

序 説

上 田 良 二

〒467 名古屋市瑞穂区弥富町四山 33-5

(1987年7月7日 受理)

Introduction

Ryozu UYEDA

Maruyama 33-5, Yatomi-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi 467

(Received July 7, 1987)

まず、超微粒子という言葉の説明から始めよう。筆者は物理学の出身で、専門は電子顕微鏡である。そのため、取り扱った粒子は何時でも、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下と小さく、それが当りまえだったから、“微”の上にさらに“超”の字を付け加えようなどとは考えてもみなかった。しかし、二十数年前、魅力的な研究題目を示して、良い大学院生を集めたいと思い、“超”の字を付けた。それが大当りで、良い院生が集まったばかりでなく、筆者が超微粒子の元祖みたいに祭り上げられ、この特集でも序説の執筆を依頼されることになった次第である。

私事はさておき、物理学では極めて小さいというだけで、“超”の字を付けるわけにはいかない。“常”と“超”の間には、何か飛躍的な特性の変化が必要である。そこで筆者は、光学顕微鏡では形の見得ないような小さな粒子を超微粒子と呼ぶことにしていた¹⁾。それは極く大まかに言えば、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下ということになる。しかし、厳密に言えば、“常”と“超”の境は取り扱う現象ごとに異なるのだから、それに応じて、適当な値を使うべきである。たとえば、強磁性を論ずるときは、磁壁の厚さ、約 20nm 、がその境になるから、それより小さい粒子を超微粒子と呼ぶべきなのである。しかし、それでは余りにもややこしいから、筆者は大まかにしているのである。

他方、粉体工学^{4,5)}では、粒体、粉体、微粉体、超微粉体などの術語が使われている。明確な定義は無いらしいが、穀類や海砂が粒体。粒径は約 0.1mm 以上。その特長はさらさら流れることである。セメントや小麦粉が粉体。粒径は $10\mu\text{m}$ の桁。粉体も一応は流れるが、ややべとついた感じがする。煤や粘土等が微粉体。粒径は $1\mu\text{m}$ の桁。一次粒子は垂直な壁でも天井の下でも、触

ったら付着して離れない。粒子同志も互いに付着して、二次粒子を作る。粉として、ときには流れるように見えるが流れるのは二次粒子で、一次粒子は流れない。微粉体よりさらに一桁以上小さいものが、超微粉体とされている。煤や粘土には、むしろこの範囲に入るものが多い。筆者の用語では、超微粒子の集合体を超微粉と呼んでいるが、後者での“超”は、さらさらした粉からふわふわした煤への変化の境を示している。言葉は歴史と共にでてくるが、将来、誰かが術語の統一をしてくれたら、それに従いたい。

超微粒子が液体中に浮いているのが、コロイド溶液であり、気体中に浮いているのが、エアロゾルである。これらは重力が働いても沈降しない。これは粘性のためで、ストークスの公式で計算してみると、落下速度がほとんどゼロになる。また、小さくなるほど、ブラウン運動が激しくなり、これが原因で拡散が起こる。煙突からでた煙が、流線に沿って流れないで、消えてしまうのは、そのためである。超微粒子の気体中での運動は、クリーンルームのフィルターなどの理解にも重要だが²⁾、今後、超微粒子の技術開発（エアロゾルの搬送、混合、吹き付け、など）と関連して、その重要性はさらに増すものと思われる。

超微粒子の最も小さいものがクラスターである。これにも明確な定義はないが、数えられる程度の数の原子の集団、といえば良いと思う。数で言えば、数 10 個か、高々、数 100 個までである。大まかに言って、粒径 10nm の粒子は 3 万個の原子から成っている。それが、 5nm になると 4 千個、 2nm になると 250 個になる。この辺から下がクラスターである。クラスターの表面は、原子でぶつぶつしているから、粒径をいくらとは言い難

い。クラスターは、分子と同じような物だが、固体の小さなかけらだから、不安定である。以前には固化した希ガスの中に閉じこめ、主として分光学的に研究されたが、最近、真空中にクラスター線を作り、主として質量分析で研究されている。その結果、クラスターは原子数によって安定性が異なり、特に安定な数があることが明らかにされた。その数は、マジックナンバーと呼ばれている。また、クラスター線を分子に当て(例えば、 Fe_n を O_2 に当て)、原子数 n による反応性の違いなどが研究され始めている。これは、極めて興味のある新分野で、大きな発展が期待されている⁷⁾。

超微粒子の研究でも開発でも、個々の粒子をばらばらな状態で扱っているものは少なく、大部分は超微粉を材料としている。材料の製法には^{1,4)}、物理的方法と化学的方法とがある。粉碎法は古くから行われた物理的方法だが、これで行えるのは粉体まで。それ以下では効率が低く、不純物の混入が避けられない。そこで最も多く使われているのが蒸発法である。この方法は、固体を蒸発して蒸気とし、不活性気体のなかで煙霧状に凝結させるものである。断熱膨脹で蒸気を凝結させることも行われている。何れにしても、原理が簡単で、蒸発可能な総ての物質に適用でき、しかも高純度を保てる特長がある。しかし、蒸発には高温が必要だから、製造装置にもその運転にも、費用がかかる。熱源には誘導加熱、直流アーク、プラズマフレームなどが使われる。以下に紹介されるこの種の技術は、この10年間に日本で開発され、例えば鉄でトンの桁の製造も可能になっている。製品の質は、平均粒径と粒径分布だけで決まるものではない。粒子の集合状態、表面状態も重要である。粒径が10 nmになると、表面のただ一層の吸着分子が、全体の20%にも達することを忘れてはならない。未だ不明な点が多いが、製法によって、また製造中の細かい注意によって、製品の質に大きな差があるのは、当然である。

化学的方法は、物質ごとに適当な反応を使う点が、物理的方法と異なっている。湿式法と乾式法があるが、一般的傾向として、物理的方法より安価で、大量の製造に適している。しかし、反応生成物が粒子の表面に吸着する恐れがあるので、純度は物理的方法に及ばないと思われる。この方法は、主として化合物に使われるが、金属単体にもいくつかの例がある。例えば、塩化物の蒸気を水素で還元して、鉄の超微粉が作られている⁸⁾。

超微粒子の技術開発には^{2,4)}、材料の製造のほかに、磁気記録、セラミックス、センサー、触媒、などへの応用があり、さらに筆者が広義の塗装と呼んでいるものがある。プラスチックの吹き付けをマクロ的塗装、真空蒸発

をミクロ的塗装とすると、その中間に超微粒子を吹きつけるメソ的塗装がある。高木俊宜⁹⁾のクラスターイオン法や林 主税¹⁰⁾のガスデポジション法がその例である。メソ的塗装は広い幅を持ち、金属にも、半導体にも、絶縁体にも適用でき、将来、多様な発展が期待される。筆者の予想は滅多に当たらないが、読者諸氏も新鮮な夢を頭に描きながら、各論の一つ一つを読んでいただきたい。

超微粒子の物理的研究では、久保効果が有名である。これは、金属の粒子が非常に小さくなったときに現われる電子状態の変化に関するもので、すでに多くのところで解説されている^{1,6)}。実を言うと、筆者も久保の理論的預言に刺激されて、超微粒子の題目を掲げたのである。しかし、その研究はせずに、金属超微粒子の電子顕微鏡による観察に集中してしまった。その成果は近くまとめて出版されることになった¹¹⁾。その他、熱振動、磁性、超伝導などが研究され、かなりの成果をあげている^{1,7)}。しかし、これらを技術開発に生かすには、柔軟な頭脳が必要である。例えば、粒径の減少による融点降下の理論を知っていても、それを焼結の実地に役立てるのは難しい。この場合、雰囲気による表面状態の変化が、理想条件下での理論より物を言うからである。そのために、技術開発では経験志向が強くなりがちだが、それでは近代的な開発はできない。物理の細かい計算はどうでもよいが、現象の物理的本質はしっかりと理解しておかなくてはいけない。技術開発には、祐右衛門の熱情が必要だが、その裏に科学的な理論と分析を欠いてはならない。超微粒子のような場合には、経験と理論の調和が難しいのである。理学と工学の学者や技術者が、互いにその枠を破って協力することを願っている。

文 献

- 1) “超微粒子” 固体物理特集 (アグネ技術センター, 1975, 1984).
- 2) “超微粒子” 日本化学会編 (学会出版センター, 1985).
- 3) “超微粒子” 日本の科学と技術特集 (日本科学振興財団, 1984).
- 4) 日本粉体工業技術協会編: “超微粒子応用技術” (日刊工業新聞社, 1986).
- 5) 神保元一: “粉体の科学” (ブルーバックス, 1982).
- 6) 川村 清: “超微粒子とは何か” (丸善, 1987).
- 7) S. Sugano et al.: “Microclusters” (Springer, 1987).
- 8) 吉沢昭宣, 大塚研一: 粉体工学会誌 **21**, 759 (1984).
- 9) 高木俊宜: 応用物理 **55**, 746 (1986).
- 10) 林 主税: 応用物理 **50**, 178 (1981).
- 11) I. Sunagawa ed.: “Morphology of Crystals” (Terra/Reidel, 1987).