が一定量を超えると、銀粒子の成長が止まる。特に、第1の水溶液に分散させる銀ナノ粒子として、上記の第2の粒子（六角板状銀ナノ粒子）を用いた場合、この第2の粒子が厚さを一定に保ったまま、{111}面方向に沿って成長し、光の照射量が一定量を超えると、銀ナノ粒子の成長が止まる。これにより、粒子径が揃った（単分散化した）六角板状銀ナノ粒子が得られる。

【0039】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法によれば、形状や大きさが揃った（単分散化した）六角板状銀ナノ粒子を製造することができる。

20

【0040】

(2) 第2の実施形態

[六角板状銀ナノ粒子の製造方法]

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法は、クエン酸銀の濃度が1.650 mmol/L～7.000 mmol/Lかつアンモニアの濃度が13 mmol/L～140 mmol/Lである第3の水溶液に単色可視光を照射して銀ナノ粒子を形成する工程（工程A）と、第3の水溶液を遠心分離して、第3の水溶液中に銀ナノ粒子を沈殿させ、沈殿した銀ナノ粒子と上澄み液とを分離する工程（工程B）と、上澄み液を超純水に置換して、第4の水溶液を調製する工程（工程C）と、第4の水溶液に単色可視光を照射する工程（工程D）と、を含む。

30

【0041】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、水に、クエン酸銀とアンモニアを溶解して、クエン酸銀の濃度が1.650 mmol/L～7.000 mmol/Lかつアンモニアの濃度が13 mmol/L～140 mmol/Lである第3の水溶液を調製する。

第3の水溶液に用いられる水は、特に限定されないが、不純物がほとんど含まれないため、より粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子が得られ易いことから、超純水であることが好ましい。

【0042】

第3の水溶液におけるクエン酸銀の濃度は1.650 mmol/L～7.000 mmol/Lであり、2.000 mmol/L～6.000 mmol/Lであることが好ましく、2.000 mmol/L～3.000 mmol/Lであることがより好ましい。

40

第3の水溶液におけるクエン酸銀の濃度が上記下限値未満では、第3の水溶液に単色可視光を照射しても、銀ナノ粒子が得られない。一方、第3の水溶液におけるクエン酸銀の濃度が上記上限値を超えると、クエン酸銀が完全に溶解しない。

【0043】

第3の水溶液におけるアンモニアの濃度は13 mmol/L～140 mmol/Lであり、13 mmol/L～96 mmol/Lであることが好ましく、24 mmol/L～48 mmol/Lであることがより好ましい。

第3の水溶液におけるアンモニアの濃度が上記下限値未満では、第3の水溶液に単色可

50

視光を照射しても、銀ナノ粒子が得られない。一方、第3の水溶液におけるアンモニアの濃度が上記上限値を超えると、単位光照射量当たりの銀ナノ粒子の形成量が減少し、銀ナノ粒子が得られ難くなる。

【0044】

第3の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比は、モル比で、1：8～1：20であることが好ましく、1：12～1：20であることがより好ましく、1：12～1：16であることがさらに好ましい。

第3の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比が、モル比で、1：20未満の低アンモニア濃度状態ではクエン酸銀が溶解されず、第3の水溶液に単色可視光を照射しても、銀ナノ粒子が得られない。一方、第3の水溶液におけるクエン酸銀とアンモニアの配合比が、モル比で、1：8を超えると、銀イオンに対する単色可視光の照射による還元が起らなくなるため、銀ナノ粒子が得られない。

10

【0045】

工程Aでは、第3の水溶液に単色可視光を照射して銀ナノ粒子を形成する。

【0046】

クエン酸銀とアンモニアを含む第3の水溶液に照射する単色可視光は、波長400nm～800nmの光のうち、1つの振動数または波長のみからなる光の波である。

本実施形態では、形成される銀ナノ粒子の大きさを勘案して、単色可視光を選択し、第3の水溶液に照射する。

【0047】

20

第3の水溶液に照射する単色可視光の光子エネルギーは、1.68eV～3.40eVであることが好ましく、1.68eV～2.77eVであることがより好ましく、1.98eV～2.46eVであることがさらに好ましい。

第3の水溶液に照射する単色可視光の光子エネルギーが上記下限値未満では、銀ナノ粒子が得られない。一方、第3の水溶液に照射する単色可視光の光子エネルギーが2.77eVを超えると、六角板状銀ナノ粒子に加えて球形の銀ナノ粒子が形成され始め、3.40eVを超えると、球形の銀ナノ粒子のみが形成される。

【0048】

第3の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間は、特に限定されず、例えば、1.1mW/cm²～2.4mW/cm²の強度において、1時間～36時間であることが好ましい。

30

第3の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間が上記の範囲内であれば、第3の粒子を十分に形成することができる。

【0049】

工程Aにおいて、単色可視光を照射する際の第3の水溶液の温度は、17～45であることが好ましく、36～45であることがより好ましい。

【0050】

単色可視光の照射が終了した第3の水溶液中には、銀ナノ粒子と、銀イオンと、銀ナノ粒子の種（粒子径が10nm以下の球形の粒子）とが含まれる。これらの中でも、本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法で用いられるのは、銀ナノ粒子である。

40

【0051】

そこで、工程Bでは、第3の水溶液を遠心分離して、第3の水溶液中に銀ナノ粒子を沈殿させ、沈殿した銀ナノ粒子と上澄み液とを分離して、銀ナノ粒子を回収する。分離した上澄み液には、銀イオンと銀ナノ粒子の種が含まれる。

【0052】

遠心分離の強度は、銀ナノ粒子と、銀イオンおよび銀ナノ粒子の種を含む上澄み液とを分離できれば、特に限定されないが、例えば、相対遠心加速度（RCF）を9400Gとする。また、遠心分離の時間を30分とする。

【0053】

なお、回収された銀ナノ粒子は、微量の第3の水溶液を含んでいる。

50

【0054】

このようにして得られる銀ナノ粒子は、六角板状銀ナノ粒子、球形の銀ナノ粒子、三角板状の銀ナノ粒子等を含む。

六角板状銀ナノ粒子は、六角形の一辺の長さ（辺長）の平均（平均辺長）が20nm～60nmであることが好ましく、厚さの平均（平均厚さ）が5nm～10nmの粒子であることが好ましい。

【0055】

六角板状銀ナノ粒子の平均辺長および平均厚さは、第1の実施形態と同様にして測定される。

【0056】

球形の銀ナノ粒子を用いる場合、その平均粒子径は、5nm～10nmであることが好ましい。

三角板状の銀ナノ粒子を用いる場合、三角形の一辺の長さの平均（平均辺長）が20nm～60nmであることが好ましく、厚さが5nm～9nmであることが好ましい。

【0057】

工程Cでは、工程Bで分離した上澄み液を超純水に置換して、第4の水溶液を調製する。

すなわち、工程Cでは、工程Bで分離した銀ナノ粒子を、超純水に分散させて、銀ナノ粒子に含まれる微量の第3の水溶液を希釈して、クエン酸銀の濃度が0.001mmol/L～0.350mmol/Lかつアンモニアの濃度が0.8mmol/L～5.5mmol/Lであり、銀ナノ粒子を含む第4の溶液を調製する。ここで、銀ナノ粒子に含まれる微量の第3の水溶液を希釈する倍率は、上記の濃度範囲とすることができれば、特に限定されないが、20倍～1000倍であることが好ましい。

【0058】

工程Dでは、工程Cで調製した第4の水溶液に、単色可視光を照射し、六角板状銀ナノ粒子を形成する。

【0059】

銀ナノ粒子を含む第4の水溶液液に照射する単色可視光は、波長400nm～800nmの光のうち、1つの振動数または波長のみからなる光の波である。

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、照射光で励起されるLSPRにより光エッチング効果が働くことで辺長方向への粒子成長が抑制され、辺長が揃う機構を有効活用することを勘案して、六角板状銀ナノ粒子のLSPRが励起される波長と同じか、より長い波長の単色可視光を選択し、銀ナノ粒子を含む第4の水溶液に、単色可視光を照射する。すなわち、本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、第4の水溶液に照射する単色可視光の波長により、最終的に得られる六角板状銀ナノ粒子の平均辺長を制御する。

【0060】

第4の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間は、特に限定されず、例えば、2.4mW/cm²の強度において、2時間以上であることが好ましい。

第4の水溶液に単色可視光を照射する強度および時間が上記の範囲内であれば、六角板状銀ナノ粒子を十分に単分散化することができる。

【0061】

このようにして得られる、粒子径が揃った六角板状銀ナノ粒子は、六角形の一辺の長さの平均（平均辺長）が20nm～70nmであり、厚さが6nm～9nmの粒子である。六角板状銀ナノ粒子は、例えば、図8に示すように、平均辺長が42nm、分散が5nm²、厚さが約8nmである。

【0062】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法において、単色可視光を照射する際の第4の水溶液の温度は、17～45であることが好ましく、36～45であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0063】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法では、銀ナノ粒子を含む第4の水溶液に単色可視光を照射すると、原料となる銀粒子が厚さを一定に保ったまま面方向に沿って成長し、光の照射量が一定量を超えると、銀粒子の成長が止まる。特に、第4の水溶液に分散させる銀ナノ粒子として、上記の六角板状銀ナノ粒子を用いた場合、この六角板状銀ナノ粒子が厚さを一定に保ったまま、{111}面方向に沿って成長し、光の照射量が一定量を超えると、銀ナノ粒子の成長が止まる。これにより、粒子径が揃った(単分散化した)六角板状銀ナノ粒子が得られる。

【0064】

本実施形態の六角板状銀ナノ粒子の製造方法によれば、形状や大きさが揃った(単分散化した)六角板状銀ナノ粒子を製造することができる。

10

【実施例】

【0065】

以下、実験例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実験例に限定されるものではない。

【0066】

[実験例1]

36の恒温槽で半日以上保管した超純水に、室温のクエン酸銀とアンモニアを添加しながら攪拌して、超純水に、クエン酸銀とアンモニアを溶解して、クエン酸銀の濃度が6.6 mmol/L、アンモニアの濃度が106 mmol/Lのクエン酸銀水溶液を調製した。このとき、室温暗中で、ホットステアラーを用いて水溶液の温度が36になるように調整し、攪拌した。

20

また、調整後のクエン酸銀水溶液は、単色可視光を照射するまで、36の恒温槽で保管した。

このクエン酸銀水溶液に、LED素子から単色可視光(波長:504 nm、光子エネルギー:2.46 eV)を2.4 mW/cm²の強度で5時間照射した。

単色可視光の照射量を、4.2 J/cm²、8.5 J/cm²、13 J/cm²、17 J/cm²、25 J/cm²、34 J/cm²、42 J/cm²として、それぞれの照射強度におけるクエン酸銀水溶液の吸光度を測定した。

クエン酸銀水溶液の吸光度は、光路長1 cmの石英セルにクエン酸銀水溶液を入れ、紫外可視赤外分光光度計(商品名:V-650 iRM、日本分光株式会社製)を用いて測定した。

30

結果を図1に示す。

図1に示す結果から、単色可視光の照射量が多くなるに従って、クエン酸銀水溶液の吸光度が高くなることが分かった。

【0067】

[実験例2]

実験例1で調製したクエン酸銀水溶液に、LED素子から単色可視光を2.4 mW/cm²の強度で照射し、クエン酸銀水溶液中に、六角板状銀ナノ粒子を形成した。

本実験例2では、クエン酸銀水溶液に照射する単色可視光の色と照射強度を以下の通りに変化させた。

40

(i) 赤色(red)光(波長:627 nm、光子エネルギー:1.97 eV)、照射量:190 J/cm²

(ii) 琥珀色(amber)光(波長:590 nm、光子エネルギー:2.10 eV)、照射量:18 J/cm²

(iii) 緑色(green)光(波長:530 nm、光子エネルギー:2.34 eV)、照射量:59 J/cm²

(iv) シアン色(cyan)光(波長:504 nm、光子エネルギー:2.46 eV)、照射量:38 J/cm²

それぞれの単色可視光の照射によって形成された六角板状銀ナノ粒子の平均辺長(D_n)

50

e_x 、単位：nm)と厚さ(t_{hex} 、単位：nm)を測定した。

六角板状銀ナノ粒子の平均辺長と厚さの測定は、透過型電子顕微鏡(TEM、商品名：JEM-2010F(200keV)、日本電子株式会社製)を用いて、六角板状銀ナノ粒子の形態を直接観察することから求めた。電子顕微鏡観察用グリッドに六角板状銀ナノ粒子を含む水溶液を滴下後、乾燥し、電子顕微鏡観察用グリッドに付着したナノ粒子の形態を観察した。100個以上の六角板状銀ナノ粒子について底面積を求め、六角板状銀ナノ粒子を正六角形とみなして、正六角形の辺長を評価し、それらの値の平均値を平均辺長とした。

六角板状銀ナノ粒子の平均辺長と単色可視光の色および光子エネルギーとの関係を図2に、六角板状銀ナノ粒子の厚さと単色可視光の色および光子エネルギーとの関係を図3に示す。

10

図2に示す結果から、波長が長い方から低い方に向かって、かつ、光子エネルギーが低い方から高い方に向かって、六角板状銀ナノ粒子の平均辺長が短くなることが分かった。なお、図2に示す直線は、六角板状銀ナノ粒子の平均辺長(D_{hex})と単色可視光の色および光子エネルギー(E_{hex})の関係を示す直線であり、 $D_{hex} = 140 - 48 \cdot 1 E_{hex}$ で表される。

また、図3に示す結果から、波長および光子エネルギーの異なる単色可視光を照射しても、六角板状銀ナノ粒子の厚さがほとんど変化しないことが分かった。

【0068】

[実験例3]

20

実験例1で調製したクエン酸銀水溶液に、LED素子から単色可視光(シアン色(cyan)光(波長：504nm、光子エネルギー：2.46eV)を強度2.4mW/cm²で5時間照射し、クエン酸銀水溶液中に、六角板状銀ナノ粒子を形成した。

この六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液を遠心分離して、クエン酸銀水溶液中に六角板状銀ナノ粒子を沈殿させ、沈殿した六角板状銀ナノ粒子と上澄み液とを分離した。

遠心分離前のクエン酸銀水溶液、遠心分離後の六角板状銀ナノ粒子および遠心分離後の上澄み液の吸光度を測定した。

遠心分離前のクエン酸銀水溶液、遠心分離後の六角板状銀ナノ粒子および遠心分離後の上澄み液の吸光度の測定は、そのまま、遠心分離で生じた沈殿部分約1mLに、超純水を加えて遠心分離前の水溶液量(22mL)とした水再分散液、沈殿部分を取り除いた上澄みそのまま、に対して行った。光路長1cmの石英セルにクエン酸銀水溶液を入れ、紫外可視赤外分光光度計(商品名：V-650iRM、日本分光株式会社製)を用いて吸光度を測定した。

30

結果を図4に示す。

図4に示す結果から、遠心分離前のクエン酸銀水溶液および遠心分離後の上澄み液のスペクトルには、約3.1eVに球形の銀ナノ粒子に由来するピークが観察されたが、遠心分離後の六角板状銀ナノ粒子のスペクトルには、球形の銀ナノ粒子に由来するピークが観察されなかった。すなわち、遠心分離により、六角板状銀ナノ粒子と上澄み液を充分に分離できることが分かった。

40

【0069】

[実験例4]

実験例1で調製したクエン酸銀水溶液に、LED素子から単色可視光(シアン色(cyan)光(波長：504nm、光子エネルギー：2.46eV)を強度2.4mW/cm²で5時間照射し、クエン酸銀水溶液中に、六角板状銀ナノ粒子を形成した。

この六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液を遠心分離して、クエン酸銀水溶液中に六角板状銀ナノ粒子を沈殿させ、沈殿した六角板状銀ナノ粒子と上澄み液とを分離した。

36の恒温槽で半日以上保管した超純水に、室温のクエン酸銀とアンモニアを添加しながら攪拌して、超純水に、クエン酸銀とアンモニアを溶解して、クエン酸銀の濃度が0

50

．33 mmol/L、アンモニアの濃度が5.3 mmol/Lのクエン酸銀水溶液を調製した。このとき、室温暗下にて、ホットステアラーを用いて水溶液の温度が36℃になるように調整し、撈拌した。

また、調整後のクエン酸銀水溶液は、単色可視光を照射するまで、36℃の恒温槽で保管した。

六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液に、LED素子から単色可視光を照射し、クエン酸銀水溶液中に、六角板状銀ナノ粒子を成長させた。単色可視光の照射量を、0 J/cm²、10 J/cm²、18 J/cm²、35 J/cm²、50 J/cm²、68 J/cm²とした。

本実験例4では、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液に照射する単色可視光の色を以下の通りに変化させた。

(v) 緑色 (green) 光 (波長: 530 nm、光子エネルギー: 2.34 eV)

(vi) シアン色 (cyan) 光 (波長: 504 nm、光子エネルギー: 2.46 eV)

六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液の単色可視光の吸収ピークの位置と単色可視光の照射量との関係を調べた。また、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液の単色可視光の吸収ピークの位置と単色可視光の光子エネルギーとの関係を調べた。

六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液の光の吸収ピークの位置は、紫外可視赤外分光光度計 (商品名: V-650 iRM、日本分光株式会社製) を用いて測定した紫外可視吸光度スペクトルにおいて、最大吸収度となる光エネルギーとした。

結果を図5、図6および図7に示す。

図5に示す結果から、単色可視光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液における緑色 (green) 光の吸収ピークの位置は、2.2 eVであり、単色可視光の照射量が多くなるに従って、2.08 eVで一定になることが分かった。また、単色可視光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液におけるシアン色 (cyan) 光の吸収ピークの位置は、2.34 eVであり、単色可視光の照射量が多くなるに従って、2.3 eVで一定になることが分かった。

また、図6に示す結果から、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液に緑色 (green) 光を照射すると、緑色 (green) 光を照射する前よりも光の吸収ピークの位置が照射強度の小さい位置になることが分かった。さらに、図7に示す結果から、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液にシアン色 (cyan) 光を照射すると、シアン色 (cyan) 光を照射する前よりも光の吸収ピークの位置が照射強度の小さい位置になることが分かった。

【0070】

[実験例5]

実験例4において、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液に緑色 (green) 光を照射する前と照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を測定した。

六角板状銀ナノ粒子の粒度分布の測定は、透過型電子顕微鏡 (TEM、商品名: JEM-2010F (200 keV)、日本電子株式会社製) を用いて、六角板状銀ナノ粒子の形態を直接観察することから求めた。電子顕微鏡観察用グリッドに六角板状銀ナノ粒子を含む水溶液を滴下後、乾燥し、電子顕微鏡観察用グリッドに付着したナノ粒子の形態を観察した。100個以上の六角板状銀ナノ粒子について底面積を求め、六角板状銀ナノ粒子を正六角形とみなして、正六角形の辺長を評価し、それらの値の平均値を平均辺長とした。

緑色 (green) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を図8に、緑色 (green) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を図9に示す。

また、実験例4において、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液に緑色 (green) 光を照射する前と照射した後の六角板状銀ナノ粒子を、透過型電子顕微鏡 (TEM、商品名: JEM-2010F (200 keV)、日本電子株式会社製) で観察した。

緑色 (green) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を図10に、緑色 (green) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を

図 11 に示す。

図 8 および図 9 に示す結果から、緑色 (green) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布は、緑色 (green) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布よりもばらつきが小さくなっていることが分かった。

図 10 および図 11 に示す結果から、緑色 (green) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子は、緑色 (green) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子よりも、形状や大きさが揃っていることが分かった。

【0071】

[実験例 6]

実験例 4 において、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液にシアン色 (cyan) 光を照射する前と照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を測定した。 10

六角板状銀ナノ粒子の粒度分布の測定は、実験例 5 と同様とした。

シアン色 (cyan) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を図 12 に、シアン色 (cyan) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布を図 13 に示す。

また、実験例 4 において、六角板状銀ナノ粒子を含むクエン酸銀水溶液にシアン色 (cyan) 光を照射する前と照射した後の六角板状銀ナノ粒子を、透過型電子顕微鏡 (TEM、商品名: JEM-2010F (200keV)、日本電子株式会社製) で観察した。

シアン色 (cyan) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を図 14 に、シアン色 (cyan) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を図 15 に示す。 20

図 12 および図 13 に示す結果から、シアン色 (cyan) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布は、シアン色 (cyan) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子の粒度分布よりもばらつきが小さくなっていることが分かった。

図 14 および図 15 に示す結果から、シアン色 (cyan) 光を照射した後の六角板状銀ナノ粒子は、シアン色 (cyan) 光を照射する前の六角板状銀ナノ粒子よりも、形状や大きさが揃っていることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の六角板状銀ナノ粒子の製造方法は、クエン酸銀の濃度が $0.001 \text{ mmol/L} \sim 0.350 \text{ mmol/L}$ かつアンモニアの濃度が $0.008 \text{ mmol/L} \sim 26.000 \text{ mmol/L}$ である第 1 の水溶液に銀ナノ粒子を分散させて、銀ナノ粒子を含む第 1 の水溶液に単色可視光を照射することで、形状や大きさが揃った六角板状銀ナノ粒子を得ることができる。従って、本発明の六角板状銀ナノ粒子の製造方法によって得られた六角板状銀ナノ粒子は、インクジェット印刷を利用した金属膜の形成や、導電性の配線等の形成に好適に用いられる。 30

【 図 1 】

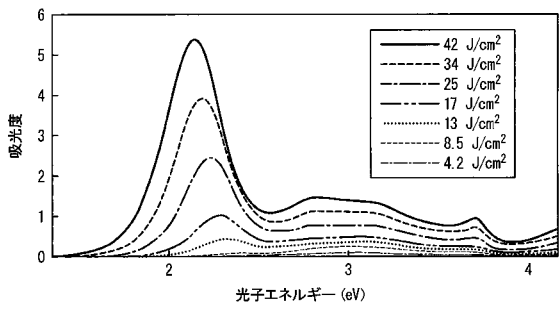


図 1

【 図 2 】

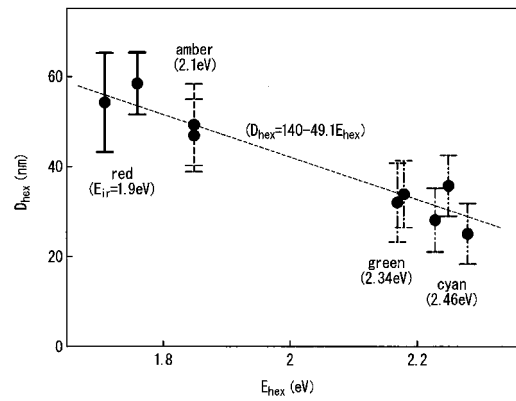


図 2

【 図 3 】

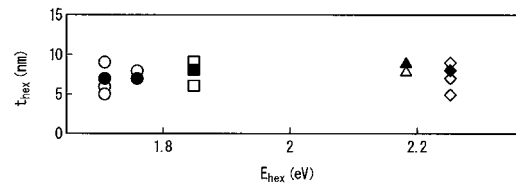


図 3

【 図 4 】

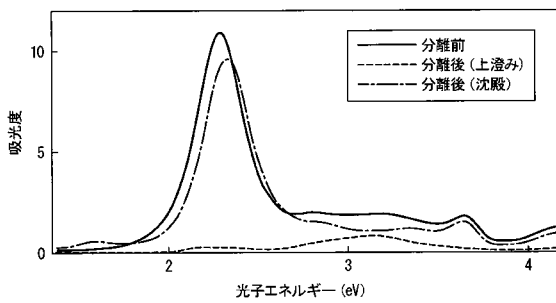


図 4

【 図 6 】

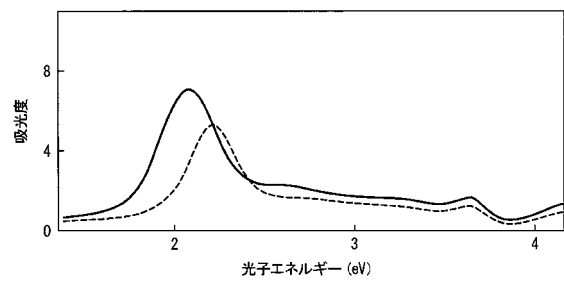


図 6

【 図 5 】

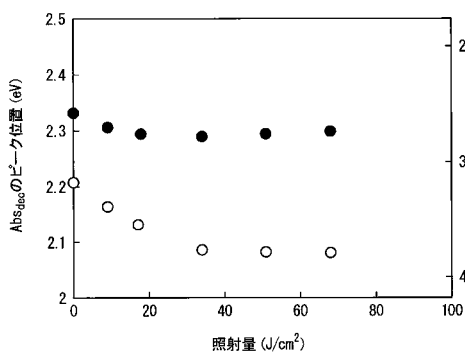


図 5

【 図 7 】

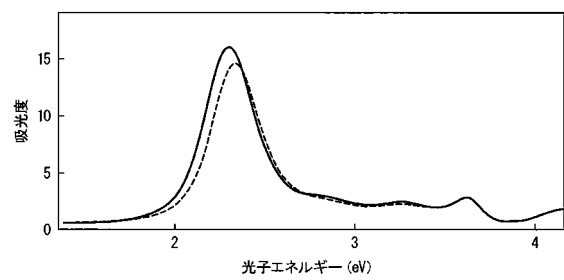


図 7

【 図 8 】

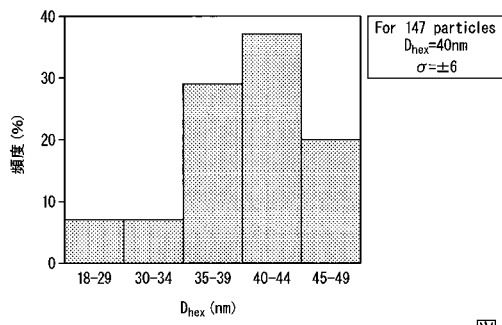


図 8

【 図 1 0 】

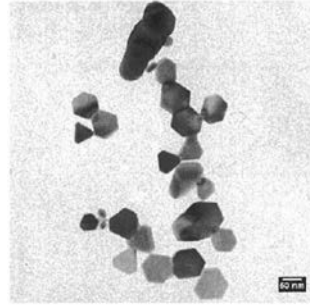


図 10

【 図 9 】

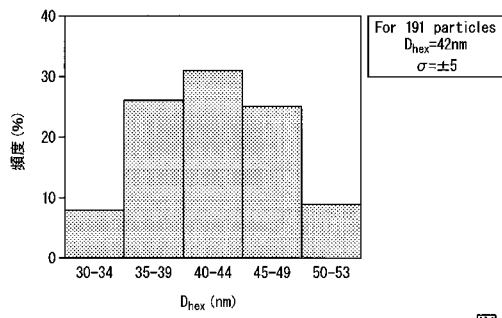


図 9

【 図 1 1 】

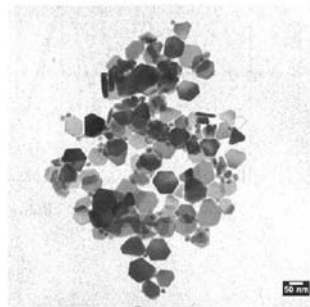


図 11

【 図 1 2 】

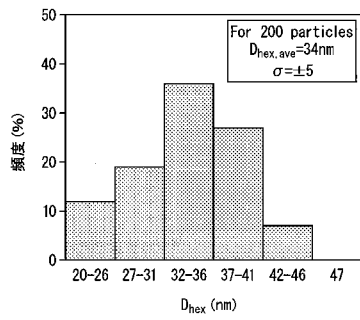


図 12

【 図 1 4 】

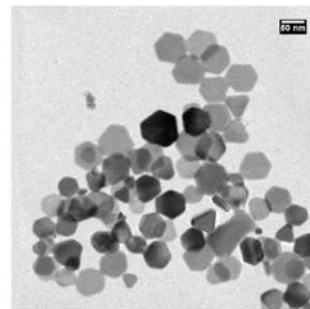


図 14

【 図 1 3 】

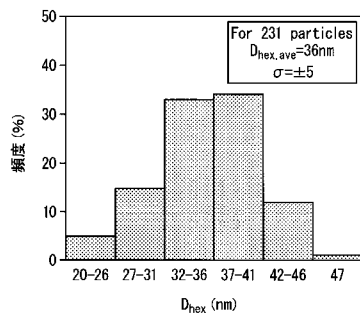


図 13

【 図 1 5 】

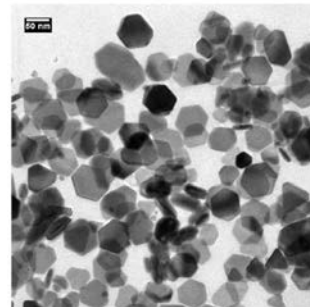


図 15

フロントページの続き

(72)発明者 市川 大晶

茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立大学法人筑波大学内

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA02 CA05 CA08 EJ02 FB03 FB07