

ナノ粒子材料の合成・分散・機能化技術と実用化への課題 Nanoparticles Synthesis, Dispersion and Functionalization for Industrial Application

奥山 喜久夫

Kikuo OKUYAMA, Dr.

広島大学大学院工学研究科 物質化学システム専攻 教授
Professor, Department of Chemical Engineering
Graduate School of Engineering, Hiroshima University

最近、各種のナノ粒子材料が企業で生産されるようになり、実用化への展開をめざしたサンプル供給が盛んに進んでいる。本講演では、2006年の3月に修了したNEDOのナノ粒子プロジェクトで研究されたナノ粒子の合成、分散、機能化技術の研究成果を最近の研究動向とともに紹介し、ナノ粒子材料を電子材料として実用化する際の課題（ナノ粒子個々の不純物の評価、焼結の抑制法、粒子のサイズと機能性との関連性、ナノ粒子の高濃度分散など）について述べる。

1. はじめに

高い機能をもつ粉体、微粒子材料が各種の電子情報素子、光機能素子、構造体材料、化粧品、薬品、セラミックスなどの素材としてますます重要となり、素材関連産業はより高度な粉体、微粒子を入手し、利用しようとする強い傾向が見られる。機能性微粒子のサイズとしては、ミクロンオーダー以上から最近ではサブミクロンのサイズの微粒子が使用されるようになり、今後はさらに粒子径の小さい100nm (0.1 μ m) 以下のナノ粒子の利用が省エネ、省資源の観点からも期待されている。

演者の奥山がプロジェクトリーダーとなり平成13年度にスタートし、平成17年度に終了したNEDOの材料ナノテクノロジープログラム中の「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクト（以後ナノ粒子プロジェクトと呼ぶ。）で進められた研究課題および成果は、国内の研究者、企業に大きな影響を与えたばかりでなく、欧米、とくにアジアの研究者にも大きな影響を与

えた。米国のナノテクノロジーのリーダーであるMichael Roco博士（米国科学財団）が編集委員長で、演者がRegional編集委員を勤めているJournal of Nanoparticle Research誌（IFは2.156）には、欧米をはじめアジア、特に中国からの論文の投稿が多くなっている。これまで、ミクロンオーダーおよびサブミクロンオーダーの粉体のハンドリングおよびプロセス技術をリードしてきた日本の粉体関連企業においては、今後は、さらに取り扱う粒子のサイズが小さくなって十分対応できるナノ粒子のハンドリング技術の開発が大きなビジネスチャンスにつながるといえる。

本講演では、以上の観点から、ナノ粒子プロジェクトで得られた研究成果の紹介、ナノ粒子材料の実用化への課題、ナノ粒子の合成から応用に関連して今後重要となるナノ粒子の単位操作について述べる。

2. 「ナノ粒子材料の合成と機能化」プロジェクト

NEDOのナノ粒子プロジェクトは、ナノ粒子材料の開発を科学的な側面から研究しようとするよりも、むしろ近い将来ナノ材料が産業界に役に立つことを目的とした工学的側面を多く含んだプロジェクトであった。プロジェクトでは、12社からの研究員が広島大学と東京大学の集中研究室に滞在して、(i) ナノ粒子の高速合成技術、(ii) ナノ粒子の表面修飾・塗布技術、(iii) ナノ粒子を用いた薄膜・素子機能化技術、(iv) 技術の体系化、について研究を進めた。このナノ粒子プロジェクトの詳細については、最近の化学工学誌の

特集（2006年12月号）¹⁾を参照して頂き、ここでは、プロセス工学的な見地からの研究成果と今後の課題について述べる。

2.1 ナノ粒子の合成プロセス技術

ナノ粒子プロジェクトで高速合成を検討したナノ粒子のモデル材料は、図1に示すように金属、複合酸化物系のナノ粒子であり、ナノ粒子材料の合成プロセスは、表1および図2に示すとおりである。ナノ粒子の高速合成技術では、気相および液相中において、化学反応を利用して、粒子径の揃った各種のナノ粒子を時間当たり100g以上合成することを目標とした。

ナノ粒子の気相合成法として、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマCVD法、火炎法な

表1 開発した合成法と合成粒子

	合成法	合成材料(平均粒子径)
気相法	熱CVD法、プラズマCVD法	GaN (5 nm)
	パルスプラズマCVD法	FePt (1~20 nm)
	静電噴霧CVD法	SiO ₂ 、TiO ₂ 、ZrO ₂ (10~40 nm)
液相法	塩添加型噴霧熱分解法	Y ₂ O ₃ :Eu (13 nm)、ZnS:Mn (20 nm)
	減圧噴霧熱分解法	Ni (20 nm)、Y ₂ O ₃ :Eu (10 nm)
	連続合成ホットソープ法	CdSe (2~5 nm)、ZnO (4 nm)
	逆ミセル法	Y ₂ O ₃ :Eu (4~8 nm)
	超音波照射還元反応法	FePt (4 nm)
	ゾルゲル・噴霧法	SiO ₂ (18 nm) など
	還元法	Ag (6 nm)、Au (3~17 nm)
	高温高圧水熱合成	CeO ₂ (5 nm)

どを研究の対象とし、プラズマCVD法では、高周波プラズマ法およびマイクロ波プラズマ法によるナノ粒子の合成を検討した。熱CVD法および火炎法では、鎖状に凝集した粒子が製造されやすく、できるだけネッキングが生じていないソフトに凝集したナノ粒子が製造されるように温度を設定できる装置が必要となる。このために、プリカーサガスの化学反応が大きく、高い過飽和度が達成できるプリカーサの選定と粒子の核生成および成長過程での粒子同士の凝集、その後の焼結が抑制されるガスの流れおよび温度分布をもつ反応炉の設計が重要となった。プラズマ法では、プラズマの印加時間により粒子の成長を制御できるので、粒子径が1 nmまでのナノ粒子の合成が可能となり、高温のプロセスであるために十分ではないが、高結晶の粒子が製造できるの

・電子情報素子向けナノ粒子

高密度磁気記録向け磁性体ナノ粒子・・・FePt
極微細配線向け金属ナノ粒子・・・Au,Ag

・光機能素子向けナノ粒子

発光素子向け半導体ナノ粒子・・・CdSe, GaN
蛍光素子向け蛍光体ナノ粒子・・・Y₂O₃:Eu

・構造体材料向けナノ粒子

構造体材料向けナノ粒子・・・SiO₂

・その他の各種ナノ粒子の合成

電子材料向けナノ粒子・・・BaTiO₃, Ni, In₂O₃:Snなど

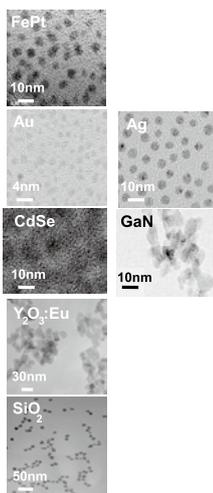


図1 プロジェクトで高速合成を検討したナノ粒子のモデル材料

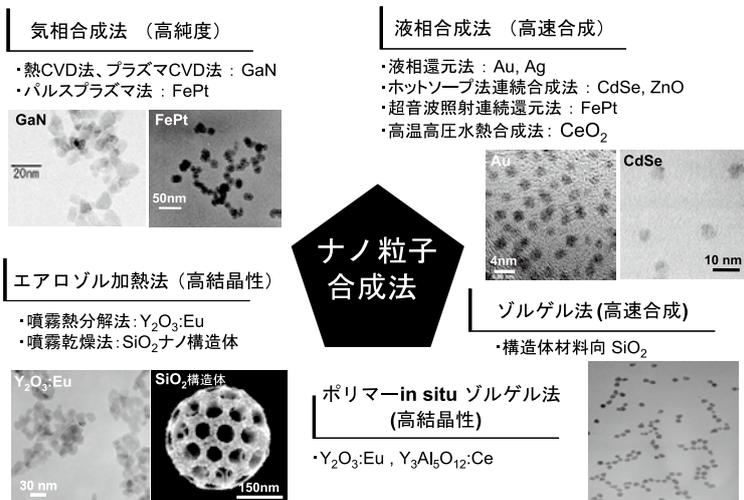


図2 プロジェクトで検討したナノ粒子材料の合成プロセス

が魅力である。プラズマCVD法により、FePt、GaN、各種の酸化物のナノ粒子が合成された²⁾。

液相合成法としては、液相還元法、ゾルゲル法、逆ミセル法、ホットソープ法、噴霧熱分解法、高温高圧(超臨界)水熱合成法などによるナノ粒子の合成プロセスが研究された。現在のナノ粒子の液相合成法の主流は上記の噴霧熱分解法および高温高圧水熱合成法以外の手法であり、回分型の反応装置を用いて、シリカ、チタニアなどのナノ粒子が製造され市販されている。ナノ粒子プロジェクトでは、金、銀、FePtなどのナノ粒子を連続的に時間当たり100g以上製造できるプロセスを開発した³⁾。気相合成法の場合と同様に液相合成法でもプリカーサと反応温度の選択が重要であるが、分散剤の添加により粒子の凝集を防止することが容易である上に、反応器内の温度分布を一様にすればサイズが非常に揃ったナノ粒子が製造されるのが利点である。

金のナノ粒子は、塩化金酸の還元反応において、リン酸系添加剤の量を変化させると、粒子径が2 nmから17nmまで変化させることができ、高濃度化により大量合成が可能となった。銀のナノ粒子合成には、粉末状の硝酸銀と還元剤(アスコルビン酸)をトルエン溶剤へ溶解させて化学反応を起こし、分散剤としてアルキルアミンを用いることにより、高濃度のナノコロイド銀が時間当たり数百グラムの高い速度で生産することが可能となった。FePtのナノ粒子をモデル材料として、粒子径の揃った粒子を連続的に大量に合成するために、液混合超音波高速反応合成装置を開発した。この連続合成法の開発により、粒子径3 nmのFePtナノ粒子が、100g/hr以上の速度で大量に合成することが可能となった。CdSe、ZnOのナノ粒子も同じようなホットソープ法を用いた連続装置を用いることによりバッチ反応器の100倍以上の高速で合成することが可能となった⁴⁾。

噴霧熱分解法(Spray Pyrolysis: SP)による微粒子の製造では、分子レベルで十分に混合された原料溶液を噴霧し、発生した液滴を熱分解することにより、化学量論的に制御された目的の粒子を連続的に得ることができる。ただし、一般的に使用される二流体噴霧法や超音波噴霧法により発生する液滴のサイズは数 μm から数10 μm 程度であり、ナノ粒子を生成することは困難となる。そこで、プロジェクトでは、フラックス塩を噴霧液に添加した塩添加噴霧熱分解法を開発した⁵⁾。一般に、噴霧熱分解法により合成された粒

子は多数のナノ結晶子で構成されている場合が多いが、塩添加噴霧熱分解法では、原料に食塩(NaCl)のようなフラックス塩(溶融塩)を混入させるので、噴霧熱分解法により生成された粒子中の結晶ナノ粒子の凝集が抑制され、塩を洗浄すると、凝集していない単結晶のナノ粒子を生成することができた。広島大学内に大型の装置を設置し、粒径が13nmの蛍光体ナノ粒子を1時間あたり30から50g合成できた⁶⁾。

高温高圧水熱合成法は、超臨界水での化学反応によるシングルナノサイズのセリアなどの無機ナノ粒子を連続的に大量に合成できる環境に優しいプロセスであり、東北大学で開発された⁷⁾。さらに、ナノ粒子のin-situ有機表面修飾法により、製造されたセリアのナノ粒子のハンドリング性、分散性が著しく向上し、溶媒中への完全な分散が実現できた。この無機ナノ粒子の完全分散により、非常に規則配列した大きな自己組織化膜の形成が可能となり、今後の実用化が大いに期待できる。

2.2 ナノ粒子材料の表面修飾・薄膜化技術

製造されたナノ粒子材料を現行の電子素子などに適用する際、塗布などにより薄膜化する操作が重要となる。結果としてナノ粒子による新しい機能が期待できる反面、実際にはナノ粒子の高い表面活性により凝集しやすく、ナノ粒子の懸濁液を長期間分散安定した状態で保存することが必要となる。

図3に、ナノ粒子プロジェクトで検討された表面修飾・薄膜化技術を示す。ナノ粒子の分散安定化のために、ナノ粒子の表面にさらに微細なナノ粒子を付着させたり、あるいはナノ粒子の表面に化学反応によって分散剤を結合させたり、さらにポリマーコーティングを施すなどの表面修飾技術を開発した。また、ナノ粒子間に斥力を発生させて、凝集を抑制することもできるが、このとき、対象媒体に凝集したナノ粒子を再分散させる技術が大変重要となる。ナノ粒子プロジェクトでは、連続的なナノ粒子の分散および分散剤で表面修飾する技術について種々の分散機を検討した結果、図4に示すように大きさがナノメートルの一次粒子からなる凝集体の再分散には、数10 μm 程度の非常に微小なジルコニアのビーズを用いたビーズミル装置の利用が極めて有効であることが明らかとなった⁸⁾。多くの企業において、この極微小ビーズを用いたビーズミルが利用されるようになり、ナノ粒子材料の利用が促進されている。粒子の懸濁液をスピンコート法によ

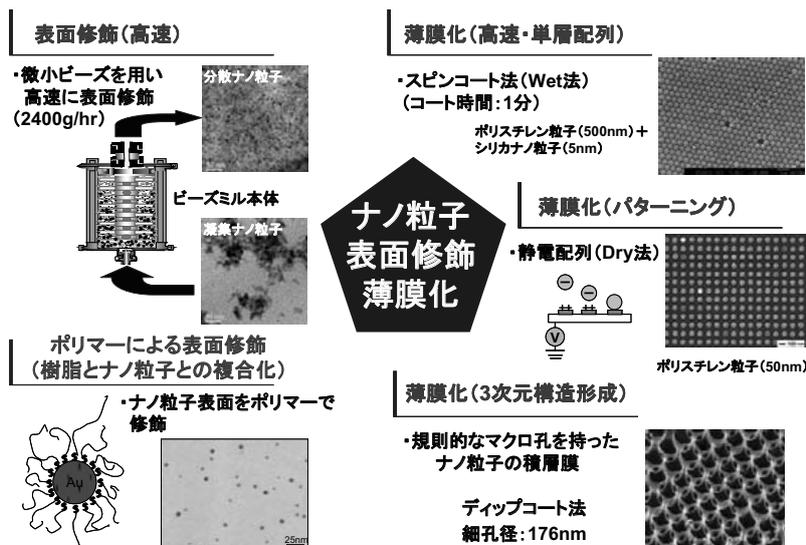


図3 プロジェクトで検討した表面修飾・薄膜化技術

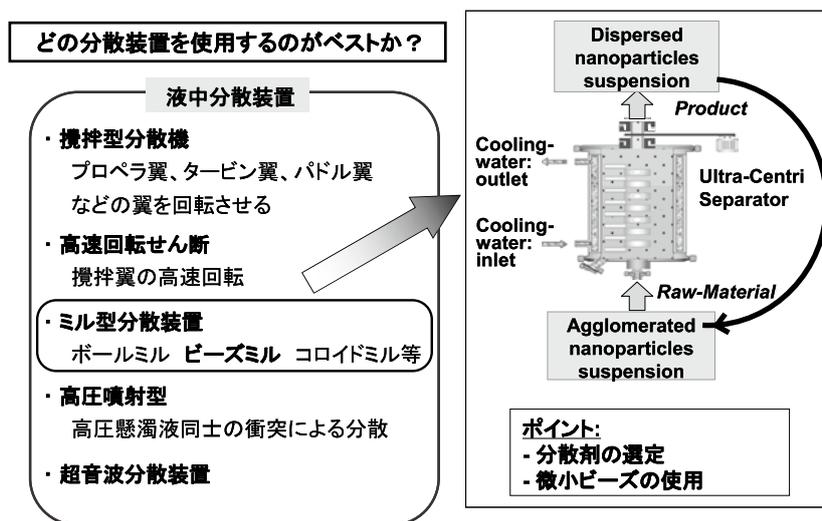


図4 ビーズミルによるナノ粒子の分散

り単層配列，3次元構造形成させる塗布技術や乾式法でナノ粒子を静電配列させる技術が検討，開発されており，今後の展開が期待される。

2.3 ナノ粒子材料の機能発現と実用化

ナノ粒子プロジェクトでは，さまざまな種類のナノ粒子の合成が可能となり，それらの機能の発現が，図5に示すように電子材料，光機能材料，構造体材料への応用技術として検討された。表2は，ナノ粒子を用いた素子の機能発現に関する研究成果をまとめたものである。ナノ粒子材料の実用化において問題となることは，液相合成ナノ粒子の不純物の除去，結晶化にお

ける加熱操作における焼結，ナノ粒子の粗大化である。焼結を防止し，加熱するプロセスの開発が今後望まれる。

3. ナノ粒子材料の実用化のための課題

ナノ粒子材料は，以前に比べ，かなり産業界でも利用できる環境になってきたが⁹⁾，従来のマイクロオーダーの微粒子に比べ，ナノ粒子のハンドリングは容易ではなく，ナノ粒子のハンドリング技術の開発の必要性が認識された。ただし，ナノ粒子の合成から利用までの操作で必要となるハンドリング技術は広範囲に及

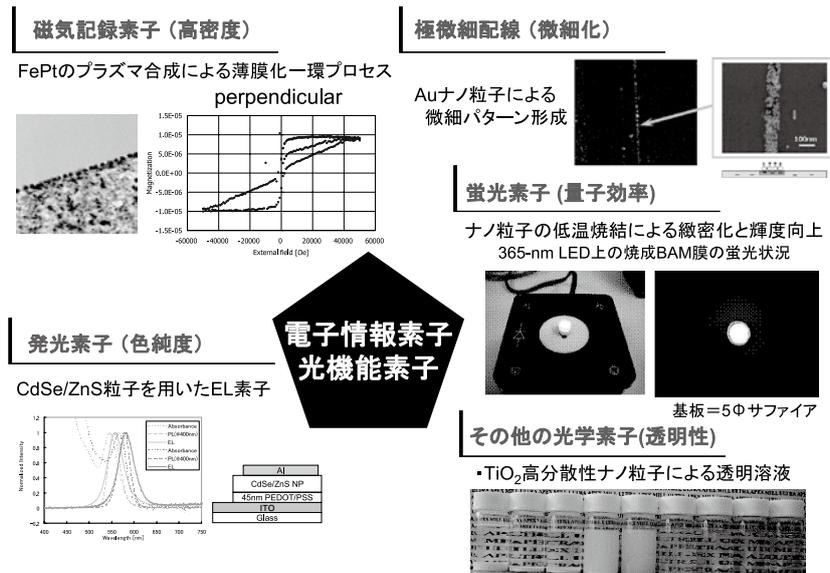


図5 プロジェクトで検討した機能素子技術

表2 ナノ粒子を用いた素子の機能発現に関する研究成果

① 電子情報機能素子	<ul style="list-style-type: none"> 磁気記録素子 : FePt磁性ナノ粒子で1Tbit/cm²に相当する記録密度を達成 極微細配線 : 大きさ100nm幅相当のパターン形成を達成
② 光機能素子	<ul style="list-style-type: none"> 発光素子 : CdSe/ZnSナノ粒子LEDで発光波長550-580nm、発光スペクトルの半値幅40nmを達成 蛍光素子 : BaMgAl₁₀O₁₇:Eu(II)蛍光体薄膜で量子効率が同一組成のミクロンサイズ粒子1.7倍に向上 その他光学素子 : TiO₂薄膜の吸光度および透明性が同重量で同一組成の、ミクロンサイズ以上の粒子の2倍以上
③ 構造体材料	<ul style="list-style-type: none"> 耐熱性樹脂の合成 : 樹脂中でナノ粒子を連続的に合成する手法により、樹脂単体のガラス転移温度における弾性率について、ステレン系樹脂にシリカナノ粒子を分散複合化した材料で、樹脂単体の5倍以上を達成 難燃性樹脂の合成 : エポキシ樹脂にナノ水酸化マグネシウム粒子を分散複合化することにより、従来粒子配合時に比べ約57wt%低減しUL94V-0難燃性を達成 高弾性率樹脂の合成 : 繊維状ナノ粒子の複合化により、延伸ポリエステルフィルムのヤング率を12.1GPa(長手方向、73%アップ)を達成

ぶために十分には検討されなかった。これは今後の課題である。図6は、ナノ粒子プロジェクトで検討したナノ粒子複合化技術である。これらのナノ粒子複合化技術は、主にナノ粒子をポリマー中に分散させる無機・有機コンポジット材料の製造に関連した技術である。前述のようにナノ粒子凝集体の湿式分散には、微小ビーズを用いたビーズミルが、ナノ粒子をポリマー中へ直接分散させるには、連続式溶融混練分散装置が非常に有用であることがわかった。

ナノ粒子の合成技術において、液相合成法は粒子径

が非常に揃ったナノ粒子を大量に合成できるプロセスであるが、前述のように、ナノ粒子が低温で合成されるために、加熱操作が必要となる。すなわち、ナノ粒子を凝集させずに瞬時に加熱できる操作の開発が重要である。一方、気相合成法では、高純度、高結晶性のナノ粒子が製造できるプラズマプロセスの利用が魅力的であり、各種のナノ粒子に、大きな関心が寄せられている。今後、高温高压水熱合成法、火炎法、減圧下での噴霧熱分解法などが、不純物の少ない高結晶性のナノ粒子を製造できる手法として有望となるであろう。

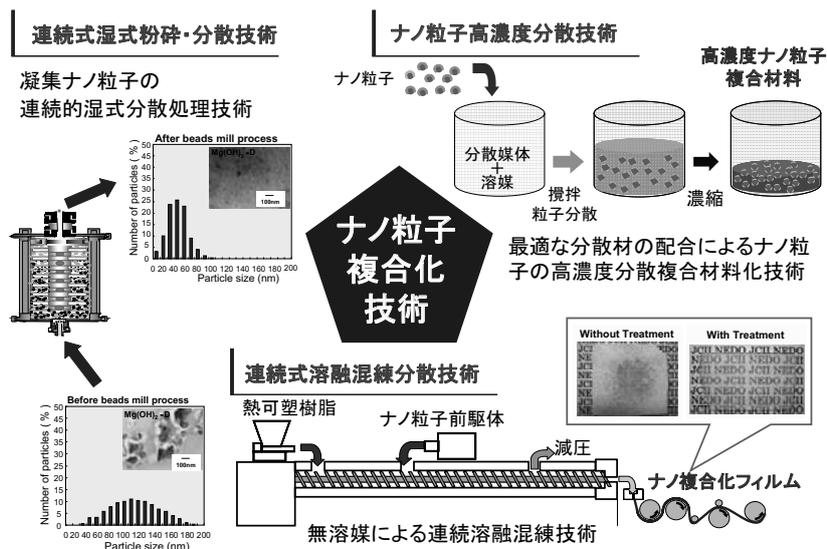


図6 プロジェクトで検討したナノ粒子複合化技術

う。これらのナノ粒子の合成時におけるナノ粒子の捕集、分級などの操作も重要な操作であるが、液相中でのナノ粒子の捕集、分級操作は今のところ超遠心力を使用せざるを得ず、新たな捕集、分級などのプロセスの開発が必要となる。

3.1 ナノ粒子の電子材料応用への課題

液相合成法により合成されたナノ粒子には、表面および内部に不純物が残存しているために、ナノ粒子としての特性を著しく失う。このために、これらの不純物をナノ粒子を凝集させずに除去する加熱プロセスが重要となる。同時に、ナノ粒子を個別に分析する手法

が重要となる。たとえば、図7に示すように液相合成ナノ粒子を静電噴霧法により、気相中にナノ粒子を浮遊化させて、これを加熱し、加熱による粒径の変化を調べるのが重要となる。⁹⁾

3.2 ナノ粒子の蛍光体材料への応用への課題

現在実用化されている蛍光体粉体は、固相反応法で合成されており、サイズは数ミクロンオーダーで、結晶のサイズは数十ナノメートルとなっている。しかし、サイズがミクロンオーダー以下と小さくなるにつれ、どのように蛍光特性が変化するかは明らかとなっていないので、機能のサイズ依存性を明らかにし、機能の面

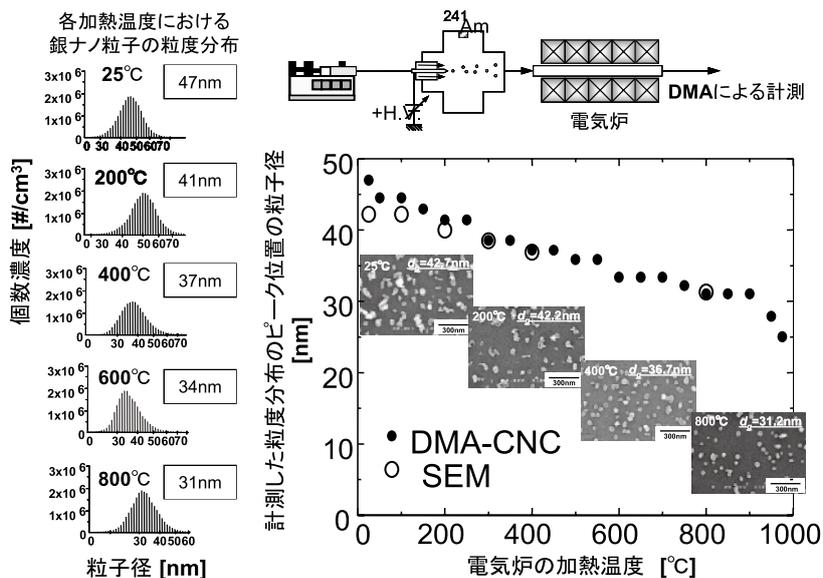


図7 液相合成銀ナノ粒子の加熱による粒径変化

から最適な粒子サイズを明らかにする必要がある。図8は、噴霧熱分解法により生成された $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体微粒子の蛍光特性の結晶サイズおよび粒子径への影響を示したもので、この結果より、蛍光体としては、結晶サイズが40から50nm以上、粒子径が0.4から0.5ミクロン以上が必要であることがわかる。¹⁰⁾ このような結果がほかの蛍光体についても必要であろう。

3.3 ナノ粒子のポリマーコンポジット化への課題

ナノ粒子をポリマー中に分散させてコンポジット化させることは、今後ハイブリッド材料の合成と関連して重要であるが、ナノ粒子を高度に分散し、さらに無色透明なナノ粒子分散溶液を作製する必要がある。しかしながら、ナノ粒子の表面や内部に不純物が存在すると、透明性が悪くなり、粒子の種類によっては、着

色するので、この問題を解決する必要がある。

4. ナノ粒子単位操作の重要性

ナノ粒子の気相中への分散は、非常に困難であり、ナノ粒子懸濁液の噴霧などによる手法が開発される必要がある。また、微粒子表面へのナノ粒子の沈着による表面改質法なども重要となる。ナノ粒子懸濁液の塗布および乾燥による基板上的への付着は極めて重要な操作であり、乾燥とともに生じる自己組織化現象の評価とナノ粒子の3次元構造化が大変重要となる。図9は、ブルッカイトチタニアナノ粒子の懸濁液の噴霧乾燥法により製造された凝集粒子およびポーラス粒子の光触媒特性を調べたものである。この結果より、ナノ粒子からなるポーラス構造体粒子は、触媒特性もナノ

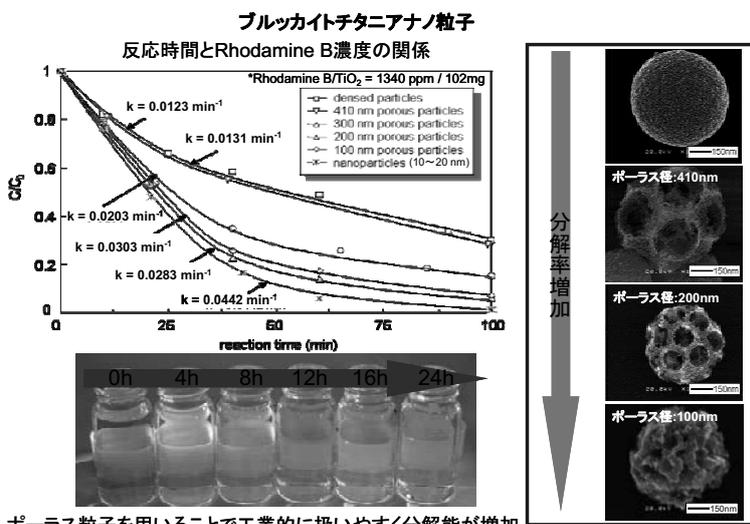
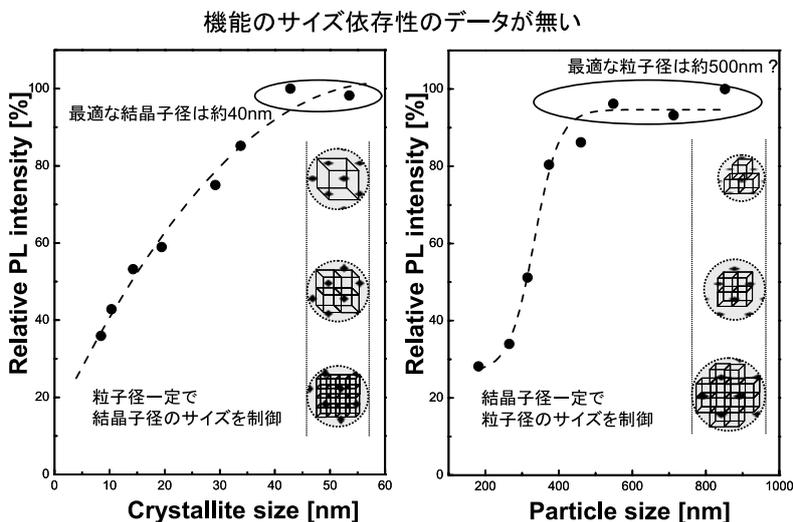


表3 ナノ粒子単位操作

湿式	乾式
<ul style="list-style-type: none"> ・加熱(マイクロ波プラズマ) ・分離・捕集 (膜ろ過、超遠心力) ・分級 (超遠心) ・分散 (ビーズミル、超臨界法、遠心力) ・噴霧乾燥法 (超臨界法、減圧法) ・塗布 	<ul style="list-style-type: none"> ・加熱(マイクロ波プラズマ) ・分離・捕集 (静電気、ろ過、超遠心力、減圧) ・分級 (静電気、超遠心力) ・分散 (衝突、遠心力) ・乾燥 (超臨界法、減圧法) ・混合・混練 ・表面改質・複合化

粒子と同程度で、サイズがサブミクロンまたそれ以上であるために回収などのハンドリングが容易になる利点を持っている。¹¹⁾このように、ナノ粒子の合成から分散およびコンポジットとしての材料設計まで一連の材料開発は特に重要であり、ナノ粒子のもつ電氣的、光学的な特性を生かした粒子およびフィルム状の電子材料を開発し、フラットパネルディスプレイ(FPD)や精密電子部品分野に展開することである。一方、ナノ粒子材料が今後のナノテクノロジーの産業界での展開においてキーとなる材料であることから、今後、表3に示す様な乾式および湿式のナノ粒子単位操作が、ナノ粒子をハンドリングする上で重要となり、ナノ粒子単位操作に関連する新しい技術の開発が望まれる。

5. おわりに

ナノ粒子の高速合成、表面修飾、塗布および薄膜・素子化などのナノ粒子関連技術の系統的研究は、各種の素子の革新的技術に応用できるために、ナノテクノロジーの中で重要な技術の開発につながる。現在、使用できるナノ粒子材料の化学組成、結晶化などが十分でなく、不純物が含まれている場合もあり、一層のナノ粒子材料の高機能化が進むと考えられる。同時に、これまで困難であった同じ物質でサイズの異なる微粒子が利用できるようになってきた。これにより、素子の機能のサイズ依存性が評価されるようになり、微粒子サイズの最適化が進むと考えられる。今後、微粒子およびナノ粒子が高機能粉体として使用されるために、図10に示すように理想的なナノ粒子および合成プロセスのしっかりとした学問に基づいた選択が重要となる。

引用文献

- 1) 特集「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクト, 化学工学, 第70巻, 第12号, 670 (2006).
- 2) I. Matsui: J. Nanoparticle Res., 8 (3-4), 429 (2006).
- 3) T. Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah and K. Okuyama: J. Appl. Phys., 94(10), 6807-6811 (2003).
- 4) M. Kawa, H. Morii, A. Ioku, S. Saita and K. Okuyama: J. Nanoparticle. Res., 5(1), 81-86 (2003).
- 5) B. Xia, I.W. Lenggoro and K. Okuyama: Adv. Mater., 13(20), 1579-1582 (2001).
- 6) B. Xia, I. W. Lenggoro and K. Okuyama: Chem. Mater., 14(12), 4969-4974 (2002).
- 7) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama and T. Adschiri: Adv. Mater., 19(2), 203-206 (2007).
- 8) Inkyo, M., T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama: J. Colloid Interface Sci., 304(2), 535-540 (2006).
- 9) I. W. Lenggoro, H. Widiyandari, C. J Hogan Jr, P. Biswas and K. Okuyama: Anal. Chim. Acta, 585, 193-201 (2007).
- 10) Wang, W.-N., Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggoro and K. Okuyama: Chem. Mater., Volume 19(7), 1723-1730 (2007).
- 11) Iskandar, F., A. B. D. Nandiyanto, K. M. Yun, C. J. Hogan Jr., K. Okuyama and P. Biswas: Adv. Mater., Volume 19(10), 1408 -1412 (2007).

Captions

- Fig. 1 Model nanoparticles used in the development of rapid particle production
- Fig. 2 Nanoparticle synthesis techniques developed in the project
- Fig. 3 Surface-modification and film formation techniques developed in the project
- Fig. 4 Nanoparticle dispersion using beads mill
- Fig. 5 Functionalization devices techniques developed in the project
- Fig. 6 The development on preparation of nanocomposite materials in the project
- Fig. 7 Size control of Ag nanoparticles by aerosol heating technique
- Fig. 8 Correlation of particle and crystal size on PL Intensities
- Fig. 9 Photocatalyst characteristics of dense particles, porous particles, and nanoparticles
- Table 1 Various particles and their synthesis method developed in the project and
- Table 2 Research achievement on the functionalized devices using nanoparticles
- Table 3 Unit operation of nanoparticles