

(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2007-169680

(P2007-169680A)

(43) 公開日 平成19年7月5日(2007.7.5)

(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 2 2 F 9/24 C	
	B 2 2 F 9/24 B	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-365501 (P2005-365501)	(71) 出願人	504176911 国立大学法人大阪大学 大阪府吹田市山田丘1番1号
(22) 出願日	平成17年12月19日 (2005.12.19)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
特許法第30条第1項適用申請有り 発表した刊行物： 「第5回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム 講演 要旨集」 発行者名：財団法人産業創造研究所 発行年 月日：平成17年11月2日 発表した研究集会：第5 回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム 主催者名： 財団法人産業創造研究所 共催者名：独立行政法人産業 技術総合研究所 マイクロ波応用技術研究会 日本電磁 波応用研究会 開催日：平成17年11月2日～平成1 7年11月4日 発表日：平成17年11月4日		(72) 発明者	和田 雄二 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
		(72) 発明者	塚原 保徳 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法 人大阪大学内
		Fターム(参考)	4K017 BA02 BA03 BA05 CA08 DA03 DA09 EJ01 FA29

(54) 【発明の名称】 金属微粒子製造方法およびそれにより製造される金属微粒子

(57) 【要約】

【課題】 所望の粒径の金属微粒子を得やすい金属微粒子製造方法およびその製造方法により製造される金属微粒子を提供する。

【解決手段】 金属イオン、還元剤、表面修飾剤および媒質を含む液にマイクロ波を照射する。前記液中における金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質質量比を適切に調整することで金属微粒子の粒径をコントロールし、所望の粒径の金属微粒子を得ることができる。本発明は、特に金微粒子および銀微粒子の製造に好適に用いることができ、粒径を5 nm程度の間隔で細かくコントロールすることも可能である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオン、還元剤、表面修飾剤および媒質を含む液にマイクロ波を照射する工程を含む金属微粒子製造方法。

【請求項 2】

前記金属イオンが遷移金属イオンである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記金属イオンが、金イオン、銀イオン、銅イオン、白金イオン、パラジウムイオン、およびニッケルイオンからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 4】

前記還元剤が、アルコール、アルデヒド、ケトン、ヒドラジン、ヒドラジン類、水素化物、金属水素化物、およびヒドリド錯体からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記還元剤が、クエン酸ナトリウム、ヒドラジン (N_2H_4)、 $NaBH_4$ 、 $NaBH_3CN$ 、 $LiAlH_4$ 、 NaH 、および CaH_2 からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記表面修飾剤が、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸、アミン、アミド、アルコール、チオール類およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項 7】

前記表面修飾剤が脂肪酸およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

前記表面修飾剤が、炭素数 1 ~ 30 の飽和脂肪酸、炭素数 1 ~ 30 の不飽和脂肪酸、およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

前記表面修飾剤が、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項 10】

前記媒質が、水およびアルコールの少なくとも一方を含む請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、および1,5-ペンタンジオールからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 10 に記載の製造方法。

40

【請求項 12】

前記液中における前記金属イオンの濃度が5~20 mmol/Lである請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

前記液中における前記還元剤の濃度が5~20 mmol/Lである請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】

前記液中における前記表面修飾剤の濃度が5~80 mmol/Lである請求項 1 ~ 11 のいずれか

50

に記載の製造方法。

【請求項 15】

前記液が、前記金属イオンを含む無機金属塩または塩基を前記媒質に溶解または分散させた液である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の製造方法により製造される金属微粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属微粒子製造方法およびそれにより製造される金属微粒子に関する。

10

【背景技術】

【0002】

金属微粒子、特に nm サイズ（ナノサイズ）の大きさのきわめて微細な金属微粒子（以下、「金属ナノ粒子」という）は、光触媒や金属触媒等の種々の触媒、記憶材料、発光材料、オプトエレクトロニクス等の種々の分野における重要な材料である。金属微粒子は粒径によって大きく物性が左右されるため、その用途により必要な粒径が異なる。このため、金属微粒子の製造においては、粒径を所望の粒径とすること、および粒径をなるべく均一にすることが重要である。

【0003】

従来、金属微粒子、特に金属ナノ粒子の合成は、逆ミセル法、超臨界法、熱分解法、超音波法、レーザーアブレーション法、気相法等の種々の方法により行われてきた。しかし、これらの従来法においては、金属核生成および前記核の成長を均一に起こさせることは困難であった。例えば、オイルバス等を用いて熱伝導と対流により金属核生成および核成長を起こさせる方法では、反応系の温度にむらがあるため、金属微粒子の粒径のばらつきが大きくなりやすく、また、金属微粒子が凝集しやすい。

20

【0004】

そこで、近年、マイクロ波照射による金属微粒子製造方法（以下、「マイクロ波照射法」ということがある）が盛んに研究されている（特許文献 1 ~ 3 および非特許文献 1 ~ 2）。マイクロ波照射法では、反応系を内部から加熱できることにより、短時間でかつ均一に加熱することが可能である。それにより、金属核生成および核成長を均一に起こさせ、オイルバス等を用いた方法よりも粒径の小さい、あるいは粒径の均一な金属ナノ粒子を製造することもできる。

30

【0005】

しかし、従来のマイクロ波照射法では、粒径が均一できわめて小さい金属微粒子が得られるものの、平均粒径のコントロールが難しく、用途に応じた所望の粒径の金属微粒子が得にくいという問題があった。

【特許文献 1】特許第 3005683 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 353038 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 342007 号公報

40

【非特許文献 1】Yuji Wada, Hiromitsu Kuramoto, Takao Sakata, Hirotao Mori, Takayuki Sumida, Takayuki Kitamura, and Shozo Yanagida, Chemistry Letters, 1999, p.607-608.

【非特許文献 2】Tetsushi Yamamoto, Yuji Wada, Takao Sakata, Hirotao Mori, Masaki Goto, Shingo Hibino, and Shozo Yanagida, Chemistry Letters, Vol.33, No.2, 2004, p.158-159.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明は、所望の粒径の金属微粒子を得やすい金属微粒子製造方法および

50

その製造方法により製造される金属微粒子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】

【0007】

前記課題を解決するために、本発明の金属微粒子製造方法は、金属イオン、還元剤、表面修飾剤および媒質を含む液にマイクロ波を照射する工程を含む。

【発明の効果】

【0008】

前記構成を有する本発明の金属微粒子製造方法によれば、所望の粒径の金属微粒子を得やすい。すなわち、本発明者らは、前記液中における金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質比を適切に調整することで金属微粒子の粒径をコントロールし、所望の粒径の金属微粒子を得ることができることを見出し、本発明に到達したのである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

次に、本発明の実施形態について説明する。しかし、本発明は以下の実施形態に限定されない。

【0010】

前記金属イオンは特に限定されないが、遷移金属イオンが好ましく、金イオン、銀イオン、銅イオン、白金イオン、パラジウムイオン、およびニッケルイオンからなる群から選択される少なくとも一つであることがより好ましい。

【0011】

前記還元剤は、例えば前記媒質が還元剤を兼ねていても良いが、前記媒質とは別に還元剤を用いると、前記金属イオンと前記還元剤の物質比を適切に調整することで金属微粒子の粒径をコントロールしやすいため好ましい。前記還元剤は特に限定されず、従来のマイクロ波照射法で用いられているものを適宜用いても良いが、例えば、アルコール、アルデヒド、ケトン、ヒドラジン、ヒドラジン類、水素化物、金属水素化物、およびヒドリド錯体からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。なお、「ヒドラジン類」とは、ヒドラジン誘導体全般を含み、例えばフェニルヒドラジン、ヒドラゾベンゼン等の炭化水素置換体を含む。また、本発明で「アルコール」とは、アルコール性水酸基を有する化合物全般を指し、例えばクエン酸またはその塩等をも含む。本発明では、例えば、前記媒質がアルコールであり、還元剤を兼ねていても良い。本発明で使用可能なアルコールは、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等のポリオール、等が挙げられる。

20

【0012】

また、前記還元剤は、例えば、クエン酸ナトリウム、ヒドラジン(N_2H_4)、 $NaBH_4$ 、 $NaBH_3CN$ 、 $LiAlH_4$ 、 NaH 、および CaH_2 からなる群から選択される少なくとも一つであることがより好ましい。

【0013】

次に、本発明における前記「表面修飾剤」とは、製造された金属微粒子の表面を修飾する働きを有する物質をいう。このような表面修飾剤は、従来技術においても、金属微粒子を保護する目的で用いられている。本発明における前記表面修飾剤は特に限定されず、従来技術と同様のものを適宜用いても良いが、例えば両親媒性物質が好ましい。

40

【0014】

前記表面修飾剤は、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸、アミン、アミド、アルコール、チオール類およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つであることがより好ましい。これらの中で、例えば、下記一般式(1)で表される物質およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つがさらに好ましい。

【0015】

50

【化1】

R—A

(1)

【0016】

式(1)中、Rは炭化水素基であり、Aは、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-CONH_2$ 、または $-OH$ である。

【0017】

前記一般式(1)において、炭化水素基Rとしては、アルキル基等の飽和炭化水素基や、アルケニル基等の不飽和炭化水素基があげられ、これらは直鎖状でも分枝状でも良い。

【0018】

本発明では、前記表面修飾剤は、例えば、脂肪酸およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、前記表面修飾剤が、炭素数1~30の飽和脂肪酸、炭素数1~30の不飽和脂肪酸、およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つであることがより好ましい。前記飽和脂肪酸の炭素数は、さらに好ましくは10~18、特に好ましくは12~18である。前記不飽和脂肪酸の炭素数は、さらに好ましくは10~18、特に好ましくは12~18である。また、前記脂肪酸が分枝状の脂肪酸である場合は、主鎖の炭素数が、例えば10~18、好ましくは12~18、より好ましくは14~18である。前記表面修飾剤は、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびそれらのイオンからなる群から選択される少なくとも一つであることが特に好ましい。

【0019】

なお、前記式(1)において、Aが $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-CONH_2$ 、または $-OH$ である場合は、Rは炭素数1~30の飽和または不飽和炭化水素基が好ましい。前記飽和または不飽和炭化水素基の炭素数は、より好ましくは1~20、特に好ましくは1~10である。

【0020】

次に、前記媒質は、特に限定されず、従来のマイクロ波照射法と同様のものを用いても良いが、例えば、水およびアルコールの少なくとも一方を含むことが好ましい。前記媒質として使用できるアルコールは特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等のポリオール、等が挙げられる。これらの中で、親水性が低い還元性媒質としては、特に限定されないが、例えば炭素数4以上の一価アルコール、特に炭素数5~8の一価アルコールが好ましい。

【0021】

なお、前記媒質については、前記金属イオンの元素種、すなわち製造しようとする金属微粒子の元素種を考慮し、前記元素種に適した極性や沸点を有する媒質を選択することが好ましい。例えば、還元可能な温度が金属元素種により異なるため、還元可能な温度が高い金属元素種には高沸点の媒質を用いることが好ましい。より具体的には、例えば、銀の還元可能温度は金よりも高い傾向があるので、銀微粒子を製造する場合は金微粒子製造よりも高沸点の媒質を用いることが好ましい。

【0022】

(金属微粒子の製造)

以下、本発明の金属微粒子製造方法についてより具体的に説明する。

【0023】

10

20

30

40

50

本発明の金属微粒子製造方法は、特に限定されないが、例えば、金属イオン、還元剤および表面修飾剤を媒質に溶解または分散させ、その溶液または分散液にマイクロ波を照射するのみで簡便に行うことができる。

【0024】

前記液中における前記金属イオンの濃度は、例えば5~20 mmol/L、好ましくは5~15 mmol/L、より好ましくは5~10 mmol/Lである。前記液中における前記還元剤の濃度は、例えば5~20 mmol/L、好ましくは5~15 mmol/L、より好ましくは5~10 mmol/Lである。前記液中における前記表面修飾剤の濃度は、例えば5~80 mmol/L、好ましくは5~60 mmol/L、より好ましくは5~40 mmol/Lである。これら濃度は、所望する金属微粒子の粒径に応じて、また、前記金属イオン、前記還元剤、および前記表面修飾剤の種類に応じて適宜調整すれば良い。

10

【0025】

前記液は、例えば、前記金属イオンを含む無機金属塩または塩基を前記媒質に溶解または分散させた液であっても良い。すなわち、本発明では、例えば、金属イオン（例えば金、銀、銅等のイオン）を含む無機金属塩または塩基と表面修飾剤と還元剤を媒質に溶解または分散させてマイクロ波照射する1工程（1ステップ）により金属微粒子を製造しても良い。この場合、還元剤は媒質と別でも良いし、媒質が還元剤を兼ねていても良い。なお、金、銀等の金属の無機塩およびカルボン酸等の表面修飾剤から前記金属と表面修飾剤の塩を製造し単離する工程、および、前記金属と表面修飾剤の塩を還元剤とともに媒質（例えばアルコール等）中に溶解または分散させてマイクロ波照射する工程の2工程（2ステップ）を含む製造方法もある。しかし、前記1ステップ法の方が、工程数が少ない点、金属イオンと表面修飾剤の物質比が限定されず金属微粒子の粒径をコントロールしやすい点、および表面修飾剤の種類が限定されない点でより有利である。

20

【0026】

また、前記無機金属塩のカウンターイオンは特に限定されないが、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、酸化物イオン、過酸化物イオン、超酸化物イオン、硫化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、チオ硫酸イオン、チオ硫酸水素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、窒化物イオン、アジ化物イオン、リン酸イオン、リン酸一水素イオン、リン酸二水素イオン、亜リン酸（ホスホン酸）イオン、ホスホン酸水素イオン、シアン化物イオン、チオシアン酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン等が挙げられる。

30

【0027】

前記マイクロ波は、特に限定されないが、例えば、波長300 MHz~300 GHz、好ましくは波長433 MHz~24.12 GHz、より好ましくは波長433 MHz~5.8 GHz、さらに好ましくは波長433 MHz~2.45 GHzのマイクロ波であり、特に好ましくは、例えば波長2.45 GHzのマイクロ波を用いることができる。マイクロ波照射装置も特に限定されず、例えば市販の電子レンジ等を用いても良いし、その他、工業的または学術的用途に一般に用いられているマイクロ波照射装置等を適宜用いても良い。

【0028】

本発明では、前記液の温度をマイクロ波照射により上昇させて金属微粒子生成反応を行い、金属微粒子を製造することができる。また、この反応温度をマイクロ波照射条件により一定に制御しながら前記反応を行うことが好ましい。前記反応温度が低ければ、金属核生成および核成長が緩やかに起こり金属微粒子の粒径を均一に（粒径分布を小さく）制御しやすく、前記反応温度が高ければ、金属核生成および核成長が速やかに起こり金属微粒子製造効率が高くなる。この点を考慮して前記反応温度を適切に設定することがより好ましい。また、前記媒質は、前記反応温度として適切な温度範囲を考慮し、例えば前記反応温度よりも沸点が高い媒質を選択することが好ましい。前記反応温度として適切な温度範囲は、前記金属イオン元素種の還元可能温度に応じて異なるが、銀イオンに対しては、例えば100~180℃、好ましくは120~180℃、より好ましくは140~180℃であり、金イオ

40

50

ンに対しては、例えば40~100、好ましくは60~100、より好ましくは80~100であり、銅イオンに対しては、例えば100~160、好ましくは120~160、より好ましくは140~160である。なお、前記反応温度の制御方法は特に限定されないが、例えば、前記液中に温度センサーを浸し、前記反応温度が一定になるようにマイクロ波照射のON/OFFを繰り返して行うことができる。

【0029】

また、前記液1 cm³当たりのマイクロ波の照射強度(W/cm³)は、前記反応温度が適切になるように適宜設定すれば良く、前記媒質、前記金属イオン、前記還元剤、前記両親媒性物質の種類等によっても異なるが、例えば100~600 W/cm³、好ましくは300~600 W/cm³、より好ましくは400~600 W/cm³である。また、マイクロ波照射時間も特に限定されないが、例えば10~1000秒、好ましくは10~500秒、より好ましくは10~100秒である。 10

【0030】

本発明の製造方法においては、前述の通り、前記液中における金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質量比を適切に調整することで金属微粒子の粒径をコントロールし、所望の粒径の金属微粒子を得ることができる。さらに、用いる表面修飾剤の種類によっても金属微粒子の粒径をコントロールできる。すなわち、本発明の金属微粒子製造方法では、前記液中の(1)金属イオン濃度、(2)還元剤濃度、(3)表面修飾剤濃度、および(4)用いる表面修飾剤の種類、の4条件を適切に設定して金属微粒子の粒径をコントロールすることも可能である。具体的には、例えば、表面修飾剤の物質量が金属イオンの物質量に対して多ければ、得られる金属微粒子の粒径は小さくなりやすい傾向があるが、絶対的なものではない。 20

【0031】

金属微粒子製造における従来技術では、例えば50~100 nm程度の幅でしか粒径をコントロールすることができなかった。しかし、本発明によれば、例えば前記4条件を、あるいは必要に応じて他の反応条件を適切に設定することで、金属微粒子の粒径を、例えば5~10 nm程度の間隔でコントロールすることも可能である。

【0032】

また、従来技術で製造された金属微粒子は、粉体化の際等に、凝集による粒径成長、すなわち粒子の巨大化を起こしやすかった。しかし、本発明の製造方法によれば、反応条件を適切に設定することで、粉体化の際に緩い凝集体となり粒径成長を起こさない金属微粒子を製造できる。このような緩い凝集体であれば、例えば、溶媒への再分散時に粉体化する以前と同じ粒径を保つことも可能である。 30

【0033】

さらに、前記表面修飾剤の種類により、金属微粒子間の距離をコントロールすることもできる。例えば、前記表面修飾剤が脂肪酸等である場合、炭素鎖が長いほど、隣接する金属微粒子間の距離が大きくなる傾向がある。この金属微粒子間の距離のコントロールは、前記金属微粒子を、いわゆる二次元シートに加工して用いる場合等に特に有用である。

【0034】

(金属微粒子)

次に、本発明の金属微粒子について説明する。なお、本発明の金属微粒子は、前記本発明の製造方法により製造することができるが、これに限定されず、どのような方法により製造しても良い。 40

【0035】

図1の模式図に、本発明の金属微粒子の一例を示す。図示の通り、この金属微粒子1は、表面修飾剤2に取り囲まれて保護されている。ただし、同図は本発明を何ら限定しない。

【0036】

本発明の金属微粒子の使用形態は特に限定されず、従来の金属微粒子と同様の使用形態等のあらゆる形態が可能である。例えば、製造後そのまま、すなわち液中に分散させたまま用いても良いが、粉体化すなわち前記液から分離して用いても良く、また、粉体化後、 50

各種溶媒等に再分散させて用いても良い。粉体化の方法は特に限定されないが、例えば、従来の金属微粒子と同様、エバポレーション、濾過、または濾過および洗浄等により粉体化させても良い。また、前述の通り、本発明によれば、粉体化させても粒径成長が起こりにくい金属微粒子を得ることもできる。このような金属微粒子は、粉体化した状態でも、安定で長期保存が可能である。

【0037】

さらに、本発明の金属微粒子は、例えば、いわゆる二次元シート等に加工して用いても良い。

【0038】

本発明の金属微粒子の用途も特に限定されず、あらゆる用途に使用可能である。特に、本発明の製造方法によれば、前述の通り細かい粒径制御が可能であるため、これにより製造される本発明の金属微粒子は、幅広い用途に使用できる。前記用途としては、例えば、塗料、光線または熱線等の選択的吸収膜または反射膜、ディスプレイ（CRT、PDP、LCD、EL等）用フィルム、例えば電磁波シールド用、透明電極用、帯電防止用の導電膜用材料等、微細配線用の電子材料、アンテナ回路パターン用電子材料、異方性導電シート用材料等が挙げられる。また、前記以外のあらゆる導電性材料、ICチップ等の放熱材料（絶縁体、高電子伝導体等）、金属粒子のプラズモン吸収を利用した光学材料（フィルター、色つきプラスチック、ペイント材料等）、抗菌剤（例えばAg/プラスチック抗菌作用を有する抗菌剤等）、触媒（例えば酸化触媒、水素化触媒等）等も挙げられる。

10

【実施例】

20

【0039】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0040】

（使用機器等）

マイクロ波照射は、三洋電機株式会社製電子レンジ、株式会社マイクロ電子製MMG-213VP（商品名）、四国計測工業株式会社製機器（自社開発）、またはCEM社製ディスクカバー（商品名）を用いて行った。TEM測定は、株式会社日立製作所製H-9000（商品名）を、XRD測定は株式会社リガク製マルチフレックス（商品名）を、FT-IR(ATR)測定はPerkin-Elmer社製System 2000 FT-IR（商品名）を、UV/vis測定は日本分光株式会社製V-570（商品名）を、TG測定は株式会社島津製作所製TGA-50（商品名）を、それぞれ用いて行った。

30

【0041】

（実施例1）

水20 mlとエタノール20 mlの混合液に、 $\text{HAuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1mmolを分散させると共に、クエン酸三ナトリウム2/3mmol（0.67mmol）およびミリスチン酸1mmolを溶解させ、分散液を製作した。この分散液に、マイクロ波（波長2.45 GHz）を 650 W/cm^3 の強度で20秒間照射した。マイクロ波照射中、前記分散液の温度は80~100 の範囲であった。前記分散液の色が黄色から赤褐色に変化したのを確認後、マイクロ波照射を止め、冷却した。このようにして金微粒子を製造した。

【0042】

金微粒子製造後、前記分散液を遠心分離にかけ、得られた沈殿を濾取して水洗またはメタノールで数回洗浄し、残渣を乾燥させることにより、金微粒子の単離（粉体化）を行った。このようにして単離した金微粒子をTEM測定し、写真から粒径分布を調べたところ、平均粒径 $31 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ の範囲の粒径分布が得られていた。また、XRD測定により金原子の存在が確認された。さらに、FT-IR(ATR)測定により、ミリスチン酸に由来する $\text{C}=\text{O}$ 二重結合の存在が確認された。また、UV/vis測定で 520 nm に鋭いプラズモン吸収が観測されたことから、粒径の均一な微粒子が得られたことが示された。図2に、このUV/visスペクトルを示す。また、TG測定（熱重量測定）によれば、この金微粒子は、金を70~80質量%含んでいた。図3に、このTGスペクトルを示す。図示の通り、この金微粒子は、温度150 以下の範囲においてほとんど含有有機物の分解を起こさなかった。さらに、DSC測定も行った。

40

50

【 0 0 4 3 】

(実施例 2 ~ 1 2)

ミスチン酸（表面修飾剤）およびクエン酸三ナトリウム（還元剤）の添加量を変化させた以外は実施例 1 と同様にして金微粒子を合成し、機器分析を行った。XRDおよびFT-IR (ATR)測定は、実施例 1 と同様に金微粒子の生成を示した。また、TG測定によれば、実施例 1 と同様に良好な熱安定性が示された。さらに、TEM測定およびUV/vis測定から、粒径の均一な微粒子が得られたことが示された。粒径分布は、実施例 2 ~ 1 2 のいずれも平均粒径 ± 3 nm の範囲内であった。

【 0 0 4 4 】

下記表 1 に、実施例 1 ~ 1 2 の金微粒子について、TEM測定により観測された平均粒径を示す。表 1 中、横軸はクエン酸三ナトリウム添加量であり、縦軸はミスチン酸添加量である。各実施例に対応する数値は、得られた金微粒子の平均粒径 (nm) を示す。表 1 から分かる通り、ミスチン酸（表面修飾剤）およびクエン酸三ナトリウム（還元剤）の添加量を適宜変化させることにより、金微粒子の平均粒径を 1 1 ~ 4 3 nm の範囲でコントロールすることができた。

10

【 0 0 4 5 】

【表 1】

クエン酸三ナトリウム

	2/3	4/3	6/3
mmol			
mol			
0.001	31 (実施例 1)	43 (実施例 5)	33 (実施例 9)
0.002	30 (実施例 2)	31 (実施例 6)	23 (実施例 10)
0.003	28 (実施例 3)	23 (実施例 7)	18 (実施例 11)
0.005	11 (実施例 4)	12 (実施例 8)	13 (実施例 12)

(粒径誤差 ± 3 nm)

ミリスチン酸

【0046】

(実施例 13 ~ 25)

表面修飾剤として、ミリスチン酸に代えてステアリン酸を用い、ステアリン酸およびクエン酸三ナトリウム（還元剤）の添加量を適宜変化させた以外は実施例 1 と同様にして金微粒子を合成し、機器分析を行った。XRDおよびFT-IR(ATR)測定は、実施例 1 と同様に金微粒子の生成を示した。また、TG測定によれば、実施例 1 と同様に良好な熱安定性が示された。さらに、TEM測定およびUV/vis測定から、粒径の均一な微粒子が得られたことが示された。粒径分布は、実施例 13 ~ 25 のいずれも平均粒径 ± 3 nm の範囲内であった。

【0047】

10

20

30

40

50

下記表 2 に、実施例 13 ~ 25 の金微粒子について、TEM測定により観測された平均粒径を示す。表 1 中、横軸はクエン酸三ナトリウム添加量であり、縦軸はステアリン酸添加量である。各実施例に対応する数値は、得られた金微粒子の平均粒径 (nm) を示す。表 2 から分かる通り、ステアリン酸 (表面修飾剤) およびクエン酸三ナトリウム (還元剤) の添加量を適宜変化させることにより、金微粒子の平均粒径を 20 ~ 68 nm の範囲でコントロールすることができた。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

クエン酸三ナトリウム

mmol moll	1/3	2/3	4/3
0.0005	68 (実施例 1 3)	55 (実施例 1 7)	35 (実施例 2 2)
0.001	48 (実施例 1 4)	35 (実施例 1 8)	37 (実施例 2 3)
0.002	32 (実施例 1 5)	30 (実施例 1 9)	37 (実施例 2 4)
0.003	25 (実施例 1 6)	21 (実施例 2 0)	18 (実施例 2 5)
0.005		20 (実施例 2 1)	

(粒径誤差 ± 3 nm)

ステアリン酸

【 0 0 4 9 】

図 4 のグラフに、実施例 5 ~ 8 および 1 7 ~ 2 1 の金微粒子の平均粒径を示す。同図の縦軸は平均粒径であり、横軸は表面修飾剤添加量である。また、同図中、「m 4 / 3」とは、ミリスチン酸を用いてクエン酸三ナトリウム（還元剤）を 4 / 3 mmol 添加したこと、

10

20

30

40

50

すなわち実施例 5 ~ 8 を示す。同様に、「s 2 / 3」とは、ステアリン酸を用いてクエン酸三ナトリウム（還元剤）を 2 / 3 mmol 添加したこと、すなわち実施例 17 ~ 21 を示す。

【0050】

表 1、表 2、および図 4 から分かる通り、金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質量比（濃度比）、ならびに表面修飾剤の種類を適宜変更することで、金微粒子の平均粒径を、約 10 ~ 70 nm の範囲で、約 5 nm の細かい間隔でコントロールすることができた。

【0051】

そして、実施例 1 ~ 25 の金微粒子は、粉体化しても安定で長期間保存が可能であり、その後溶媒に再分散させても粉体化時の粒径を保っていた。

10

【0052】

さらに、金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質量比（濃度比）を適宜変化させることと、場合により、ミリスチン酸（炭素数 14）またはステアリン酸（炭素数 18）に代えてラウリン酸（炭素数 12）、オレイン酸（炭素数 18、2重結合 1 つ）、リノレン酸（炭素数 18、2重結合 2 つ）またはリノール酸（炭素数 18、2重結合 2 つ）を用いる以外は同様にして金微粒子を製造した。反応条件の例示として、前記脂肪酸のナトリウム塩 1 ~ 3 mmol、クエン酸三ナトリウム 0.5 ~ 1.5 mmol、 $\text{HAuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol および水 / エタノール混合溶媒 50 ml を用いて 200 ml 石英三口フラスコ中に分散液を作製し、マイクロ波（2.45 GHz）を照射した。マイクロ波照射は、前記分散液の温度が適切な範囲となるように、また、前記分散液の色が黄色から赤褐色に変化することが確認されるまで、断続的に 10 ~ 20 秒間行った。これにより、金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質量比（濃度比）、ならびに表面修飾剤の種類を適宜変更して金微粒子の平均粒径をコントロールできることがさらに確認された。そして、製造された金微粒子は、金を 60 ~ 90 質量% 含み、粉体化しても安定で長期間保存が可能であり、その後溶媒に再分散させても粉体化時の粒径を保っていた。

20

【0053】

また、媒質として、水とエタノールの混合液に代えてエチレングリコールを 20 ml 用い、 $\text{HAuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol に代えて AgNO_3 を 1 mmol 用いる以外は実施例 1 ~ 25 と同様にして銀微粒子を製造した。その結果、銀微粒子においても、金属イオン、還元剤および表面修飾剤の物質量比（濃度比）、ならびに表面修飾剤の種類を適宜変更して平均粒径を細かくコントロールできた。そして、製造された銀微粒子は、粉体化しても安定で長期間保存が可能であり、その後溶媒に再分散させても粉体化時の粒径を保っていた。

30

【産業上の利用可能性】

【0054】

以上説明した通り、本発明の金属微粒子製造方法によれば、所望の粒径の金属微粒子を得やすい。また、本発明の製造方法によれば細かい粒径制御が可能であるため、これにより製造される本発明の金属微粒子は、幅広い用途に使用でき、例えば、塗料、光線または熱線等の選択的吸収膜または反射膜、ディスプレイ（CRT、PDP、LCD、EL等）用フィルム、例えば電磁波シールド用、透明電極用、帯電防止用の導電膜用材料等、微細配線用の電子材料、アンテナ回路パターン用電子材料、異方性導電シート用材料、前記以外のあらゆる導電性材料、ICチップ等の放熱材料（絶縁体、高電子伝導体等）、金属粒子のプラズモン吸収を利用した光学材料（フィルター、色つきプラスチック、ペイント材料等）、抗菌剤（例えば Ag / プラスチック抗菌作用を有する抗菌剤等）、触媒（例えば酸化触媒、水素化触媒等）等に使用可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】本発明の金属微粒子の一例を示す模式図である。

【図 2】実施例 1 の金微粒子の UV/vis スペクトル図である。

【図 3】実施例 1 の金微粒子の TG スペクトル図である。

【図 4】実施例 5 ~ 8 および 17 ~ 21 の金微粒子の平均粒径を示すグラフである。

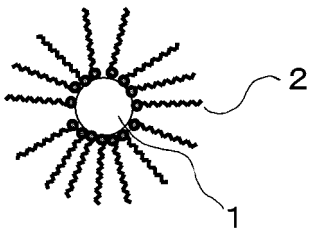
50

【符号の説明】

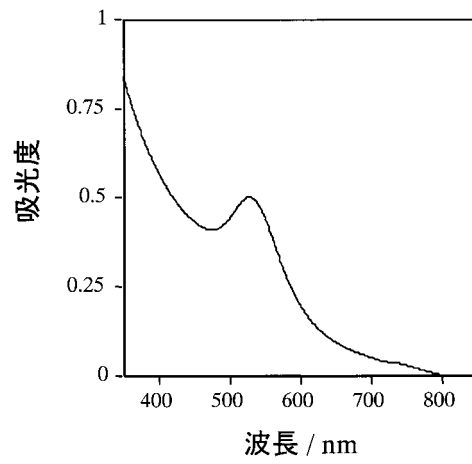
【0056】

- 1 金属微粒子
- 2 表面修飾剤

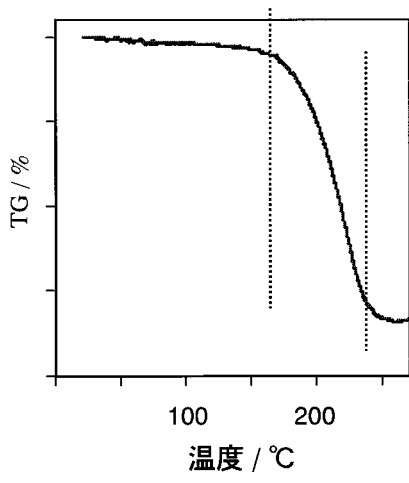
【図1】



【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】

