

韓国における最近のナノパーティクルテクノロジー

Recent Nanoparticle Technology in Korea

姜 龍

Yong KANG, Ph.D.

忠南大学校 化学工学部 教授

School of Chemical Engineering,

Chungnam National University, Professor

1. はじめに

ナノ粒子は原子や分子だけでなく、バルク体の粒子とも異なったユニークな特徴を示すことが知られている。粒子の大きさが小さくなるにつれて、その表面にある原子の数が増えるために、ナノ粒子の特徴は通常その特異な表面条件によるものである。表面原子のエネルギーは極めて大きいので、その割合の増加は活性やナノ粒子のポテンシャルの増大につながる。さらに、ナノ粒子は、原子や分子よりも容易に、将来利用できる新しい機能や優れた特徴を生み出すことができる。それ故、韓国の多くの研究者は、ナノ粒子を使って新しい高機能材料を作ったり、ユニークな機能を生み出すことに関心を示してきた。

本稿では、研究の最新動向を読むために、韓国における最近のナノパーティクルテクノロジーに関する研究のいくつかについて論じられる。ナノパーティクルテクノロジーは通常、特許によって保護されているので韓国において韓国人によって出願されたごく最近の特許について考察した。

2. ナノパーティクルテクノロジーの展開戦略¹⁾

一般に、ナノパーティクルテクノロジーは韓国においては、ナノテクノロジーの一部に含まれている。他の先進諸国と競合できるように、韓国政府は、高品質で様々なユニークな機能を持ち、高効率の製品を生み出すために、ナノテクノロジーを展開する計画を立てた。そこで、そのサイズをできるだけ小さくする必要

があった。韓国企業の戦略は、各分野においてより進んだ国際企業に打ち勝つために、ナノテクノロジーと、情報、バイオ、あるいは環境技術のような他の先端技術とを融合させるスキルを使って新しい機能を持った製品を創造することである。

韓国政府は2001年から2010年までの10年間に3段階でその計画を遂行しようとした。この計画の財政予算は140億 US ドルで、その約65%を政府が、残りの35%を企業が投資する計画であった。第1段階は2001年、第2段階は2005年、第3段階は2008年からとなっていた。この計画は、研究開発、人材の教育、インフラ整備の3つの分野を含んでいた。韓国政府は、ナノテクノロジーの展開計画を運営、管理するために、科学技術国家委員会 (National Committee of Science and Technology) の下に、ナノテクノロジー委員会を設置した。そこで、世界中の各分野でパイオニアになるために、調査して集中的に開発すべき35の技術が選ばれた。すなわち、世界でトップになる5つの分野と、より高度な開発されている10の技術と、特定の分野でインフラを構築するために多大な努力をすべき20の分野が選定された。しかしながら、委員会は最近、世界におけるナノテクノロジー展開のスピードに合わせるためにその計画を変更し、48.5億 US ドルを投資する、今年から始まる10年計画 (2006-2015) を作成した。さらに、同委員会は、コア要素分野の研究者間の学際的な研究と30の特定分野においてトップクラスに入る技術開発を奨励している。

3. ナノ粒子の作製

韓国において、ナノ粒子は3種類の方法で作製されている。第一に、それらは表面活性剤やリガンドを使った溶液中での化学反応によって作られる。第二は、Stranski-Krastanow 成長法のような真空中あるいは大気中の雰囲気、金属やデバイス表面での成長によるもの、第三は核生成、凝縮、固化プロセスなどを順次に採用した気相での合成方法である。これらの基本的な作製方法に基づいて、ナノ粒は、スパッタリング、熱による蒸発、化学蒸気凝縮、マイクロ波プラズマプロセス、レーザーアブレーション、噴霧熱分解などによって、作製され、改質され、処理されている²⁻¹¹⁾。

他の先進諸国の場合と同じように、ナノ粒子それ自体の作製や製造は研究の主な目的ではなかった。いくらかの研究者はなおナノ粒子作製分野で仕事をしているが、最近の研究動向はナノ粒子の改質、量産、あるいは工業的な応用に焦点が当てられている¹²⁻²⁰⁾。

4. ナノ粒子の処理と応用

ナノ粒子は、韓国では一般に2種類の方法で作られている。その一つは、ボトムアップ法で、他の一つはトップダウン法である。ほとんどのデバイス製造プロセスはトップダウン法に含まれている。トップダウン製造法は、マイクロデバイスの新しい機能や特徴を生み出すために、個々のナノ粒子材料の多層あるいは多段構造を使っている。一方、ボトムアップ法は、進んだ構造や機能を発生させるために個々のナノ粒子でできたそれぞれのデバイスを作るというコンセプトを採用している。韓国においてボトムアップ法で新しい先端機能を持つマイクロデバイスを作るための最も重要な技術の一つは、ナノ粒子のパターニング技術である。すなわち、ナノチューブやナノワイヤーの場合のように、どのようにして各粒子の成長と位置を制御するかがキーテクノロジーとなる。この技術は量子デバイスや単一電子トランジスタ、テラレベルメモリーデバイスや高感度ガスセンサー等を作るために利用することができる。

4.1 単一電子トランジスタ用ナノ粒子²¹⁾

単一電子トランジスタの基本的なアイデアは、究極的なデバイスとして単一電子で電流制御を実現することである。それは、クーロンブロックエイドの現象を

使ったトランジスタである。単一電子トランジスタを作るための従来の方法は、溝の幅を狭めるために、フォトリソグラフィや電子ビームリソグラフィを提案していた。しかしながら、フォトリソグラフィ法を用いると、通常の室温で使用するには溝幅が大きくなりすぎた。後者の電子ビームリソグラフィでは比較的小さな溝を作ることができたが、産業界では技術的ならびに経済的な問題のために量産に採用できなかった。それ故、単一電子トランジスタのためのさらに進んだ技術が要望されてきた。

最近、韓国企業のサムスン電子が、ナノ粒子技術と半導体生産のための商業化されたプロセスとを組み合わせることで単一電子トランジスタの量産技術を開発した。もちろん、それは通常の室温で使うことができる。彼らは、適当な電気抵抗を持ったナノ粒子からなるトンネル接合を使った。というのはそれがオームの法則に従わないからである。単一の電子が移動して起こる電流は低電圧状態では、ほとんどゼロに近い。そのナノ粒子は、CdS, CdSe, CdTe を含む IIB-VIA 族の化合物、GaAs を含む IIIA-VA 族の化合物、Si, や Ni, Co, Fe, Pt, Au, Ag を含む VIA 族の元素、化合物から作製された。(CdSe) ZnS のような核となるナノ粒子が、上述の化合物からできた他のコーティング材料でコーティングして使われた。

4.2 量子デバイスのためのナノ粒子^{22,23)}

リン化インジウム InP ナノ粒子の量子ドットは、2005年に韓国化学技術研究所 (Korea Institute of Chemical Technology, KICT) の研究者によって化学合成法を使って作製された。量子ドットは、化学合成とレーザー光源を使ったリソグラフィ法によって作られた。しかし、化学合成法の利点は、量子ドットがより簡単な操作と装置によってできることである。しかしながら、化学合成法も多くの問題に遭遇している。というのは、極端に高い温度が必要であり、またホスフィンガス (PH₃) は爆発性が高く、自然発火しやすいからである。最近これらの問題を克服するために、KICT の韓国の一グループはより単純なルートでリン化インジウムナノ粒子の量子ドットを作製するための新しい化学合成法を開発した。さらに、彼らは量子ドットを選択的に作るより安定で爆発性のない材料を使った。より具体的には、彼らは、DMF (N,N'-ジメチルホルムアミド) あるいは DEE (1,2-ジエトキシエタン) の反応性溶媒中で白リンと金属ナトリウムの

化学反応から最初 Na_3P ガスを得、それから、 Na_3P ガスと 4-エチルピリジンあるいは DMF 中に溶解した塩化インジウムとの反応から選択的にリン化インジウムの量子ドットを合成した。量子ドットは、光のようなエネルギーの単純な刺激によって一つの光を発生することができるナノサイズの半導体であることが分かってきた。このようにして、発生した光の色は粒子径によって変化する。大きさを持っていない量子ドットは De Broglie の波長よりも小さいので、量子ドット中の自由電子は波として現われ、このようにして、エネルギーと電子の状態密度を量子化できる。一般に、大きさが 10nm よりも小さな同じ半導体ナノ粒子であっても、半導体ナノ粒子のバンドギャップエネルギーはその大きさが小さくなるにつれて増大するので、その粒径の単純な制御によって多くの異なった色を発生させることができる。それ故、InP ナノ粒子の量子ドットはディスプレイ、記録媒体、種々のセンサ、ナノコンピュータなどのような次世代の電子製品の分野で使うことができる。

DNA と金ナノ粒子を使って量子ドットトランジスタを作る一つの方法が韓国において開発された。

しかしながら、シリコンでできた DRAM や CPU のような電子デバイスは、メモリー容量を増やしながら、常にデバイスの大きさを小さくすることが要求されている。それ故、デバイスを単一電子の移動によって作動させる量子ドットトランジスターに関する技術は、緊急を要する技術となっている。あるデバイスに単一電子を保持するために、量子ドットトランジスターはボード表面の与えられた位置に作製される。量子ドットは電子ビーム技術を使って作ることもできるが、この技術は選択性が低く、コストが高いというよ

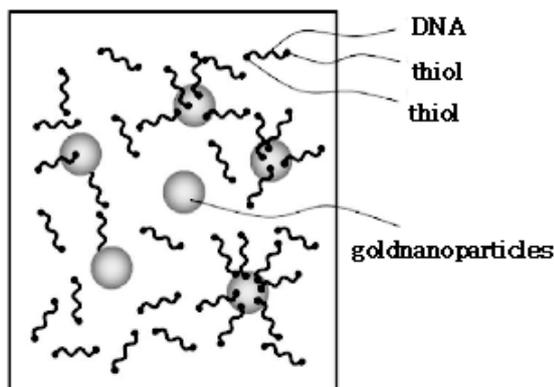


図1 金ナノ粒子と DNA, チオールの特徴

うな多くの問題を抱えている。これらの問題を解決するために、新しいトランジスター技術が開発された。彼らは、長さが約 20nm の DNA を合成し、図 1 にみられるように DNA の両端を、硫黄と水素からなるチオールで処理した。

それから DNA の一端が金ナノ粒子と、他端が金電極と自然に結合するようにして、電極の間に、図 2 にみられるような量子ドットを作ることを試みた。

4.3 3次元情報技術のためのフォトポリマーナノ粒子²⁴⁾

韓国科学技術院 (Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST) は表面での光反応性の機能を持ったポリマー複合ナノ粒子を作った。モノマー、ポリマーバインダー、光イニシエーターを含むこのポリマーナノ粒子は記録と体積収縮の安定性を高めることができる。これは、無機-有機ハイブリッドタイプの光ナノ粒子とすることができる。フォト共重合がナノ粒子の中で可能となった。さらに、フォトポリマーナノ粒子の剛性は、フォト共重合の間の格子の移動度を調節することによって高められた。それ故、化学反応速度に影響を与えることなく効果的に体積収縮が抑えられる。フォトポリマーナノ粒子は光に極めて敏感であり、ナノ粒子の相、色、反射率が容易に変えられる。これらの光に対する高感度性のユニークな特徴を使って、フォトポリマーナノ粒子は 3次元情報の保存、移送、処理あるいは表示用の材料として利用することができる。KAIST の研究者は、粒径が 5-60nm の無機材料として、シリケート、 TiO_2 、Zr 酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、五酸化アンチモンなどのナノ粒子を使った。光反応有機機能材料として、彼らは、アルキルアクリレート、多機能アルキルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビニルアセテイト、メタアクリルアミド、ス

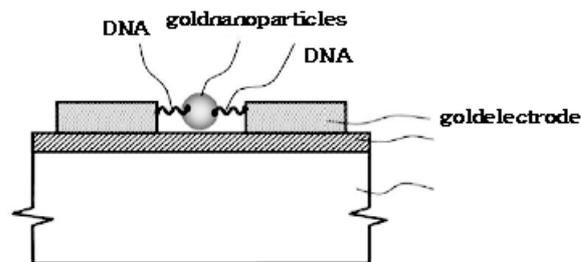


図2 DNA のついた金ナノ粒子による金電極間の結合

チレン、ビニルシクロプロパン、ジシクロブタン、フェナントレンキノン (PQ) 系を使い、アルキル基として C1-C10 を使用した。

4.4 ドラッグデリバリーシステム用ナノ粒子^{25,26)}

最近韓国の研究グループは、病気からの免疫力を高めるためのドラッグデリバリーシステムを開発するためにイオン性のナノ粒子を作った。彼らは、鼻の粘膜を通して物理的な安全性と共に免疫効果を最大にするための免疫薬を送達することを試みた。彼らは、表面をイオンでコートし、反応物の溶液からの薬物を結合させたウイルスのようなナノ粒子を作製した。彼らは、ナノ粒子を作るために、容易に分解するポリマー (PLGA) と、セチルトリメチルアンモニウム硫化塩 (CTAC) やテトラデシルトリメチルアンモニウム臭化物 (TTAB)、ドデシルナトリウム硫酸塩 (SDS)、または、ラオリルナトリウム硫酸塩 (SLS) のようなアニオンあるいはカチオンの表面活性剤を使った。そして、ソニケータを使ってナノ粒子を分散させ、それから、膜分離によってそれらを精製した。

他のグループによって、抗がん剤をがん細胞に選択的に付着させることによってその活性度を最大限に生かすために、抗がん剤とナノ粒子を結合することによってある注射剤システムが開発された。この注射剤システムは、抗がん剤をシリカナノ粒子に担持させることによって、正常な細胞を保護するように設計されている。この薬物システムは、図 3 にあるように、セル付着部、連結部と抗がん剤部からなっている。連結部は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-$ となっており、ここで X は、抗がん剤の機能性に応じて O, NH, S あるいは COO である。シリカナノ粒子の機能は、抗がん剤をがん細胞に付着させて、正常細胞に拡散しないようにすることである。

4.5 他の応用のためのナノ粒子²⁶⁻³³⁾

ETRI の研究グループは、染料の検知のためにルチル型 TiO_2 ナノ粒子を使って太陽電池を作った。彼ら

はクラックの無いルチル型の TiO_2 を作り、太陽電池の電極としてそれを薄膜の形で使用した。企業のある研究グループは、電子機器や電気装置から発生する電子波を吸収したり遮蔽するために、そのパイプやケーブルあるいは板の生産に関心を持っている。彼らは、電子波を吸収したり遮蔽するために、金属やフェライト、カーボンブラックのナノ粒子の混合物からナノセラミックス粉体を作っている。

Pb, As, Al_2O_3 , Sb, Cn, C のナノ粒子あるいはこれらの混合物を 50-70wt%, フェライト (Cu-Ti-Mn あるいは Ni-Zn) ナノ粒子を 20-40wt%, カーボンブラックを 10-30wt% 混合している。

有機金属触媒ナノ粒子は、磁性ナノ粒子の機能を付加し、表面活性剤のような表面を処理する薬剤を加えることなしに、有機溶剤に容易に分散できるように、イオン性あるいは金属有機化合物を、磁性ナノ粒子と結合することによって作製されている。有機金属触媒ナノ粒子は、分離や回収あるいは再生などの意味において多成分触媒の欠点を克服するための均一なシステムを実現することができた。彼らは、Co フェライト磁性ナノ粒子の表面を改質するために、図 4 に示すように Rh 触媒を使った。

Rh 触媒はそのエナンチオ選択性とレジオ選択性によってユニークな活性化特性を示すことが知られている。このようにして、その活性度は、市販されている Co あるいは Fe 系触媒よりもはるかに大きい。しかし、Rh の価格が高く、失活の後にそれを回収することが不可能であった。このため、Rh 触媒はこれまで商品化されていない。企業の研究者のグループがナノ粒子のユニークな機能を活用してこの問題を解決している。

ナノ粒子のインクが、企業の研究グループによって荷電した金属ナノ粒子を使って作られた。彼らは、金属あるいはカルボキシル基のついた炭化水素を持った導電性金属ナノ粒子を作り、それらを使ってプリント配線基板 (PCB) 用のインクを作った。この導電性メタルナノ粒子インクを使って、銅クラッド製膜プロセス

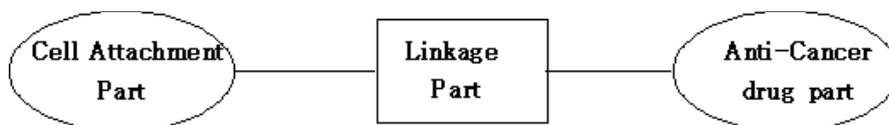


図 3 抗がん剤とナノ粒子から成る注射剤システムの 3 つの部分

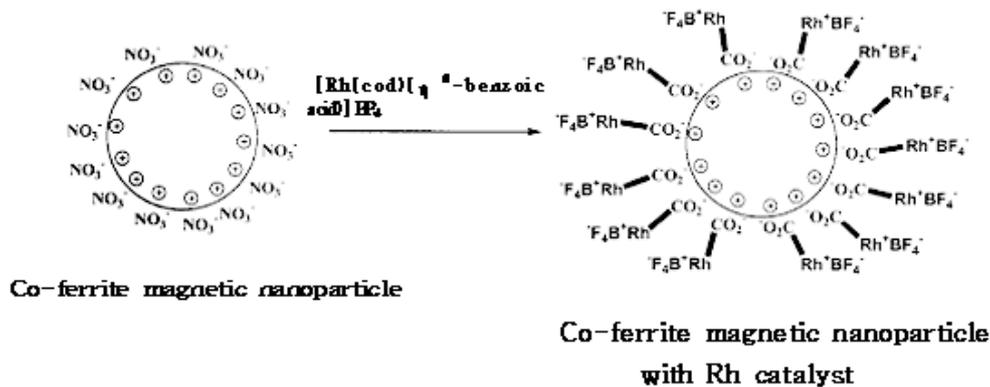


図4 コバルトフェライトと修飾されたコバルトフェライト磁性ナノ粒子

ス (CCL) とリソグラフィを省くことができた。さらに、携帯電話やPDA、ノートパソコンなどのための折り曲げ可能な銅クラッド膜 (FCCL) あるいは簡易なPCBを作製するための配線基板に極めて細かい配線を可能にした。彼らは、Ag, Cu, Ni, Pt, Au, Pdのような導電性金属ナノ粒子と、カルボキシル基を持った炭水化物として、カーボン数が6-20の炭水化物を作った。ナノ粒子のサイズは1-10nmであった。

ある研究者は、pHによらず、有機物や膜からの不純物のない限界ろ過やマイクロろ過用の膜を作るためにチタニアナノ粒子を使うことを試みた。

ベンチャー企業のある研究グループは金属窒化物や金属塩化物のナノ粒子を使って熱伝達を遮断するガラスを開発した。彼らはスパッタリングや、熱処理あるいは乾燥のようなプロセスをなくすことによってナノ粒子の量産を試みている。彼らは、還元剤 (NaOH, NaBH₄) で還元した金属窒化物や金属塩化物の溶液からコロイド状態でナノ粒子を作っている。

5. 結言

韓国でのナノ粒子技術を含むナノテクノロジーの研究はこの10年間でほぼ17倍増大した。韓国におけるナノ粒子技術の最近の傾向は、ナノ粒子の応用に焦点が置かれている。産業界と同じように学会で活動してい

る研究者は常に次の質問に遭遇する。「なぜそのナノ粒子を作ったのか? ナノ粒子によって生み出された新しい機能は何か? これらのナノ粒子を産業的な応用にどのようにして適用するか?」

韓国政府はナノ粒子技術の研究者に企業や他の学会分野と共同で仕事することを推奨している。ナノ粒子技術の展開は、ITやBTのような他の先端技術に関連したいくつかの分野では成功しているが、ナノ粒子を作ることにしておお多くの問題が残っている。

いくつかの企業は量産によってユニークな機能を持ったナノ粒子を製造しようとしている。しかし彼らは、韓国において最も重要な特徴の一つである良い意味での経済性、フィージビリティにおいて、ナノ粒子の貯蔵、回収、分離の手法を解決していく必要がある。韓国におけるナノ粒子技術の研究開発は投資が続く限り将来加速されるであろう。

Caption

- Fig. 1 Features of goldnanoparticles, DNA and thiol.
- Fig. 2 Bonding of goldnanoparticles with DNA between the gold electrode.
- Fig. 3 Three-parts of drug injection system composed of anti-cancer drug and nanoparticles.
- Fig. 4 Co-ferrite magnetic and modified Co-ferrite magnetic nanoparticles.