

粉 砕

THE MICROMERITICS

No. 46 2002



株式会社 **ホソカワ** 粉体技術研究所

【巻 頭 言】 粉体技術とナノテクノロジー……株式会社ホソカワ粉体技術研究所 細川 益男……(3)

【総 説】 高圧ガス噴霧粉末の温間押し法による
Al, Mg, Fe, Zr系非平衡バルク合金の作製と高機能特性
……………東 北 大 学 井上 明久……(5)

粉末素材調製プロセス開発のための微粒子工学
……………北 海 道 大 学 篠原 邦夫……(19)

粒子の帯電現象と粉体技術への応用
……………創 価 大 学 山本 英夫, 松山 達……(25)

セラミックス・ナノ微粒子系の原子論的シミュレーション
……………岡 山 大 学 鶴田 健二……(33)

Si結晶表面のナノスケール改質のためのシミュレーション
—初期酸化およびイオン注入素過程の研究—
……………早 稲 田 大 学 大泊 巖, 渡邉 孝信……(37)

計算化学を用いたナノ粒子の挙動解明
……………東 北 大 学 高見 誠一, 横須賀俊之……(45)
久保 百司, 宮本 明

＜特集＞ ナノ粒子材料への期待

貴金属ナノ粒子濃厚ペーストの創製と高機能コーティング材料への応用
……………日本ペイント株式会社 小林 敏勝……(51)

超臨界水熱合成による金属酸化物微粒子連続合成
……………東 北 大 学 阿尻 雅文……(57)

〈特集〉 ナノ粒子の産業界への展開

材料・バイオナノテクノロジーの課題と応用展開

.....東京大学 山口由岐夫.....(63)

新産業創成のキーテクノロジーとしての粒子・粉体構造制御

ーナノ構造からマクロ構造制御までー

.....大阪大学 内藤 牧男, 阿部 浩也.....(67)

株式会社 ホソカワ粉体技術研究所 福井 武久

財団法人 ファインセラミックスセンター 大原 智

フラーレンの製法と応用

.....本荘ケミカル株式会社 吉田五兵衛.....(73)

ナノ粒子を用いた粒子複合化とDDS開発への応用

.....株式会社 ホソカワ粉体技術研究所 横山 豊和.....(79)

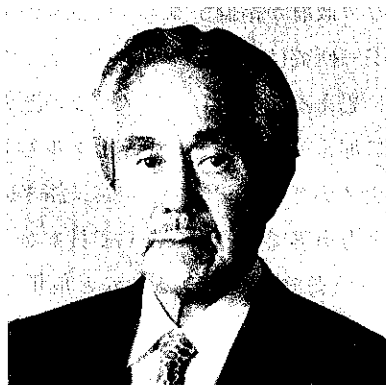
新製品・新技術紹介

アグロマスタ AGM-SD-CS シリーズ

.....ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー.....(85)

【表 紙】 枚方ナノパーティクル テクノロジーセンター概観

粉体技術と ナノテクノロジー



細川 益男*
Masuo Hosokawa

粉体技術が急速に進歩したのは約50年以前、戦後間もない頃からであった。

経験的要素の多い技術であった粉体技術も微粉砕、超微粉砕機の開発とともに、粉体を必要とする粒度に揃える分級技術、それらを収集する技術、或いは乾燥、造粒する等々の技術も併せて進歩していった。

50年前は、金網の篩別機、或いは水篩に頼るより他なかったものが、風力を使い超音波、或いはレーザー等光学手段も加わり、超微粒子の測定も可能になって、急速に微粒子にかかわる粉体技術はメッシュからミクロン、或いはサブミクロンと呼ばれる領域へ進歩し、それらの機器、システム、制御等が併行して、粉体技術はこの50年の間に大きく花を開いたと言える。

そして粒子がメッシュからミクロン、サブミクロンとより細かい領域に発展するに従い、細かさと単位がナノの領域に到達したのである。

ここ数年の間、ナノテクノロジーという名のもとにいろいろの領域の微細な物質が研究の対象となり、微細加工を含めバイオからITの領域、さらに新素材、新機能材料として、ナノテクノロジーが今脚光を浴びている。

ナノテクノロジーと呼ばれるものの中で、超微細な物質を作り出すという技術、或いは超微細な物質を扱う技術、これらは粉体技術の領域であって、今後の新しい展開が待たれるところである。

*株式会社ホソカワ粉体技術研究所 代表取締役 社長
ホソカワミクロン株式会社 名誉会長

かつて、メッシュからミクロンへと進むに従い、大きく粉体技術の産業への貢献は飛躍したものである。これがナノへと進みつつあるのが現状である。

粒子を細かくするという点、それにはいろいろの手段がある。

湿式、乾式、機械的方法、化学的或いは電気的方法、より先端的な手法を組み合わせるその技術は急速に発展しつつある。

ただ、この超微細粒子というものが、作られただけでは新しい産業の創出にはなりにくいもので、新しい産業の創出、それに粉体技術が貢献していくことは、メッシュからミクロンへの過程にも見て来たものであり、それが微細になるにつれ新産業への展開が促進されてきたことは、ごく最近の現象であった。

これがサブミクロンからナノメートルへ、数百ナノメートルから数十ナノメートル、数ナノメートルとなり、分子の大きさに近づくに従い、これらを利用した新産業技術が大きく展開するであろうことは明白なことだと思う。

いま、粉体技術、粉体工学の領域が大きく拡大して、超微細粒子、ナノ粉体技術へと進みつつあり、その進歩は今後加速されてくるものと思われる。

アメリカ政府も国家規模でナノテクノロジーを次世代重要技術と位置づけ、同研究に関する予算を、昨年の4億2千2百万ドルから今年は6億4百万ドル(2002年度)と大幅に増額した。

更に来年は7億1千万ドル(2003年度)の予算計上を目論みナノテク研究開発の強化を打ち出そうとしている。そして日本を「名指し」した上に、将来に亘って経済力を維持し日本との競争に打ち勝っていく構えを示している。

アメリカ政府が指摘するように日本のナノテクノロジー研究は、アメリカをリードしつつあるように思える。しかし、アメリカの膨大な国家予算に加えてベンチャーキャピタルも多大な資金をナノテク・ベンチャー企業に注ぎ込んでいることも事実である。果たして日本がその優位性をいつまで継続できるのかと危惧している。

ナノテクノロジーの優位性を維持していくために、日本政府もさることながら、民間企業は率先して資金と人材を注入していく必要がある。大学、或いは研究機関との相互技術移転と共同研究を進めるなど、ナノテクノロジーの分野において研究開発に拍車をかけ、その成果を継続して上げていくことが求められている。

ホソカワミクロンが業界のリーダーとして、単にナノ粒子を作るのみならず、ナノ粒子に新しい機能を付与することの出来るナノ・パーティクル・メカノケミカルボンド(機械的化学ナノ粒子結合)の技術を開発した意義は、将来に向かってのひとつの方向を示したものであり、我々の今後の活動をより積極的に展開しなければと思う次第である。

高圧ガス噴霧粉末の温間押出し法による Al,Mg,Fe,Zr系非平衡バルク合金の 作製と高機能特性

井土 明久*
Akihisa Inoue

1. まえがき

現在の人類文明を支えている最も重要な基礎物質は金属材料であるが、この材料の構成相としては、結晶、アモルファス、準結晶の3種類しか存在していない。アモルファス合金ならびに準結晶合金の多くのものは自然界に存在しない人工創製相であり、これらの構造合金が見出されて以来、アモルファス合金で約42年、準結晶合金では約18年しか経過しておらず、結晶金属が数千年の間使用されてきているのとは対照的な状況にある。

ところで、アモルファスおよび準結晶合金では、結晶とは異なる構造と組成を利用することにより新材料の開発が行なわれ、結晶材料では得られない種々の優れた特性が見出され、アモルファス合金の一部は工業材料として使用されている、さらに最近では、アモルファス相を結晶化することによりナノ粒径の結晶相と残留アモルファス相との混相が得られ、このナノ混相材がアモルファス単相材や結晶材では得られない優れた高強度、高延性、軟磁性を示すことが見出されている。このような背景から、現在の材料開発研究の大きな流れとしては、アモルファス、準結晶、結晶の3大構成相をナノメートル (nm) スケールで混在化させたナノ混相組織、すなわち、アモルファス+準結晶、アモルファス+結晶および準結晶+結晶の創

製と新しい特性の発現に関する研究が活発に行われている。本稿では、高圧ガス噴霧粉末の温間押出し法により作製した非平衡バルク合金の高機能特性について概説する。

2. 非平衡バルクAl基合金の創製と高強度特性

2.1 非周期構造組織の生成と機械的性質

我々がこれまでに開発してきた非平衡相の特

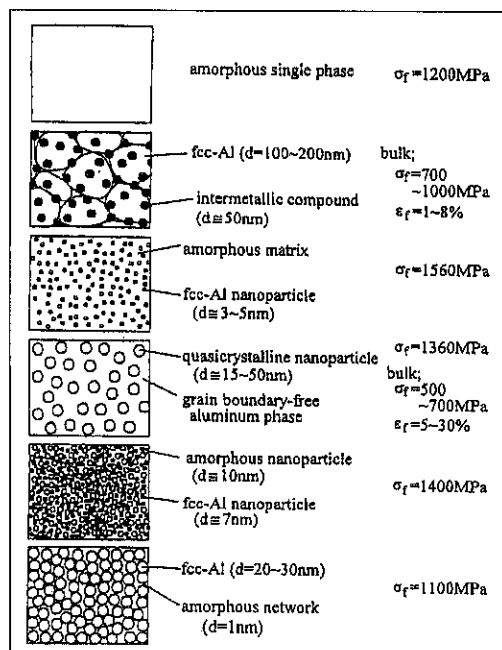


図1 液体急冷および焼きなまし処理によって得られたAl基合金の非平衡構造相、組織および機械的性質。

*東北大学 金属材料研究所
(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

徴, 材料形状および機械的性質を図1にまとめている。1987年に, 初めて密着曲げ変形が出来るAl基アモルファス合金が作製され¹⁾, その後の研究の進展により最高強度がリボン材で1250MPaに達している²⁾, Al基アモルファス相のナノ結晶化材料として, fcc-Al + Al₁₁Ce₃ + Al₃Niのナノ複相バルク材³⁾がアモルファス粉末を押出しすることにより得られ, 700~1000MPaの引張強度と1~8%の伸びを示す^{3,4)}, アモルファス相を残存した状態でナノ粒径Al相を約25%均一分散することにより, リボン材の引張強度は1560MPa⁵⁾に達しており, これがAl基合金において今まで得られている最高強度である。その後, ナノ粒径の準結晶が粒界を含まないAl相で囲まれたナノ複相バルク材が500~800MPaの引張強度と5~30%の伸びを示すことが報告されている^{6,7)}, また, ナノグラニューなアモルファスとAlの混相が93~96at% Alの高Al濃度合金で作製され, リボン材で約1400MPaの高強度を示すことが見出されている⁸⁾, このように, アモルファスおよび準結晶を利用することにより, 単ロール急冷法で作製したリボン材であるが, 従来のAl基合金では得られなかった1000MPaを上回る高強度が得られており, 非周期構造化による強化法の有用性を示している。これらの非平衡相の中で, 実用化を図る上で不可欠である高圧ガス噴霧粉末の温間押し法でバルク成形材が得られているアモルファス材, ナノ結晶材およびナノ準結晶粒子を分散した無粒界Al複相材に焦点を絞り, それらの新材料の生成, 組織および機械的性質について紹介する。

2.2 バルクアモルファス合金

表1は単ロール急冷法によりAl基アモルファス相が生成する合金系をまとめている。アモルファ

表1 液体急冷でアモルファス相が形成されるAl基合金系

Metal-metal system	Metal-metalloid system
Al-Ln, Al-Ca Al-Ln-TM, Al-ETM-LTM, Al-LTM-LTM, Al-Ca-Mg, Al-Ca-Zn, Al-Ca-LTM	Al-B-TM, Al-Si-TM Al-Ge-TM

Ln: lanthanide metal, TM: IV~VIII group transition metal, ETM: IV~VI group transition metal, LTM: VII~VIII group transition metal

ス合金は金属—金属系と金属—半金属系に分類され, 金属—金属系のAl-希土類金属(Ln)-遷移金属(TM)とAl-IV~VI族金属(ETM)-VII~VIII族金属(LTM)系が高強度が得られることから重要な合金系となっている⁹⁾, Al基のアモルファス合金はリボン材の外に, 融液引出し法により丸断面の細線として40~120 μ mの直径の範囲内で作製され, リボン材と同程度の900~1100MPaの引張強度を示す¹⁰⁾, また, 高圧ダイカスト法を用いることにより表面層のみアモルファス相が生成したバルク材が作製される¹¹⁾, アモルファス表面層の厚さは直径4mm材では約0.5mmに達しており, アモルファス表面層の高硬度, 高耐食性を利用する材料として使用できると思われる。しかし, 如何なる鑄造法を用いても1mm厚さ以上のバルク状のAl合金全体をアモルファス化することは, 低いガラス形成能のために達成されていない。

幸いなことに, Al-Ln-TM系の85at% Al近傍では結晶化前にガラス遷移と約30Kの温度間隔の過冷却液体域が現れる¹²⁾, この過冷却液体域では適当なひずみ速度を選ぶことにより大きな粘性流動を示す, この流動性を利用して高圧ガス噴霧法で作製したAl基アモルファス粉末を押出し成形することにより, 最近バルク材が作製できるようになっている¹³⁾, たとえば, 25 μ m直径以下のAl₈₅Ni₁₀Ce₅アモルファス粉末を結晶化開始温度(T_x)よりはるかに低い443~493Kの温度域で, 0.1mm/sの押し出し速度で, 2.25~2.50の押し出し比の条件で, 図2に示す直径10~20mmの円柱状バルクアモルファス合金が作製されている。押し出し成形法によるバルクAl基アモルファス合金の作製はごく最近成功したものである。これは, T_x以下で80~110Kの広い温度域で過冷却液体を示

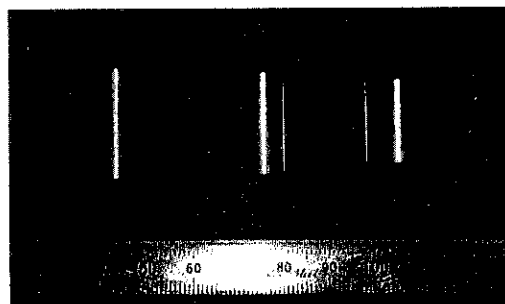


図2 バルクアモルファスAl₈₅Ni₁₀Ce₅合金の外観写真

すZr基やPd基のアモルファス合金の粘性流動特性が詳細に調べられ、粉末の固化成形には粘性がひずみ速度に依存しないニュートン流動の利用の重要性を明らかにしており^{14,15)}、この知見に基づいてニュートン流動を極力引き出せる押し出し条件を選ぶことにより初めて成功したものである。数年以内に、さらに大形状の高強度、高延性Al基アモルファス合金が作製されるものと期待できる。

2.3 バルクナノ結晶合金

アモルファス単相あるいはアモルファスとAlの混相粉末を結晶化温度直上で押し出し成形することにより、真密度を持ったナノ結晶相の大型バルク材が作製されている³⁴⁾ 図3は、 $\text{Al}_{88.5}\text{Ni}_8\text{Mm}_{3.5}$ 合金粉末を723Kで押し出し比10、押し出し速度5 mm/sの条件で得た押し出しバルク材の透過電子顕微鏡(TEM)組織を示している³⁾、約50nm直径の $\text{Al}_{11}\text{Mm}_3$ と Al_3Ni が100~200nm径のAl相中に均一に分散したナノ組織になっている。この合金にZrを添加した場合、約10nm径の Al_3Zr が $\text{Al}_{11}\text{Mm}_3$ と Al_3Ni の外に析出する。これらの押し出し材の引張強度と回転曲げ疲労強度の関係を図4に示している³⁾、バルクナノ結晶合金は約900MPaの高引張強度と320~370MPaの高い回転曲げ疲労強度を具備しており、従来の時効硬化型の商用Al合金や急速凝固・粉末冶金法を用いて

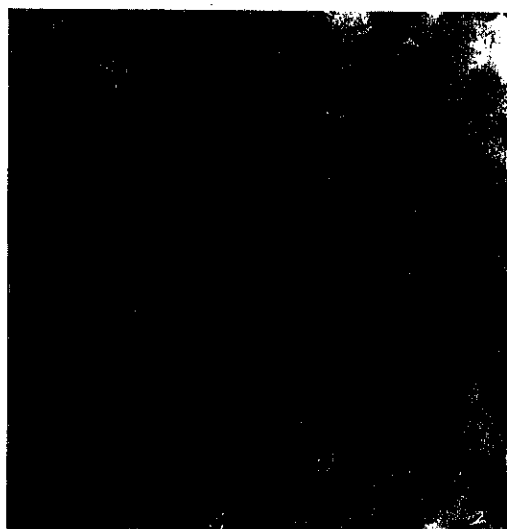


図3 バルク $\text{Al}_{88.5}\text{Ni}_8\text{Mm}_{3.5}$ 合金の透過電顕明視野像。

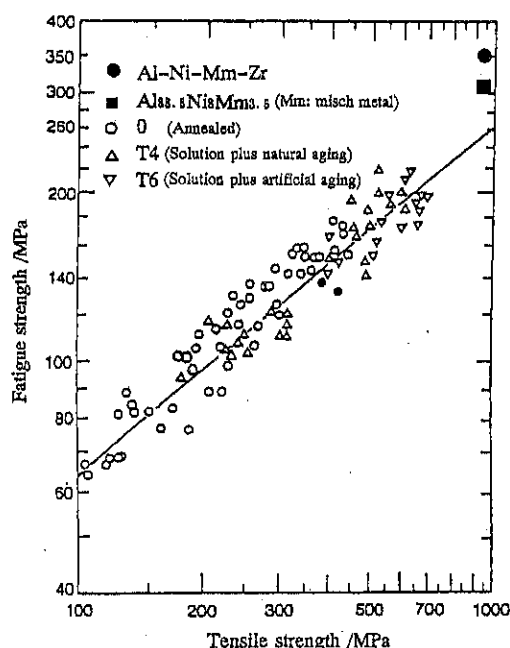


図4 アモルファス相粉末を温間押し出しすることにより得たナノ結晶Al基合金P/M材の引張強度と回転曲げ疲労強度の関係。商用のAl合金(O, T4, T6処理材)のデータが比較のために示されている。

近年開発されているAl基合金に比べてもはるかに優れている¹⁶⁾、この高強度の原因を探るために、降伏強度(0.2%耐力)とAl母相の粒径(d)の関係を図5に示している¹⁷⁾。Al-Ni-Mm合金の直線関係から求められる強化による耐力の上昇量は約400MPaである。Al-Ni-Mm合金での約900MPaの高い耐力は、化合物のオロワンの分散強化機構とホールペッチ結晶粒微細化強化機構の2つの寄与で生じていることが明らかになっている³⁾。

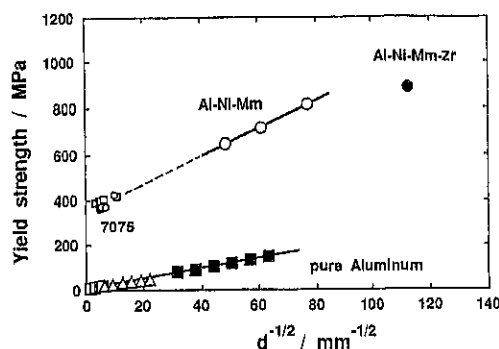


図5 Al-Ni-Mm合金P/M材における降伏強度(0.2%耐力)と結晶粒径($d^{0.5}$)との関係。

さらに、ナノ結晶合金は、0.5の高いひずみ速度感受性指数を有すると共に、 1.0s^{-1} の高ひずみ速度で670%に達する大きな伸びを示し、高速超塑性が発現する¹⁸⁾。このナノ結晶合金は、最高約1 GPaの σ_f を示すことからGIGASと商標され、実用化されている¹⁹⁻²¹⁾。GIGAS合金の特徴は、比強度と比剛性が従来のAl基やTi基合金よりも優れていることであり、これらの特徴を生かすことにより、高速反転運動を行う機械部品、俊敏な運動を要求されるロボットのアーム部品、軽さと強さが要求されるロボットの支柱材および高分子材料用の温間成形用金型などに実用されている。

2.4 バルクナノ準結晶粒子分散合金

正20面体準結晶相はMn²²⁾、Cr²³⁾、V^{24,25)}を溶質元素として含む液体急冷したAl合金で生成することが知られている。これら合金の特徴である高い硬さとヤング率および高耐熱性を利用することにより、高強度耐熱Al合金の開発が期待される。その開発の鍵は準結晶を主相とする良好な延性をもつ合金が作製できるか否かにある。

図6は液体急冷Al_{99-x-y}Cr_xCe₁Co_y4元合金の曲げ延性および引張破断強度(σ_f)の組成依存性を示している²⁶⁾。180°密着曲げ変形可能な延性を持つ合金はX+Y=6at%以下で得られ、白丸で示してある。図中、黒丸の合金組成では密着曲げ変形は不可能であった。 σ_f はAl固溶体では450MPa以下であるが、準結晶の共存に伴い、800MPa以上に増大する。本研究における最高値1340MPaの高い σ_f を示すAl_{94.5}Cr₃Ce₁Co_{1.5}合金のTEM像

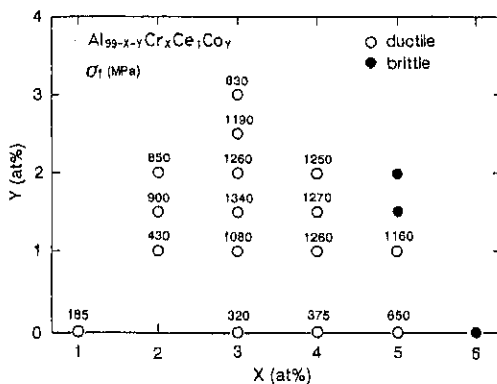


図6 液体急冷したAl-Mn-Ce系合金の組織、曲げ延性および引張破断強度(σ_f)の組成依存性。

を図7に示す。明視野像(a)には、約40nm径の準結晶粒子が均質に孤立した状態で約70%の体積率で分散している。電子回折像(b)には、微細な準結晶の生成を示す回折リングおよびAl相の回折斑点が認められる。また、準結晶粒子の約3 nmの領域から得たナノビーム電子回折図形(c)には5回対称性の回折斑点が観察されている²⁷⁾。このような組織は、ナノ準結晶が初晶として析出後、融液からAlが凝固するという特異な凝固過程を経て得られる。同様なナノ複相組織はAl₉₂Mn₆Ce₂合金においても生成する²⁸⁾。この合金は180°密着曲げ変形可能な延性を持ち、引張破断強度(σ_f)とビッカース硬さ(Hv)は、それぞれ1300MPa、400である。一方Al_{94.5}Cr₃Ce₁Co_{1.5}合金の573Kにおける引張強度は780MPaであり、ナノ準結晶分散Al合金は高強度、高耐熱強度を有している²⁷⁾。

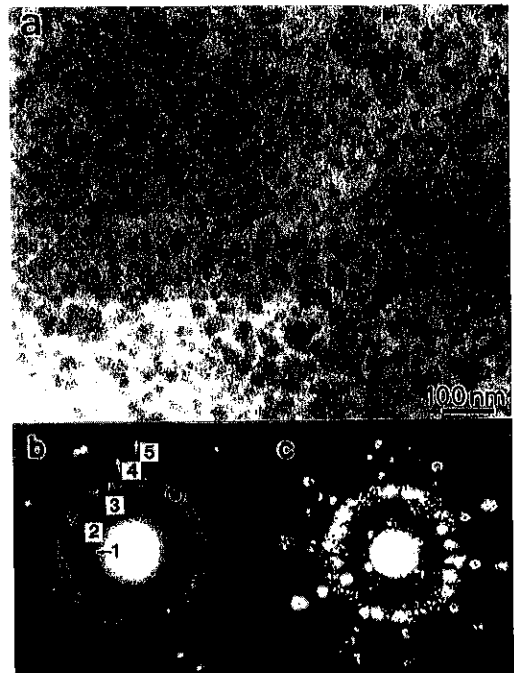


図7 液体急冷したAl_{94.5}Cr₃Ce₁Co_{1.5}合金の透過電顕明視野像(a)、200nm径の領域から得た電子回折図形(b)と準結晶粒子の3 nm径の微小領域から得たナノビーム電子回折図形(c)。1, 2, 3, 4, 5は正20面体準結晶の(111100), (211100), (211111), (221001), (322101) および (332002) の回折リングを示している。

上述したナノ複相合金の組織は単ロール急冷リボン材において得られたものであるが、ナノ粒径準結晶が無粒界Al相で囲まれた複相組織は図8に示すように希土類元素(Ln)を含まない $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Co}_2$ 合金の高圧ガス噴霧装置で作製した粉末においても生成される²⁹⁾。そのガス噴霧粉末を準結晶の分解温度よりも低い673K以下で押出しする時、粉末と同様な複相組織を持つ真密度なバルク準結晶粒子分散Al合金が得られる。図9は押出し成形法で作製した準結晶を主相とするバルクナノ複相合金の引張強度と伸びの関係を、JISハンドブックから得た商用Al合金のデータと一緒に示している³⁰⁾。バルク準結晶粒子分散Al合金は500~850MPaの高い σ_f と5~25%の大き

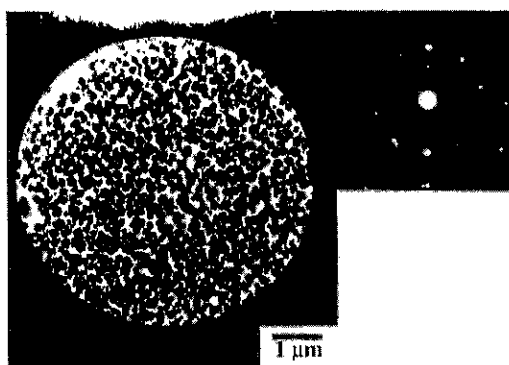


図8 高圧Arガス噴霧法で作製した $\text{Al}_{92}\text{Cr}_6\text{Co}_2$ 合金粉末の透過電顕明視野像(a)と電子回折図形(b)

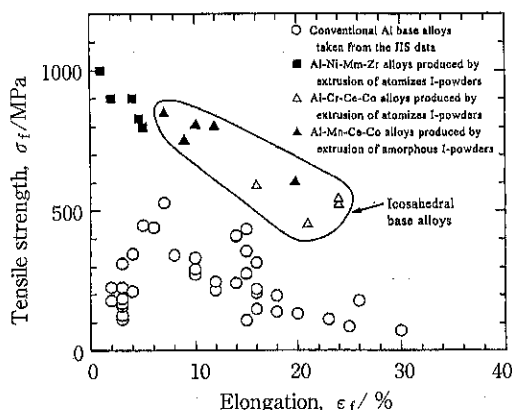


図9 ナノ準結晶を主相とするAl-Cr-Ce-CoおよびAl-Mn-Ce-Co合金P/M材の引張強度(σ_f)と伸び(ϵ_f)の関係。商用のAlおよびアモルファス粉末から得たAl合金P/M材のデータも比較のため示している。

な伸びを有し、これらの性質は商用Al合金の特性を大きく上回っている。さらに、Al-Mn-LnやAl-Cr-Ln系のバルク準結晶粒子分散合金は室温で約100GPaの高ヤング率の外に、473Kで350MPa、573Kで200MPaの相当に優れた耐熱強度を示す。 $\text{Al}_{94}\text{Cr}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_1\text{Zr}_1$ のバルク準結晶粒子分散合金の回転曲げ疲労強度は室温で240MPa、423Kで210MPaであり³¹⁾、Al-Si-Fe系の商用Al合金の疲労強度(175MPaと125MPa)³²⁾よりもはるかに高い値となっている。一方、Lnを含まない $\text{Al}_{93\sim95}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni})_{5\sim7}$ および $\text{Al}_{93\sim95}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu})_{5\sim7}$ 系のバルク準結晶粒子分散合金は500~800MPaの σ_f 、30%に達する大きな伸びおよび160kJ/m²に達する高衝撃破壊エネルギーを示し³³⁾、すべての機械的特性において7075-T6アルミニウム合金を上回っている。

さらに最近、我々はほぼ単相の準結晶が急速凝固 $\text{Al}_{84.2}\text{Fe}_{7.0}\text{Cr}_{6.3}\text{Ti}_{2.5}$ 合金で生成することを見出ししている³⁴⁾。Al-Fe系合金で準結晶が生成する報告はこれまでになく、初めての結果と思われる。Fe, Cr, Tiの溶質元素はfcc-Al相中で低拡散能をもっているため、Al-Fe-Cr-Ti系の準結晶粒子分散合金は高い耐熱強度特性を示すことが期待される。化学量論準結晶組成よりもはるかに高Al濃度の $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金においても、図10のX

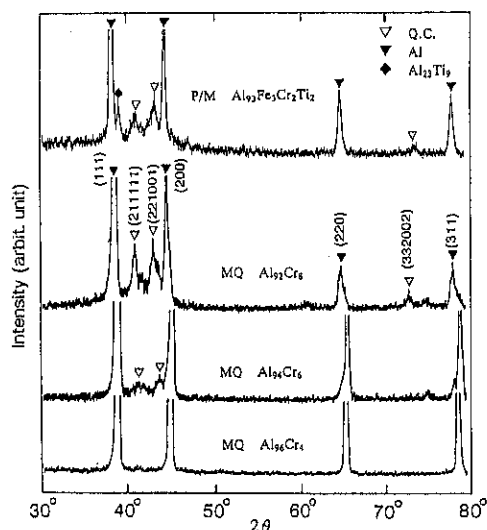


図10 $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金P/M材のX線回折図形。比較のため液体急冷(MQ)した $\text{Al}_{94}\text{Cr}_4$ 、 $\text{Al}_{94}\text{Cr}_6$ 、 $\text{Al}_{92}\text{Cr}_8$ 合金のデータも示してある。

線回折図形に示すように主として準結晶 (Q.C.) とAlより成るナノ混相組織が $125\mu\text{m}$ 径以下の高圧ガス噴霧粉末において生成する^{34,35)}。粉末の押出しバルク合金は主としてQC+Alの複相となっている。図11は、 $26\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いて作製した $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金P/M材 ($\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ -26P/M材)、 $75\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いて作製した $\text{Al}_{92}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ -75P/M材および $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ -75P/M材を $T=300\text{K}$, 473K , 573K , 673K に100h保持後の0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)である。図中には粉末冶金法(P/M法)で作製した高耐熱 $\text{Al}_{95}\text{Fe}_{4.2}\text{Ce}_{0.8}$ 合金P/M材 ($\text{Al}_{95}\text{Fe}_{4.2}\text{Ce}_{0.8}$ -P/M材)および溶解鋳造法(I/M法)で作製した市販の2000系Al合金I/M材の $\sigma_{0.2}$ も併せて示す³⁶⁾。Al合金I/M材は400Kから急激に低下し、573Kでは約100MPaになる。これに対して、 $\text{Al}_{95}\text{Fe}_{4.2}\text{Ce}_{0.8}$ -P/M材は高耐熱強度を示し、573Kでは最高250MPaである。ま

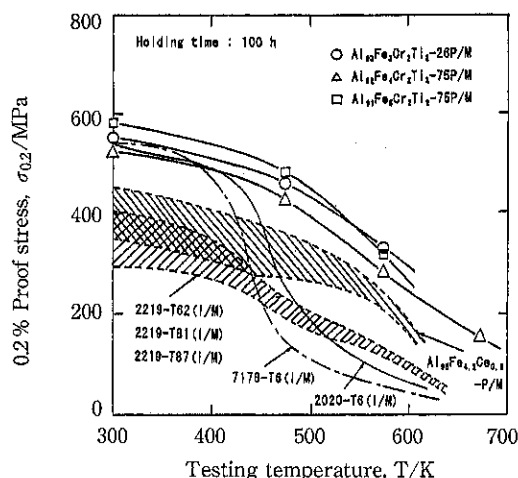


図11 準結晶分散Al基合金P/M材の引張強度と試験温度との関係。商用の耐熱Al合金および米国の空軍最終目標値も比較のために示してある。

た、本開発Al合金P/M材は、全ての試験温度においてAl合金I/M材およびAl-Fe-Ce合金P/M材に比べ大きい $\sigma_{0.2}$ を示している。本開発Al合金P/M材の有効性を示すために、米国の空軍最終目標値のデータ (Air force goal)³⁷⁾と比較したところ、本開発Al合金P/M材は540Kまでは全ての試験温度で上回っており、573Kでも同程度の優れた耐熱性を持っている。 $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金P/M材の573Kで720ks熱処理後のTEM像には準結晶が分解せずに存在しており、本開発Al合金P/M材の耐熱強度が高い原因として、P/M材中に熱的に安定な準結晶粒子が分散しているためと結論される。

表2はナノ準結晶粒子分散Al合金の合金系、組織および機械的性質の特徴をまとめている。ナノ準結晶粒子分散Al合金は、Al-Mn-LnやAl-Cr-Ln-TM系の高強度型、Al-Mn-Cu-TMやAl-Cr-Cu-TM系の高延性型およびAl-Fe-Cr-Ti系の高耐熱強度型の3グループに分類される。表中の機械的性質を7075-T6合金と比較する時、現在のナノ準結晶粒子分散Al合金は、図12にまとめているよ

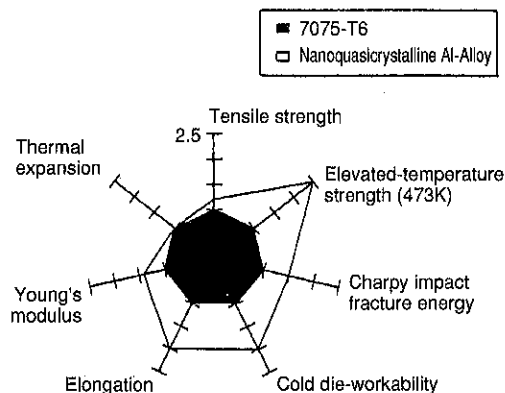


図12 準結晶分散Al合金と商用の超々ジュラルミン(7075-T6合金)との機械的性質の比較。

表2 ナノ準結晶粒子分散Al合金の合金系、組織および機械的性質の特徴

Type	Alloy system	Structure	Mechanical properties
High-strength alloy	Al-Cr-Ce-TM	Al + Q	$\sigma_f \div 600 \sim 800\text{MPa}$ $\epsilon_p \div 5 \sim 10\%$
	Al-Mn-Ce		
High-ductility alloy	Al-Mn-Cu-TM	Al + Q	$\sigma_f \div 500 \sim 600\text{MPa}$ $\epsilon_p \div 12 \sim 30\%$
	Al-Cr-Cu-TM		
High-elevated temperature strength alloy	Al-Fe-Cr-Ti	Al + Q + $\text{Al}_{23}\text{Ti}_9$	$\sigma_f \div 350\text{MPa at } 573\text{K}$

σ_f : 引張強度, ϵ_p : 伸び

うに、熱膨張係数以外のすべての性質、すなわち引張強度、耐熱強度、シャルピー衝撃破壊エネルギー、冷間加工性、伸びおよび剛性率において優れている。これらの優れた特性により、ナノ準結晶粒子分散バルク Al 合金は新しいタイプの高強度、高延性、高耐熱強度合金として今後の発展が期待されている。

2.5 急速凝固 Al 基合金の非平衡相生成傾向の一般則

表 3 は 93～95at % の高 Al 濃度の Al-Ln-TM および Al-ETM-LTM 系の急速凝固リボン材の組織をまとめている。その組織が、周期律表での TM 元素の族番号の減少に従って、Al + 化合物 → Al + 正 20 面体準結晶 → Al + アモルファス → アモルファスへと系統的に変化していることが注目される。急速凝固組織のこのような系統的变化は、TM 元素の族番号の減少により、Al と TM に対する原子寸法差が増大すると共に Al と TM に対する負の混合熱量が増大するため、過冷却液体が安定化するための条件が満足されるようになるため

表 3 93～95at % の高 Al 濃度の Al-Ln-TM および Al-ETM-LTM 系合金の液体急冷材の組織の溶質元素による変化。

Element	Lanthanide	ETM			LTM			
	Ln	Ti	V	Cr Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Structure	Am	Al+Am	Al+Am/ Al+Q	Al+Q	Al+Comp.			

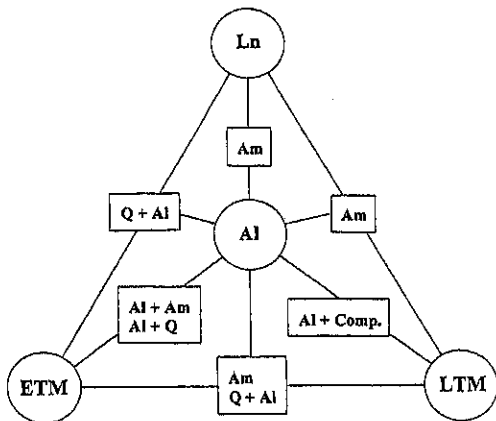


図 13 液体急冷した Al-Ln, Al-ETM, Al-LTM 系 2 元合金および Al-Ln-ETM, Al-ETM-LTM, Al-LTM-Ln 系 3 元合金の組織。

と解釈される。上述したデータに基づいて、2 元および 3 元の急速凝固 Al 基合金の組織を図 13 にまとめている。アモルファスおよびナノ準結晶の非周期構造相が、急速凝固した Al-Ln と Al-ETM 2 元系および Al-Ln-ETM, Al-Ln-LTM および Al-ETM-LTM 3 元系合金の約 92at % Al 以上の高 Al 濃度域で容易に生成することが再確認される。多くの Al 基合金でナノ粒径非周期構造相が容易に生成し、しかも優れた機械的性質を示すことは、本稿で紹介した非周期構造 Al 基合金が新しい高強度軽金属材料として発展できるものと期待される。

3. ナノ粒子分散 Mg 合金の高強度特性

3.1 合金組成と機械的性質

高強度と延性を併せ持つ合金組成を探索した結果、 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ (原子%) 合金が、液体急冷状態および押出し成形を想定した熱処理後においても、良好な曲げ延性と優れた機械的性質を有していることを見出した³⁸⁾。以下に $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金急速凝固粉末の温間押出し成形材 (RS/PM 材) の組織と機械的性質について述べる³⁸⁻⁴¹⁾。急速凝固粉末はヘリウム高圧 (5 MPa) ガスアトマイズ法によって作製し、これを篩にかけて粒径 $32\mu m$ 以下を押出し成形に用いた。直径 6 mm、長さ約 800mm の RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金は粉末を銅製の缶に真空密閉し、温度 573K～723K、ラム速度 2.5mm/s、押出し比 10 の条件で作製した。

図 14 は、RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ および $Mg_{96}Zn_1Y_3$ 合金の引張降伏強度 ($\sigma_{0.2}$) と伸び (δ) の押出し温度 (T_e) 依存性を示している。 $\sigma_{0.2}$ と δ は T_e が 573K の場合にはそれぞれ 610MPa および 5 % であり、押出し温度の上昇に伴って $\sigma_{0.2}$ は低下するが、一方伸びは増大する。このように、強度と伸びはトレードオフの関係にあり、 $\sigma_{0.2}$ と δ はそれぞれ $T_e = 623K$ では 570MPa と 7 %、 $T_e = 673K$ では 490MPa と 8 %、 $T_e = 723K$ では 420MPa と 16 % である。図 15 は、本開発 RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金の σ_y および δ の試験温度依存性を従来の商用 Mg 合金と比較して示してある。本開発合金の $\sigma_{0.2}$ と δ は、従来の鑄造 Mg 合金ならびにその熱処理材⁴²⁾と比較して、2～3 倍も高い値を有している。ま

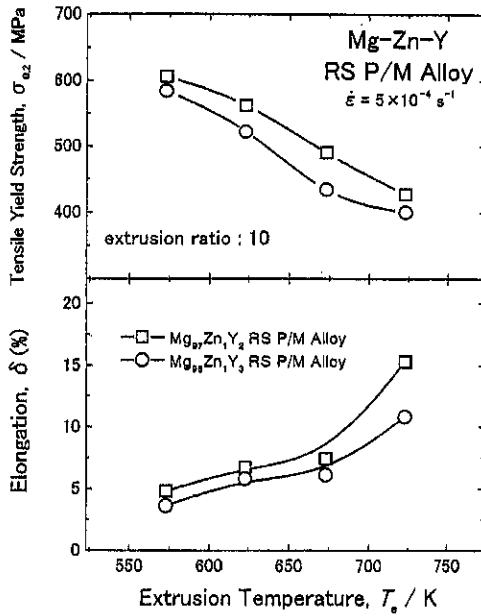


図14 RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ および $Mg_{96}Zn_1Y_3$ 合金の室温における引張降伏強度($\sigma_{0.2}$)と伸び(δ)の押出し温度(T_e)依存性。

た、急速凝固粉末を固化成形する方法により作製した新しいタイプのナノ結晶急速凝固粉末固化成形体Mg合金と比較しても、本開発合金の $\sigma_{0.2}$ は約1.5倍も大きい。さらに注目すべきことは、本開発合金が図16に示すように、450K以下の温度において、商用の耐熱Mg合金(WE54-T6, TMT-WE43)⁴²⁾の約2倍の高温強度を持っていることである。図17は、RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ およびRS/PM $Mg_{96}Zn_1Y_3$ 合金の比強度(=降伏強度/

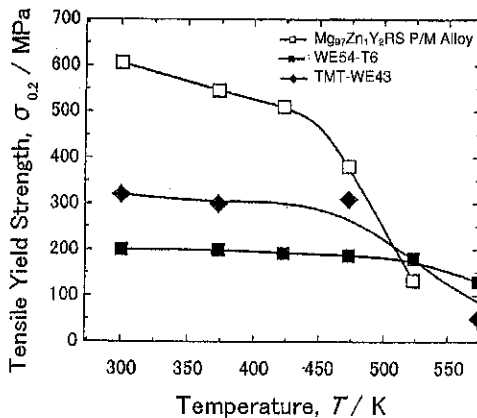


図16 RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金と各種耐熱Mg合金の高温強度。

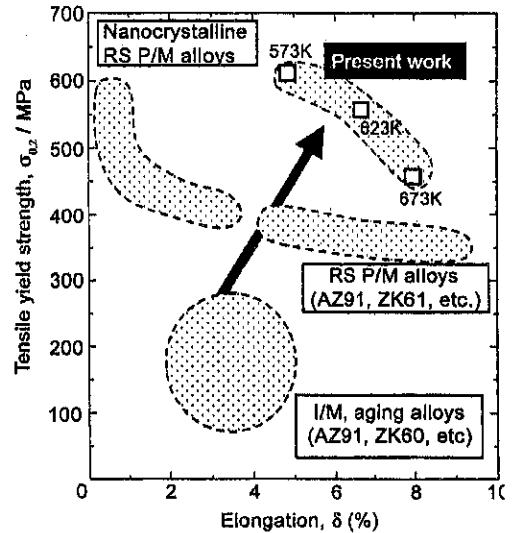


図15 種々の押出し温度で作製したRS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金の引張降伏応力($\sigma_{0.2}$)と伸び(δ)の試験温度依存性(従来の商用Mg基鋳造合金(IM)とその熱処理(aging材), およびこれまでに報告されているRS/PM Mg基合金と比較して示した)。

比重)を、従来の高比強度実用構造材料であるMg-, Al-およびTi系合金と比較している。573Kで押出し成形したRS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ および $Mg_{96}Zn_1Y_3$ 合金の密度はそれぞれ1.84および1.86 Mg/m^3 であり、本開発RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金が最高の比強度を示し、その値は従来の商用Mg合金の約4倍にも達している。

図18は、RS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金における伸び(δ)の初期ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)依存性を従来の

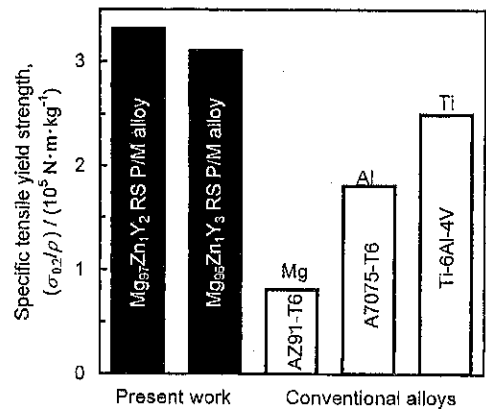


図17 573Kで押出し成形したRS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ および $Mg_{96}Zn_1Y_3$ 合金の比強度(従来の商用高比強度合金と比較して示した)。

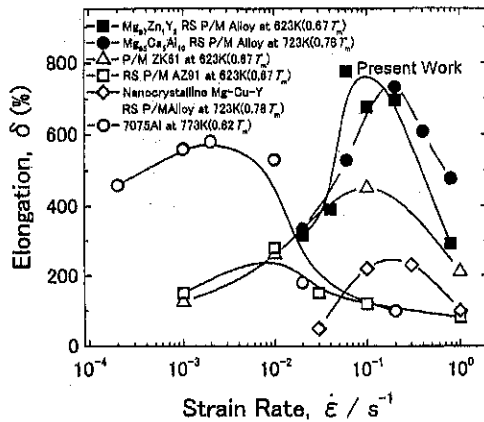


図18 573Kで押出し成形したRS/PM Mg₉₇Zn₁Y₂合金の伸び(δ)とひずみ速度(ε̇)の関係(従来の商用合金と比較して示した)。

Mg-, Al系合金と比較して示している。RS/PM Mg₉₇Zn₁Y₂合金では、0.1~0.2s⁻¹の高ひずみ速度領域において700~800%の伸びが得られ、他の合金では得られない高速超塑性を発現している。このことは、図19に示すように、623K以下の温度域において、種々のひずみ速度(0.02~0.8s⁻¹)で行った引張変形前後のRS/PM Mg₉₇Zn₁Y₂合金の外観写真からも確認できる。さらに、大気中で行った高温変形試験後においても試験片表面の光沢はほとんど変化しておらず、623Kの高温域に

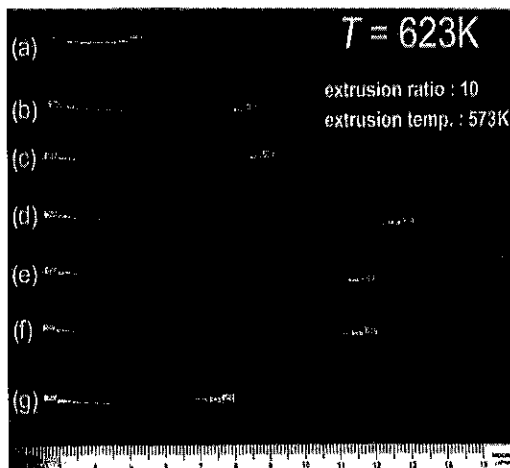


図19 573Kで押出し成形したRS/PM Mg₉₇Zn₁Y₂合金の試験温度623Kで種々のひずみ速度で行った引張変形前後の試験片外観写真(ただし、ひずみ速度はそれぞれ、(a)試験前、(b)0.02s⁻¹、(c)0.04s⁻¹、(d)0.06s⁻¹、(e)0.1s⁻¹、(f)0.2s⁻¹および(g)0.8s⁻¹)。

においても優れた耐酸化性を有している。

3.2 内部組織

このような優れた機械的性質が発現する原因を明らかにするために、RS/PM Mg₉₇Zn₁Y₂合金の組織を詳細に調べた^{39-41, 43}。図20は、透過電子顕微鏡(TEM)観察で得た明視野像を示している。これより、温間押し出し成形後においても、Mg母相は100~150nmの微細粒径を保持しており、さらに全てのMg粒内に高密度の面欠陥と約7nmの微細な立方晶の析出物を分散している、しかし、粒界には析出物は観察されない。図21は、高密度の面欠陥を含むMg粒の高分解能TEM写真を示している。六方晶構造を示す電子回折図形中に、1/3(0001)および2/3(0001)の位置に回折斑点があり、[0001]方面に沿って強いストリークが観察され、(0001)面上に高密度の面欠陥が存在することを示している。この電子回折図形から、格子常数a=0.322nm、c=3×0.521nmの新しい長周期六方晶が形成されていることが分かる。このc軸値は通常のhcp-Mg相の値よりも約3倍も大きい。これは、通常のMgはAB型の原子積層構造であるが、本合金ではABACABの6原子積層構造を有していることを示している。この新規な六方晶相は、ナノビームEDXによる組成分析から0.78at%Znと1.82at%Yを固溶していることが明らかになった。このような6原子積層構造が形成された原因は、hcp-Mg内に大きな格子常数のYと小さな格子常数のZnが強制固溶することによって大きなひずみが導入されたためと考えられる³⁷。本研究では、3at%

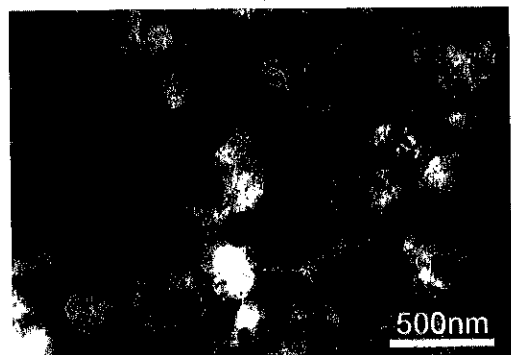


図20 573Kで押出し成形したRS/PM Mg₉₇Zn₁Y₂合金の透過電顕明視野像

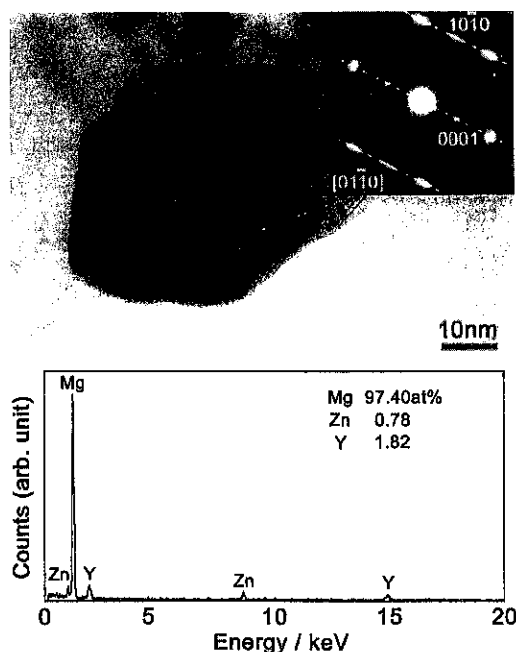


図21 573Kで押し成形したRS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金の高分解能透過電子顕微鏡像と制限視野電子線回折図形（ただし、電子回折とEDX組成分析は、高分解像内の一結晶粒内で行った）。

のような低溶質濃度Mg合金において新規な長周期六方晶構造が生成することが世界で初めて明らかになった。図22は、微細な立方体析出物の高分解能TEM写真とナノビーム電子回折図形およびナノビームEDX分析結果を示している。本析出物は、格子常数1.1nmの立方晶構造の $Mg_{24}Y_5$ 相であるが、この溶質組成は本化合物の化学量論組成（17.2at%）よりもわずかに大きい。これはEDX分析時にMg固溶体母相からの溶質量も加わったことが原因と考えられる。本合金の組織の特徴は次のようにまとめられる。1) 100～150nmの微細結晶粒である、2) $a = 0.321\text{nm}$, $c = 0.521\text{nm}$ の格子常数を持ったAB型積層構造の通常のhcp-Mg構造とは異なり、格子常数が $a = 0.322\text{nm}$, $c = 3 \times 0.521\text{nm}$ でABACAB型積層の新しい長周期六方晶を有している、3) 0.78at% Znと1.82at% Yを強制固溶した長周期六方晶である、および4) Mg母相中に辺長さ約7nmの立方形状を持つ立方晶 $Mg_{24}Y_5$ 相が均一に分散している。

hcp-Mg相へのZn, Y各溶質元素の最大固溶限

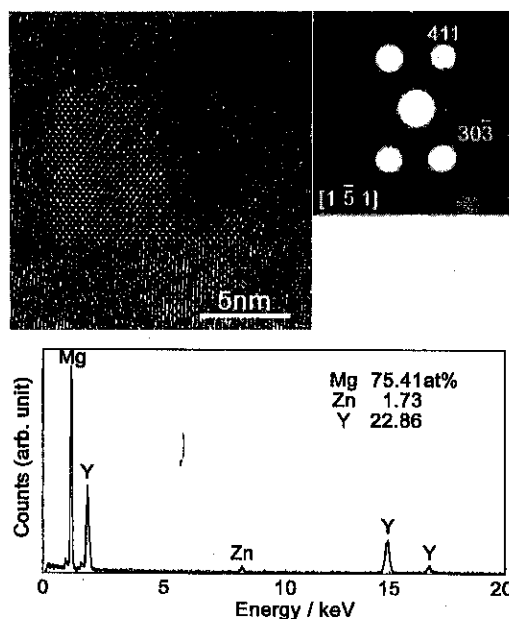


図22 573Kで押し成形したRS/PM $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金の高分解能透過電子顕微鏡像と制限視野電子線回折図形（ただし、電子回折とEDX組成分析は、高分解像内の一結晶粒内で行った）。

は室温で0.07at% Zn⁴⁴⁾ および～0at% Y⁴⁵⁾ であり、ZnとYの同時固溶はMg-Zn-Y三元系では認められない^{40,46)}。従って、このような新規の長周期六方晶構造が形成した原因はZnとYが同時に過飽和固溶したことにありと理解される。このような組織の特徴に基づいて、優れた機械的性質が得られた原因は次に挙げる因子の相乗効果によるものと考えている。1) 母相粒子の微細化強化、2) ZnとYによる固溶体強化、3) 高密度面欠陥の存在と長周期六方晶Mg相の形成、および4) 微細 $Mg_{24}Y_5$ 化合物相がMg母相内に均一分散および新規な長周期六方晶原子配列に起因して粒成長が困難になったことにより、高速超塑性発現のための必須因子である変形中の微細組織が保持されたことにありと推察される。

4. バルクFe系金属ガラスの軟磁気特性

4.1 放電プラズマ焼結 (SPS) 法によるバルク金属ガラスの作製

新しい粉末の固化成形法として放電プラズマ焼

結 (SPS) 法が注目されている。この方法は、従来のホットプレス法や熱間等方成形 (HIP) 法に比べ、極めて短時間に低温で焼結できる特徴を持っている⁴⁷⁾。以下に $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ (FCGPCB) 金属ガラス急速凝固粉末のSPS法によるバルク形状金属ガラスの作製条件と軟磁気特性について述べる⁴⁸⁾。

高圧アルゴンガス噴霧法で作製した粒径 $30\mu\text{m}$ 以下のFCGPCB合金急速凝固粉末は、液体急冷法で作製したリボン材⁴⁹⁾と同様にガラス単相である。図23は、FCGPCB合金急速凝固粉末および比較のためのガラスリボン材の示差走査熱量 (DSC) 曲線を示している。粉末のキュリー温度 (T_c) は 642K 、ガラス化温度 (T_g) は 723K 、結晶化温度 (T_x) は 780K である。粉末の過冷却液体域 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) および結晶化に伴う発熱量はリボン材⁴⁹⁾と同程度であり、FCGPCB合金が比較的高いガラス形成能を持っている。なお、粉末とリボン材の T_c 、 T_g 、 T_x が若干ずれているのは、作製時における溶解量の違いから生じる組

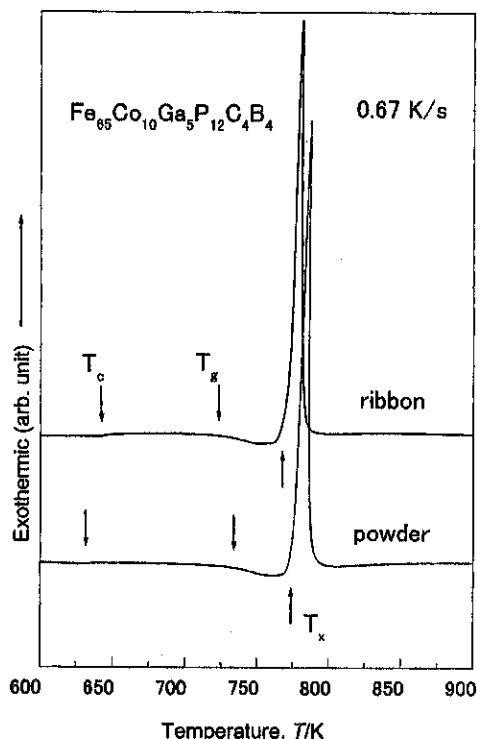


図23 高圧アルゴンガス噴霧法で作製した $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラス合金粉末および比較のためのガラスリボン材のDSC曲線。

成の揺らぎによるものと考えられる。図24は、粒径 $30\mu\text{m}$ 以下のFCGPCBガラス合金粉末を用いてSPS法で作製した直径 20mm 、厚さ 5mm のFCGPCB合金SPS材の外観写真を示している。作製条件は焼結温度 (T_s) が 723K 、加圧力 (P) が 80MPa 、保持時間 (t_h) が 300s である。このSPS材は粉末と同様にガラス相を示し、 T_g と T_x は粉末と同程度である。

しかしながら、焼結温度が 743K 、 763K に上昇すると、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 FeB 、 Fe_3B の結晶相が析出する。図25は、FCGPCB合金SPS材の相対密度の焼結温度 (T_s) 依存性を示している。 $T_s = 723\text{K}$ で作製したガラス単相SPS材の相対密度は 96.0% である。 T_s の上昇に伴い相対密度はほぼ真密度まで上昇するが、上述したように結晶化が起きるようになる。

4-2 軟磁気特性

図26は、FCGPCB合金急速凝固粉末および比較のためのガラスリボン材⁴⁸⁾の磁化 (I) - 外部磁場 (H) ヒステリシス曲線を示している。粉末のヒステリシス曲線の形状はリボン材と同程度であり、飽和磁化 (I_s) は 1.18T である。この粉

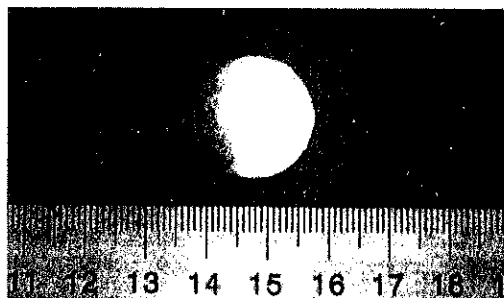


図24 焼結温度 723K で作製した $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラス合金SPS材の外観写真。

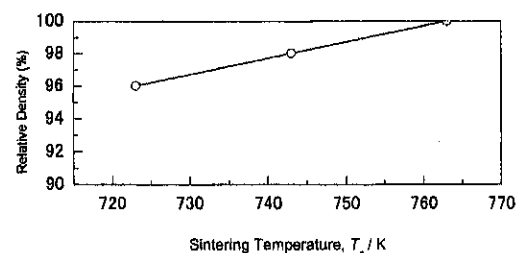


図25 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金SPS材の焼結温度と相対密度との関係。

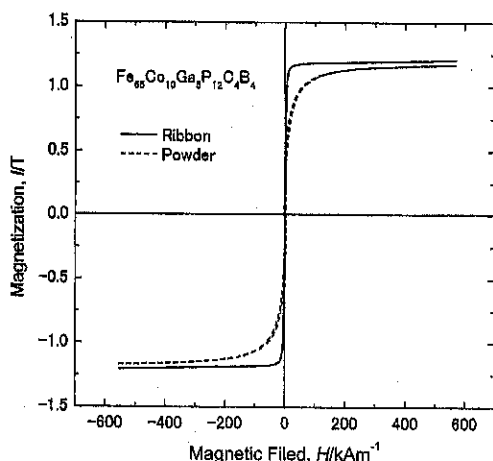


図26 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラス合金粉末および比較のためのガラスリボン材の磁化 (I) - 外部磁場 (H) ヒステリシス曲線

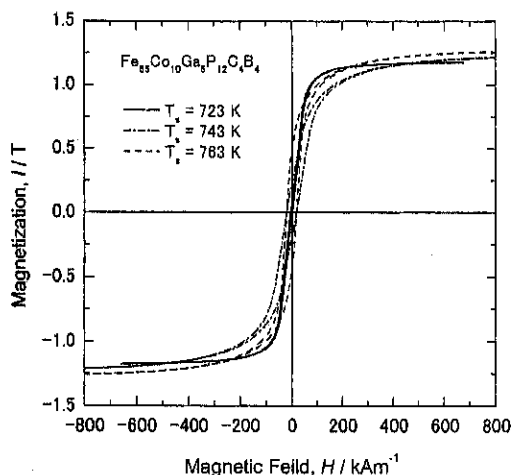


図27 焼結温度723K, 743K, 763Kで作製した $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金SPS材の I-H ヒステリシス曲線.

末を用いて $T_s = 723\text{K}$, 743K , 763K で作製した SPS 材の I-H ヒステリシス曲線を図27に示す。ガラス単相を示す $T_s = 723\text{K}$ で作製した SPS 材の I_s は、粉末と同程度の 1.19T である。しかしながら、 743K および 763K になると、ヒステリシス曲線は広がり、 I_s はそれぞれ 1.23T , 1.25T に増加する。これは、 $\alpha\text{-Fe}$, FeB , Fe_3B の結晶相を含んでいるためと考えられる。 $T_s = 723\text{K}$ で作製した SPS 材を外形 20mm 、内径 10mm 、厚さ 3.5mm に放電加工したリング材の保磁力 (H_c) は 115A/m であり、リボン材⁴⁹⁾の 3A/m よりも大きく、軟磁気特性は悪くなる。これは、粉末に起因する反磁界の影響やボイドや隙間などによる磁壁のピンニングサイトがあるためと考えられ、加圧力を上げ相対密度を大きくすることが重要であることを示している。最近、 $T_s = 723\text{K}$, $P = 300\text{MPa}$ で作製した相対密度 99.8% の FCGPCB ガラス合金 SPS 材の I_s が 1.2T , H_c が 6A/m 、最大透磁率 ($\mu_{\max}$) が 8900 の相対に優れた軟磁性を示すことを見出している⁵⁰⁾。

5. まとめ

高圧ガス噴霧粉末を用いて、粉末冶金法によりナノ構造・組織制御して作製したバルク合金は、アモルファス、準結晶、結晶の各単相合金に比較して、優れた機械的性質を示すことが明らかになった。ナノ結晶 Al 合金の一部は、高比強度、高

剛性および高耐熱強度が要求される高速運動機械部品、自転車部品、車椅子部品、ロボット部材、スポーツ用部材、工具などとして使用されており、今後も、粉末冶金法によりナノ寸法効果と非周期構造効果の特徴を併せ持った新規な非平衡バルク合金が開発されていくものと期待される。また、Fe 基や Zr 基ガラス合金粉末も結晶化前の過冷却液体域での粘性流動融合・接合現象を利用したバルクガラス合金の作製が可能になってきており、これらのバルク材も Fe 基ではチョークコイルとして、Zr 基ではスポーツ用部材などとして使用されている。金属ガラスの高ガラス粉末形成能と過冷却液体域でのバルク材への高成形性の利用による有用な新材料創製の研究は今後益々重要になるものと予期される。

参考文献

- 1) A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura and T. Masumoto: J. Mater. Sci. Lett., 6 (1987), 194.
- 2) A. Inoue, N. Matsumoto and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 493.
- 3) K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi, H. Nagahama and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 33 (1992), 775.
- 4) A. Inoue: J. Jpn. Light Metals, 45 (1995), 284.
- 5) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Mater.

- Trans., JIM, 31 (1990), 747.
- 6) A. Inoue and T. Masumoto: J. Jpn. Light Metals, 42 (1992), 299.
 - 7) A. Inoue: J. Jpn Soc. Powder Metall., 41 (1994), 899.
 - 8) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto: Int. J. Rapid Solidification, 9 (1996), 103.
 - 9) A. Inoue and T. Masumoto, Encyclopedia of Mater. Sci. Eng., ed. R. W. Cahn, 2 (1990), 659.
 - 10) A. Inoue, K. Amiya, I. Yoshii, H. M. Kimura and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 35 (1994), 485.
 - 11) A. Inoue, K. Onoue and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 35 (1994), 808.
 - 12) A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, H. M. Kimura and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1579.
 - 13) A. Inoue, K. Kita, K. Ohtera and T. Masumoto, J. Mater. Sci. Lett., 7 (1988), 1287.
 - 14) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., A219 (1996), 39.
 - 15) H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and H. S. Chen: Appl. Phys. Lett., 73 (1998), 3665.
 - 16) A. K. Vasudevan and R. O. Doherty, Aluminum Alloys, Academic Press, London, (1989).
 - 17) 大寺克昌：博士論文「Al基急速凝固非平衡相粉末の作製とその押出し材の作製」(東北大学), (1996).
 - 18) K. Higashi, T. Mukai, S. Tanimura, A. Inoue, T. Masumoto, K. Kita, K. Ohtera and J. Nagahora, Scr. Metall., 26 (1992), 191.
 - 19) YKK Catalogue (1995).
 - 20) 大寺克昌, 寺林武司, 竹谷桂之, 井上明久, 増本健：まてりあ, 36 (1997), 634
 - 21) 永洞純一：軽金属, 48 (1998), 591.
 - 22) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett., 53 (1984), 1951
 - 23) A. Inoue H. M. Kimura and T. Masumoto, J. Mater. Sci., 22 (1987), 1758.
 - 24) A. Inoue, L. Arnberg, B. Lehtinen, M. Oguchi and T. Masumoto, Metall. Trans., 17A (1986) 1657.
 - 25) K. V. Rao, J. Fidler and H. S. Chen, Europhys. Lett., 1 (1986), 647.
 - 26) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 35 (1994), 85.
 - 27) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 36 (1995), 6.
 - 28) A. Inoue, M. Watanabe, H. M. Kimura, F. Takahashi, A. Nagata and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 33 (1992), 723.
 - 29) K. Kita, K. Saitoh, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., A226-228 (1997), 1004.
 - 30) A. Inoue and H. M. Kimura: Mater. Sci. Forum, 235-238 (1987), 873.
 - 31) S. Adachi, T. Kubota, T. Kohno, M. Otsuki, M. Miyahara, J. Nagahora, K. Kita, T. Matsuda, M. Oguchi and A. Inoue, Aluminum Alloys, ed. T. Sato et al., 3 (1988), 1319.
 - 32) Catalogue of Kobe Steel Ltd.
 - 33) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and K. Kita, Aluminum Alloys, ed. T. Sat et al., 3 (1988) 1841.
 - 34) 木村久道, 井上明久, 笹森健一郎, 喜多和彦, 大野木輝明：軽金属, 48 (1988), 263.
 - 35) 木村久道, 井上明久, 笹森健一郎, 喜多和彦, 大野木輝明：軽金属, 48 (1988), 494.
 - 36) P. A. Bridenbaugh, W. S. Cebulak, F. R. Billman and G. J. Hildeman: Light Metal Age, October, (1985), 18.
 - 37) T. G. Nieh (Private communication, 1997)
 - 38) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans., 42 (2001) 1172.
 - 39) 井上明久, 工業材料, 49 (2001), 58.
 - 40) A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matsushita, K. Hayashi and J. Koike, J. Mater. Res., 16 (2001), 1894.
 - 41) A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matsushita and K. Hayashi, Mater. Sci. Forum, 386-388 (2002), 509.
 - 42) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧, カロス出版(2000)
 - 43) A. Inoue, M. Matsushita, Y. Kawamura, K. Amiya, K. Hayashi and J. Koike, Mater.

- Trans., 43 (2002),1.
- 44) J. B. Clark, L. Zabdyr and Z. Moser: Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, ASM, Metals Park, Ohio, (1988), 353.
- 45) A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark: Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, ASM, Metals Park, Ohio, (1988), 344.
- 46) P. Villars, A. Prince, L. Zabdyr and Z. Moser: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, Ohio, (1995), p.12369.
- 47) 大森 守, 平井敏雄, まてりあ, 37 (1998), 295.
- 48) 沈 宝龍, 木村久道, 井上明久, 大久保 昭, 大森 守, 水嶋隆夫, 粉体および粉末冶金, 48 (2001), 858.
- 49) B. L. Shen, H. M. Kimura, A. Inoue and T. Mizushima, Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 1675.
- 50) B. L. Shen, H. M. Kimura, A. Inoue, M. Omori and A. Okubo, Mater. Sci. Eng., (2002), to be submitted.

粉末素材調製プロセス開発のための微粒子工学

篠原 邦夫*

Kunio Shinohara

1. はじめに

従来から日常生活や工業製品用の粉末素材を調製するためには、粉体特性測定、装置設計、最適操作に基づき、総合的に調製プロセスを構築する必要がある。最近はとみに高品質で高機能な高付加価値材料の創製が求められてきている。そのためには、これまでの粉粒体集合体に対する操作工学から、より微視的に粒子を取り扱う微粒子工学の観点が必要であり、その際、微粒子の設計のみならずプロセス化のための現象解析と操作原理の探求が不可欠であり、その結果として材料の性能によりトータルな微粒子プロセス操作が評価できる。

ここでは、一例として筆者の研究についてその関連性を考察し、今後の先端微粒子系材料開発への工学的展望としたい。

これまでの研究は、粉体素材プロセス開発の観点から、大まかに粒子調製、粉粒体流動機構、粉粒体材料特性の三分野に大別される。これらは、粉体のレオロジー的諸現象をプロセス開発に結びつけるため、微粒子調製により粒子物性および集合体特性を調節し、粉粒体現象の機構解析に基づく装置設計および操作条件の選定により、粉粒体の圧密材料を作製し、その特性でプロセスの評価を行うという系統的、定量的、微視的アプローチで行った。その中には、不連続性、不均一性、分布特性、構造特性などの視点を含んでいる。

その結果、広範囲の微粒子系工業素材の高品質化、高機能化のためのプロセス開発に少なからず役立てることができた。それらの研究分野を細分化し、それぞれの内容を概説すると、以下のようになる。

2. 微粒子調製

2.1 機械的粒子調製

- 1) 粒子生成：粒子の基本物性はなんと言っても粒子径である。材料特性の高揚を図るためには比表面積を増大させる必要があり、サブミクロン粒子の調製のため、攪拌型媒体粉碎およびジェット粉碎による超微粉碎を行い、Fig. 1に示すように、従来の粉碎速度論が超硬物にも適用できることを確認した。^[1]
- 2) 粒子形状調整：粒子径を補完する粒子物性として粒子形状に着目し、重力・振動・遠心場での

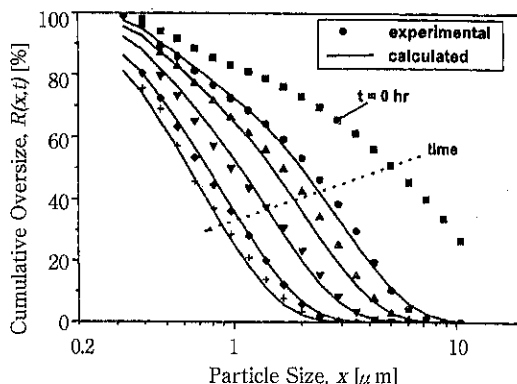


Fig. 1 Diamond product size distributions for different grinding time
($d_b = 4.76\text{mm}$, $V_f = 412\text{rpm}$, $V_l = 100\text{cm}^3$, $W = 50\text{g}$)

*北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻
(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

傾斜板上における異形粒子の転がり・滑り・飛翔の組み合わせ運動の解析による形状分離をシミュレートし、与えられた異形粒子群から必要な形状の粒子を選別する原理を見出した。次に、欲しい形状の粒子を造りだすため、粉碎と篩分けの組み合わせによる形状調整の操作条件を見出し、さらにFig. 2に示すように、高速回転衝撃法による粒子形状の多段階調節の力学的機構を明らかにした。^{[2],[3]}

3) 粒子被覆：粒子の表面性状を積極的に変化させるため、気流中高速回転衝撃法による粒子の微粒子被覆機構を核粒子間および核粒子と壁面や仕切り板との間に入る微粒子の確率に基づ

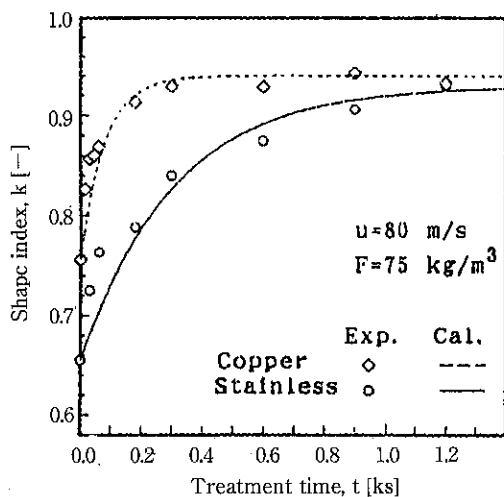


Fig. 2 Variation of shape indices with treatment time.

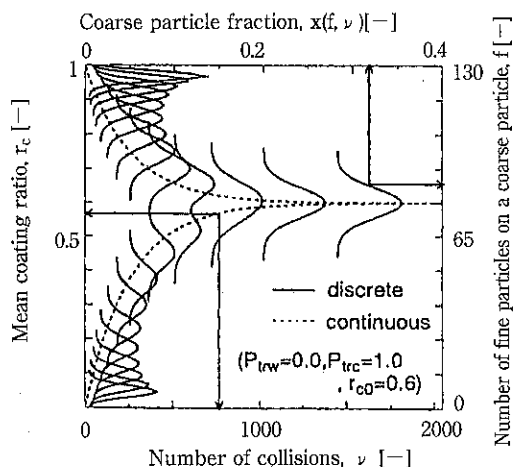


Fig. 3 Change in number distribution of fines with collisions only between coarses

き、Fig. 3に示すように、被覆率の経時変化により記述した。さらに、回転速度や配合比率などによる核粒子表面における微粒子の充填均一性や埋め込み度合いなどのミクロな性状の解析を行い、操作条件による単一粒子スケールでのミクロ混合や表面性状調整を可能にした。^[4]

2.2 化学的粒子調製

1) 粒子生成：ナノスケールの超微粒子調製のため、Fig. 4に示すように、気相反応法により超音波場および沿面コロナ放電場で粒度幅の狭い粒子生成条件の自由度を上げることができた。また、液相系でも分割流動管を用いた完全混合層列による反応時間分布の制御により、核粒子の単分散性を維持しながらミクロンオーダーの微粒子への連続成長プロセスを開発した。^{[5],[6]}

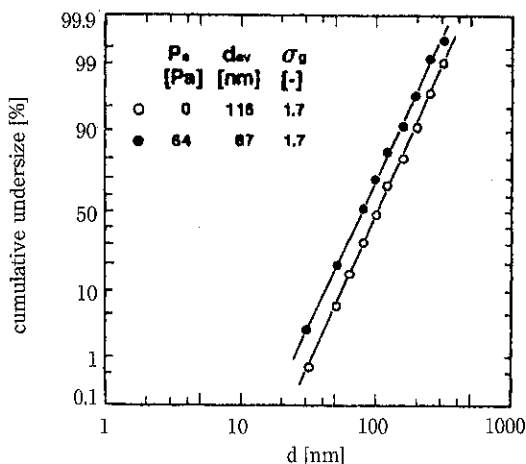


Fig. 4 Size distribution of AlN particles prepared at $T=1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $C_{AC}=1.33\text{ mol/m}^3$

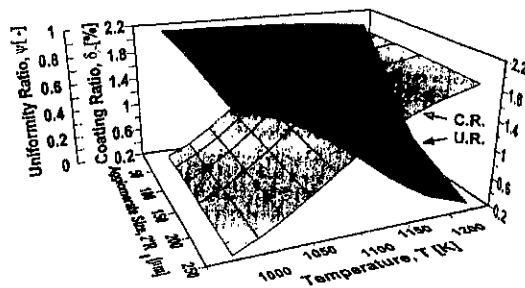


Fig. 5 Influence of agglomerate size and reaction temperature on coating and uniformity ratios.

2) 粒子被覆：超微粒子の多機能化のため、気相反応法により移動層装置を用いて反応工学と粉体操作工学を組み合わせる機構を解析し、Fig. 5に示すように均一性の高い被覆超微粒子の連続・大量調製のための最適操作条件を探索した。^[7] 液中でも、沈殿生成法により微粒子の選択的被覆のための操作条件の検討を行った。

3. 粉粒体流動機構

3.1 容器内粉粒体流動

1) 重力流動：貯槽や移動層反応装置を用いて粉粒体の流動・接触・反応操作を均一に、高効率で行うために、まず容器内における粉粒体の塊状流動モデル解析を行い、閉塞限界径が層高や頂角と共に増大することや、応力伝播による脈動流量の推算ができた。さらに、ボアスコープを用いて層内の粒子流下速度・滞留時間分布測定が可能になった。また、混合粒子の場合には、篩層モデルによる機構解析に基づき、容器からの排出時には粗粒子間隙を通過する小粒子の速度差により偏析を起こし成分組成の経時変化として偏析模様が得られ、容器充填時には堆積物傾斜表面で流動性の劣る成分が流下の際遅れるために供給点付近に集まりFig. 6に示すような偏析模様を呈することが分かった。移動層の場合は、両者の組み合わせとして、速度分布による対流効果および篩層透過による拡散的

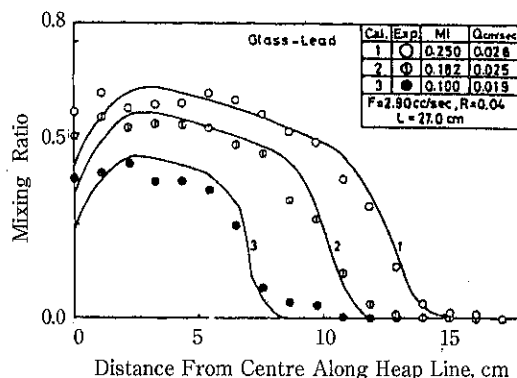


Fig. 6 Segregation patterns for different initial mixing ratio with feed mixture of glass beads and lead shot.

効果により、容器内下部と壁面付近で偏析模様が薄まることが分かった。^{[8], [9], [10]}

2) 微小重力流動：微小重力場での横振動箱内の粗粒子と微粒子の分散挙動は、粒子間および粒子-壁面間の摩擦、付着、衝撃応力伝播特性により、循環・輸送・凝集現象を生じることが観察された。^[11]

3.2 流動関連操作

1) 単位操作への応用：多数流出口と見なした篩上での成層過程による流量減少を考慮した篩分け機構の解析、多層膜状落下粉体層への側壁の交互吹き出し口からの水平脈動気流による正弦波状対流・セン断・拡散機構による連続混合器の開発、多孔板上並列傾斜板を用いた粉体の気流搬送による空気輸送および連続加熱装置の開発、エアスライド上での粉体速度分布測定によるビンガム流動特性解析などがある。^{[12], [13]}

4. 粉粒体材料特性

4.1 圧密特性

1) 圧縮特性：圧縮性粉体の円筒内軸方向および半径方向圧力伝播に伴う空隙率分布特性の巨視的記述、Fig. 7に示すように空孔径存在確率による粒子間空隙の微視的な不均一性評価に基づき粒子形状による充填構造特性（局所空隙率が

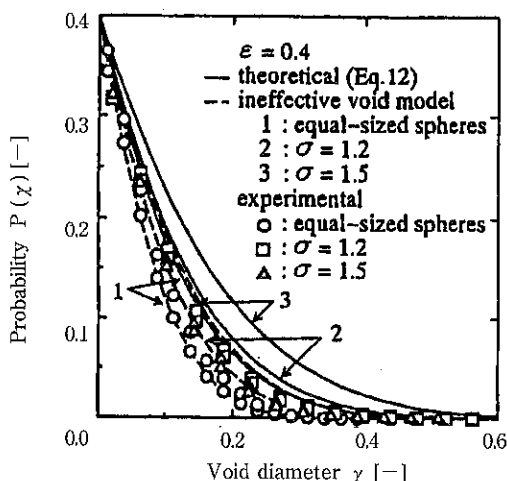


Fig. 7 Size distribution of circular voids over cross section of packed bed with spheres of log-normal size distribution.

低く球形に近くなるほど空孔径分布は広がる)
および流体透過性の不均一性(圧力損失は空孔径分布があるとErgun式より高く、粒度分布が広がると下がる)の解析を行った。[14], [16], [16]

- 2) 粉体層強度：不均一充填構造に基づき引張り強度の空隙率の減少に伴う最強部依存による急激な増大、せん断強度における内部摩擦係数の粒子間固体摩擦と噛み合い効果による内容解析、さらに円柱の直径方向圧壊における平板接触部の圧縮変形による中心部での引っ張り応力の減少ないし見かけ強度の増大に関する機構解析、三軸圧縮試験による異形粒子の内部摩擦角の増大、被覆微粒子による引っ張り強度、安息角などの流動性に関する力学特性の改善などを行った。[17], [18], [19], [20] (Fig. 8 参照)。

4.2 素材特性

- 1) 研磨材特性：粒子像の画像処理により輪郭点座標のフーリエ解析を行い、Fig.9に示すようにその係数により定義した粒子形状の長短度、多角性、非対称性、尖り度により研磨速度評価を可能にした。[21]
- 2) 被覆粒子素材特性：粉体層の濡れ性がFig.10に示すように微粒子の被覆率および充填層の局所空隙により調節可能であり、また同一配合比率でも被覆粒子の調製による混合度の増大による明度の調節および微粒子の分散性増大による遮光特性の向上が図れることを示した。[22], [23]
- 3) 焼結材料特性：移動層での気相反応法によりAlNを Si_3N_4 で被覆した超微粒子の焼結による複合材料強度・硬度、熱伝導度の調節の可能性をFig.11に示した。[24]

5. おわりに

筆者は、これまで粒子集合体の不均一性、定量化、系統化、制御性を志向して、プロセス化の観点から微粒子工学の必要性を検討してきた。その結果、最近は、無機、有機、生物、金属などの物質の種類によらず、セラミックス、樹脂、肥料などの化学工業材料のみならず食品、医薬品、化粧品、超硬物、電磁気材料などへの応用分野が広がり産業界との関連性も出てきたことに、大学の教

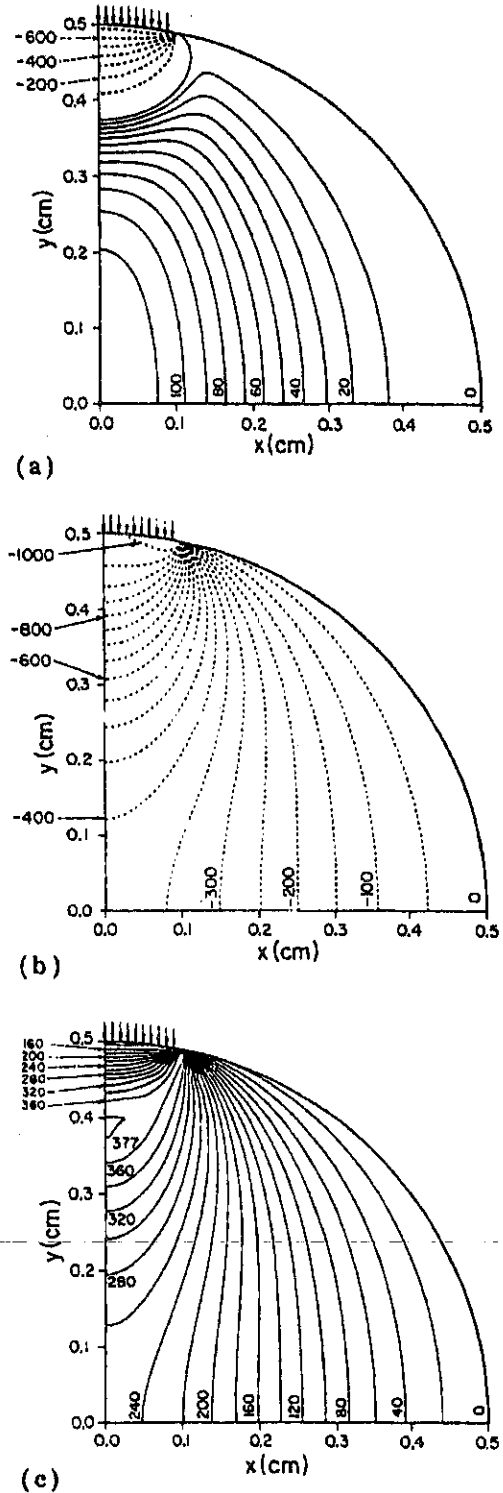


Fig. 8 Equal stress lines (same conditions as Fig.2, except $\alpha = 0$; stress values shown are in G/cm^2). (a) Major principal stress, (b) minor principal stress, (c) maximum shear stress.

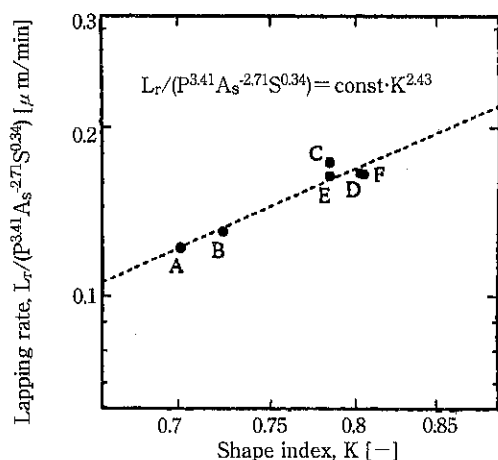


Fig. 9 Relationship between modified lapping rate and shape index.

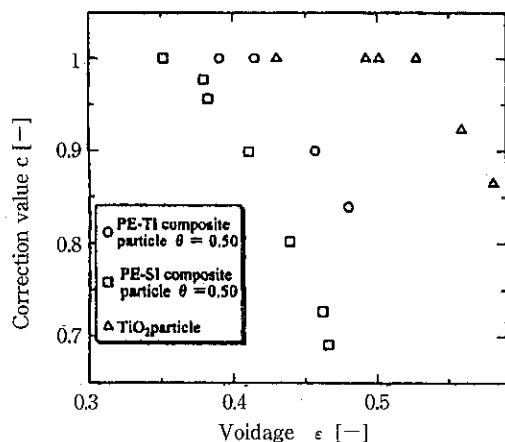


Fig. 10 Relationship between correction value and overall voidage.

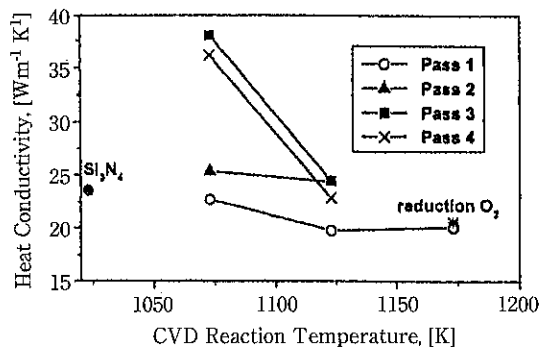


Fig. 11 Effect of CVD reaction temperature on heat conductivity of sintered samples ; sintering temperature is 2023K, soaking time is 1.5h.

育・研究の視点からも大いに鼓舞されてきている。今後は、シーズとニーズを如何にして結びつけるかが、微粒子工学にとって最も現実的で重要な課題である。そのためには、学会活動を通じて産業の振興、地方の活性化を促す専門的に訓練された人材の育成が焦眉の急であろう。

引用文献

- [1] 篠原 Golman 他
・ Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill, Powder Technol., 103, 292-296 (1999)
- [2] 尾谷, 篠原 他
・ Mechanism of particle shape modification by dry impact blending, Advanced Powder Technol., 7, (4), 291-303 (1996)
- [3] 篠原
・ Fundamental analysis on gravitational separation of differently shaped particles on inclined plates, Powder Technol., 48, 151-159 (1986)
- [4] 篠原, 高屋敷 他
・ 高速気流中衝撃法による微粒子の粒子被覆機構, 化学工学論文集, 22, (2), 356-364 (1996)
- [5] 山本, 篠原
・ 分割流動管型反応器による単分散シリカ微粒子の連続合成
化学工学論文集, 25, (6), 973-978 (1999)
- [6] 千葉, 篠原 他
・ 超音波音場における窒化アルミニウム微粒子の気相合成
化学工学論文集, 16, (3), 507-511 (1990)
- [7] Golman, 篠原
・ Optimal operation of moving-bed reactor for CVD coating of ultra-fine particles
Trans. IChemE., 77(A1), 39-46 (1999)
- [8] 篠原, Xie 他
・ Measurement of solids flow patterns and velocities in cold models of blast furnace by bore-scope technique
Adv. Pow. Technol., 9, (1), 55-70 (1998)
- [9] 篠原, 田中
・ An approximate consideration on the mechanism

- of gravity flow of particles through an aperture of a storage vessel on the basis of a block-flow model
Chem. Eng. Sci., 29, 1977-1989 (1974)
- [10] 篠原, 宮田
・ Mechanism of density segregation of particles in filling hoppers
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 23, 423-428 (1984)
- [11] 大山, 篠原 他
・ 微小重力下における粗粒子群の横振動による分散挙動
粉体工学会誌, 34, (11), 834-839 (1997)
- [12] 篠原, 諏訪
・ 新型脈動気流式粉体混合器の概念設計－拡散, 剪断付加混合機構－
粉体工学会誌, 32, (10), 706-712 (1995)
- [13] 篠原, 林 他
・ Residence time distribution of particles within pneumatic escalator
J. Chem. Eng. Japan, 6, 447-453 (1973)
- [14] 尾谷, 篠原 他
・ 異形粒子成型層の壁摩擦特性
J. Ceram. Soc. Japan, 105, (12), 1099-1102 (1997)
- [15] 篠原, 村井
・ 成型粉体層の空孔径分布による充填構造解析
J. Ceram. Soc. Japan, 101, (12), 1369-1373 (1993)
- [16] 篠原, 村井
・ 球形粒子充填層の断面における空孔径分布に基づく透過特性
化学工学論文集, 20, (2), 198-204 (1994)
- [17] 篠原, 笈田 他
・ Effect of particle shape on angle of internal friction by triaxial compression test.
Powder Technol., 107, 131-136 (2000)
- [18] 内山, 篠原 他
・ 表面被覆型複合微粒子の力学特性
化学工学論文集, 22, (3), 655-661 (1996)
- [19] 篠原, Capes
・ Effect of distributed loading on stress patterns in discoidal agglomerates during the diametral compression test
Powder Technol., 24, 179-186 (1979)
- [20] 篠原, 田中
・ 粉粒体の摩擦角特性に関する考察
－内部摩擦角, 壁面摩擦角, 滑り摩擦角, 引張り付着応力－
化学工学, 32, 88-93 (1968)
- [21] 荒堀, 篠原 他
・ 粒子形状角解析に基づく研磨特性評価
化学工学論文集, 26, (1), 18-22 (2000)
- [22] Liang, 篠原 他
・ UV protecting effectiveness of plastic particles coated with titanium dioxide by rotational impact blending
Trans. IChemE, 87, (A), 46-54 (2000)
- [23] 篠原, 上野 他
・ 被覆型複合微粒子充填層の滯れ特性
化学工学論文集, 24, (3), 407-412 (1998)
- [24] 篠原, 阿部 他
・ Mechanical and thermal properties of hot-pressed compact of Si_3N_4 particles coated with AlN by CVD
Int. J. of the Soc. of Mat. Eng. for Resources, 7, (1), 178-187 (1999)

粒子の帯電現象と粉体技術への応用

山本 英夫*, 松山 達*

Hideo Yamamoto, Tatsushi Matsuyama

1. はじめに

「電気というものが人類に知られるようになったその一番最初の形態は摩擦電気であったのにもかかわらず、これがどのような機構で起こるのかについては、未だに良くわかっていない」——Kunkel¹⁾ が Leob²⁾ を引用してこのように書いたのは、既に50年以上を遡る。

実際、摩擦帯電に関する議論は、科学史上で最も古いエピソードの一つであるのにもかかわらず、現在もなお、そのメカニズムがはっきりと理解されているとは言えない。その一方で、乾式の静電塗装技術やレーザープリンターや静電複写機等の技術的進歩のなかで、粉体粒子の帯電制御の問題はますます重要性を高めており、その意味でこの問題は、最も古くて最も新しい課題であると言える。

粒子の帯電メカニズムは、これまで、多くの人たちによってコンデンサーモデルなるもので説明されてきた。確かに、帯電のし易さや帯電傾向は、粒子の接触面での電位差(二物体の仕事関数の差)で定性的に説明できるようであるが、接触・分離プロセスの結果として粒子が最終的に得る電荷量については説明できない。本稿では、この電荷量を説明する新しいモデル(「放電緩和モデル」)について、実験データを交えながら解説する。

2. コンデンサーモデル

二つの物体が接触したとき、電荷の移動が生じていわゆる静電気が発生することは古くから知られている。接触による電荷の移動は金属同士の接触でも起こる。ただし、金属は導電体なので接触面分離の際に電荷が完全に緩和してしまい、「静電気」として観測されないだけなのである。金属同士の場合の接触では、表面の電子のエネルギー状態の差に起因するいわゆる接触電位差が電荷移動の駆動力となる。この点については、議論が確立していると考えてよい³⁾。実際には、電荷が移動した結果として接触電位差が発生するのであるが、等価回路的には、接触電位差 V_c の電池を接続したコンデンサーの極板と見なすと考えやすい(図1)。これは一般にコンデンサーモデルと呼ばれている。

絶縁性物質の電荷移動機構に関する研究も、これまで広く行われてきたが、何らかの物性値から直接的に電荷量を予測できる段階までは進んでいない。長くなるので、この問題についての詳細

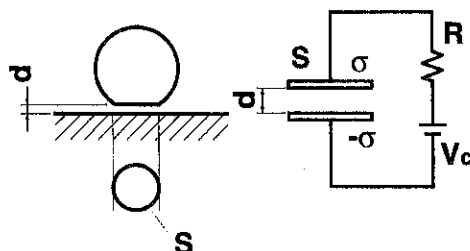


図1 コンデンサーモデルの概念図

*創価大学工学部

(〒192-8577 八王子市丹木町1-236)

なレビューは省略することにし、ここでは、L. B. Scheinのグループの考え方のみを紹介する。

Scheinのグループは、トナー等、絶縁性粉体のブローオフ帯電量の濃度依存性のデータから、絶縁性粒子の帯電においても、電荷移動を“high density limit”に基づいて考えてもよいとしている⁴⁾。これは、「絶縁性物質表面の電子状態密度が充分高い」という意味で、もっと簡単な言い方をすれば、「絶縁体の接触帯電を、金属-金属接触の電荷移動機構と同じに取り扱っても良い」とする主張である。つまり、図2に示したように、金属の場合は、接触電位差 V_c を金属の仕事関数(W_1, W_2)の差で表現できる($V_c = (W_1 - W_2)/e$)のに対して、絶縁体にも有効仕事関数 W_p を定義して、金属-絶縁体間の接触電位差も $V_c = (W_m - W_p)/e$ として、電荷移動機構をコンデンサーモデルで取り扱うことができることになる。これまで、絶縁体の接触帯電に関する研究論文のほとんどが、この有効仕事関数という概念のもとに議論されており、絶縁性粒子の接触電位差測定装置なるものも開発され市販されている。筆者らの接触帯電に関する最初の論文⁵⁾でもこの考え方を基礎に議論を進めた。しかしながら、Scheinも認めているように⁶⁾、一般の絶縁性粒子で観測される帯電量は、

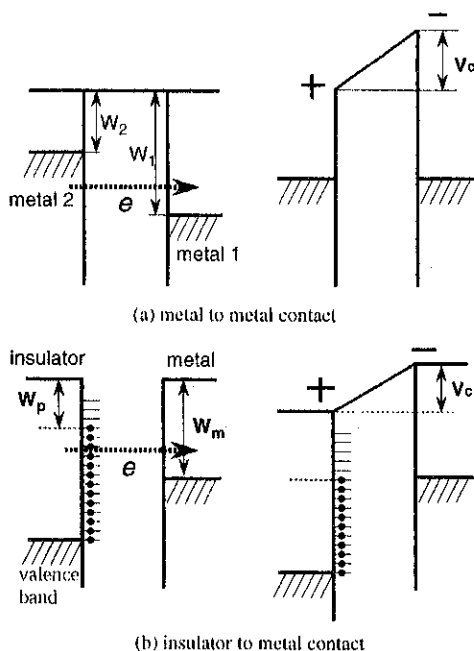


図2 接触電位差の概念図

コンデンサーモデルの予測からはオーダーで小さくなってしまふのである。

例として、接触電位差 V_c を小さく見積もって0.1Vとし、接触ギャップ d を大きく見積もって1 nmとしてコンデンサー電極間の電荷密度 $\sigma (= \epsilon_0 \epsilon_d V_c/d; \epsilon_d$ はギャップを占める気体の比誘電率でここでは1とする)は、 $\sim 10^{-3} \text{C/m}^2$ となり、通常観測される帯電粒子の表面電荷密度($\sim 10^{-4} \text{C/m}^2$)よりオーダーで大きくなってしまふ。コンデンサーモデルは接触しているときのモデルであり、その時の電荷密度は、確かに $\sim 10^{-3} \text{C/m}^2$ のオーダーであるかも知れないが、分離過程で $\sim 10^{-4} \text{C/m}^2$ のオーダーに緩和してしまうのかも知れない。ここに、一つの論点がある。

3. 一個粒子の衝突帯電実験

筆者らは、図3のような実験システムを用いて高分子の球形粒子を1個ずつ金属板に衝突させて、一回の衝突(接触)で移動する電荷量を測定する実験を行ってきた。空気銃で打ち出された粒子は二重円筒型ファラデーケージを通過して金属板に衝突する。衝突前の粒子が持っている電荷は二重円筒型ファラデーケージから得られる波形の

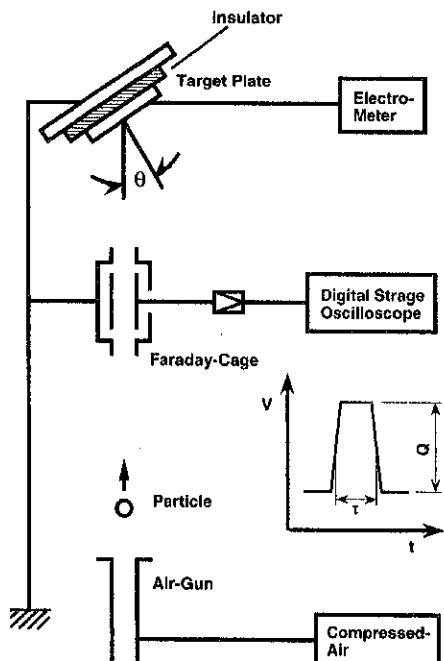


図3 粒子衝突帯電実験装置の概念図

高さから計算できる。衝突直前の速度はこの波形の幅で計算される。また、衝突で粒子が新たに得る電荷量は分離後に金属板に残された電荷の逆符号としてエレクトロメータで観測される。この実験から得られた結果の一例⁷⁾を図4に示した。横軸は初期帯電量（すなわち、衝突前に粒子に与えられていた電荷量）、縦軸は衝突帯電量（一回の衝突で粒子に新たに与えられた電荷量）である。図から解るように、衝突帯電量は、粒子の初期帯電量に対して直線的に依存している。この結果は、前述の“high density limit”とするモデル、あるいはコンデンサーモデルと大変相性がよい。つまり、接触時とは、コンデンサー回路が閉じた状態に対応し、コンデンサーは速やかに飽和電荷まで充電されると考えると、初期帯電量は回路が閉じる前にコンデンサー極板が既に持っていた電荷に対応する。したがって、衝突帯電量は、この初期帯電量と飽和帯電量の差し引きに対応すると考えることができる。もう少し詳しく言うと、この結果は、絶縁性物質の表面電子状態密度が十分に高い（“high density limit”）か、または一様に分布していることに対応していると考えて良い、ということに対応している。

ところが、図3のシステムを用いた実験結果の詳細な検討結果は、上のような考え方を支持するものではなかった。衝突帯電量 ΔQ が初期帯電量 Q_i と飽和帯電量 CV_c の差し引きに対応すると考えると、

$$\Delta Q = CV_c - Q_i \quad (1)$$

となる。Cはコンデンサーの容量である。図4の横軸切片の初期帯電量($\Delta Q = 0$)の値を平衡帯電量 Q_e と称するが、この値は式(1)より、

$$Q_e (=Q_i) = CV_c = C(W_m - W_p)/e \quad (2)$$

となり、同じ絶縁体粒子でも、衝突する金属によって変わる（金属の仕事関数に比例する）のである。しかし実験結果は、図5に示すように金属の仕事関数には依存しなかった。この結果は、接触している状態では、充電電荷量はコンデンサーモデルに従って金属の仕事関数に依存するにせよ、分離後の電荷（観測される粒子帯電量）は仕事関数（別な言い方をすれば接触電位差）には依存せ

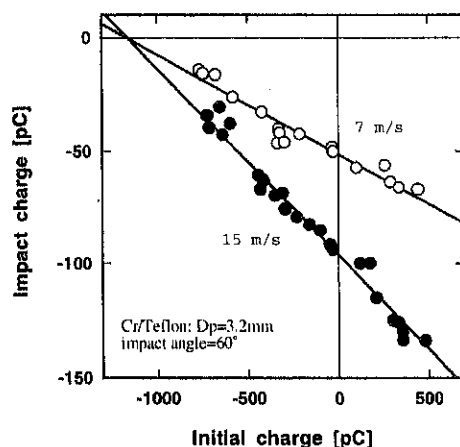


図4 衝突帯電実験結果の一例

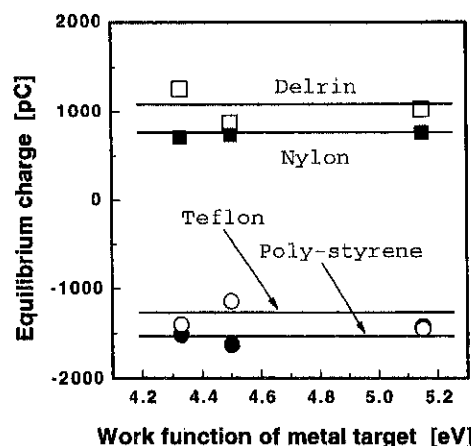


図5 平衡帯電量と金属板の仕事関数の関係

ず、むしろ粒子側の物性に依存していることを示唆している。

4. 電荷緩和モデル^{8,9)}

一般に、2つの物体の接触・分離に伴う電荷の発生は、図6に示したようなスキームに従う。まず、2つの物体が接触する。接触面では、何らかの電荷移動機構に従って、電荷が移動し、電荷二重層が形成される。接触面が分離する際、この電荷が両表面に固定されたままで（電荷緩和せず）分離し、接触帯電電荷として観測される、とするのがコンデンサーモデルの骨子である。ところで、分離時に、電荷二重層が引き離されていくとき、次式で示されるとおり、距離 d の増加にともなって「極板」間の静電容量が減少し、したがって、

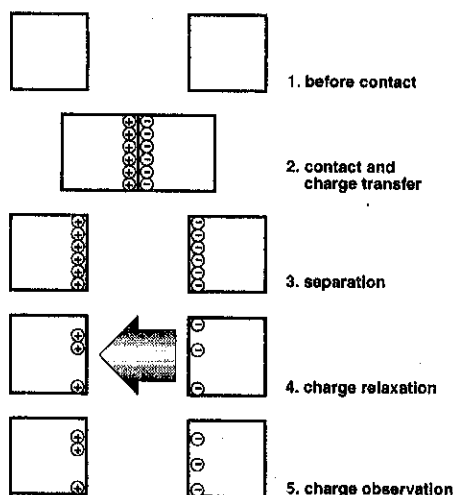


図6 接触帯電過程の概念図

表面電位差が急激に増加していくと考えられる。

$$V = \sigma d / \epsilon_0 \epsilon d \quad (3)$$

この電位差は非常に大きくなって、やがて空気の絶縁限界を充分に超えてしまうことであろう。ちなみに、接触時の電荷密度が、 $\sim 10^{-3} \text{C/m}^2$ (前述のスキーム) であると、極板間が $100 \mu\text{m}$ になると電位差は 10kV となり、電界強度は 1000kV/cm となって、空気の絶縁限界 (一般に 30kV/cm といわれている) を遙かに越えてしまう。したがって、接触表面が引き離されていく途中で、帯電電荷は気中放電によって緩和してしまい、最終的に観測される接触帯電量とは、実は、この緩和の残留電荷であると考えることができる。筆者らは、この、接触帯電量決定モデルを「電荷緩和モデル」と称している。

筆者らが提案した電荷緩和モデルの概念図を図7に示した。表面間の放電限界電圧としては、良く知られているパッシェンの法則を利用することができる。これは、次式で示すように、放電限界電圧を、対向する極板の距離 d の関数として与える。

$$V_S = V_{S \min} \times \frac{(pd) / (pd)_{\min}}{1 + \ln \{ (pd) / (pd)_{\min} \}} \quad (4)$$

ここで p は気相の圧力であり、 $(pd)_{\min}$ は最少放電限界電圧 $V_{S \min}$ を与える条件である。

$V_{S \min}$ と $(pd)_{\min}$ は極板間に存在する気体の種類に依存するので、放電限界曲線は図8に示す

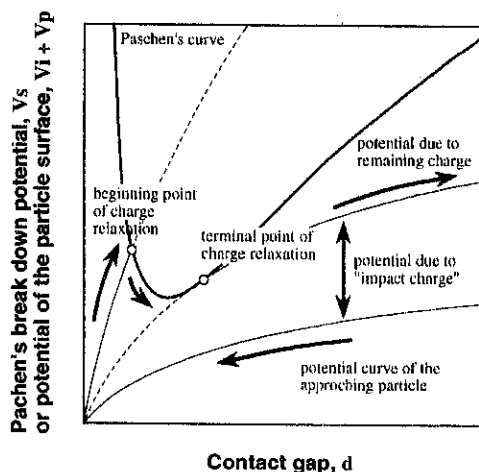


図7 電荷緩和モデルの概念図

ように、ガス種によって異なる。いま、適当な初期帯電量を持つ粒子が衝突相手の金属板に近づいていくと、極板間電位差は (粒子の誘電分極を考慮すると) 図7中の曲線のように変化する。これを粒子の表面電位曲線と呼ぶ。やがて、粒子は金属板に接触し、接触面で電荷の移動が生ずる。この電荷をもらった粒子はリバウンドに伴って離れていくが、この時、粒子の持っている電荷量は衝突前の電荷 (初期帯電量) より増加しているので、粒子が離れていくときの電位曲線は、接近する時のそれより上にくる。この電位曲線がパッシェンカーブと交わる場合は、交わった時点から放電緩和が始まり、粒子表面は電荷を失いつつ、金属板から離れていく。やがて、粒子の表面電位曲線がパッシェンカーブの下を離れるときの電荷が、最

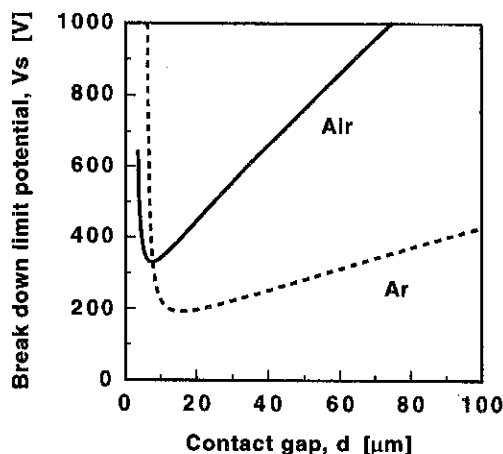


図8 空気とアルゴンのパッシェンカーブ

最終的に粒子に残留し、これと初期帯電量との差し引きが衝突帯電量として観測されることになる。差し引きがゼロ、すなわち、帯電粒子が金属板に接近するときの粒子表面電位曲線がパッシェンカーブに接するときの初期電荷量が図4で観測される平衡帯電量 (Q_e : 横軸の切片の値) ということになる。

このモデルは、筆者らの実験結果をよく説明する。図9の実線は、粒子の誘電率を変数にしてこのモデルで計算した平衡帯電量 Q_e である。図には空気中とアルゴン中での実験値を載せてあるが、理論曲線は実験値と良く一致している。また、このモデルからは、衝突帯電量が粒子の初期帯電量に対して直線的に依存することも導かれる。前述したように、この「直線依存性」は、コンデンサーモデル（あるいは“high density limit”）と大変相性が良いわけであるが、これが実は単なる現象論的な一致に過ぎないのかも知れないことを示唆している点で重要である。電荷緩和モデルの特徴は、非経験的に（つまりフィッティングパラメータなしで）実験結果を良く説明する点にあり、まだいくつかの解決すべき課題は残されているが、有望なモデルであると筆者らは考えている。

衝突粒子が導体である金属の場合には、粒子表面で電荷の二次元的な移動が可能になる。この場合には、ひとたび「放電緩和」が始まると、等価回路的に完全な「ショート」の状態になって、接触時に移動していたはずの電荷は全て緩和してしまうと考えられる。図10に金属粒子をサンプル

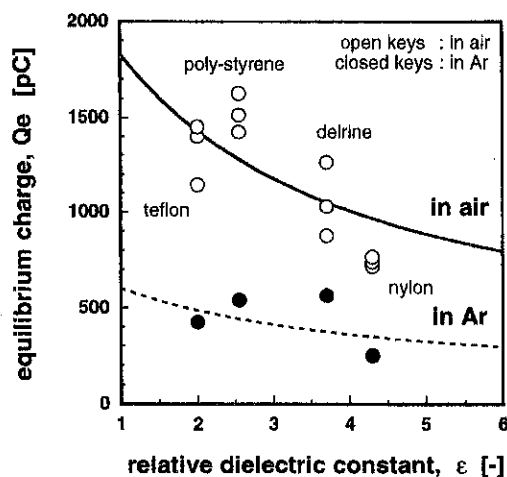


図9 平衡帯電量の実測値と理論値

とした場合の衝突帯電実験の結果を示した。図から、衝突帯電量が初期帯電量と絶対値が同じで符号が逆になっていることが解る。つまり、この金属粒子の衝突帯電実験では、粒子は常に、初期帯電量を全て失っている。このことは、上で述べたように、放電による電荷緩和が完璧に起こってしまっていることを示している。一般に金属-金属の接触時にも帯電が起こっていることが観察される場合もあるわけなのだが、これは、金属表面に酸化膜があって表面が絶縁性になってしまっていることによるのであろう。実際、この実験でも、表面が酸化した金属粒子を用いた予備実験では、金属粒子であっても衝突帯電が起こっていることも確認されている。この点は、粒子の衝突帯電性制御の観点から重要であろう。表面導電性の管理によって衝突帯電特性が変化する可能性が示唆されるからである。

さて、上記「電荷緩和モデル」によれば、粒子表面電位曲線がパッシェンカーブに接するときの粒子の帯電量が、衝突（接触）帯電現象において粒子に与えられる最大帯電量ということになる。図11に、こうして求めた粒子最大帯電量を粒子径の関数として示した。計算結果と衝突帯電実験から得られたデータは数は少ないが良く一致している。

図中には、参考のために、コンデンサーモデルから、接触電位差0.1V、トンネル緩和の限界距離1nm（これらは十分に控えめな値であることに留意）を仮定して求めた、粒子帯電量を示した。コ

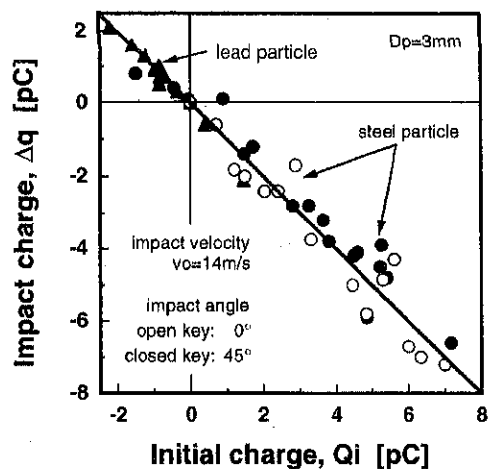


図10 金属球を用いた衝突帯電実験の結果

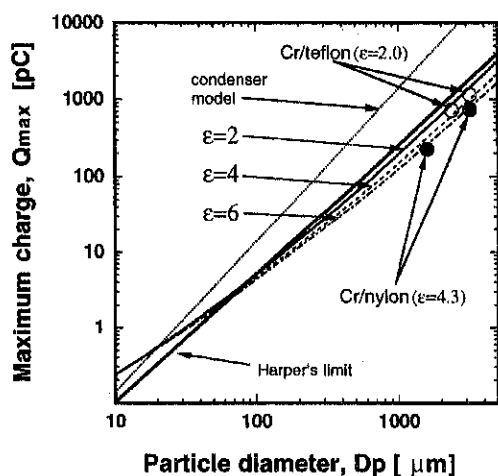


図11 最大帯電量と粒径の関係

ンデンサーモデルがほとんど全ての領域にわたって過大な帯電量を予測することが見て取れる。

5. 百マイクロオーダーの粒子の衝突帯電実験

これまでの衝突帯電実験では、直径1～3 mm程度の比較的大きな高分子粒子を用いて実験を行ってきた。したがって、この実験結果が、通常の粉体粒子サイズにもそのまま適用可能なかどうか、また、どの程度の粒子径まで電荷緩和モデルが適用可能なかを詳細に検討することは、今後の重要な課題である。この衝突帯電実験における適用粒子サイズの制約は、いくつかの実験遂行上の制約、特に、一個粒子を用いた衝突帯電実験で

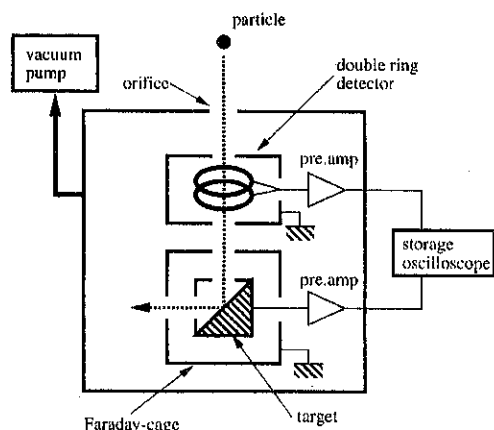


図12 新しい衝突帯電実験装置の概念図

あるための帯電量計測の感度の問題に起因する。

最近、筆者らは、新しい衝突帯電実験装置を開発し、この一個粒子による衝突帯電実験の適用粒子サイズを百マイクロ程度にまで拡張することに成功した。図12に新しい装置の概念図を示す。適用粒子サイズを小粒径側に拡張するための細々した工夫は色々あって、紙幅の都合もあるのでここにあまりくどくどと書き並べるわけにもいかないのだが、図を見ても解るように、一つの特徴は、一個のファラデイケージの中に衝突ターゲットを設置した処にある。

図13に簡単にこのシステムの動作原理を示しておいた。まず最初に「初期帯電」電荷を持った粒子がファラデイケージに入ってくると、このトータルの電荷量に対応した出力が得られる。粒子がターゲットに衝突して電荷のやりとりがあっても、このトータルの電荷は保存されているので、この段階ではファラデイケージの出力には変化がない。この衝突の後、反跳した粒子がファラデイケージから飛び出て行くと、ファラデイケージの中にある量の電荷が残留する。これは、衝突の際の粒子との間の電荷移動の結果、ターゲット側に残された電荷であって、それは電荷保存の原則から、粒子側へ移動した「衝突帯電量」と絶対値が等しく符号が反対な電荷量になっている。これにより、一個のファラデイケージからの出力波形によって、粒子の初期帯電量と衝突帯電量をいっぺんに決定することができる。

図14に実際に得られた波形の一例を示した。

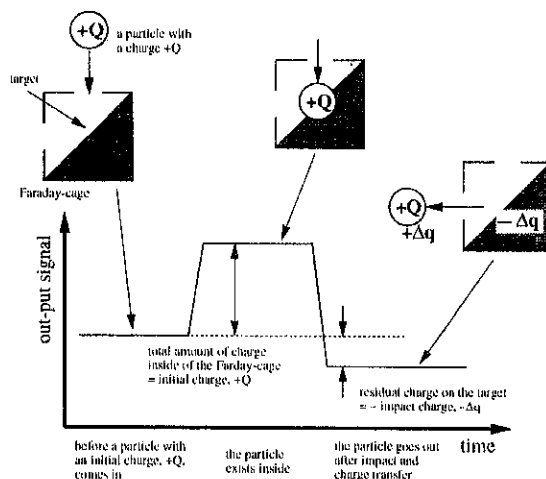


図13 ターゲット埋め込み型ファラデイケージの動作概念図

粒子速度を検出するためにファラデイケージの前に設置したダブルリングディテクターからの出力波形も一緒に示してある。ダブルリングディテクターも粒子の持つ静電気に反応して出力を与えるのであるが、これはここでは粒子通過の検出に用いているだけであり、この出力から粒子帯電量を決定することは（簡単には）できないので注意が必要である点を念のため付記しておくことにする。ファラデイケージからは、上で示した動作原理に対応する出力波形が得られていることが解る。電荷測定感度を向上させるための様々な工夫によって、現在、10fC程度の電荷量を分解能fCのオーダーで計測できる処まで来ている。帯電条件にも依るが、50 μ m程度のサイズの粒子までなら現在の性能で充分計測できる。

図15に、この新しい装置を用いて行った衝突帯電実験の結果の一例を示す。サンプルとして、200 μ mの球形ポリスチレン粒子を用いて行った実験結果である。直径3mmの粒子を用いて行っていた時の実験結果（図4）に比べると、データのバラツキがずいぶん大きくなってしまっていることが解る。このため、結果の評価には色々と注意が必要なようで、現在、詳細な検討を詰めている処である。ただ一点、本稿の範囲で言及しておくとなれば以下の点であろうか。確かにこのデータはかなりバラツキているのだが、注意深く見ると、図中に点線で示した二本の参照直線の間に全てのデータがきれいに納まっていることを明らか

に見て取ることができるはずである。実はこの二本の直線は、このデータに合わせるように後から引いてみたと言うわけではなくて、筆者らの提案している「電荷緩和モデル」に基づいて、この実験条件に対応する計算条件で独立に（非経験的にフィッティングなしで）算出した二つの理論的極限に対応している。その詳細を書き始めると長くなってしまうので、残念ながら本稿では割愛せざるを得ない。これらの結果については、遠からず改めて発表させていただく機会もあるうかと思うので、諸賢のコメント・御討論を賜れば幸いである。

既往の1～3mmの粒子を用いていた実験に比べると、だいぶ小さな粒子をハンドリングしている都合上、どうしてもある程度このような「統計的」な性質を消すのが難しいようなのだが、現実の粉体粒子のハンドリングでも、個々の粒子にはこのような統計的なデキゴトが起こっていると云うことに留意しておくのは重要であろう。現在、この点についての詳細な理論的検討と、新たな実験的検討の方法論について鋭意研究を進めている。

そのようなわけで、スパッと竹を割ったように美しく実験と理論の一致を示すところまではまだ至っていないのが少々本意な点として心にひっかかるものがないわけではないのだが、現在の処、100～300 μ mの粒子を用いて得られている結果はほぼ同様で、筆者らのモデルが予測する範囲は、

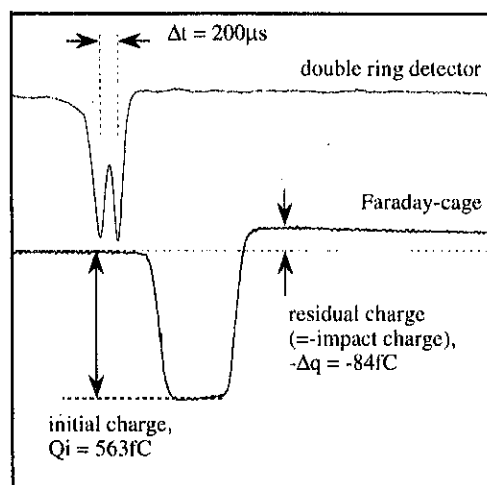


図14 出力波形の一例

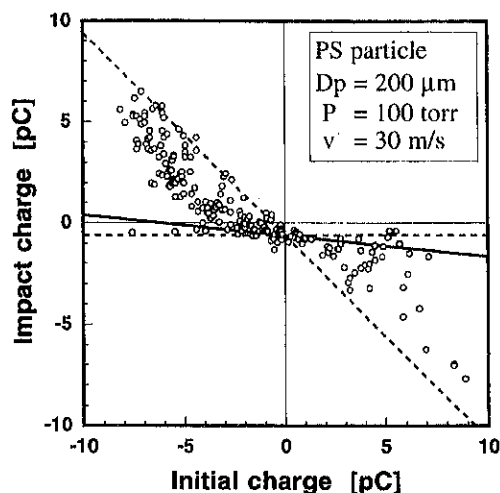


図15 実験結果の一例（PS粒子，200 μ m）

実験結果と良く一致しており、本モデルが、この粒径範囲でも有効であることが示されつつある。

6. おわりに

ところで、元々、粒子帯電量を計測したいのは、粒子に働く静電気力を知りたいからなのであった。ここに発想の逆転がありそうである。つまり、一個粒子の付着力を、ある程度の長距離まで、粒子と壁面との距離を厳密に制御、あるいは計測しながら測定することができるような装置を構築して、粒子付着力が実測できれば、粒子の接触帯電量を求めることが（逆に）可能となるであろう。このような新しい方法論についても、現在、検討を始めたところである。

謝 辞

「粉体粒子の静電気現象の基礎的解明とその応用」および「機能性微粒子の調整とその応用」という2つの研究題目で栄えあるKONA賞を頂いた。粉の世界の面白さを教えてくださった恩師の先生方に心から感謝申し上げます。また、ともに研究を推進してくれた現、旧スタッフの先生方、院生、学生の皆さんに感謝申し上げます。本稿で紹介した研究の一部は、IFPRIのプロジェクト（project on Electrostatics）に採択され研究費のサポートを頂いた。ここに謝意を表します。

引 用 文 献

1. W.B.Kunkel, J. Appl. Phys., 21 (1950) 820
2. L.B. Leob, Science, 102 (1945) 573
3. 例えば, J. Lowell, J. Phys. D: Appl. Phys, 34 (1975) 53
4. 例えば, G. S. P. Castle and L. B. Schein, J. Electrostat., 36(1995)165
5. H. Yamamoto and B. Scarlett, Part. Charact. 3 (1986) 117
6. L. B. Schein, et al., J. Appl. Phys., 69 (1991) 6817
7. 松山, 山本, 粉体工学会誌, 24 (1987) 765
8. T. Matsuyama and H. Yamamoto, J. Phys. D: Appl. Phys., 28 (1995) 2418
9. T. Matsuyama and H. Yamamoto, J. Phys. D: Appl. Phys., 30 (1997) 2170

セラミックス・ナノ微粒子系の原子論的 シミュレーション

鶴田 健二*

Kenji Turuta

1. はじめに

半導体加工技術の進歩がこのまま継続するならば、10年以内に電子デバイスの基本構造は10ナノメートル程度にまで微細化が進むと言われている。また、ナノメートルの粒径をもつセラミックス焼結体が示す特異な性質を利用して、新しい構造材料を設計しようとする研究が盛ん行われている。それらナノ構造物質には、結晶格子定数の数倍から数十倍程度におよぶ周期の非一様性があり、応用上重要となるマクロな物理量を理論解析から引き出すためには、数百万個から数十億個の原子一つ一つを真正面から取り扱えることが望ましい。

一方、近年の計算科学技術の進歩は目覚ましく、計算機性能、特に安価なPCをベースにした並列計算機が普及し、そのような計算資源に適応する科学計算コードの並列化技術、ならびに大規模データの効率的処理のためのデータ可視化技術の成長により、上記のような $10^6 \sim 10^9$ 原子を直接扱う分子動力学(MD)シミュレーションと、その結果を効率的に解析・表現する基盤技術が整いつつある。

本稿では、上記のような並列計算技術を援用したセラミックス・ナノ微粒子集合体の分子動力学(MD)シミュレーションについて、筆者がこれまでに関わってきた研究を中心に概説する。

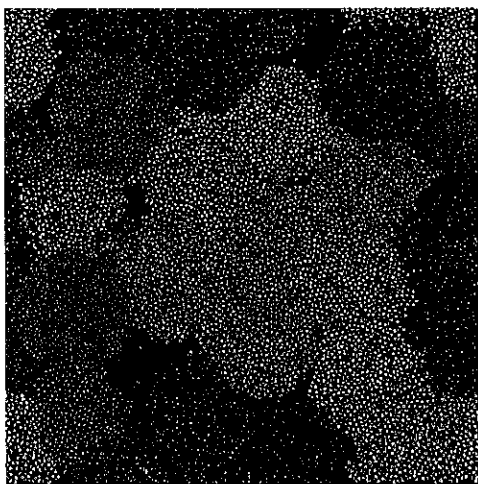
2. ナノフェーズ Si_3N_4 の大規模MDシミュレーション

1980年代中頃にドイツのH.Gleiterらが、低温においてNanophase Ceramicsが大きな塑性変形性を示す事を報告した^[1]のをきっかけにして、新材料としてのナノフェーズ材料の研究が盛んとなった。ナノフェーズ材料の生成過程では、焼結の際の粒界形成や粒界滑り、更にクラスターの回転などといった様々な微視的現象が複雑に関わり合ってくると考えられるため、より現実に近い数値解析を目指す立場としては、実験状況と同じ程度の大きさの微粒子を100個以上配置した大規模なシミュレーションを行なえることが望ましい。筆者を含むルイジアナ州立大学並列材料計算研究所のメンバーは、総原子数百万個のナノフェーズ Si_3N_4 の並列MDシミュレーションを世界に先駆けて実施し、高温高圧下での焼結過程および焼結体の室温での機械的特性を解析した^[2-4]。

図1(a)は、アモルファス構造を持つ球形のナノ微粒子(原子数約10000, 粒径60 Å)をランダムに108個配置した後、圧力一定のMD法により1GPaの外圧を加えた時の原子配置である^[4]。徐々に圧力を上げ15GPa加えたときの配置が図1(b)である。(いずれも温度約1700度)また、図2は同じ温度で圧力10GPaにおけるナノ微粒子間ネックの平均サイズの時間変化を示している。高温高圧下で、ナノフェーズ・セラミックスは非常に速く(ナノ秒程度)ネックが成長し、空孔が消滅していく。微粒子界面付近での粒子拡散は微粒子

*岡山大学工学部電気電子工学科
(〒700-8530 岡山市津島中3-1-1)

(a)



(b)

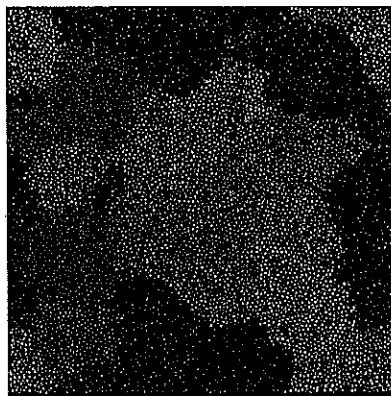


図1 100万原子MDシミュレーションによるナノフェーズ Si_3N_4 の焼結シミュレーション：

(a) 圧力1GPa；(b) 15GPa

内部に比べ10倍以上速く、粒界付近の原子の動きやすさと粒径の小ささが、このように速い焼結

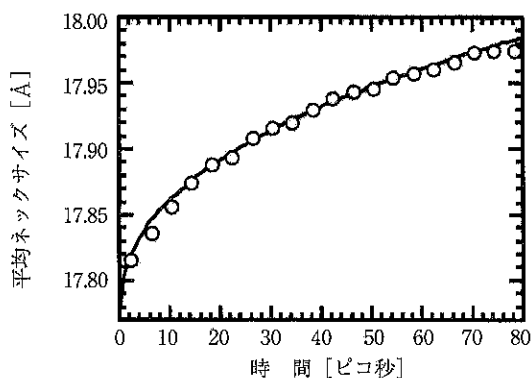


図2 ナノフェーズ Si_3N_4 の焼結過程における平均ネックサイズの時間変化

過程を特徴づけている。

更に、微粒子内部に結晶構造を保ったナノ微結晶（上記のサイズとほぼ同じ）108個の集合に1700度の温度下、異なる外圧で加圧することにより、様々な密度の焼結体“サンプル”を作った[3]。図3は、得られた焼結体の弾性定数の空孔度と粒径依存性である。密度比（空孔度に逆比例）、粒径のいずれに対しても弾性特性が大きく依存することがわかる。粒径が小さく微粒子の体積に対する界面相の比が大きいため、粒界挙動がバルクな性質に与える影響が大きい。微粒子間境界相とバルク結晶相、および空孔のサンプル内体積比のそれぞれの相の弾性定数を重ね合わせる模型計算（多相構造模型）とシミュレーション結果との良い一致からも、上記の説明が裏付けられる。

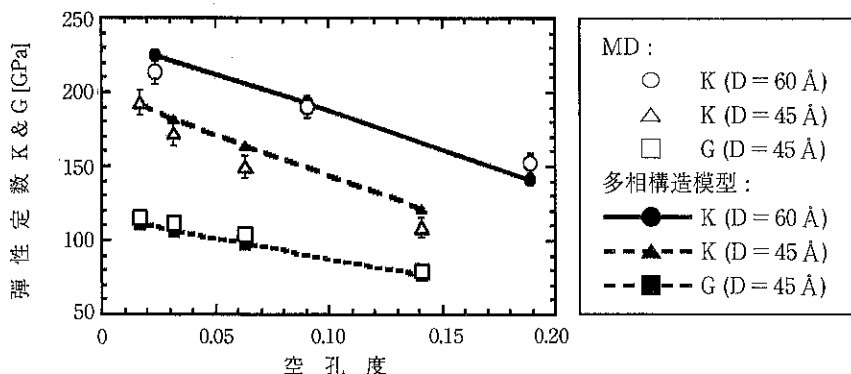


図3 ナノフェーズ Si_3N_4 の体積弾性率(K)および剛性率(K)の空孔度と粒径(D)依存性

3. TiO₂ ナノ微粒子系の電荷可変型 MD シミュレーション

多くの酸化物セラミックスでは、表面・界面での原子間電荷移動の局所的変化が系の性質に有為に影響する場合が多い。例えば、ナノ微粒子系の凝集・分散機構においては、表面電荷二重層形成による微粒子間の静電反発力が主要な役割を演じるが、通常のMD法では直接この効果を表現することは難しい。このような原子間電荷移動の自由度を、ポーリングの電気陰性度平衡則に従って経験的にMDに組み入れる方法を原子電荷移動型分子動力学法 (Variable-charge Molecular Dynamics, 以下VC-MDと略す。) と呼ぶ。1980年代にこの方法は生体分子の安定構造を効率よく求める方法として良く使われていたが、最近になってF.H.StreitzらがAl/Al₂O₃界面のMD計算を目的とした相互作用模型に適用し^[5]、材料シミュレーションへの本格的応用が始まった。

また、この方法は原子配位の変化と電荷移動の変化が複雑に絡み合う物質に適用できるので、強誘電性材料の計算にも適している。尾形 (山口大) らと筆者は最近、酸化チタン (TiO₂) のVC-MD模型の構築に成功した^[6]。ルチル型のTiO₂は強い誘電率異方性を持ち ($\epsilon_c/\epsilon_a \sim 3$)、強誘電体前駆物質として知られている。我々は、2つの異なる結晶相 (ルチル型とアナターゼ型) の機械的電気的特性を表現し、かつ表面での緩和や電荷移動の変化までを、他の高精度計算と同程度の精度で表現できる電荷可変型原子間相互作用模型を構築した。そして、このモデルをナノ微粒子系の焼結過

程解析に適用し、2つの異なる結晶相で表面構造と電荷二重層とが果たす複雑な役割について解析した^[7]。更に、圧力下での緻密化過程において、微粒子の回転によって自己組織形成的に互いの結晶方位を変えようとする振る舞いも観察している^[8]。

4. SiC ナノ微粒子系のタイトバインディングMDシミュレーション

タイトバインディング法 (以下TB法) は、価電子の実効的1電子ハミルトニアンを原子基底で展開し、そのハミルトニアン行列要素を半経験的に表す方法で、密度汎関数法に基づく所謂第一原理電子状態計算法や分子軌道法に比べて、原子間の共有結合力をはるかに少ない計算量で記述できる方法である。しかし、通常の計算法では与えられた原子配置ごとにTBハミルトニアン行列の対角化計算を含むため、計算量は基底数 ($\propto$ 原子数 N) の3乗に比例し、ナノ微粒子系等の大規模シミュレーションを行うには、まだまだ実用的でない。しかし近年、この“オーダ N^3 ” ($O(N^3)$) の計算を軽減し、 $O(N)$ にまで計算量を減らす方法が幾つか提案されている。S.Goedeckerらによって提案されたフェルミ演算子展開 (FOE) 法^[9] は、バンド計算におけるハミルトニアン行列の対角化を厳密に行う代わりに、密度行列の近似解をチェビシェフ多項式で表すという方法で、含まれる演算は有限回のハミルトニアン行列の積のみである。原子間距離に応じて適当な打ち切り近似を用い、行列要素の領域分割により並列化も容易に成される。

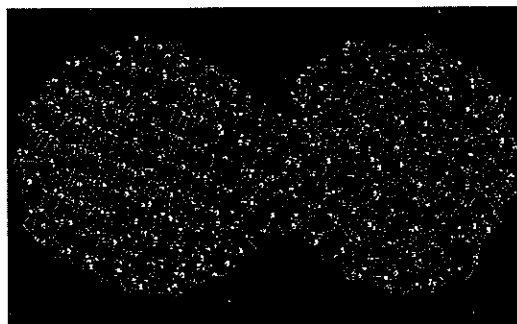


図4 SiCナノ微粒子間ネック形成過程のTBMDシミュレーション:

(a) 微結晶初期方位が揃っている $\langle 100 \rangle - \langle 100 \rangle$ 場合、(b) $\{122\} \Sigma = 9$ 相当の衝突面の場合

筆者らは、このFOE法を用いて、SiCナノ微粒子系の焼結過程の並列TB-MD計算を行っている^[10-12]。図4は、粒径約3ナノメートルのSiCナノ微結晶（立方晶型）2個の衝突・ネック形成過程に対するTB-MDシミュレーションのスナップショットであり、このシミュレーションにより微粒子間ネック形成初期過程における相対的な結晶方位の影響を調べている。その結果、微結晶方位が揃っている場合には、構造乱れのほとんど無い粒界構造が形成され、衝突時に方位が僅かにずれている場合には、微粒子の回転やねじれによって粒界構造が大きく乱れそれにより高温状態（1700度）では原子拡散の大きな増大が起こりうる事がわかった。また、このようなアモルファスの乱れた粒界構造中であっても、価電子間結合の不飽和状態（ダングリングボンド）の割合が大きくなり、電子的には“正常”であるが構造的には乱れているといえる。従って、その局所的な構造の乱れを利用してボンドの繋ぎ替えを効率良く行い、原子拡散を増大させていると考えられる。この結果から、ナノ微粒子集合体組織形成に対しては静的な粒界エネルギーのみならず、電子状態の時間発展まで取り入れた形成過程のダイナミクスが重要であることが示唆される^[11]。

5. おわりに

ここで紹介したセラミックス・ナノ微粒子系の焼結初期・ネック形成のダイナミクスに加え、筆者らは粒界における電子移動度のTB計算等も試みており^[12]、高効率並列計算技術をTB法に適用する手法は、ナノ材料を原子のみならず電子レベルから記述できる方法の一つとして、今後ますます応用が期待される。また、粉体からの材料創成過程を物理的階層構造として捉え、個々のスケール（原子・電子レベル～微粒子集合系のメゾスコピックレベル～部材としてのマクロスコピックレベル）に適した数理物理モデルをシームレスに繋ぐ計算科学手法が、粉体工学において重要な研究課題となると考えられる。筆者を含む共同研究グループでは、電子状態計算法／古典MD法／有限要素法を同時に実行するハイブリッド型計算手法を開発中であり、また、同様の研究テーマを

持つ研究者間の交流を目的とした国際シンポジウムの開催を計画中である^[13]。今後この“マルチスケール”計算手法の粉体加工プロセスへの適用も試みていきたいと考えている。

引用文献

- [1] J. Karch, R. Birringer, and H. Gleiter, *Nature* 330, 556 (1987).
- [2] K. Tsuruta, A. Omeltchenko, R. K. Kalia, and P. Vashishta, *Europhys. Lett.* 33, 441 (1996).
- [3] R. K. Kalia, A. Nakano, K. Tsuruta, and P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* 78, 689 (1997).
- [4] K. Tsuruta, A. Nakano, R. K. Kalia, and P. Vashishta, *J. Amer. Ceram. Soc.* 81, 434 (1998).
- [5] F. H. Streitz and J. W. Mintmire, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8, 853 (1994).
- [6] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* 86, 3036 (1999).
- [7] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* 88, 6011 (2000).
- [8] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 634, B7. 6.1* (2001).
- [9] S. Goedecker, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1085 (1999).
- [10] K. Tsuruta, H. Totsuji, and C. Totsuji, *Phil. Mag. Lett.* 81, 357 (2001).
- [11] K. Tsuruta, H. Totsuji, and C. Totsuji, *Mater. Trans. JIM* 42, 2261 (2001).
- [12] K. Tsuruta, H. Totsuji, and C. Totsuji, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 653, Z6.7.1* (2001).
- [13] <http://www.mrs-j.org/ICAM2003/index.html>

Si結晶表面のナノスケール改質のためのシミュレーション —初期酸化およびイオン注入素過程の研究—

大泊 巖*, 渡邊 孝信*

Iwao Ohdomari, Takanobu Watanabe

1. はじめに

性能向上とコストダウンを目的として、年々微細化の一途をたどってきた半導体デバイス技術は、今日、その加工寸法が100nmを切るところにまで到達し、物理的な限界とコストの上昇がこれまでの急速な発展に歯止めをかけ始めている。これらの限界を打破するためには、ナノスケールで起こる物理現象を理解し、ナノスケールで表面を改質する技術が必要不可欠である。

我々はこれまで、半導体デバイス工程における主要な表面改質技術である「酸化プロセス」および「イオン注入」をナノスケールで制御するための研究に取り組んできた^[1-12]。Si表面の酸化は、良質な絶縁膜が表面から1原子層ずつ成長する元々制御性に富んだプロセスである。しかし、このlayer-by-layer酸化現象^[13]や酸化速度の表面形状依存性を再現・予測するシミュレーション技術は未だ確立していない。我々は独自に開発したSi、O混在系用の分子動力学計算手法でSiO₂/Si界面の大規模モデリングに世界で初めて成功しており^[1-4]、この技術を応用したSi酸化プロセスのナノスケールシミュレーション技術の開発に現在力を注いでいる^[5]。

一方イオン注入は微細化が進むほど揺らぎが顕在化するプロセスであるが、我々は所定の極微小領域（約50nm角）に1個ずつドーパントイオン

を注入する独自技術—シングルイオン注入法—を完成させ^[6-8]、イオン注入の個数揺らぎを抑制することに世界で初めて成功した。さらにこの局所ドーピング技術を活かして、超高密度ナノピラミッド配列の形成、局所表面電位制御など、ナノスケール改質技術の応用を積極的に進めている^[9-11]。

本稿では、我々が初めて実現したSi、O混在系用分子動力学計算法を中心に紹介し、SiO₂/Si界面構造の大規模モデリングの結果と、現在開発中のSi酸化過程のシミュレーション法について述べる。加えて、我々のイオン注入法によるナノスケール表面改質技術と、これら改質過程を解明するための実験と理論計算の取り組みを紹介する。

2. SiO₂/Si界面構造の大規模モデリングと初期酸化過程のシミュレーション

Si結晶表面を熱酸化することで容易に得られるSiO₂膜は、界面準位密度が極めて低い良質の界面を基板Siとの間に形成するため、MOS（Metal-Oxide-Semiconductor）デバイスの心臓部であるゲート絶縁膜材料として不可欠である。信頼性の高い極薄絶縁膜の要求と相俟って、原子レベルでのSi熱酸化膜構造の解明が急務となっている。

一般に膜構造のモデリングでは、ある単位構造に2次元周期的境界条件を設けて無限に広い膜の一部を模するという便法をとるが、周期的でない酸化膜構造の場合はこの単位構造を出来る限り大きくとる必要がある。第一原理計算は構成元素の組み合わせを選ばない強力な手法であるが、扱える

*早稲田大学理工学部

(〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

原子数が数十から数百個に制限されるため、 SiO_2/Si 界面のモデリングに十分な大きさの単位構造を用意することが出来ない。近年我々は、 Si 原子と O 原子の混在系に適用可能で結合の組替えを許す原子間相互作用モデルを提案し^[1]、数千原子以上の大規模な SiO_2/Si 界面模型の作成を可能にした。

2.1 SiO_2/Si 界面構造の大規模モデリング^[1-4]

我々が開発した Si , O 系用の新しいポテンシャル関数は、 Si 系専用のStillinger-Weber(SW)ポテンシャルを O 原子も扱えるように拡張したものである。この新しい原子間ポテンシャル関数を用いて、大規模な SiO_2/Si (001)界面構造モデルを作ってみた。これは、 Si 単結晶の表面から1原子層ずつ O 原子を挿入する方法で作成したものであり、(001)表面の酸化がlayer-by-layerで進行するという実験事実^[13]を念頭に置いている。

モデリングの手順は以下の通りである。最初に、酸化前の Si 単結晶モデルを用意し、 $[110]$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に2次元の周期的境界条件を設けて極薄の Si (001)単結晶ウエハの一部を模した。酸化膜部分は、 O 原子を1原子層ずつ、この Si 結晶モデルの表面から挿入して作成した。1原子層分の O 原子を挿入する手続きは以下の3段階から成る。① Si 結晶部分の最上層にある全ての Si-Si 結合の midpoint に O 原子を挿入し、この構造を最適化する。②この構造を初期構造とする分子動力学計算を行い、よりエネルギーの低い構造に落ち着くよ

うに揺さぶりを加える。③もう一度構造最適化計算を行う。これで1原子層分の O 原子の挿入が完了する。以上の手続きを繰り返して酸化膜部分を徐々に形成する。

図1は、 O 原子を(a)2原子層、(b)4原子層、(c)6原子層、(d)8原子層挿入した後の SiO_2/Si (001)界面構造モデルを $[1\bar{1}0]$ 方向から眺めた様子である。図1に示した最終構造の酸化膜厚は約1.7nmである。これは近年のMOSFETのゲート酸化膜厚をカバーしている。

図2aは、図1dの構造中の Si-O-Si 角度とその中心に位置する O 原子の深さの散布図である。白抜きの円は角層の平均値を表している。この平均値に注目すると、界面から数えて第2~4層の領域で、界面に近づくにつれ平均 Si-O-Si 角が徐々に狭まっているのがわかる。これは、 SiO_2 膜と Si 基板との格子不整合の影響が、界面に近づくにつれて大きくなるためだと考えられる。 SiO_2/Si 界面からこの構造遷移が終了するまでの領域の厚さは約0.9nmであった。この結果は、 SiO_2/Si 界面の

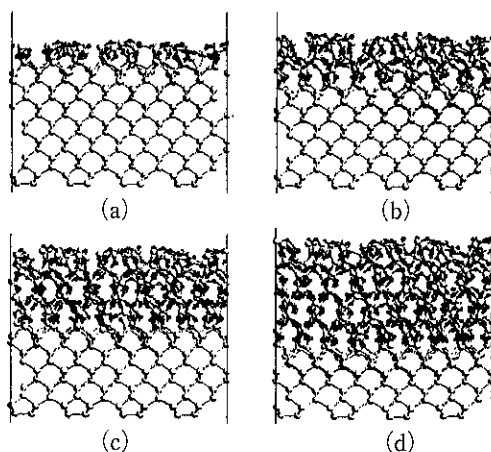


図1 SiO_2/Si (001)界面構造モデルの作成過程

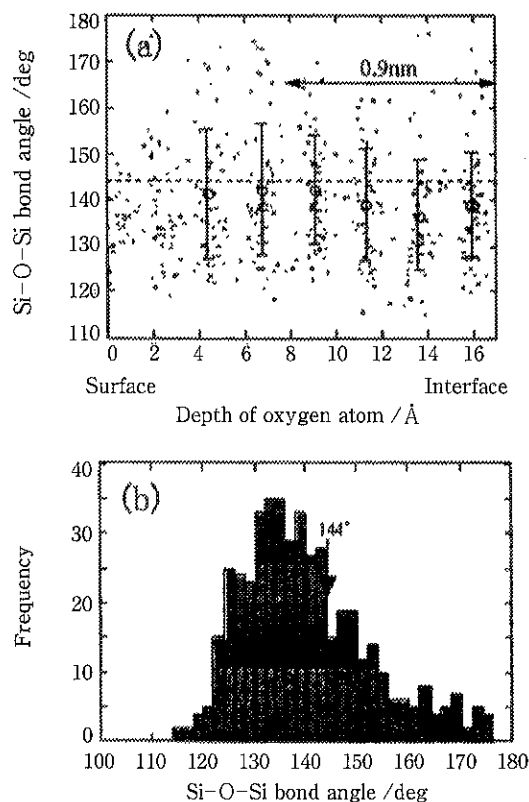


図2 Si-O-Si 結合角の分布

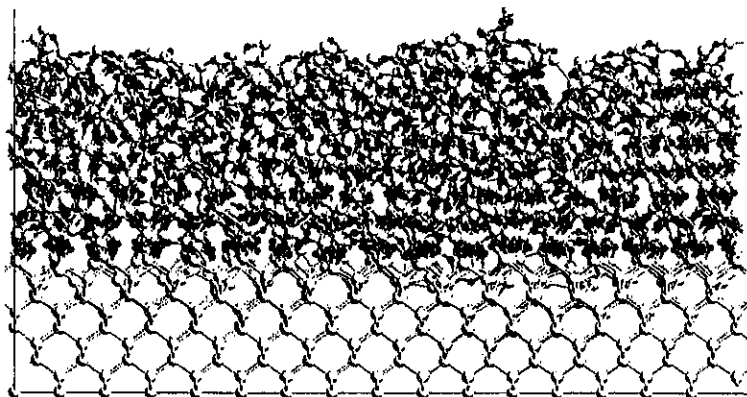


図3 SiO₂/Si(001) 界面構造 3 9 0 4 原子モデル

SiO₂側の構造遷移領域が約1 nmという報告^[14]と大変良く一致する。界面最近傍の層では歪みが若干減少しているが、これはSi基板に接しているため、そこに生じた歪みの一部を比較的柔らかいSi格子にも受け持ってもらえることができるためである。

図2bは、図1dの構造中のSi-O-Si結合角のヒストグラムである。分布のピークは、Si-O-Si結合角の平衡角144°から狭角側、約130~140°の領域に移動している様子がはっきりわかる。この結果は、XPSやFT-IRによる分析の結果^{[15], [16]}と極めて良く一致する。

図3は、モデルのサイズの幅および奥行きを2倍に拡大し、分子動力学計算のステップ数を10倍に増やして、全く同じ要領で作成したSiO₂/Si界面構造モデルである。この構造モデルは3,904個の原子から出来ている。ユニットセルが大きくなったため結合の組み替えの自由度が増し、更にアニール時間を増やした効果も相俟って、表面近傍でのアモルファス化が進行し、8原子層挿入後の酸化膜厚は約1.9nmに増えた。この巨大モデルでも、Si側に約2原子層軽度、SiO₂側に0.9nm程度に渡って歪んだ領域が確認された。従って、我々が作成したモデルで見られた界面遷移領域の厚さはモデルのサイズに依存せず、これらは一般的な性質と結論できる。SiO₂/Si界面の構造遷移領域を定量的に再現に成功したのは、本研究が初めてである。

2.2 初期酸化過程のシミュレーション^[5]

前項のモデリングの問題は、1原子層分のO原子を一度に挿入しており、1層の酸化がどのように進むか、あるいは表面形状に応じて酸化膜厚がどのように変化するかを予測できない点である。しかし最近PCの高性能化・低廉化が急速に進み、複数台の計算機を使った並列計算が一研究室でも行えるようになったため、O原子を1個ずつ導入する贅沢なモデリングがついに可能となった。我々が考えた方法は、O原子を1個ずつ、系の中でエネルギー的に入りやすいサイトから優先的に挿入してゆっくりと酸化膜部分を形成するものである。我々はこの方法を「atom-by-atom酸化シミュレーション」と呼んでいる。

このatom-by-atom酸化シミュレーションの手順を図4に示す。1個のO原子を挿入する手続きは、次の5段階から構成される。①O原子が入りうるサイト、即ちSi-Siボンドを系の中からピックアップする。②各サイトにO原子を試しに挿入して、それぞれ構造最適化計算を行い、エネルギーがどれだけ低下するか見積もる。このステップを試行酸化と呼ぶことにする。③試行酸化で見積もったエネルギーが低くなるものが優先的に選ばれるように、エネルギー変化のBoltzmann因子に比例する確率で、乱数を使って挿入サイトを1つ決定する。④決定した構造を初期構造とする分子動力学計算を温度一定の条件下で行う。⑤再度構造最適化計算を行う。以上の手続きを挿入したいO原子の数だけ繰り返す。

この手続きの中で、最も負担が大きい計算は試

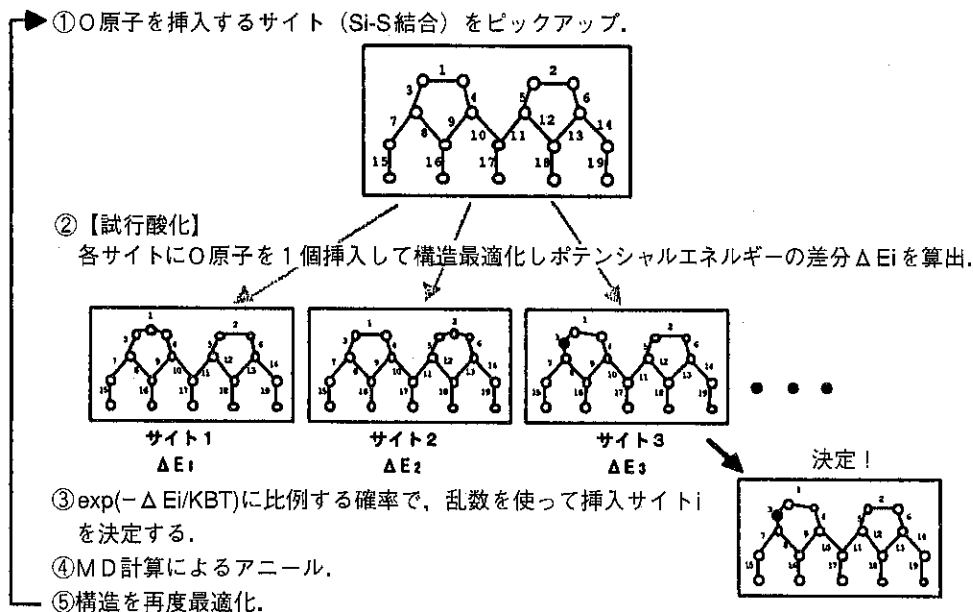


図4 Atom-by-atom 酸化シミュレーションの手順

行酸化である。ただし各々の最適化計算は互いに独立なので、並列化が可能である。我々は試行酸化を複数のPCで自動的に分担処理するシステムを作成し、この膨大な計算を要するシミュレーションを可能にした。図5は、我々が作製した並列PCシステムである。このシステムは、IntelのPentium IIIプロセッサ (600~1GHz) を搭載しその他必要最小限の部品で組み立てた33台のPCから構成されている。

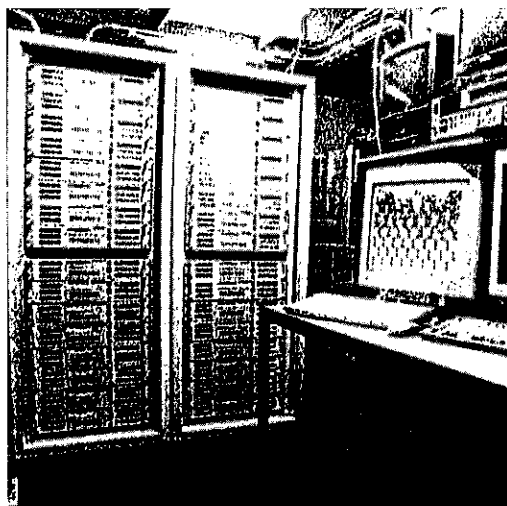


図5 並列PCシステム全景

この並列PCシステムを用いた計算でこれまでに得られた結果を紹介する。図6は、幅 ([110] 方向) および奥行き ([110] 方向) が2.3nm、厚さ ([001] 方向) が1.6nmのSi(001) 基板 (432原子) に、上記の手続きで徐々にO原子を導入した過程を示している。酸化は表面から基板内部に向かって起こっていることが分かる。特に表面での酸化確率を上げているわけではないので、O原子を挿入する際に生じる歪みの大小だけで表面からの酸化を説明できたことになる。

この計算では、Si-O結合がSi原子の酸化数とともに大きくなる性質を再現するよう改良された原子間ポテンシャル関数を使用しており、このため実験で指摘されているような組成変化が急峻な界面が再現できている。図7は、図6cの構造中の、各Siオキサイド種の深さプロファイルを示している。これを見ると、 Si^{1+} と Si^{2+} が局在し、界面の位置がはっきり特定できる。Siサブオキサイド種の総量は約2 MLあったが、半分は表面に残った Si^{3+} であり、界面のサブオキサイド種は1MLしかない。このように組成変化が急峻な界面が得られるのは、既に酸化された部分に隣接した箇所から酸化が進み、島状の酸化領域が徐々に広がって表面を覆っていくためである。

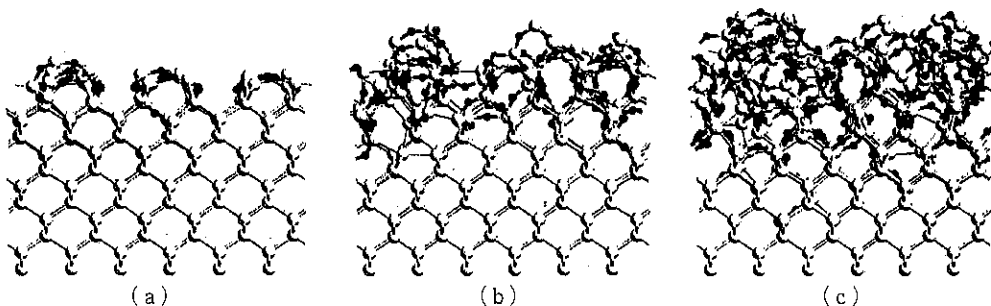


図6 Atom-by-atom 酸化シミュレーションの過程

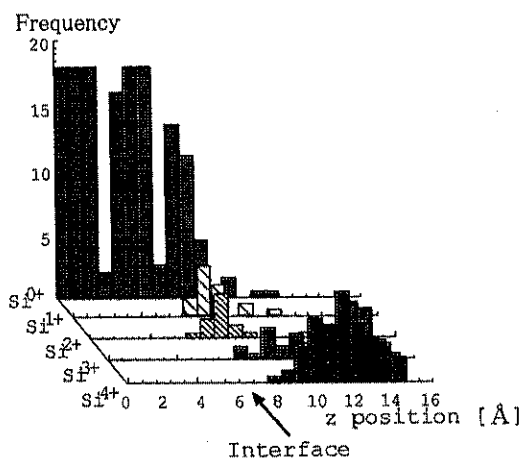


図7 図6c中の各 Si^{n+} 種の深さプロファイル

しかしこの島状の酸化領域は数原子層程度の厚みを持っており、まだlayer-by-layer酸化の再現には至っていない。この原因として、一度挿入したO原子の移動が殆ど起きず、界面自由エネルギーが最小になっていないこと、酸化膜中を拡散して界面に到達する酸化種の挙動を全く無視している点などが考えられる。これらの点を改善すれば、近い将来Si熱酸化プロセスのナノスケールシミュレータが実現できると考えている。

3. イオン注入による表面改質

3.1 イオン照射による表面改質技術

所望の電気的特性を有する半導体デバイスを実現するために、通常、半導体に不純物イオンが注入される。既に100nmの寸法を持つ素子が開発段階に入っている今日では、MOSトランジスタ素子のチャネル中の不純物原子が離散的に分布する結果、不純物個数の統計的揺らぎが電気的特性を

大きく変動させることが明らかになっており、素子の微細化を妨げる本質的要因となっている。我々はこの問題を解決するため、集束イオンビームから1個のイオンを抽出して半導体の微小領域に注入する「シングルイオン注入法」を開発し、不純物原子個数の揺らぎに起因する電気的揺らぎを低減させることに世界で初めて成功した。更に、

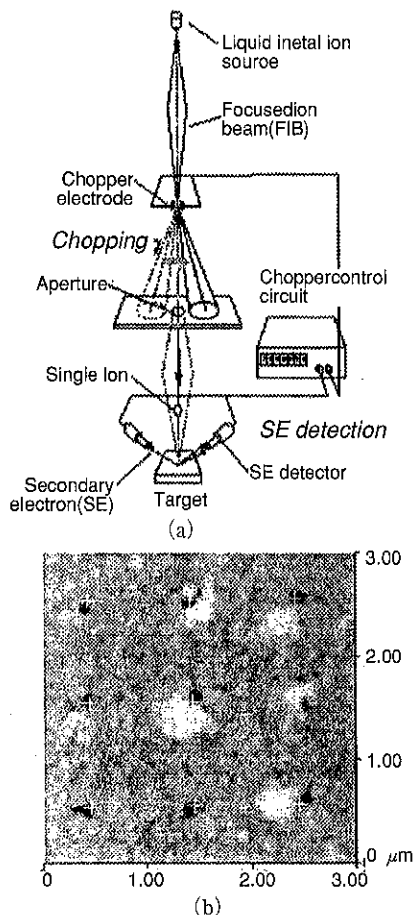


図8 (a) シングルイオン注入装置と (c) 局所ドーピングの結果

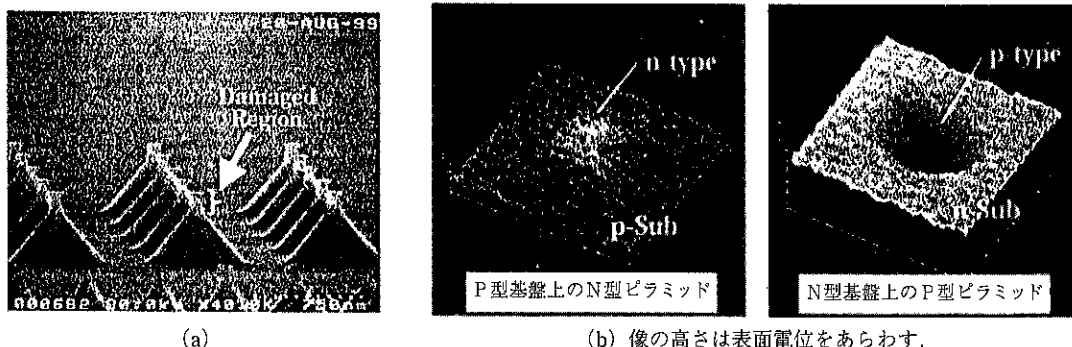


図9 (a) シリコンナノピラミッド配列と(b)ピラミッドの走査型マクスウェル応力顕微鏡像

この微小半導体の電気的揺らぎを抑制する試みを通じて、不純物個数だけでなく、その位置が最終的に素子の電気的特性を左右させることが新たに見出されている。(図8)

イオン注入による半導体表面の新たな改質効果として、近年我々は照射領域の減速エッチング現象を発見した^[9]。この現象を利用すると、図9のようなナノスケールのピラミッド配列が極めて簡単にマスクレスで形成できる。Si(100)表面でマトリクス状にSiイオンビームを照射した後、表面に異方性エッチングを施すと、照射された部分がエッチングマスクとなりピラミッド配列が形成される。イオン種をPやBなどのドーパントイオンに変えると、頂上部のみ伝導型の異なるナノピラミッド構造が形成でき、図9bに示すように、局所表面電位の制御が可能となる^[10]。我々はこのナノピラミッドが電子放出素子として利用できる

ことも確認しており、ナノピラミッド配列を用いたチップレベルで一括描画を行う新しいリソグラフィ技術の可能性も検討している^[11]。

3.2 イオン照射素過程のSTM観察

このようなイオン照射によるSi表面改質の制御性を高め、応用範囲を広げていくためには、その素過程の描像を原子スケールで理解する必要がある。我々はイオン照射によって表面が改質される様子を原子スケールで直接観察するため、半導体表面の走査トンネル顕微鏡 (STM) による高温観察を、イオンビームを照射しながら行える装置を世界に先駆けて開発した^[12]。これまでArイオン照射によって起こるSi表面構造の照射前、照射中、照射後のSTM像を原子分解能で連続的に取得することに成功し、目標性能の実現を確認した。(図10)

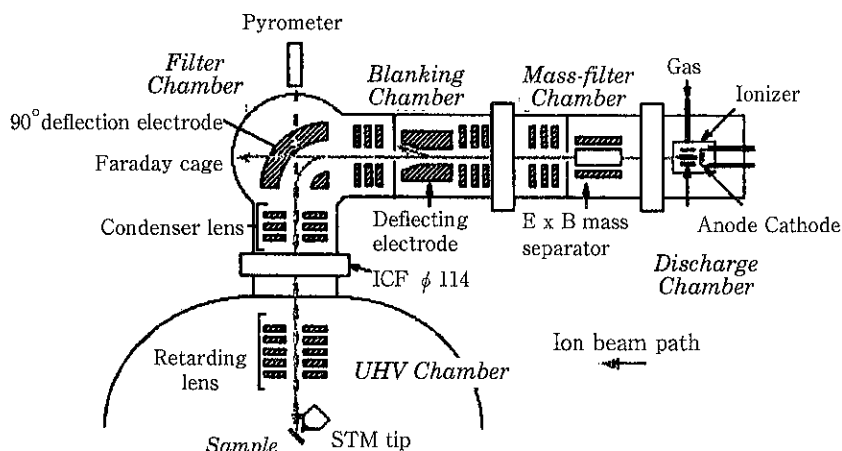


図10 イオン銃／STM複合装置

図11は、Si (111)- 7×7 表面上に形成された欠陥の形状の特徴的な経時変化である。欠陥は 7×7 構造のダイマー列に沿うようにその形状が整形されていった。この結果は、表面の改質部位の熱処理過程を理解するにあたって、表面再配列構造の異方性を考慮することが不可欠であることを示している。このような動態観察をイオン種や温度を変えて系統的に行い、ナノスケール改質サイトの熱処理効果の定量的解明に取り組んでいる。また、個々の改質サイトの電子状態を、トンネル分光(STS)によって電子の状態密度の変化を解明し、ナノ構造体形成に応用可能な性質を帯びたサイトの形成手法を探索している。

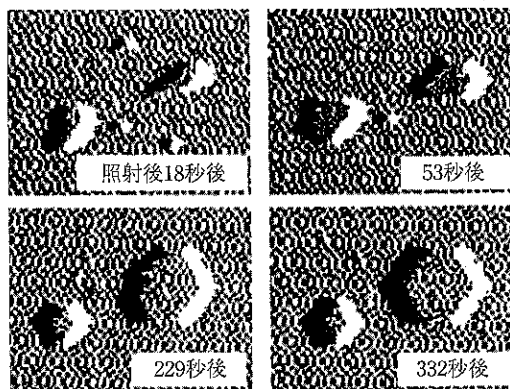


図11 単一イオン照射効果
(Ar 3keV, 460°C)

3.3 イオン照射素過程の分子動力学シミュレーション

前項で紹介した新しい実験手法は、表面改質を直接原子レベルで観察できる画期的な方法であるが、基板内部の欠陥の振る舞いや、極めて短い時間スケールで起こる現象は検出できないため、実験結果の解析には理論計算による支援が大変重要となる。

我々は、イオン照射によって誘起される表面欠陥の形成メカニズムを原子スケールで明らかにするため、前章で紹介した計算手法でAr原子注入によるSi (111)表面改質素過程のシミュレーションを行っている。図12は8,734原子からなるSi基板モデルにAr原子を初速度エネルギー 1 keVで入射したシミュレーションの結果である。Ar原子による直接的あるいは間接的な衝撃により格子間原子や空孔が発生し、その後の結晶回復過程で

それら欠陥種が減少してゆく様子が見られた。基板から数個の原子が真空中に放出されるスパッタリング現象も見られる。我々が開発したSi, O系原子間ポテンシャル関数であれば、SiO₂薄膜で覆われたSi表面へのイオン照射効果も再現可能である。また前章で紹介した並列PCシステムを用いれば、数十万原子オーダーの大規模系でシミュレーションを行うことも可能である。

ただし、分子動力学法では全運動を厳密に扱うため、再現可能な現象は高々ナノ秒オーダーの時間スケールに限定される。我々が観察した照射痕の時間変化は、照射後数十秒で欠陥が拡大しその後数百秒かけて縮小していく、という非常にゆっくりした現象で、それら全てを分子動力学計算で追うことは不可能である。しかし、入射直後の激しい変化は別として、ある程度格子欠陥の数が落ち着いた後の分子動力学計算では、ほとんど局所的な原子振動を繰り返しているだけで、欠陥の移動は極稀にしか起きない。そこで、正常な位置に

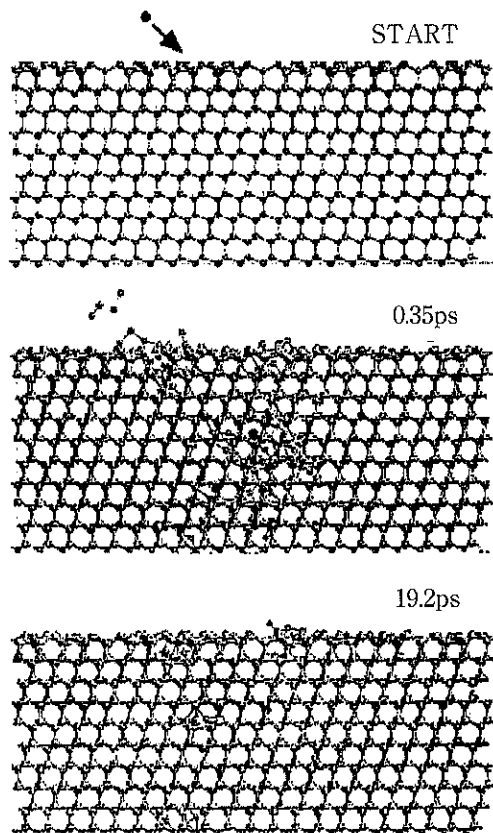


図12 Arイオン照射の分子動力学計算

ある多くのSi原子は無視して格子欠陥だけに注目し、それらの挙動を移動、対消滅といった典型的な事象に分けて、乱数を使って時間変化を再現する方法 (Kinetic Monte Carlo法) が有効となる。分子動力学計算は、このMonte Carloシミュレーションの初期条件を生成する手法として位置付けられることになる。

まだ、これらイオン照射素過程の原子スケールシミュレーションは緒についたばかりであるが、イオン銃/STM複合観察装置で続々と得られている数々の興味深い現象の謎に我々の並列計算技術でどこまで迫れるか、大きな期待を寄せている。

4. おわりに

ナノスケールの現象を計算機で再現するには、連続的流体モデルを前提とする従来型のプロセスシミュレーションでは限界があり、原子1個1個の挙動を視野に入れた計算技術が必要となる。しかし数百原子程度に留まる第一原理計算では扱いきれない大きさであるため、有効な相互作用のみをモデル化した原子間ポテンシャル関数がナノスケールシミュレーションでは威力を発揮する。現在、優秀な原子間ポテンシャル関数の数は限られており、それを新たに開発する方法も確立していない。同様に、分子動力学計算からMonte Carlo計算に移行する際、特徴的な変化をどのように抽出するのが最良かということも一概には決まていない。これら相互作用および時間の「疎視化」の方法を探索していくことが今後のナノスケールシミュレーション技術の最大の課題と言えよう。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費COE形成基礎研究費ならびに基盤研究B、日本私立学校振興・共済事業団高度化推進特別補助金「新技術開発研究」の助成を受けて行われた。

参 考 文 献

[1] T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. 38, p.L366 (1999)

[2] T. Watanabe and I. Ohdomari, Thin Solid Films 343-344, p.370 (1999)

[3] T. Watanabe and I. Ohdomari, Appl. Surf. Sci. 162-163, (2000) p.116.

[4] T. Watanabe and I. Ohdomari, The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂, ed. H. Z. Massoud, I. J. R. Baumvol, M. Hirose and E. H. Poindexter (2000) p.319.

[5] T. Watanabe, K. Tatsumura, A. Kajimoto, K. Ogura, Y. Inaba and I. Ohdomari, Semiconductor Technology I, p. 242

[6] I. Ohdomari, Proc. 1st Int. Symp. Control of Semiconductor Interfaces (North-Holland Amsterdam), Karuizawa, Japan, (1994) p. 233

[7] T. Matsukawa, T. Fukai, S. Suzuki, K. Hara, M. Koh and I. Ohdomari, Appl. Surf. Sci. 117/118 (1997) p.684

[8] T. Shinada, A. Ishikawa, C. Hinoshita, M. Koh and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) p.L265

[9] M. Koh, S. Sawara, T. Goto, Y. Ando, T. Shinada and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) p.2186

[10] M. Koh, T. Goto, A. Sugita, T. Tanii, T. Iida, T. Shinada, T. Matsukawa and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) p.2837

[11] T. Tanii, T. Goto, T. Iida, M. Koh-Masahara and I. Ohdomari, Ext. Abst. of SSDM 2001, (2001) p.578

[12] K. Shimada, T. Ishimaru, T. Yamawaki, M. Uchigasaki, K. Tomiki, T. Matsukawa and I. Ohdomari J. Vac. Sci. Technol. B 19, (2001) p.1989

[13] H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. 80 (1998), p.345.

[14] for example, K. Eriguchi et al., IEDM Tech. Dig.. (1998) p.175

[15] K. Hirose, H. Nohira, T. Koike and T. Hattori, Phys. Rev. B 59, (1999) p.5617

[16] S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley and J. Ristein, Appl. Surf. Sci. 113/114, (1997) p.585

計算化学を用いたナノ粒子の挙動解明

高見 誠一・横須賀俊之・久保 百司・宮本 明*

Seiichi Takami, Toshiyuki Yokosuka, Momoji Kubo, Akira Miyamoto

1. はじめに

ナノメートルオーダーの構造が特異的な物性を示すという先導的な理論予測の検証をへて、近年、ナノ粒子を利用するデバイスが数多く提唱され、これを作製する実験手法が報告されている。これらの作製手法は液相・気相を問わず多岐にわたっており、様々な原理に基づく手法が展開されている。その結果、「どのようにすればナノ粒子を作れるか」、「どうしてナノ粒子ができるのか」というナノ粒子形成に関わる疑問への答えは、かなり出揃ってきた。これらの次にくる疑問は、「どのようなナノ粒子を作れば良いか」ではなからうか。もちろん、量子サイズ効果に代表されるように、ナノ粒子の特徴的な物性を説明する理論は確立されているものが多い。しかし、その理論で用いる物性値、さらには現実の微粒子に存在する欠陥・表面終端の影響などは、実測値を説明するように決定されているのが現状であろう。また、作製プロセスの動的な過程において、どのような現象が生じているのかについても、今だ不明点が多い。従って、今後ますます小さくなっていくナノ粒子の設計には、その構造を原子レベルで明示的にとらえた上で、様々な物性や動的挙動を評価することが必要なことは明白である。

我々はこれまでに、分子動力学法・量子化学・モンテカルロ法などを用いて、触媒¹⁻³⁾・半導体⁴⁻⁶⁾・

膜分離^{7,8)}など様々な材料の分子・原子レベルでの設計を行ってきた。また、トライボロジー現象・二次電池材料・水素吸蔵材料などについても検討を進めている。特に最近では、デバイスとしてのナノ粒子の利用には、固体表面上への固定化が重要であるとの認識から、固体表面とナノ粒子との相互作用に注目した研究を行っている。ここでは、固体基板上におけるナノ粒子の挙動を検討した研究を紹介するとともに、半導体作製過程における平坦化プロセスとして実用化の進展が著しい、 CeO_2 微粒子を用いた化学機械研磨過程の解明を行った研究を紹介したい。

2. ナノ粒子と固体基板の衝突過程におけるエネルギー再分配過程の検討⁹⁾

気相より固体基板上に入射する粒子は、反射、付着、潜り込み、分解など様々な振舞いを示す。これらの動的挙動は、ナノ粒子と基板表面を構成する原子間の相互作用により決定されており、その相互作用の指標の一つとして、系の持つエネルギーの形態の時間変化が考えられる。例えば粒子の付着を考えると、付着に伴って粒子を構成する原子の並進運動エネルギーと基板-粒子間の結合エネルギーが解放され、基板・粒子構成原子の熱振動のエネルギーなどに消費される。このような解析は、粒子の挙動を定量的に記述することを可能にするだけでなく、粒子の挙動を決定する要因を明らかにするにも有用である。ここでは、 SiO_2 基板への金属ナノ粒子の衝突過程を例にとり、分

*東北大学大学院工学研究科材料化学専攻
(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉07)

子動力学計算を用いて衝突に伴うエネルギー再分配過程を検討した結果を紹介する。

分子動力学計算には我々が開発したRYUDOプログラムを用いた。計算はNTVアンサンブルの下で行い、 SiO_2 表面モデルの下部のみに温度制御を行った。本稿に示した計算の場合、アモルファス化させた1260原子からなる SiO_2 表面モデルを用い、基板温度を300Kに設定した。1ステップの時間間隔は0.2fsとし、100,000ステップの計算を行った。また、金属ナノ粒子としては50原子より成るAl, Au粒子を用い、粒子の並進運動エネルギーが等しくなるように、基板に対する粒子の重心の速度をそれぞれ2000, 740m/sとして、基板に垂直に衝突させた。

Al_{50} 粒子が基板に入射した場合、粒子は衝突後基板上に留まったが、 Au_{50} は衝突中の変型を経た

後に基板より離れた(Fig. 1)。この時の脱離速度は衝突前の速度より小さかった。この衝突過程は、Fig. 2aに示されているようにナノ粒子・基板の熱振動エネルギー、並進運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの変化を伴うものと考えられる。そこで、系全体のエネルギーを SiO_2 ・粒子それぞれの運動エネルギー、さらに粒子構成原子間、 SiO_2 構成原子間、および SiO_2 -粒子間の内部(ポテンシャル)エネルギーに分けて(Fig. 2b)、衝突過程に伴う時間変化を明らかにした。 Al_{50} , Au_{50} 粒子について検討した結果をFig. 3a, 3bに示す。Fig. 3aと3bを比べると、両者とも衝突に伴い並進運動エネルギー K (Au), K (Al)が減少していることが示される。また、Alの場合には基板と粒子の相互作用により $U(\text{SiO}_2\text{-Al})$ が減少し、結合形成による安定化が生じていることがわかる。このように、衝突に伴いエネルギーが解放されること自体は両者とも似ているが、そのエネルギーの再配分先は異なっていた。つまり、Auの場合は主にポテンシャルエネルギーの増加、すなわち変形エネルギーとして蓄えられ、その後粒子の並進運動エネルギーへと再び形を変えたが、Alの場合、エネルギーは変形エネルギーおよび SiO_2 の運動エネルギー、つまり熱振動エネルギーに形を変えていた。Alの場合は、熱振動エネルギーの形態をとったエネルギーが再び粒子の並進運動エネルギーに形を変えることがなく、粒子が基板に留まったものと考えられる。これより、基板の熱振動の励起が基板上への粒子の付着を決定する一つの要因であることが示された。AlとAuでこの差が生じる原因を明らかにするため、Alと同じ SiO_2 との相互作用を持つ一方、Auと同じ質量を持つ50個の仮想原子より構成される粒子を SiO_2 と衝突さ

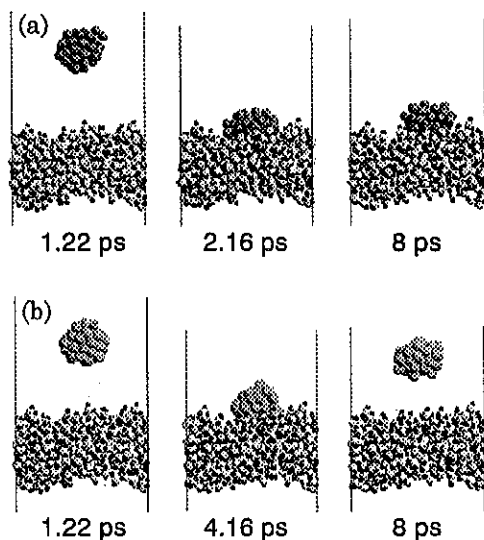


Fig. 1 SiO_2 モデル上に入射した(a) Al_{50} , (b) Au_{50} 粒子

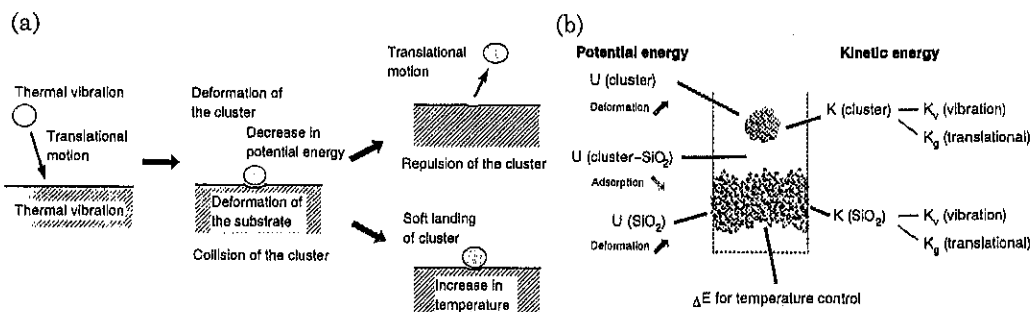


Fig. 2 (a) 衝突に伴うエネルギーの推移, (b) 検討したエネルギーの形態

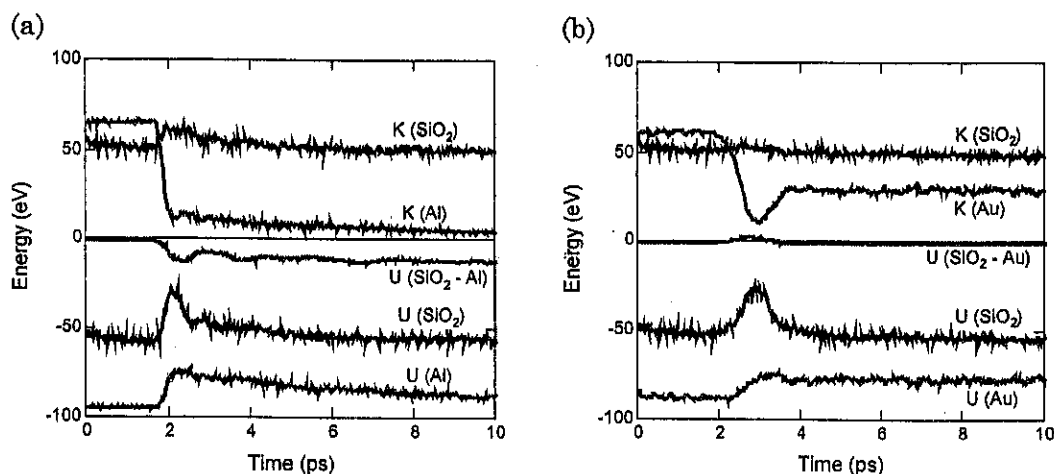


Fig. 3 (a)Al₅₀粒子, (b)Au₅₀粒子の衝突に伴う各エネルギーの推移

せた。その結果、粒子はSiO₂上にとどまらず、Au同様に反射されることが明らかとなった。この結果は、基板に入射した粒子の挙動には、基板への吸着エネルギーの大きさだけではなく、基板の熱振動の励起も深く関わっていることを示唆しており、例えば構成原子は同じでも配列を結晶とアモルファスと変えることにより、その上での粒子の配列を制御できる可能性を示している。

3. 固体基板表面とナノ粒子との相互作用の検討¹⁰⁾

上記の研究は、ナノ粒子が固体基板上に付着する過程をエネルギーの形態の観点から明らかにしたものである。一方、基板上におけるナノ粒子の配列や拡散係数は、固体基板表面への粒子の吸着エネルギーの位置依存性により決定されると考えられる。従来、固体基板表面への原子の吸着エネルギーを精密に予測する手法としては、密度汎関数理論に基づく計算手法があり、さまざまな系で適用されてきた。しかし、計算負荷が莫大なものとなるため、基板上における金属原子の動的過程を検討するのはほぼ不可能であった。この問題を解決する一つの方法として、密度汎関数計算に基づいて古典ポテンシャル関数のパラメータを決定して、このパラメータを用いて古典分子動力学法により動的過程を解明するという手段がある。ここではSiO₂基板上での金粒子を例にとり、基板-

金属間の相互作用に関して密度汎関数計算に基づいたパラメータ決定を行い、そのパラメータを用いて基板上におけるナノ粒子のポテンシャル面の作製を行った結果を紹介したい。

まず、密度汎関数計算を用いて、モデルSiO₂表面(Fig. 4)からの距離を少しずつ変えながら金1原子の吸着エネルギーを求めた。この手順をSiO₂表面の4つの点を通る表面鉛直線で行い、Fig. 5に示す4種類のポテンシャル曲線を得た。例え

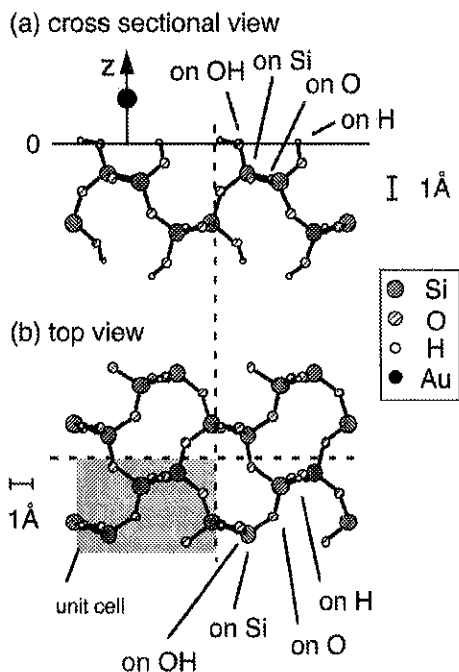


Fig. 4 SiO₂表面モデル

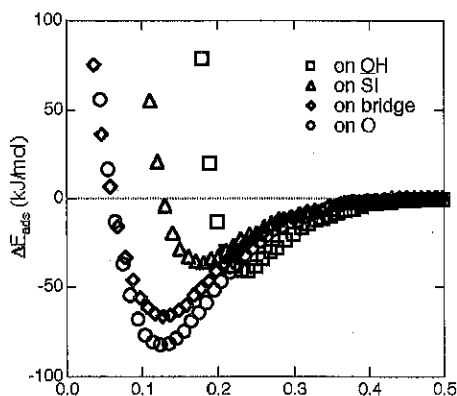


Fig. 5 密度汎関数計算により評価した各サイト上でのAu 1原子のポテンシャル曲線

ばO原子上と表面OH基に属する酸素原子上のポテンシャルカーブを比較すると、平衡距離は1.2 Å, ΔE_{ads} は2.0倍程度異なっており、これらのポテンシャルカーブがSiO₂表面の表面水酸基の存在による表面形状の原子レベルの凹凸に大きく左右されることが明らかとなった。

上記の密度汎関数計算は、厳密ではあるものの計算負荷が極めて高いため、多くの原子から構成される粒子と基板表面との相互作用やダイナミクスを計算することはほぼ不可能である。そこで、これらのポテンシャルカーブをAu原子とO, Si, H各原子間二体間ポテンシャル関数の和として表わすことを試みた。実際に用いた関数は、以下に示すMorse型ポテンシャル関数である。

$$f = D_{AB} \left[\exp\{-2\beta_{AB}(r - r_{AB}^0)\} - 2\exp\{-\beta_{AB}(r - r_{AB}^0)\} \right] \quad (1)$$

ここで、 D_{AB} , β_{AB} , r_{AB}^0 はAuとその他の原子との組み合わせごとに決まる定数であり、Si-Au, O-Au, H-Au間の合計9個のパラメータを決定する必要がある。そこで、Fig. 5のポテンシャル曲線

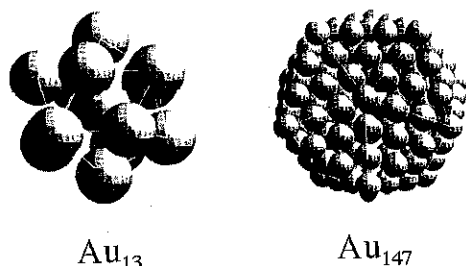


Fig. 6 ポテンシャル曲面作成に用いたクラスター

を再現するように9つのパラメータを決定した。

このようにして決定した古典ポテンシャル関数は、密度汎関数法に基づいて決定しており、SiO₂基板上での金原子の挙動を精度良く予測することが可能である。ここでは、Fig. 6に示すような数十～数百個程度のAu原子から構成される粒子が基板表面上において感じるポテンシャルを求めた。これらの粒子がSiO₂基板上のある位置にいたときに、構成原子のそれぞれとSiO₂基板との間のポテンシャルを合計してFig. 7に示すポテンシャル面を作製した。このようなポテンシャル面は、ナノ粒子がどの場所で最も安定に存在するかを予測できるほか、粒子の拡散障壁についても見積もることが可能である。ここに示した以外にも、分子動力学計算など精度の高い古典ポテンシャル関数の決定が必須な計算は多く、ここで示した古典ポテンシャル関数のパラメータ決定法は様々な場面で有用であると思われる。

4. 化学機械研磨過程の検討^{11,12)}

半導体デバイスの高集積化が進むにつれ、半導体を形成する基板の平坦性への要求がますます大きくなっている。現在、最も広く用いられている平坦化技術の一つに化学機械研磨(CMP)法が存在する。この技術は、シリコンやその酸化膜、さらには配線材料として用いられている金属を、アルカリ性の溶液と共にCeO₂やSiO₂粒子で研磨することにより、基板の平坦性を実現しようというものである。このCMP過程においては、砥粒による機械的な研磨過程と、酸やアルカリによる化

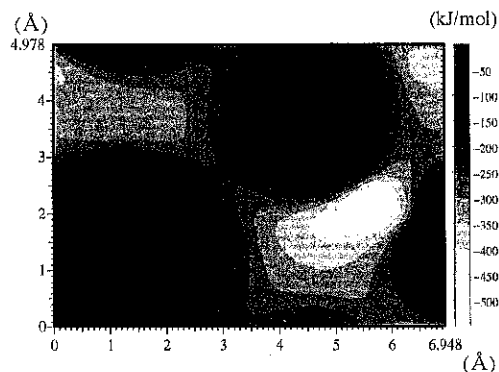


Fig. 7 モデルSiO₂表面上でのAu₁₄₇クラスターのポテンシャル曲面

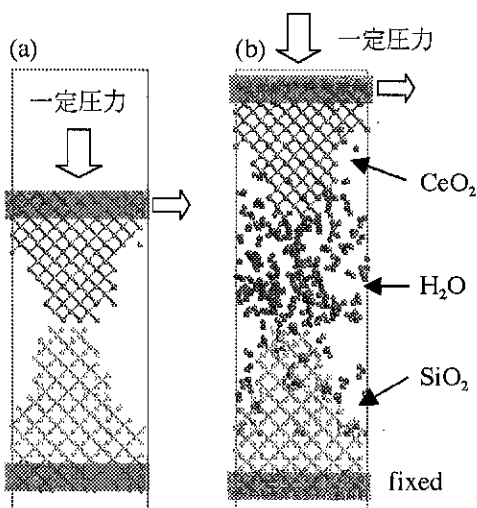


Fig. 8 (a) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, (b) $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モデル

学的なエッチング過程の両方が存在している。このため、CMPプロセスは多くの要素が絡み合い、実際に生じている現象の解明は極めて困難であった。そこで我々は、計算化学を用いてCMPプロセスの微視的な過程の検討を行っている。ここでは、 CeO_2 粒子によりシリコン酸化膜を機械的に研磨する過程について、分子動力学法を用いて検討した結果について紹介したい。

計算に用いたモデルをFig. 8に示す。ここで、計算モデルの上部に砥粒である CeO_2 粒子を配置して、この粒子に一定の圧力をかけながら基板と並行方向に100m/sの速度で移動させた。また、

下部には研磨される酸化シリコンを配置した。今回の検討では、研磨過程における水の影響を見るために、水を含んだモデルと水を含まないモデルの2種類について分子動力学シミュレーションを行った。

シミュレーションの結果をFig. 9に示す。ここに示すように、シミュレーションの進行につれ、 SiO_2 の凹凸は平坦化される様子が明らかとなった。水を含むモデルについても同様の結果が得られたが、平坦化により多くの時間を要することが確認された。これは、水の存在によって平坦化がゆっくりと進行するためであると考えられる。実際に、系の各部分の温度変化を計算したところ、水を含まない場合に対して水を含む場合は、 CeO_2 及び SiO_2 の温度上昇が抑制されることが明らかとなった。従って、水分子の存在により、摩擦によって生じた熱の一部が水によって系外に放出されることが示唆される。ここに示したのは機械的な平坦化プロセスであるが、我々は、通常の第一原理量子分子動力学法と比べて数千倍程度高速な高速化量子分子動力学法の開発も行っており、本プログラムを用いた化学的な研磨過程の解明も行っている。

5. おわりに

以上に示したように最近の計算化学の進歩は、ナノ粒子の原子レベルでの構造をそのまま考慮し

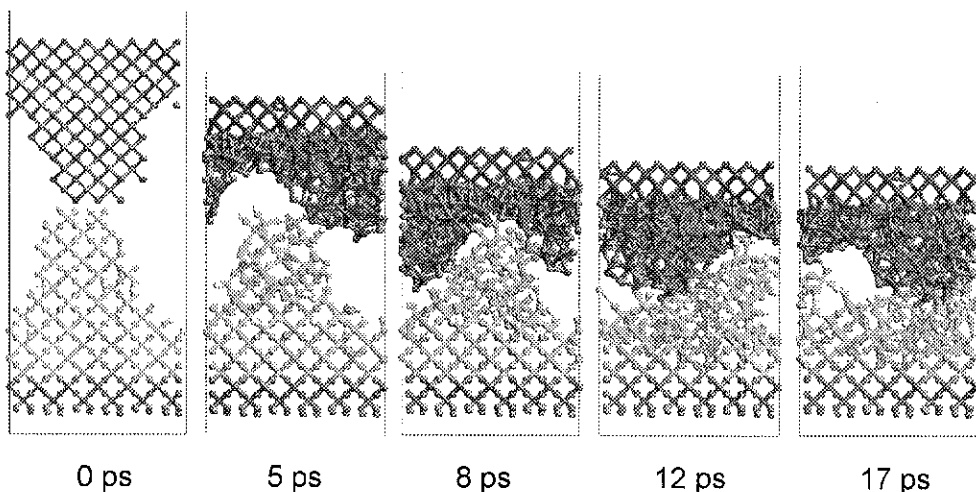


Fig.9 化学機械研磨過程の分子動力学シミュレーション。セル中の上方には CeO_2 、下方には SiO_2 のモデルを置き、一定圧力・せん断速度のもとでシミュレーションを行った。

ながら、その動的挙動を解明することを可能にしている。これらの動的挙動の解明は、どのようにしてナノ粒子が構造を形成するか、また、ナノ粒子がどのような機械的特性を示すのかを明らかにするものであり、ナノ粒子の設計やナノ粒子の作製プロセスの設計に道を拓くものであると考えている。ここでは紹介しなかったが、我々はこのほかにも基板上での金属微粒子の形成などに成果を得ており、計算化学がナノ粒子研究の更なる発展を加速するものと期待している。

参 考 文 献

- 1) X. Yin, H. Han, A. Endou, M. Kubo, K. Teraishi, A. Chatterjee, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 1263-1269.
- 2) A. Endou, N. Ohashi, K. Yoshizawa, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 5110-5117.
- 3) H. Munakata, Y. Oumi, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 3493-3501.
- 4) K. Teraishi, H. Takaba, A. Yamada, A. Endou, I. Gunji, A. Chatterjee, M. Kubo, A. Miyamoto, K. Nakamura, and M. Kitajima, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 1495-1504.
- 5) H. Tamura, H. Zhou, Y. Hirano, S. Takami, M. Kubo, R. V. Belosludov, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N. Gamo and T. Ando, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 16995-17003.
- 6) M. Kubo, Y. Oumi, H. Takaba, A. Chatterjee, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 16187-16192.
- 7) H. Takaba, R. Koshita, K. Mizukami, Y. Oumi, N. Ito, M. Kubo, A. Fahmi, and A. Miyamoto, *J. Membrane Sci.*, **134** (1997) 127-139.
- 8) K. Mizukami, Y. Kobayashi, H. Morito, S. Takami, M. Kubo, R. Belosludov, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 4385-4388.
- 9) S. Takami, K. Suzuki, M. Kubo, and A. Miyamoto, *J. Nanoparticle Res.*, **3** (2001) 213-218.
- 10) S. Takami, K. Yajima, K. Suzuki, A. Endou, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26** (2000) 770-775.
- 11) T. Yokosuka, H. Kurokawa, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Tribology International*, in press.
- 12) T. Yokosuka, H. Kurokawa, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, and A. Imamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 2410-2413.

貴金属ナノ粒子濃厚ペーストの創製と 高機能コーティング材料への応用

小林 敏勝*

Toshikatsu Kobayashi

1. はじめに

粒子径が数十nm以下の貴金属ナノ粒子は、バルク状態には無い特異な機能が見られることから、近年、触媒^{1,2)}、電子材料³⁾、光学材料^{4,5)}、分析⁶⁾、色材^{7~9)}など種々の分野で注目を集めている¹⁰⁾。

色材としての利用については、古くからステンドグラスや高級ガラス食器などの高級着色材として、金や銀のナノ粒子が用いられ、プラズモン発色による鮮やかな赤色（金）や黄色（銀）の色調がガラスを彩ってきた。

一方、著者の属する塗料工業では、従来から有機顔料や無機顔料を色材として用い、これら顔料を分散機を用いて樹脂溶液中に分散し、塗料を製造してきた。良好な顔料の分散状態を達成するためには、配合設計的^{11,12)}にも、プロセス工学的¹³⁾にも種々の工夫が必要であるにもかかわらず、到達可能な顔料分散度は、せいぜい数百nmが限界であった。近年、インクジェットプリンター用顔料インクや液晶表示装置のカラーフィルターなどの用途が牽引役になり、顔料分散技術も進歩した¹⁴⁾、それでも到達可能な分散度は100nm前後である。

最近、工業塗装の分野を中心として、塗料の付与できる美的外観（意匠性）が重要な商品品質と

して注目されるようになり、色彩の透明感・深み感・鮮明性など顔料の分散状態に深く依存する性質の飛躍的な向上が、商品競争力の強化に必要となっている。このような状況下、著者らは、金や銀のナノ粒子がプラズモン発色^{10,15)}により、鮮やかな赤色や黄色の色調を呈すること、教会建築のステンドグラスで実証されているように、長期間に亘って堅牢であること、粒子径が従来の顔料分散で到達できるレベルより1オーダー近く小さいので、粒子による光の散乱が無視でき、染料並みの透明性が期待できること等に着眼し、これを高級塗料用色材として利用することを試みた。

金や銀のナノ粒子を調製し、これを塗料用色材として利用するためには、いくつかの達成すべき条件があった。第一に、ガラスは少なくとも1mm前後の厚みを有しており、ナノ粒子の濃度が数十ppmでも十分な着色が得られるが、塗膜は通常の厚みが数10 μ mであり、これを十分着色するためには、数%以上の膜中濃度が必要である。また一般的な塗料製造工程では、濃厚な顔料分散ペーストを先に作成しておき、これを膜物性や耐久性を司る樹脂で希釈して最終塗料が生産されるが、金や銀のナノ粒子を顔料分散ペーストと同等に塗料製造工程で取り扱おうとすれば、濃度が数十%の高濃度ナノ粒子ペーストを調製する必要がある。第二に、プラズモン吸収による光吸収波長がナノ粒子の粒子径に依存することから、光吸収曲線のシャープさ（色の鮮やかさ）を得ようと

*日本ペイント株式会社 創造技術研究所
(〒572-8501 大阪府寝屋川市池田中町19-17)

すれば、粒子径分布をできるだけ均一にする必要があった。第三に、塗料にはポリエステル、アクリル、ウレタン、エポキシなど種々の高分子がバインダーとして用いられているが、ナノ粒子ペーストをこれら高分子と混合したときに、安定で凝集や相分離などを起こさないことが必要であった。

貴金属ナノ粒子の調製法は、大別すると金属イオンを還元して金属原子とし、原子クラスターを経てナノ粒子へ成長させる化学的な方法と¹⁶⁾、バルク金属を不活性気体中で蒸発させ、粒子状になった金属をコールドトラップ等で補足する物理的な方法¹⁷⁾が知られている。前者は、粒子の成長と凝集の制御が難しく、これまで数百ppm程度の低濃度でしか調製例は知られていない。後者の方法では、数十%以上の高濃度が達成可能であるが、特殊な装置が必要であるなどの製造プロセス上での制約や、粒子径分布がブロードで色の彩度が低いことが懸念された。

著者らは、特定の櫛形ブロックコポリマーが保護コロイドとして作用し、金や銀など貴金属ナノ粒子の凝集防止に著しい効果があることを見出した。さらにアルコールアミンを用いた簡易な還元プロセスと組み合わせることにより、貴金属ナノ粒子を最大95wt%含有し、かつ色材として従来の有機顔料や無機顔料を凌駕する彩度、透明性、着色力を有する濃厚金・銀ナノ粒子ペーストの調製を可能にした¹⁸⁾。また、この方法は工業的規模での生産に拡張可能である。

現在、高付加価値用途の塗料や、ゾルーゲルコーティング用の色材として、金や銀のナノ粒子の適用を検討中である。また、従来に無い濃厚な貴金属ナノ粒子ペーストが調製可能となったことから、電子材料など色材以外にも種々の応用が考えられるが、その幾つかの検討例も紹介する。

2. 濃厚貴金属ナノ粒子ペーストの調製

前章にも記した通り、著者らは化学的に金イオンや銀イオンを還元し、原子～原子クラスター～ナノ粒子と成長させて、一定の粒子径のナノ粒子ペーストを得る方法を採用した。このような方法により、ナノ粒子を得ようとする場合、生成した

粒子間の相互凝集を防止する分散安定化剤（保護コロイド）と還元剤の選択が重要である。

著者らが保護コロイドとして用いたのは、特定の櫛形ブロックコポリマーである。その化学的構造を模式的に図1に示す。櫛の背にあたる主鎖には多数のアミノ基が存在し、このアミノ基がアンカー部として貴金属ナノ粒子に吸着すると推定している。櫛の歯にあたる側鎖には、種々の重合体を使用することが可能で、現在はポリエステル、アクリル、ウレタンなどを実用化しており¹⁹⁾、用途ごとに使い分けている。これらの櫛型ブロックコポリマーは、もともと顔料分散剤として実績のあるもので、数百nm以上の粒子径の顔料粒子を分散安定化するのに適しているとされていたものである。粒子径が1オーダー以上小さい今回の貴金属ナノ粒子にも、何故効果があるのか現在のところ明確でない。

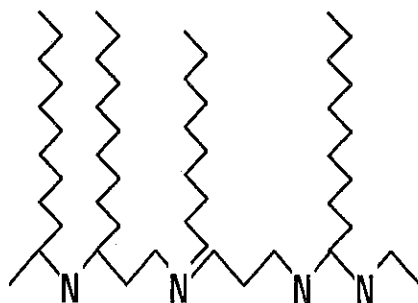


図1 保護コロイドとして用いた櫛型ブロックコポリマー

図1の櫛型ブロックコポリマーのような、分散安定化能の高い保護コロイドを用いても、還元剤として従来から良く知られている水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジンのような、還元力の強いものを用いると、還元反応が急激に進行し、粒子径が巨大な黒色の沈殿しか得られないことが多い。著者らは、ある種の脂肪族アミンが、金イオンや銀イオンに対し、緩やかな還元作用を有することを見出した。表1は、種々のアミンによる金イオンの還元作用を比較したもので、一定濃度の塩化金酸水溶液に一定モルのアミンを加え、金ナノ粒子が生成して溶液が赤色を呈するまでの時間を示している。一級アミンである2-Aminoethanolは還元作用が認められなかったが、二級アミンの2-Methyl amino ethanolやDiethanol amine、三級

表1 種々のイオンによる金イオンの還元速度

Amines	Times needed to reduce 100mM Au ³⁺ (Seconds)
2-Amino ethanol (primary)	No change
2-Methyl amino ethanol (secondary)	360
Diethanol amine (secondary)	1200
Diethylmethyl amine (tertiary)	30
2-Dimethyl amino ethanol (tertiary)	30
Methyl diethanol amine (tertiary)	50

アミンの Diethylmethyl amine や 2-Dimethyl amino ethanol, Methyl diethanol amine は、還元作用が認められた。また、還元速度は三級アミンの方が二級アミンより大きく、三級アミンでは30秒～50秒で、金ナノ粒子が生成した。この程度の反応時間は、工業的な大量生産を考えた場合、原材料の投入～混合～反応の進行制御、の一連のプロセスを設計するのに最適と考えている。

上記のように、保護コロイドに樹形ブロックコポリマー、還元剤に三級アミン（特に水との混合性から、分子内に水酸基を持つアルコールアミンが適している。）を用いることにより、高濃度で安定な金や銀のナノ粒子ペーストを作成することが可能となった。

調製のスキームを図2に示す。原材料として塩化金酸および硝酸銀をイオンソース水溶液として用いる。水系用ペーストを作成する場合には、水溶性の樹形ポリマーを保護コロイドとして用い、イオンソース水溶液に溶解させる。攪拌しながらアルコールアミンを添加すると、数10秒～数

分で金属イオンが還元され、貴金属ナノ粒子が生成する²⁰⁾。

塩素イオンや硝酸イオンを限外濾過や電気透析などの方法で取り除いたあと、濃縮することにより、濃厚な金属ナノ粒子ペーストが得られる。溶剤系用ペーストの作成では、油溶性の樹形ポリマーをアセトンなどの水混和性有機溶媒に溶解し、イオンソース水溶液と混合する。混合物は不均一系であるが、これを攪拌しながらアルコールアミンを添加すると、金属ナノ粒子は樹形ポリマー中に分散した形で、油相に析出する。これを洗浄・濃縮することで、水系用と同様に濃厚な金属ナノ粒子ペーストが得られる。このように、今回の方法では簡単な攪拌装置のついた反応槽と脱イオン装置、および濃縮装置があれば、比較的単純なプロセスで大量生産可能である。

3. 貴金属ナノ粒子ペーストの特徴

3.1 金属含有量

現在、ナノ粒子ペーストは、溶剤系用、アルコール系用、水系用の三種類が提供可能となっている。表2にそれぞれのペーストにおいて、到達できている金属含有量を、金および銀のナノ粒子ペーストについて示す。表2に示す金属最大含有量は、ペーストから完全に溶剤分を取り除いた時の、金属ナノ粒子の重量分率である。すなわち、例えば溶剤系用の金ナノ粒子の場合、金属含有量が最大80%で残り20%が保護コロイドである。もちろん、有機溶剤で適当な固形分含有量まで希釈して供給することも可能であるが、その場合にはペースト中の金属含有量は溶剤が入る分少なくなる。

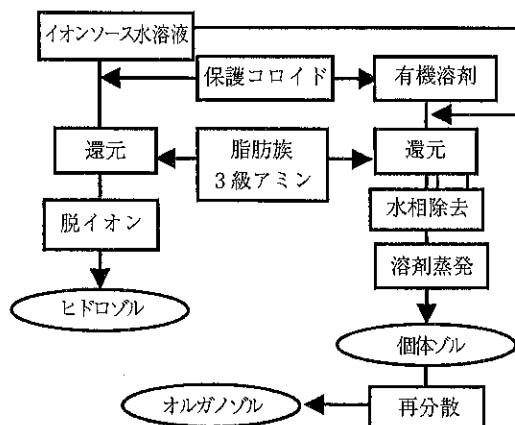


図2 金・銀ナノ粒子ペーストの調製スキーム

表2 濃厚金・銀ナノ粒子ペーストの最大金属含有量

	溶剤系用	アルコール系用	水系用
金	80wt %	90wt %	90wt %
銀	70wt %	95wt %	95wt %

3.2 安定性

溶剤を含むナノ粒子ペーストは、一度完全に脱溶剤し粉末状にして長期間保存しても粒子間凝集は起こらず、適当な溶剤に投入することにより、容易に再分散し、ナノ粒子の分散系が再現する。

溶剤系用ペーストは芳香族系、ケトン系、エステル系、エーテル系などの溶媒やポリエステル、エポキシ、アクリル、ポリウレタンなどの樹脂に、水系用ペーストは水やアルコール系溶媒、イオン性・非イオン性の水溶性樹脂、各種エマルション樹脂に凝集することなく安定に溶解または相溶する。一方、アルコール系用ペーストはテトラエトキシシランやトリエトキシシランなどからなるゾルーゲルプロセス用バインダーに安定に溶解・混合させることを目的に開発したものである。これらゾルーゲルプロセス用バインダーの溶液は一般的にpHが低く、ナノ粒子ペーストを含め粒子分散系を混合した時に、ショックを起こし粒子凝集が生じることが多いが、表2のアルコール系用ペーストはノニオン系ブロックコポリマーを保護コロイドに用いることにより、混合時のショックが生じないように設計されている。

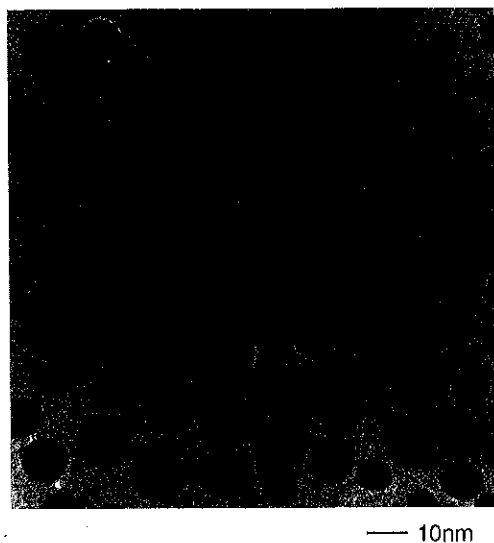


図3 金ナノ粒子のTEM写真

3.3 粒子径

図3に金ナノ粒子のTEM写真を、図4には銀ナノ粒子のTEM写真を示す。

これらは、今回紹介する方法で調製されるナノ粒子ペーストの典型的な例であるが、表2のいずれのペーストにおいても、金の場合10～15nmの、銀の場合7～10nmの、比較的粒度分布が均一なペーストが得られている。

3.4 プラズモン光吸収

図5に金と銀の溶剤系用ペーストをトルエンに分散(50ppm)した時の光吸収スペクトルを示す。

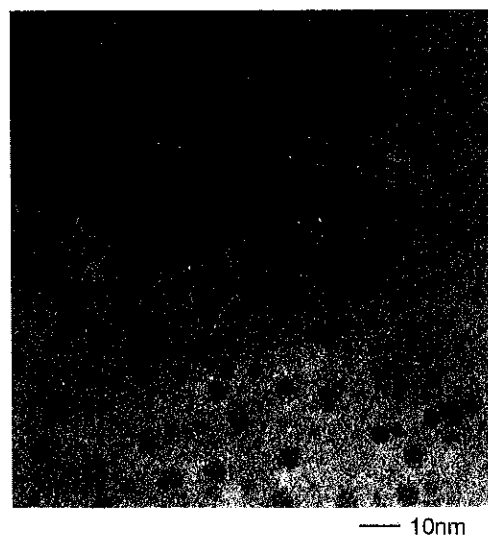


図4 銀ナノ粒子のTEM写真

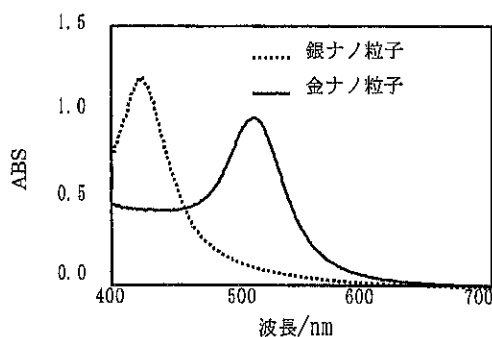


図5 金・銀ナノ粒子のプラズモン光吸収

それぞれ420nm, 530nm付近に金, 銀ナノ粒子に特有のプラズモン吸収に起因するピークが確認された。これらは各金属のプラズモン吸収の文献値^{15, 21)}と一致している。

4. ナノ粒子ペーストの応用事例

4.1 色材としての応用例

まず当初の目的である, 金・銀ナノ粒子の独特のプラズモン発色を塗料用色材として利用することを検討した。金, 銀ナノ粒子は通常の塗料用顔料に比較して, 着色力, 彩度, 透明性に優れていることが明らかになった。例えば着色力については, 通常の黄色有機顔料では塗膜中に数10%配合しないと得られない着色が, 銀ナノ粒子ではおよそ数%で到達可能であり, 有機顔料と銀の比重差を勘案すると, 銀ナノ粒子の単位体積あたりの着色力は有機顔料の100倍程度であることが分かった。

銀ナノ粒子と, 高彩度用途に用いられる高級有機顔料であるPigment Yellow 110とを, それぞれ塗膜フィルム中に分散させ, CIE座標上で彩度の比較を行った(図6)。明度(Y値)を一定として比較した場合, 銀ナノ粒子はPigment Yellow 110よりも非常に彩度が高いことが確認できた⁹⁾。

さらに, ナノ粒子による着色では粒子による光の散乱が無視できることから, 従来の顔料を分散して着色した場合に比べ, 高度な透明性を実現す

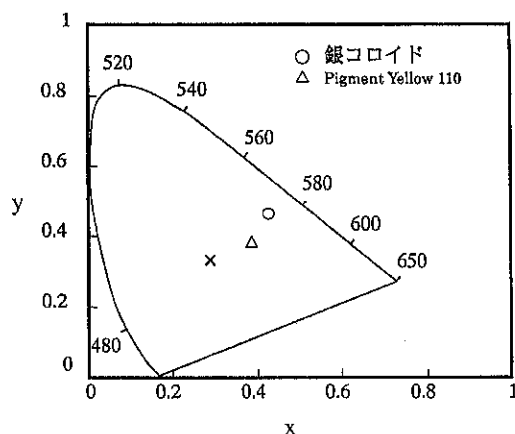


図6 CIE座標上での銀ナノ粒子と有機顔料(PY110)の彩度比較

ることができる。例えば, 図7に示すような自動車用メタリック塗装系のクリアコート層に, ナノ粒子を数%添加することにより, 著しいカラーフロップ性が発現し, 従来に無い意匠を作成することができた。

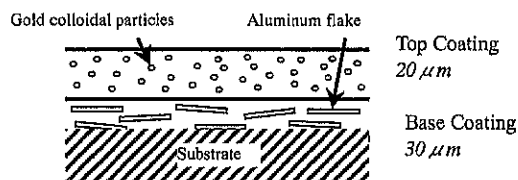


図7 金・銀ナノ粒子の自動車用塗料への応用例

シリカやチタニア膜形成用のゾルーゲル液に, 表2のアルコール系用金ペーストを混ぜ, ガラス等の基材上に, 金ナノ粒子含有無機薄膜を形成することができる。これは, 光スペクトル制御などの光学材料としての応用が期待できる。

4.2 金属薄膜の作成

銀含有率70wt%の溶剤系用銀ペーストを, PGMAc(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)に固形分濃度が30wt%となるように溶解して, 銀ナノ粒子塗料を作成した。この塗料をガラス板上にスピンコートして160℃で10分間乾燥した後, 250℃で40分間の焼付けを行った。その結果, 図8に示すように, 金属鏡面を示し銀薄膜が作製できた。また, 得られた銀薄膜の抵抗値を表3に示すが, ある程度の導電性を示すことが明らかになった。

表3 銀薄膜抵抗値測定例

焼付条件		250℃×40分
膜厚		0.3 μm
膜抵抗値		0.7 Ω/□

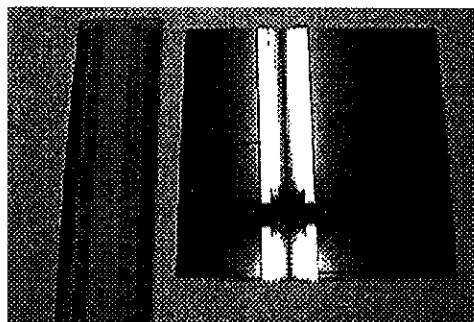


図8 銀ナノ粒子ペーストによる銀薄膜成形例

同じように、金ナノ粒子塗料をトルエンを用いて作成し、図9に示すように、陶器にプラモデル用のマイクロスプレーを用いて塗布し、上記と同様の条件で焼き付けた。このような立体形状物でも、均一な金薄膜面が形成できた。

このように、従来は真空蒸着やメッキなどの手段でしか形成できなかった金属薄膜が、塗装～焼付けで作成できるということは、省エネルギーや安全性、初期投資の軽減に大いに貢献できると考えている。しかしながら、現在は焼付けに250℃という高温を必要としており、適用できる被塗物の材質が制限されてしまう。今後、200℃以下、できれば常温での膜形成を可能にする塗料の作成を検討中である。

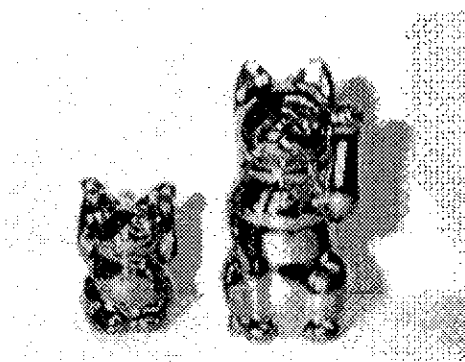


図9 陶器上での金・銀皮膜形成例

4.3 担持

金や銀のナノ粒子を何らかの目的で担体の上に担持したいという要求がある。従来は担体に塩化金酸溶液や硝酸銀溶液などを含浸させ、その後高温で焼成するという手段が採用されていたが、一回に担持できる量が少ないことから、何回も含浸～焼成を繰り返して目的とする担持量を得ていた。今回紹介するナノ粒子ペーストを用いると、ナノ粒子ペーストを適当な濃度に溶解しておいて、担体を浸漬し焼成することで、一度に多量のナノ粒子を担持することが可能となる。

5. 終わりに

上記に示した種々の特徴から、今回紹介した貴金属ナノ粒子濃厚ペーストは、電極や回路形成などの電子材料分野、メッキや真空蒸着法に替わる

金属薄膜形成、光学材料、触媒など幅広い分野に応用可能と考えられる。本技術は、まだ開発途上であり、御意見、御指導をうけたまわることができれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 春田正毅：現代化学，5月号，42 (1998)
- 2) 米沢徹，戸嶋直樹：表面，34，426 (1996)
- 3) 小田正明：表面技術，47，910 (1996)
- 4) S. Ogawa, Y. Hayashi, N. Kobayashi, T. Tokizaki, A. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., 33, Pt. 2, No. 3A.L331 (1994)
- 5) 長山智男，前田智弘，横山正明：M & BE最前線，8，189 (1997)
- 6) J. Wieser, A. Wokaun, H. Hoffmann: Progr. Colloid Polym. Sci., 76, 271 (1988)
- 7) Y. Nakao, K. Kaeriyama: J. Appl. Polym. Sci., 36, 269 (1988)
- 8) 中尾幸道：高分子，43，852 (1994)
- 9) 小林敏勝，加茂比呂毅：化学と工業，53，909 (2000)
- 10) 黒川洋一，細谷洋介：表面，34，100 (1996)
- 11) 小林敏勝：表面，32，731 (1994)
- 12) T. Kobayashi: Prog. Org. Coatings, 28, 79 (1996)
- 13) 新丸和也，大村潤：色材，72，161 (1999)
- 14) 日口洋：顔料，38，8 (1994)
- 15) J. Turkevich, G. Garton, P. C. Stevenson: J. Colloid Sci., 9, 26 (1954)
- 16) 鳥越幹二郎，江角邦男：触媒，41，521 (1999)
- 17) K. Kimura, S. Bandow: Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3578 (1983)
- 18) 特開平11-80647
- 19) 加茂比呂毅，小林敏勝：第8回ポリマー材料フォーラム講演要旨集，P.93 (1999)
- 20) 加茂比呂毅，石橋秀夫，小林敏勝：第51回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集，p.117 (1998)
- 21) S. Sato, N. Asai, M. Yonese: Colloid Polym. Sci., 274, 889 (1996)

超臨界水熱合成による金属酸化物微粒子連続合成

阿尻 雅文*

Tadafumi Adschiri

1. はじめに

近年、超臨界水の反応場としての利用の研究開発が進められつつある。超臨界水の反応場としての特性は、物性制御性に起因する反応場の相平衡および反応平衡・速度の制御が可能となる点にある。

筆者らは、超臨界水中での水熱合成によるナノ粒子合成法について開発を進めている。ここでは、まず、超臨界水の水熱合成の反応場としての特性について整理する。次に、超臨界水熱合成の特徴を紹介する。機能性微粒子の合成について具体例を紹介し、最後に、ナノ粒子合成場としての可能性について考察してみたい。

2. 超臨界水の物性および水熱合成場としての特性

2.1 超臨界水の物性

物質の状態は分子間の凝集エネルギーによる凝集構造形成と熱運動エネルギーによる無秩序化の大小関係により決まる。温度が低く分子運動エネルギーが低い場合、分子間距離が小さいと、分子間引力により、液相を形成する。したがって、気体を圧縮していくと凝縮が生じる。ところが、ある温度以上では任意の分子間距離で分子間ポテンシャルエネルギーに比して、運動エネルギーが大

きくなる。このため、流体を圧縮しても液化せず、臨界圧力以上では高密度のガス状態となる。この非凝縮性流体が超臨界状態である。

臨界点は物質に固有の値であり、水の臨界温度は、374℃、臨界圧力は、22.1MPaである。水の密度の温度、圧力依存性を図1に示す。臨界点以上では、凝縮が生じず、流体密度が圧力とともに連続的に変化する。

流体物性は、分子間相互作用で決まり、分子間距離すなわち密度の直接の関数であるから、水の流体物性は、臨界点近傍では液体状態から気体状態まで連続的にしかも大きく変化する。一例として水の誘電率を図2に示す¹⁾。水は、分子間の水

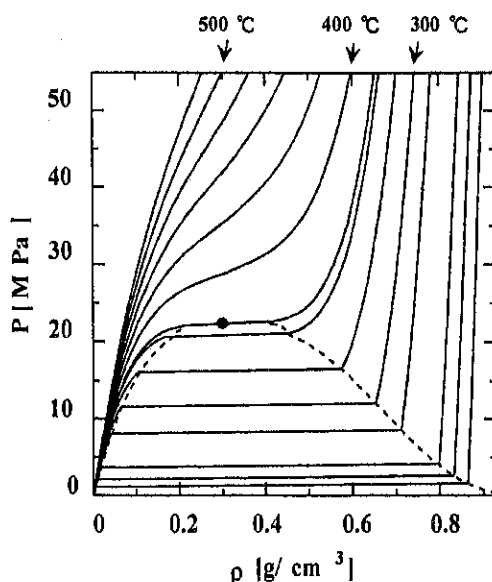


図1 水の密度

*東北大学 多元物質科学研究所
(〒980-8577 仙台市青葉片平2-1-1)

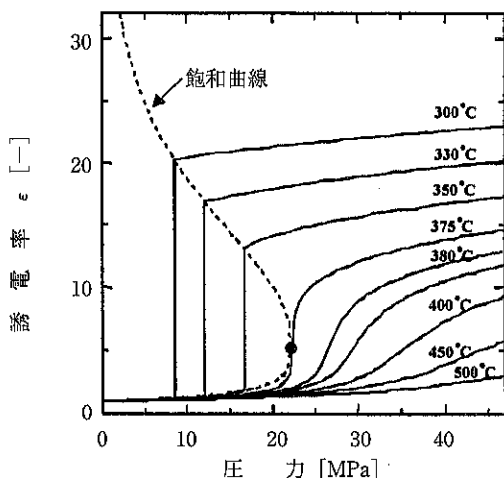
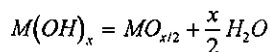
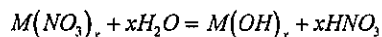


図2 誘電率

素結合を組み、大きなクラスター構造を形成している。それが室温の水が78という極めて大きな誘電率を示す原因であり、水素結合性とともに水の極性溶媒としての重要な特性となっている。温度上昇とともに水分子の運動が激しくなると、液相の水のクラスター構造は崩壊し、それとともに誘電率も低下する。超臨界水の誘電率は2～10程度と極性の有機溶媒と同程度の値を示す。また、図1の密度と同様、水の誘電率は臨界点近傍で大きく変化する。超臨界領域では、同一温度では、圧力を上げるほど誘電率は高くなる。

2.2 超臨界水の水熱合成場としての特性

金属塩水溶液を加熱すると平衡は水酸化物、酸化物側にシフトする。この平衡のシフトを利用した酸化物合成法が水熱合成法である。



ここでは、超臨界水の溶媒特性を水熱合成場として利用する立場から考えてみたい。

水の臨界点近傍での水-ガス2成分系の相挙動を図3²⁾に示す。ここで水の臨界温度は374℃、臨界圧力は22.1MPaである。図に示す曲線は、気液の臨界軌跡であり、より高温(曲線の右側)の領域では2成分が任意の組成で均一に混合することを示す。室温下で、水に気体を吹き込めば気泡となる。しかし、高温・高密度の水蒸気状態の超

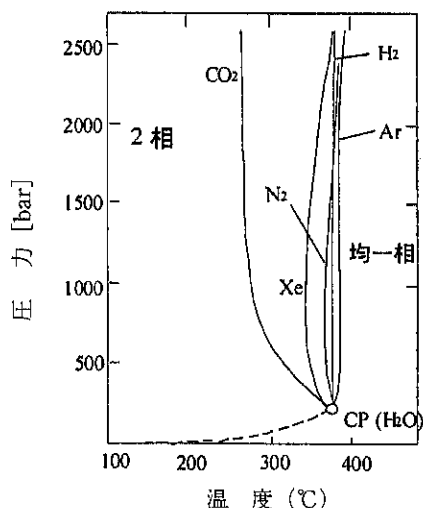


図3 水-ガス系の相挙動

臨界水と気体とは完全に混合する。すなわち、超臨界水を晶析場として利用すれば、酸素や水素ガスを導入することで、酸化・還元場を制御しうる可能性がある。

高温高压水中でのイオン反応の平衡定数Kは、式(1)で記述できる³⁾。

$$\ln k = \left(\ln k_0 - \frac{E_0}{RT} \right) - \frac{c}{RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) + \frac{\Theta}{RT} \quad (1)$$

ここで、第1項は誘電率 ϵ_0 での反応速度で、 k_0 は頻度因子、 E_0 は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。第2項は溶媒の誘電率が ϵ_0 から ϵ に変化したことによる静電的溶媒効果である。 c は、遷移状態と反応原系の極性の差で決まる定数である。第3項の Θ は、非静電的効果、溶媒の再配列の効果等の第2項以外の寄与を表わす。平衡定数についても同様の評価が可能である。Sueら³⁾は平衡定数における Θ 項の圧力依存性を記述する経験式を提出している。上の関係式より、イオンが消失する水熱合成反応は、低誘電率の超臨界場で促進されることが理解できる。

図4³⁾に、液体の水から超臨界水中でのCuOの溶解度を示す。図中の曲線は、上の関係式を用いた推算値である。温度の上昇とともにCuOの溶解度は増大するが、臨界点近傍で誘電率が急激に低下すると、それにともない溶解度は大きく低

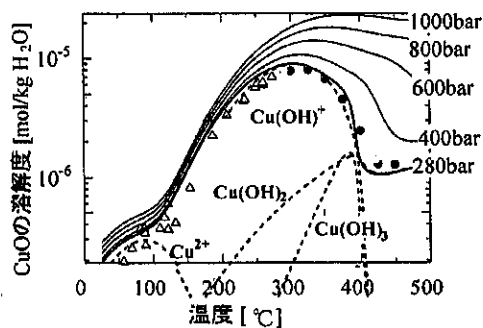


図4 亜・超臨界水中のCuOの溶解度

下することがわかる。超臨界水中での低い溶解度は、後述するように水熱合成場の特性を支配する重要な特徴である。

3. 超臨界水中での水熱合成

3.1 超臨界水熱合成場の特性

超臨界水を水熱合成の反応・晶析溶媒として用いれば、水熱合成反応、それにとまなう核発生、そして粒子成長の場合は、若干の温度圧力で大きく変化し、反応晶析の場合は亜臨界水中とは大きく異なる^{4)~12)}。以下に、超臨界水熱合成の例の紹介しつつ、その特性を整理したい。

図5¹⁰⁾に用いた実験装置を示す。金属塩水溶液を高圧送液ポンプにより供給し、別のラインから高温電気炉で加熱して得られた超臨界水を供給・接触させることで、急速に超臨界状態とし、反応晶析を生じさせる。反応器出口部で外部水冷却しつつ、冷水を直接ライン中に供給して急冷し、反応を停止させる。

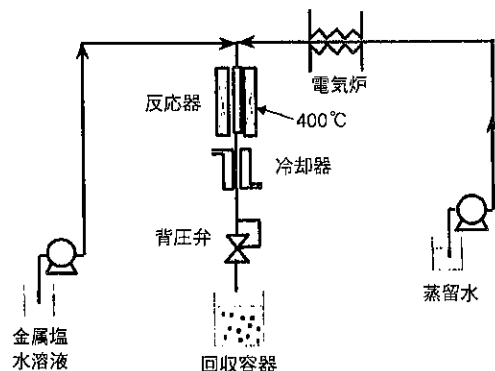


図5 流通式実験装置

この手法により、金属塩水溶液は急速に超臨界状態まで昇温され、水熱合成反応が生じる。そのため、一般のオートクレープ等を用いた手法と比較して、昇温過程の反応への影響を排除できる。

本手法を用いて行った実験の結果を表1に示す。種々の金属塩を用いて実験を行ない、本手法の特性を明らかにした。以下に超臨界水熱合成法の特徴を列挙する。

- 1) 亜臨界水中と比較して、より小さな微粒子を生成させることができる。
- 2) 酸素や水素ガスの供給により、酸化還元場を制御でき、生成物の価数の制御が可能となる。
- 3) 臨界点近傍では、イオン反応平衡の変化にともない、粒子形状も大きく変化する。

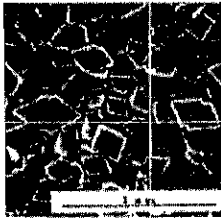
本手法では、金属塩水溶液を超臨界水との混合により急速に昇温している。したがって、混合部では、瞬時に水熱合成反応が生じる。図4に示したように、超臨界場では生成物である金属酸化物の溶解度は極めて小さく、そのため、この混合部では大きな過飽和度が急激に与えられることになる。これが微粒子生成の一因と考えている。この点に関しては、後で考察したい。

クエン酸アンモニウム第二鉄水溶液を用いた場合、生成物はマグネタイト (Fe_3O_4) であった。この時、クエン酸は超臨界場で熱分解し、COを発生する。Fe(III)のFe(II)への還元は、COによるものと考えている。ここで重要なことは、超臨界場ではCOと水が均一相を形成することである。これが、マグネタイトが単一相で得られた理由である。

3) の形状制御性については、一例ではあるが、臨界点近傍で得られたペーマイト (AlOOH) 粒子について紹介する。図6のa)~d)⁷⁾に示すように反応条件により、ひし形板状(a)、六角板状(b)、剣状(c)、ひだのついたフットボール状(d)と大きく変化した。図3には、CuOの溶解度だけでなく、溶存化学種の分布も示している。臨界点近傍では、溶存化学種分布が大きく変化している。結晶成長面は、溶存化学種により大きく影響を受ける。図5に示すように臨界点近傍で様々な形状の粒子が得られたのは、溶存化学種分布の変化によるものと考えている。

表1 超臨界水熱合成

原料金属塩水溶液	生成物	粒子径 [nm]	形状	文献
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	AlOOH	80 ~ 1,000	六角板状 ひし形 針状 ひだ状	5, 7, 10
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 50	球形	4
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 50	球形	4
FeCl_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 50	球形	4
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	Fe_3O_4	~ 50	球形	4
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Co_3O_4	~ 100	八面体	4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	NiO	~ 200	八八面体	4
ZrOCl_2	ZrO_2 (cubic)	~ 10	球形	4
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	TiO_2	~ 20	球形	4
TiCl_4	TiO_2 (anatase)	~ 20	球形	4
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	CeO_2	20 ~ 300	八面体	6, 13
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	50 ~ 1,000	六角板状	6, 10
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Y}(\text{NO}_3)_3, \text{TbCl}_3$	$\text{Al}_5(\text{Y}+\text{Tb})_3\text{O}_{12}$	20 ~ 600	12面体	9, 10
$\text{Li}(\text{NO}_3), \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	LiCoO_2	40 ~ 400	12面体	11, 12



(a)



(b)



(c)



(d)

- (a) 350 °C、35MPa、0.006M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 (b) 400 °C、40MPa、0.05M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 (c) 400 °C、35MPa、0.02M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 (d) 100-300 °C、30MPa、0.05M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

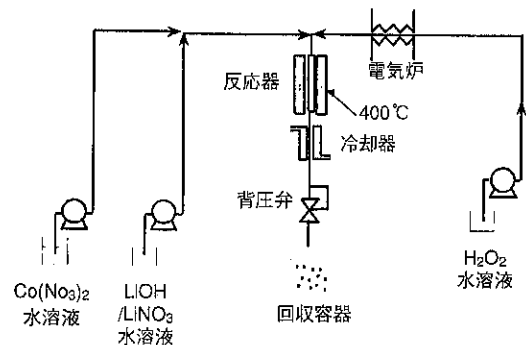
図6 ペーマイト

4.2 超臨界水中での水熱合成による複合酸化物微粒子の高速連続合成

筆者らは、超臨界水熱合成の特性を生かした、磁性材料（バリウムヘキサフエライト）⁸⁾、蛍光

体材料（YAG：Tb）⁹⁾、リチウムイオン電池正極材料（ LiCoO_2 ）¹⁰⁾の合成法の開発を進めている。これらの複合金属系の微粒子合成の場合流通式反応装置を用いた。図7¹²⁾に示した装置は、 LiCoO_2 微粒子の合成に用いた装置であるが、磁性材料 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ および蛍光体微粒子の合成にも同様の装置を用いた。

LiCoO_2 微粒子の合成においては、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と LiOH 水溶液を混合した後、高温水と接触させ、超臨界水中での水熱合成を連続的に行った。安定に入手できる硝酸コバルトは2価であるのに対し、生成物 LiCoO_2 のCoは3価であり、酸化を行う必要がある。一般の酸化剤は高温場では不安

図7 LiCoO_2 連続合成装置

定であり、予熱中に分解してしまう。ここでは、過酸化水素を酸化剤に用いた。過酸化水素は予熱のための電気炉の中で分解し、酸素ガスと水が生成する。重要な点は、超臨界条件下では、酸素ガスと水溶液系とが均一相を形成することである。図8に得られた生成物のX線回折測定結果を示す。臨界温度以上の400℃では、 LiCoO_2 を単一相で合成できた。一方、臨界温度以下の300℃、350℃においては、主生成物は、 Co_3O_4 であった。生成物全体のCoの平均価数は2.5であり、十分な酸化が達成されていない。これは、亜臨界水中では、酸素ガスが水溶液系と均一相を形成しないためと考えている^{11) 12)}。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiOH}$ 水溶液からの LiMn_2O_4 合成実験においても同様の結果が得られた。

電池特性を測定した結果を図9に示す。通常の固相法により製造された粒子と比較し、充放電のサイクルにともなう電気容量の低下度が低い。これは、得られた粒子の単結晶性の高さに起因するものと考えている¹¹⁾。

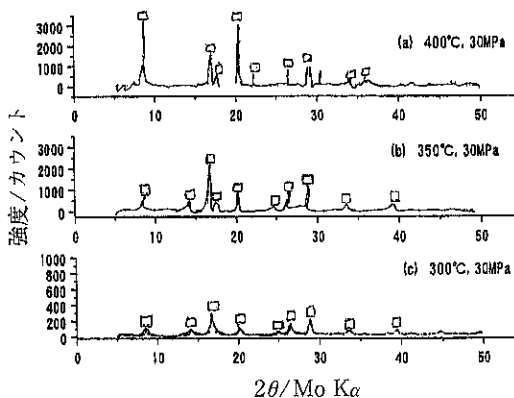


図8 生成物のXRD

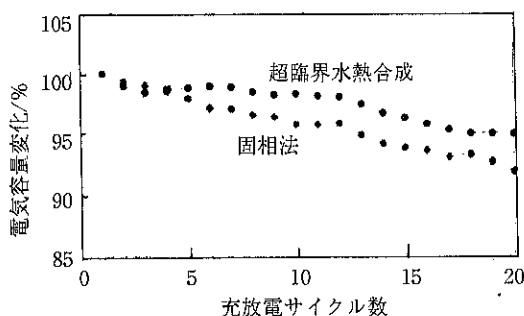


図9 LiMn_2O_4 粒子の充放電特性

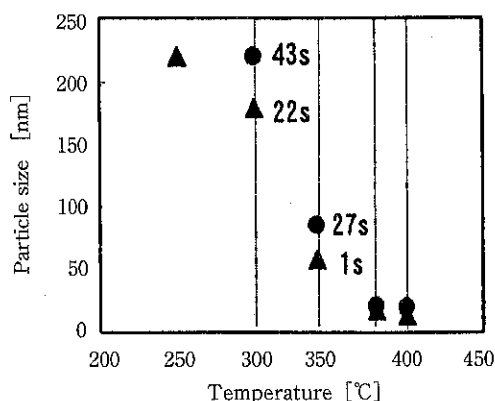


図10 水熱反応条件と粒子径

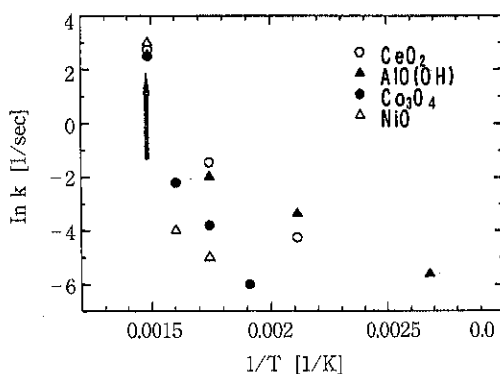


図11 水熱合成の反応速度

いずれの場合も、得られた粒子の物性（磁気特性、蛍光特性、電池特性）を評価したところ、熱処理等を一切行っていないにもかかわらず、固相法で得られた粒子と同等の特性が得られている。これは、粒子生成場でin-situ熱処理が行われているためと考えている。

5. ナノ粒子合成場としての超臨界場

表1に示すように、本手法により得られた微粒子は、10数nm～数10nm程度であった。図5の装置と同じ装置を用い、同じ濃度、同じ流速条件下で亜臨界水中での実験を行ったところ、図10¹³⁾に示すように、より大粒径の粒子が得られた。また、反応管体積を大きくし、処理時間を長くしたところ、超臨界水熱合成では粒子径に変化は見られなかったが、亜臨界条件下では処理時間とともに粒子成長が見られた。これは、溶解度のより高い亜臨界水中ではオストワルドライブニング（微

小粒子の溶解, 大粒子上への再析出)が生じるためである。

反応管体積をより小さくして, 水熱合成反応と反応時間との関係より反応速度を評価した。図11¹³⁾にアレニウスプロットを示す。亜臨界条件下では反応速度のアレニウスプロットは直線で表わされたが, 超臨界水中では反応速度が飛躍的に増大した。すなわち, 混合部で超臨界状態まで急速昇温された溶液は極めて高速に反応し, 高い過飽和度が与えられ, そのため高い核発生速度が得られる。急速昇温による超臨界水熱合成は, ナノ微粒子合成場として適した場であると考えている。

6. おわりに

ここでは, 超臨界水を水熱合成の「場」とする新たな材料合成法について説明した。新規材料創生の可能性についてご理解頂けたのではないかとと思う。これらのプロセスの開発には, 超臨界水中での反応・晶析機構, そして「場」の理解が重要である。しかしながら, そのような視点での研究は極めて限られているのが現状である。基礎基盤的研究, 工学基盤研究を行うことで, 今までにない材料製造技術がさらに創出されていくものと期待している。

引用文献

- 1) M. Uematsu and E.U. Franck, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1822 (1980).
- 2) G. M. Schneider, *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **85**, 2 (1981).
- 3) K. Sue, Y. Hakuta, R. L. Smith, Jr., T. Adschiri, and K. Arai, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1422 (1999)
- 4) T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1019 (1992)
- 5) T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2615 (1992)
- 6) Y. Hakuta, H. Terayama, S. Onai, T. Adschiri, and K. Arai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1211 (1998)
- 7) Y. Hakuta, T. Adschiri, H. Hirakoso, and K. Arai, *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**, 733 (1999)
- 8) Y. Hakuta, T. Adschiri, T. Suzuki, K. Seino, and K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (9), 2461 (1998)
- 9) Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, and K. Arai, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2671 (1999)
- 10) K. Arai, T. Adschiri, *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**, 673 (1999)
- 11) K. Kanamura, A. Goto, R. Y. Ho, T. Umegaki, K. Toyoshima, K. Okada, Y. Hakuta, T. Adschiri, and K. Arai, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (6), 256-258 (2000)
- 12) T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Kanamura, and K. Arai, *High Pressure Research*, in press (2001)
- 13) T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, and K. Arai, *Journal of Nano Particles*, in press 2001.

材料・バイオナノテクノロジーの課題と応用展開 Problems and Applications of material and bio nanotechnology

山口由岐夫*

Yukio Yamaguchi

1. はじめに

ナノテクノロジーの議論が白熱し始めた2000年のマスコミの基本主張は、「日本がもともと強い分野を更に強化することにより、一層の国際的競争力を強化する」ということであった。確かに、バイオテクノロジーにおいて、特にヒトゲノムの勝負がついていた状況下にあつて、この主張は正当であつた。しかし、我々は一抔の不安を隠せなかった。歴史的に林超微粒子プロジェクトやナノチューブなど様々なナノテクノロジー関連の研究成果が既に日本にあつた。しかし、我々の危惧は、アメリカの戦略はこの延長線上にあるのではなく、新たな産業を創生する狙いがあると直感的に感じていたからに他ならない。つまり、アメリカの真の狙いは、ナノテクノロジーをベースに材料だけではなく、バイオテクノロジーを一変させようというものと思えた。日本がナノテクノロジーの編成に大変な労力を費やしているころ、アメリカではバイオテクノロジーとの融合が進んでいた。これは自然の流れであり、アメリカでは既に、多くの大学においてバイオテクノロジーへのシフトが進行していた。新たな産業はベンチャーからというアメリカの風土において、ナノテクノロジーとバイオテクノロジーの融合による商業化が早く立ち上がりつつある。その際たる例はQD社(<http://www.qdots.com/new/homeC.html>)であ

る。1998年暮れにサンノゼ近郊に設立されたところ訪問した。アカデミアの連中が起こしたベンチャーである。半導体ナノ粒子を、高感度な医療診断に応用しようという狙いがあった。当時は確か10人未満でスタートしたが、半年で倍々ゲームを繰り返した。アカデミアサイドの強力な支援者の筆頭はUC. BerkeleyのAlivisatos教授(<http://www.cchem.berkeley.edu/~pagrp/>)である。彼の研究室は半導体ナノ粒子を合成し、基本物性を測定し応用展開を図ることに注力している。つい、先日訪問した時、研究布陣のすごさと装置の充実さに驚いた。4年前の訪問の際は、普通の研究室の体制であり、研究費の調達に悩んでいた。それが何と、地下2階の400m²くらいを占めていた。合成パートはその半分位で、ドラフトやグローブボックスが一人一台あつた。しかも、研究者の数は半端ではなく、海外からのポスドクを含め、熱気があつた。その博士課程やポスドクは隣接するローレンスバークレー国立研究所の物性グループを入れて、30名にも達する。我々を案内してくれたのは、博士課程から留学しポスドクとして在籍している、イタリア人のDr. Liberato Manna君であつた。こちらの質問に、よどむことなく何でも答えてくれた。これは、彼らが半導体ナノ粒子合成分野において、世界のトップに居ることの自信の証左である。

ナノテクノロジーのR & Dは10年から15年の長期に亘り、マーケットが立ち上がるのに時間がかかる。その間、国家の積極的な支援が必要となる。米国の戦略は、全ての技術分野を網羅した包

*東京大学工学系大学院化学システム工学専攻

括的なナノテクノロジーの研究開発の遂行である。

NSF, DOE, NIH, DOD等多くの機関が参加しており、長期のプロジェクトを予定している。多くの大学において大学院を併設したナノテクノロジーのセンターが設立された。米国の物理化学系の研究はナノテクノロジーに集約されるものと考えられる。

クリントン大統領は、20世紀は物理の時代、21世紀は生物学の時代と提唱し、生物学へ傾斜した研究資源の配分を行なった。なお、科学技術、特に民生の研究開発を重視する姿勢を継続している。99年度予算では研究開発予算の44%が生物系への投資となった。現時点では、我が国の研究・開発は、米国ほど生物学に傾斜していない。ナノテクノロジーに関する研究開発は、最終的には人材育成の問題に帰着すると思われる。つまり、如何に優秀な学生を大学院レベルで育成するかという問題である。

2. ナノテクノロジーの課題

日本にとって重要なナノテクの課題は何だろうか。企業が本気になることだと思う。それには、

- ・生産技術への展開
- ・サイエンスとの強いリンク
- ・人材育成への投資
- ・基盤技術体系の構築

などが挙げられる。

共通基盤技術の構築と、新産業の芽を見つけることが最も重要なナショプロの役割である。「材料ナノテクノロジープログラム」においては、個別プロジェクトそれぞれの体系化と、全体を包括する「知識の構造化」が行われることになった。これは今までのナショプロには見られない新たな試みであり、経済産業省とNEDOの見識である。これをベースにした応用は企業が実施すればよい。具体的ターゲットとリンクして技術基盤を構築することが望まれる。

これまでの「化学の方法論」は基本的に、「物質を変換する技術体系」であった。「有機合成化学」の目覚ましい進展を思い浮かべれば容易に理解できる。しかしながら、社会が必要とする価値の

生産と環境への負荷を考えると、これまでの「物質を変換する技術」の展開の方向が問題になってきた。つまり、新たな物質を合成する技術から、物質の構造設計に基づいて、必要な機能を創生する、社会の持続的発展を考慮した技術体系が必要になってきた。この技術の中核を成すのが材料ナノテクノロジーである。

物質の構造設計の基本は、「ナノ構造」を構成単位とする。ナノ構造にはナノ界面が存在し、この界面制御とマクロプロセス制御により物質の任意の「高次構造」を設計することが可能になる。ナノ構造は核発生により生成したナノ粒子や、高分子などのスピノーダル分解などが典型例である。「高次構造」は不均一系触媒や生体系を始め様々な形態がある。材料の種類を超えて、ナノ構造とナノ物性がプロセスの視点で体系化することが必要であり、「知識の構造化」プロジェクトの役割である。

材料ナノテクノロジープログラムにとっての必要条件を以下に示す。

- (1) ネットワーク型研究開発のコーディネーションが重要である。
- (2) 「化学の知恵」を使って、新しい価値を産み出す。
- (3) 産業界への基盤技術構築においては「機能設計」できる技術が重要である。

3. ナノテクノロジーの応用

すでに述べたように、材料ナノテクノロジーとバイオナノテクノロジーは自動車の両輪のように、これからの産業技術基盤となる。

材料開発は機能材料の開発に集中する。特に、ナノ構造制御による新たな機能発現が最重要課題である。しかし、応用展開はそれほど容易ではなく、対象によっては開発に時間を要する。そのカテゴリーとして、以下の3つに分類したい。

- (A) 既存商品の改良
- (B) 既存商品の代替
- (C) 全く新しい概念の商品

(A)は最も可能性が高く、すぐにも技術開発すべきジャンルであり、既存の匠の技術などはこれに属する。(C)は技術的には難しいが、商品

化が早い。逆に、(B)は技術的にはやさしいが、商品化が難しい。バイオナノテクノロジーには(C)に属する商品が多いと思われる。

企業戦略においては、短期的に(A)を推進しながら、中期的に(C)を狙い、(B)を長期的に狙うことが好ましいのではないか。(C)に至るには10年を必要とする。この間に人材育成が急務となる。また、基盤技術の構築が必要になる。基盤技術としては、塗布技術を中心とした、パターン化技術が極めて重要で、MEMSの技術(マイクロ)との融合が鍵を握る。

次に、具体的な応用分野を概観する。

(1) IT材料・デバイス分野

誰が考えても行き着く応用分野を図1に示す。発光素子、受光素子、記憶デバイス、記録デバイス(電子ペーパー)など民生用の開発研究であり、(B)のカテゴリーに属する。技術的难度も高く、ブレークスルーが必要とされる分野である。

IT関連産業への応用のための基盤技術として、図2に示す研究開発が必要になる。

「ナノ粒子の合成と機能化」プロジェクト(経済産業省)を例として、図2に示す。

(2) バイオナノテクノロジー分野

この分野はすさまじく、急速に立ち上がることが予想される。カテゴリー(C)に分類される商品が多いのも特徴である。この分野の例を図3に示す。

4. おわりに

ナノテクノロジーは21世紀の科学技術の革新を担う基盤技術として多くの期待を集めている。これを実現するには、いくつかのステップがある。その鍵はやはり人材育成にある。産学連携も人材育成の視点で、長期的に考える必要がある。

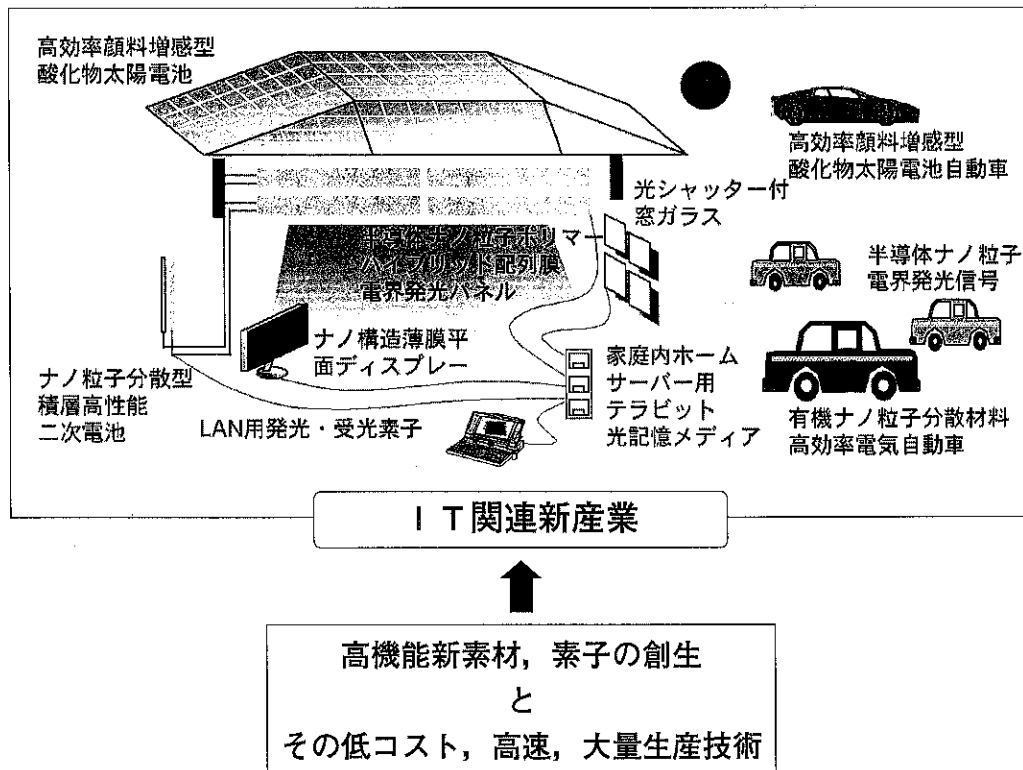


図1 IT関連産業への応用

ナノ粒子の合成と機能化技術

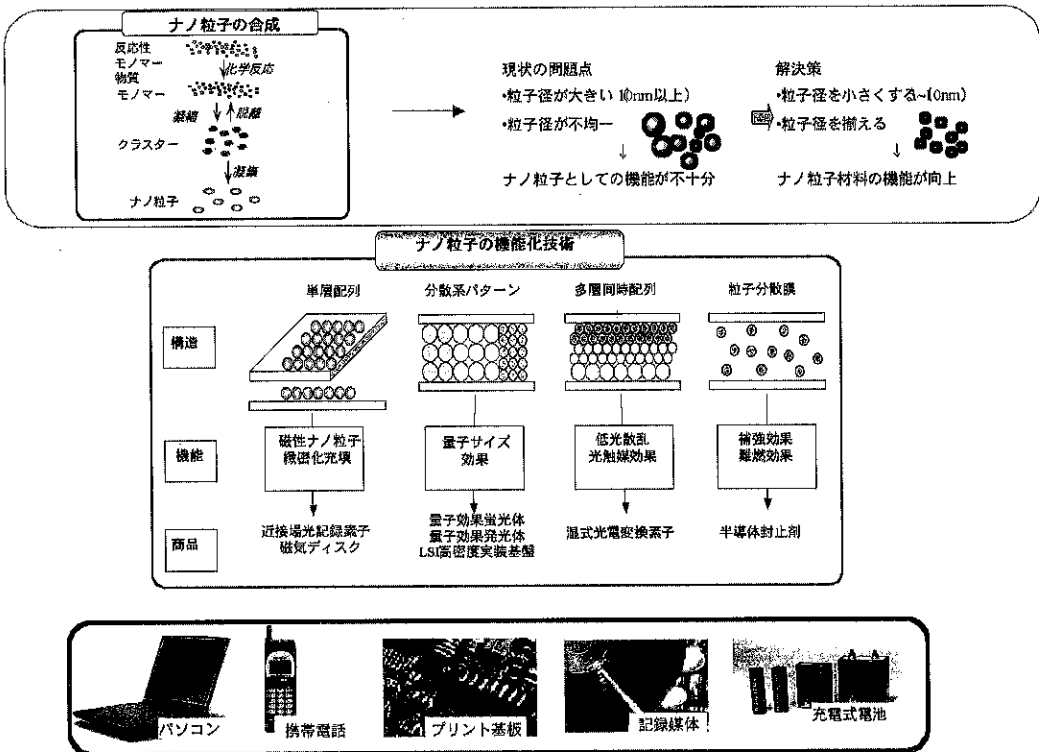


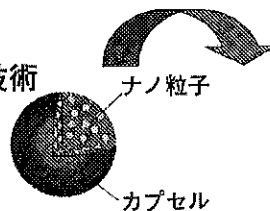
図2 基盤技術の例

バイオへのナノ加工技術 の応用の可能性

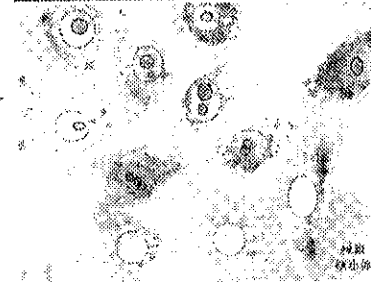
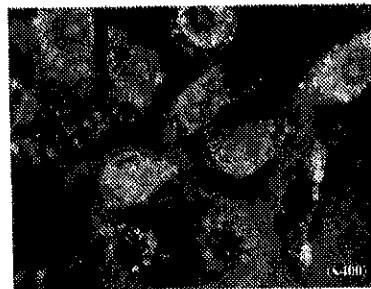
医療技術(医工連携)

- ・ センサー
- ・ DDS
- ・ 再生医療
- ・ 温熱治療

ナノ加工技術



ヒト正常肝細胞における半導体ナノ粒子の細胞内分布



ナノ粒子は原液上清を230倍したものを用いて37℃2時間インキュベート
検出はプロピジウムヨードイドによる

図3 バイオテクノロジー分野への応用

新産業創成のキーテクノロジーとしての 粒子・粉体構造制御

—ナノ構造からマクロ構造制御まで—

内藤 牧男*, 阿部 浩也*

Makio Naito, Hiroya Abe

福井 武久**, 大原 智***

Takehisa Fukui, Satoshi Ohara

1. はじめに

固体微粒子集合体としての粉体は、他の材料には見られない独特の機能を有するため、ほぼあらゆる産業において、原料、中間品、製品として幅広く利用されている。このことは、ナノ微細構造を制御するナノテクノロジーに対しても、例外ではないであろう。

例えば、固体粒子を微細化するに伴い、粒子特性に加えてその集合体としての特性は様々に変化するが、ナノサイズの領域に粒子が到達すると、通常のバルクな固体に見られない全く新しい特性を示すようになる。このことは、古くから粉体工学の中では指摘されてきたところであるが、ナノテクノロジー研究の活発化にあわせて、新材料創成の一つの方向として、現在改めて注目を浴びている。さらに、このようにして作製されたナノ粒子から新機能を有する材料を創成する場合、ナノ粒子集合体としての構造制御が、材料の機能を引き出す上で極めて重要になる。これらの点においては、自己組織制御などの新技術が次々に提案さ

れているものの、その基盤的課題の一つは、いかにして粒子集合構造を高次に制御するかということにある。

このように、粉体をベースとして材料特性を高機能化、高品質化する場合には、粒子集合体の構造制御と、それを構成する粒子の構造制御という二つの課題が大きく分けて挙げられる。そしてこれらは、材料のナノ構造制御からマクロ構造制御にまで、まさに横断的な課題と言える。しかも、これらを系統的に制御できる技術を有することが、粉体工学の重要課題であるとともに、ものづくりを産業競争力強化に生かさざるを得ない我が国の将来にとって、極めて重要な課題であると言えるだろう^{1,2,3)}。

ここでは、粉体の構造制御と粒子の構造制御が材料特性向上に果たす役割を概観する中で、ナノからマクロなスケールまでの粒子構造制御の重要性について考えてみたい。

2. 粉体の構造制御と材料特性

ここでは、セラミックスを一例として粉体構造制御の重要性を説明する。Fig.1は、粉体を出発原料とした場合の、代表的なセラミックスの製造プロセスを示したものである⁴⁾。セラミックス製造における基盤的な課題として、信頼性向上とコスト低減が挙げられる。それを実現するためには、

*大阪大学 接合科学研究所

(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1)

** (株) ホソカワ粉体技術研究所

(〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9)

*** (財) ファインセラミックスセンター

(〒456-0023 愛知県名古屋市中熱田区六野2-4-1)

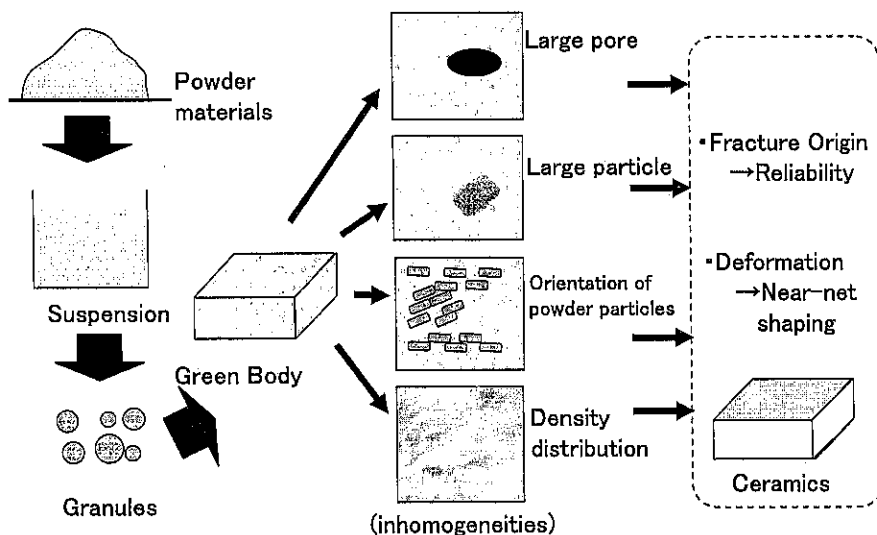


Fig. 1 代表的なセラミックス製造プロセスの例(加圧成形プロセス)⁴⁾

焼結体中に極微量存在すると言われる破壊源の除去とニアネットシェイプ成形などが重要なコア技術になる。

これらに影響する主な原因が、焼結前の成形体中に存在していることは広く知られているものの、図に見るように、成形体中に極微量存在する粗大気孔や粗大粒子、さらには粒子配向構造や密度分布と言った不均質構造を正しく評価して、これらの構造を制御する研究は、これまでほとんど系統的には行われて来なかった。その中で筆者ら

は、産官学連携のもとに、原料粉体からスラリー、顆粒体を経て成形体、焼結体に至るまでの不均質構造評価技術を系統的に開発するとともに、その評価技術を用いて、製造プロセスにおける諸因子が、成形体や焼結体の構造にどのように影響するのかを系統的に検討してきた²⁾。

本稿では、その概要を説明する中で、粉体の構造制御が材料特性向上に果たすインパクトを具体的に説明する。例えばFig.2は、焼結体の密度と強度が製造季節によって変化する過程を、1年間

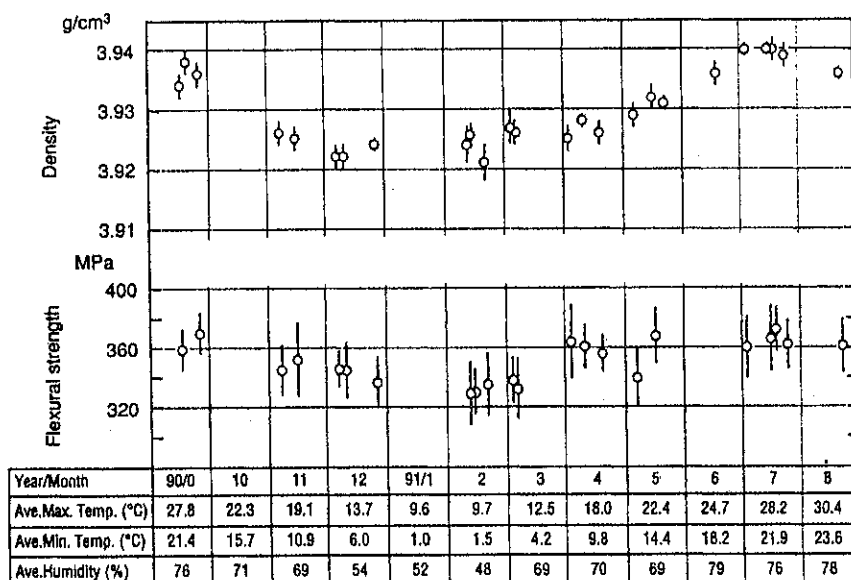


Fig. 2 製造季節によるアルミナセラミックスの密度と強度の変化⁵⁾

に渡って記録した貴重なデータである⁵⁾。この焼結体は、Fig.1に示す顆粒体の加圧成形プロセスによって作製されているが、これまでは、このような特性変動がどのようにして生じるのか、製造現場においては不明であった。

その原因を解析するためには、焼結体の微構造といったミクロ構造を評価するだけでは不十分であり、破壊源として寄与するマクロな不均質構造を検知する技術の開発が不可欠である。そこで筆者らは、焼結体を薄片状に加工して、その内部全体の不均質構造を広視野で観察できる評価技術の開発を行った⁶⁾。その結果、焼結体中に存在する粗大気孔のサイズの差によって、線形破壊力学により、夏と冬に製造された焼結体強度の差を定量的に説明することができた⁷⁾。さらに、生成された粗大気孔のサイズの差が、最終的には顆粒体中にバインダーとして含まれるPVAのガラス転移温度の季節変動によって説明できることを、成形体や顆粒体の不均質構造の観察結果などにより明らかにした⁷⁾。

このように、新しい評価技術を開発することで、これまでブラックボックスと言われてきたセラミックスの製造プロセスは、かなり明らかにされており、その中で粉体の構造制御がキーテクノロジーとなることが、改めて浮き彫りにされている。なお、ここでは省略するが、原料粉体、スラリー、顆粒体特性が成形体、焼結体特性に及ぼす個々の影響についても、かなり系統的な検討が進んでいる⁸⁻¹⁰⁾。

3. 粒子の構造制御と材料特性

粒子集合構造制御とともに、粉体を構成する個々の粒子構造制御も、材料特性向上に極めて重要である。この場合に制御すべき構造とは、粒子のサイズや形状など様々なものがあるが、ここではナノ粒子を含めて最近活発に展開されている粒子の複合構造を一例として取り上げ、その高次制御が材料特性に及ぼす有効性について説明する。

複合粒子の製造には、極めて多くの方法が提案されている。例えば、組み

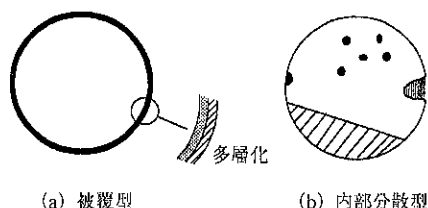


Fig. 3 複合粒子の分類¹²⁾

合わせる材料の一つを粒子とした場合で見ても、樹脂混練粉碎法、混合粉体造粒法、凝集粒子ドーピング、分子構造内包含、機械的複合法などが挙げられる¹¹⁾。これらの方法により作製された複合粒子を形態面から分類すると、Fig.3に見るように、粒子表面に別物質を様々な形態にて複合化するタイプ(a)とそうでないもの(b)とに分類される。特に、その中で前者は、粒子の表面改質としても位置づけられるものである¹²⁾。

このようにして作製された複合粒子は、様々な分野に応用されている。例えばTable1は、機械的手法により作製された複合粒子の応用例をみたものであるが、有機、無機から金属に至るまで様々な応用例が報告されている¹³⁾。ここでは、その中で電池材料に焦点を当て、燃料電池用電極材料への複合粒子の応用例を紹介する。燃料電池の電極材料は、複合構造と多孔構造を有するものであり、従ってその出発原料として、複合微粒子を用いる方法が、最近活発に展開されている¹⁴⁾。

Fig.4は、一例として、熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)のカソード電極の新しい構造制御に、

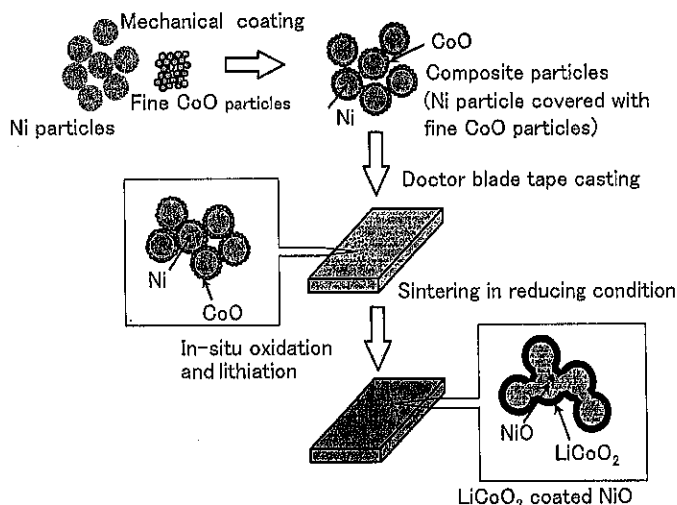


Fig. 4 複合粒子を利用したカソード電極設計手法¹⁵⁾

Table 1 機械的手法により作製された複合粒子の応用例¹³⁾

応用分野	核粒子 [μm]	被覆粒子 [μm]	被覆粒子 添加率 [mass %]	内 容
化粧品	ポリエチレン [12 μm]	顔料 [1 μm]	~ 16	核粒子表面に顔料を複合化することにより、混合品とは異なり顔料自身の色に近い、あざやかなものができる。
	球状ナイロン	微粒子状二酸化チタン		球状ナイロンの肌への伸びのよさを生かしながら、二酸化チタンによる隠蔽力をもたせる。
トナー	熱可塑性樹脂 [14 μm]	着色剤：カーボンブラック [14nm]	7	樹脂上に着色剤、帯電制御剤、流動化剤（シリカ微粒子）の順序でコーティングすることにより、帯電性、反射濃度（色調）などの機能に優れた粉体トナーの設計が可能
		帯電制御剤 [14 μm]	0.5	
		シリカ粒子 [14nm]	0.2	
高速液体 クロマト グラフィー 用担体	ポリエチレン [5 ~ 20 μm]	SiO ₂ [0.3 ~ 0.9 μm]	~ 46	全多孔性シリカ系充填剤と比較して、特に高分子量のタンパク質の分析に有効であることを確認
	ポリエチレン [13.1 μm]	第1層：TiO ₂ [0.017 μm] 第2層：SiO ₂ [0.3 μm]	3.4 15	ポリエチレン上に第1層としてTiO ₂ 、第2層としてSiO ₂ を複合化した2重層構造を作製
導電性樹脂	PMMA [50 μm]	Ag [1 μm]	5 ~ 25	複合粒子を用いることにより、Agがバルク材料中でネットワーク構造を形成。Agの添加量を減らし、かつファイバー状Agが不要というメリットがある。
	PMMA [8 μm]	Ag処理TiO ₂ など [0.5 μm]	40	複合粒子を用いることにより、バルク体中で網目状の導電経路が形成される。
金属／セラ ミックス 複合材料	ステンレス [35 μm]	第1層：3Y-PSZ 第2層： Cu, 3Y-PSZ, ステンレスの 混合粉体	~ 20	複合粒子を用いることにより金属、セラミックスが分散した均一な組織の焼結体が得られたことを確認。さらに、2重被覆型複合粒子などを作製することにより、粒界の組織制御を検討。
耐熱材料	Si [30 ~ 64 μm]	Mo [3.7 μm] C [0.03 ~ 0.2 μm]	~ 63 0.5	溶射用複合微粒子を作製、真空中でSiをMoで被覆することによりSiの酸化抑制、流動性向上、両成分の偏析防止と発熱反応などをねらう。Cを添加して真空処理することにより、複合粒子の酸素量が減少し、反応開始速度が低下した。
サーメット材 料	NiAlなど [45 ~ 90 μm]	第1層：TiC [1 μm] 第2層：ZrO ₂ [1 ~ 3 μm]		金属合金上にTiC、ZrO ₂ の順で被覆することにより、溶射による金属の酸化、炭化物の脱炭を避けるとともに、異種成分の偏析防止、流動性向上などをねらう。
インプラント 材料	水酸アパタイト	樹脂 (EMA)	33	樹脂マトリックス中に水酸アパタイトを均一分散させるとともに、両者の接合性を向上させた溶射被覆の作製をねらう。
	水酸アパタイト [9 μm]	ジルコニア [0.12 μm]	~ 50	両者を複合化することにより破壊靱性の向上、アパタイトの骨伝導性向上、ジルコニアの相変化防止などをねらう。
フィラー	MgO [130m ² /g]	脂肪酸系		MgOを樹脂用フィラーとするため、表面を親水性から疎水性へ改質した。
固体潤滑剤	無機材料	高分子材料		無機材料、高分子材料のそれぞれの長所を生かした潤滑剤の製造。
	Ag-Ni合金 [210 μm]	Ni [1 μm]	10	Niの一部が核粒子内にも分散、複合粉体を線材加工した後も、Niのネットワーク構造が保持。
2次電池	水素吸蔵合金 [< 355 μm]	Ag [5 μm]	Ni [0.02 μm]	AgとNiとが高濃度分散したAg-Ni系接点材料をねらう。
		電解質など [< 40 μm]	~ 20	ニッケル-水素化合物2次電池の負極材料。複合化することにより、合金粉体表面の導電性を改良し、負極の放電容量の向上を目的とする。
溶融炭酸塩型 燃料電池	Ni [7.5 μm]	CoO [0.3 μm]	~ 20	Ni粒子表面にCoOが均一に被覆。熱処理してカソード電極を作製し、溶融炭酸塩中のNi溶解度を測定したところ、溶解度の低減が確認された。
固体電解質型 燃料電池	NiO [10 μm]	YSZ [0.1 μm]	~ 30	NiO粒子表面にYSZを複合化することにより、燃料電池を高温作動させたときのNi焼結を抑制し、YSZ電解質との熱膨張の整合化を図る。

複合粒子を適用した場合のコンセプトを示したものである¹⁵⁾。従来、カソードとしてNiが用いられてきたが、運転時にNiの電解質への溶出により短絡現象を引き起こすという問題が生じたために、その代替材料が求められていた。そこで、 LiCoO_2 が有望な候補材料になるが、Niに比べて電解質への成分溶出が防止できるものの、材料コストが高く、かつ大型化が困難なために、Niの代替材料としては問題点を残していた。そこで、この方法では、出発原料にNi/CoO複合粒子を用いて、これをテープ成形後に熱処理を行い、NiO表面のみに LiCoO_2 構造を形成させることを目的としている。ここで、複合粒子の作製には、メカノフュージョンシステムが用いられた。この製造概念によって、実際にカソード材料を試作して溶融炭酸塩中での電極の溶出特性を調べたところ、Ni材料を電極に用いた場合に比べて格段にNiの溶出量が減少し、電極特性も良好であった¹⁶⁾。

もう一つの例として、固体電解質型燃料電池(SOFC)のアノード電極作製に、複合微粒子を応用した場合の結果を紹介する¹⁷⁻¹⁹⁾。ここでは、出発原料としてNiO粒子表面をYSZ微粒子で被覆した複合粒子が用いられた。これらの複合粒子の作製には、噴霧熱分解法が用いられた。この方法では、Fig.3(a)(b)に見られる複合粒子をサブミクロン程度の粒子径にて実現できるため、複合粒子はナノサイズの粒子から構成することが可能である²⁰⁾。そこで、実際にこの方法により作製した複合粒子を用いてアノード電極を試作し、発電試験の長期安定性を調べたところ、ほぼ1年間に渡って安定した電流密度がキープされることが示された¹⁹⁾。その原因として、複合粒子を用いることで電極中にNiを骨格として、その表面がYSZに囲まれたNi-YSZ電極構造を実現できたため、高温作動時にNi粒子の焼結が妨げられ、電極の性能並びに信頼性向上が達成されたものと考えられる¹⁹⁾。

このように、ナノからマクロレベルに至る粒子の構造制御によって、材料特性の格段の向上と新機能付与が実現できることが分かる。

4. おわりに

以上より、粉体や微粒子の構造制御が、新材料創成のキーテクノロジーであることを、ナノ粒子

を含めた実例により紹介した。新しく得られた最先端の成果を産業に結びつけるためには、これらの研究に加えて、評価技術の開発や、それを用いたプロセス解析とプロセス科学の構築など、技術基盤整備に関わる研究が不可欠である。これらの研究は、産学が連携して推進することが重要であり、今後このような観点からの研究が展開されることにより、我が国において知的資源を十分生かした産業展開が進むことを期待する。

引用文献

- 1) 内藤：「粉体・プロセス関連試験評価方法開発の動向」, セラミックス, Vol.34, 303-307, (1999)
- 2) 内藤：「ファインセラミックスの技術基盤構築と粉体工学」, 粉体工学会誌, Vol.37, 134-139 (2000)
- 3) 内藤, 堀田：「粉体・微粒子構造制御技術の進歩と展望」, M & E, Vol.27, No.8, 154-161 (2000)
- 4) M. Naito, T. Hotta, H. Abe, N. Shinohara, Y. I. Cho, M. Okumiya and K. Uematsu: "Progress of Green Body Characterization in Japan", Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Vol.16, No.2, 188-196 (2001)
- 5) N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito and K. Uematsu: "Effect of Seasons on Density, Strength of Alumina", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.78, No.2, 81-84 (1999)
- 6) T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, N. Shinohara, M. Okumiya and K. Uematsu: "Origin of Strength Change in Ceramics Associated with the Alteration of Spray Dryer", J. Mater. Res., Vol.14, 2974-2979 (1999)
- 7) N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito and K. Uematsu: "Seasonal Variation of Microstructure and Sintered Strength of Dry-Pressed Alumina", J. Am. Ceram. Soc., Vol.82, 3441-3446 (1999)
- 8) M. Naito, T. Hotta, H. Abe, N. Shinohara, Y.

- I. Cho, M. Okumiya and K. Uematsu: "Relevance of the Fracture Strength to Process-Related Defects in Alumina Ceramics", *Materials Transactions, JIM*, Vol.42, 114-119 (2001)
- 9) H. Abe, T. Hotta, T. Kuroyama, Y. Yasutomi, M. Naito, H. Kamiya and K. Uematsu: "Variation of Microstructure and Fracture Strength of Alumina Ceramics Made From Different Slurry Preparing Condition", *Ceramic Processing Science VI, Ceramic Transactions*, Vol.112, 809-814, published by Am. Ceram. Soc. (2001)
- 10) N. Shinohara, S. Katori, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, Y-I Cho and K. Uematsu: "Effect of Heat Treatment of Alumina Granules on the Compaction Behavior and Properties of Green and Sintered Bodies", *J. European Ceram. Soc.*, in press
- 11) M. Naito, A. Kondo and T. Yokoyama: "Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials. *ISIJ International*. Vol.33. 915-924 (1993)
- 12) 内藤：化学工学の進歩30，微粒子制御，「6. 粒子の構造・組成制御」（化学工学会編），p68-83, 1996年10月，横書店発行
- 13) 内藤：粒子設計工学，「第5章 粒子設計，粒子加工による素材・製剤開発」（粉体工学会編），p151-163, 1999年2月，産業図書（株）発行
- 14) 内藤，福井：「電池材料製造における粉体技術」，化学装置，Vol.43, No.5, 50-55 (2001)
- 15) T. Fukui, H. Okawa, T. Hotta, M. Naito and T. Yokoyama: "Synthesis of CoO/Ni Composite Powders for Molten Carbonate Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.84, 233-235 (2001)
- 16) T. Fukui, S. Ohara, H. Okawa, T. Hotta and M. Naito: "Properties of NiO Cathode Coated with Lithiated Co and Ni Solid Solution", *J. Power Sources*, Vol. 86, 340-346 (2000)
- 17) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi: "Morphology Control of the Electrode for Solid Oxide Fuel Cells by Using Nanoparticles", *J. Nanoparticle Research*, Vol.3, 171-174 (2001)
- 18) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi: "Morphology and Performance of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles", *J. Chem. Eng., Japan*, Vol.34, 964-966 (2001)
- 19) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi: "Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles", *J. Power Sources*, Vol. 110, 91-95 (2002)
- 20) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi: "Synthesis of NiO/YSZ Composite Particles for an Electrode of Solid Oxide Fuel Cells by Spray Pyrolysis. *Powder Technology*, in press

フラーレンの製法と応用 MANUFACTURE AND APPLICATION OF THE FULLERENES

吉田 五兵衛*
Gohei Yoshida

1. はじめに

1990年にKrätchmer, Huffmanらが抵抗加熱法とよばれる方法¹⁾でフラーレンを合成し、それをベンゼンやトルエンで抽出できることを発見したことが、フラーレンの単離に成功した最初の報告例である。この単離の成功後、フラーレンの基礎、及び応用研究が始まったと言っても過言ではないが、当時の事情としては研究者が自らフラーレンを合成するよりほかは無く、研究以前に、フラーレンを合成して精製するという壁が立ちだかっていた。このような環境のなかで、日本国内でもいくつかの企業がフラーレンの小型製造設備の販売、もしくはフラーレンの輸入販売などを始めたが、同様に欧州、米国でも研究機関にフラーレンを供給する会社が現れた。なかんずく、米国では抵抗加熱法でフラーレンを単離できることを発見したKrätchmerを発明者として米国アリゾナ州に本社を置くRCT(Research Corporation Technologies)社から出願された特許の独占製造権をもつMER(Material & Electrochemical Research Corp.)社が、アーク放電法を用いて1990年代初期から米国三菱商事(株)と共に研究用のサンプル販売を始めていた。

本荘ケミカル(株)では日本国内での商業生産を

開始すべく、1995年に米国アリゾナ州にあるMER社を始めて訪問した。ところで、フラーレンが自然界に存在することは、周知の事実²⁾であるが、自然界に存在する物から人為的に分離・精製して取り出された物質は自然界に存在する物質そのものではないから特許されるという物質特許の運用基準がある。その結果、RCT社が特許申請をおこなっていた欧州、米国、及び日本の内、日本では平成10年に特許番号第2802324号として特許公報された。この公報の36項に及ぶ請求項目のなかでC60やC70、及びその混合物が物質特許として認められたことは特筆されるべき内容となっている。

その後、フラーレン、カーボンナノチューブを商業化する気運のなかで1999年になって米国国内に於いて、RCT社、MER社、及び米国三菱商事(株)との間でFIC(Fulleren International Corporation)社が発足した。日本国内では1999年末にFIC社と独占特許実施契約を締結した三菱商事(株)と本荘ケミカル(株)との間で、フラーレンの事業化に関する協定書を締結し、フラーレン、カーボンナノチューブの市場開拓のためのサンプル出荷を始め、今日に至っている。

2. フラーレンの製造方法

フラーレンの製造方法としては単離技術の最初の報告例として、抵抗加熱法¹⁾があり、その後アーク放電法や、高周波誘導加熱法、プラズマ放電

*本荘ケミカル株式会社 取締役技術開発部長
〒572-0076 寝屋川市仁和寺本町4丁目19番7号
Tel. 072-827-3623 Fax. 072-827-6649
E-mail:yoshida@honjo-chem.co.jp

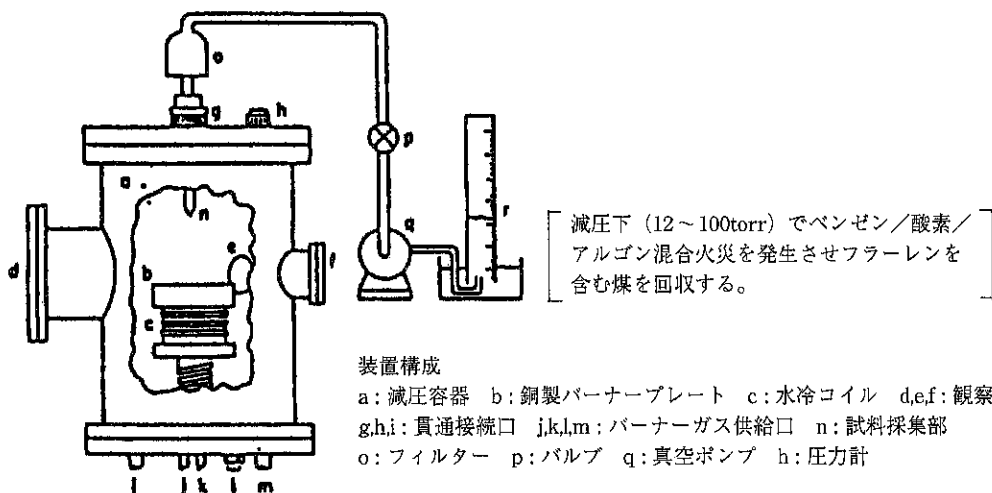


図1 燃焼法によるフラレン製造装置

法などが報告されているが、その詳細は成書³⁾や報告書に詳しく記載されているので割愛させて頂きたい。

このなかでも将来の最有力候補は、図1に示した米国MITのHoward教授が特許権を所有している燃焼法⁴⁾であろう。

この方法はベンゼン・アルゴン・酸素の混合ガスをチャンバー内で燃焼させる方法であるが、最近になって、三菱化学(株)がこの技術を自らのカーボンブラックの製造技術へ応用して大量生産へ

の道を開こうとしている。このため新たに設立されるフラレン製造会社である三菱化学系のフロンティアカーボン社 (FCC (Frontier Carbon Corporation) 社) には三菱化学(株)のほかナノテクパートナーズ投資事業有限責任組合からも出資しているが、このナノテクパートナーズ投資事業有限責任組合には本荘ケミカル(株)も出資会社として名を連ねている (図2参照)。

一方、MER社は1995年にRCT社からフラレンの独占製造権を受けると共に、その製造能力を

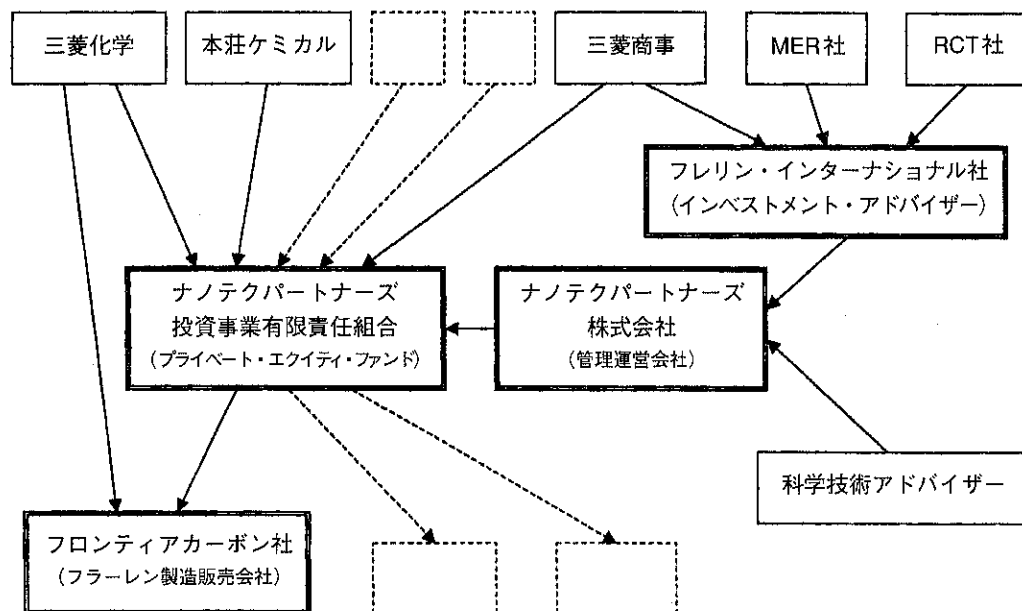


図2 ナノテクパートナーズ全体図

約3kg/月に高めていた。本荘ケミカル(株)は1999年に、この技術を導入することでフラーレンの更なる収率改善やカーボンナノチューブの製造とその改良にも取り組むと共に、市場開拓にも取り組んできたので今回はMER社から技術導入されたアーク放電法を紹介したい。

一般にアーク放電法は取り扱いが簡単なことと、操作が容易なため、現在ではいくつかのメーカーからも小型装置が市販されている。原理は至って簡単で、図3に示した様に、チャンバー内に炭素棒を向かい合わせになるようセットし、減圧真空排気したのち、100～400Torrのヘリウムガスを導入し、この炭素電極に通電して、炭素棒間のギャップを保ちながらアーク放電をさせることで、フラーレンを含有する煤を生成させる方法である。

この際、電流、電圧やギャップ調整、ガス圧をコントロールして収率を上げることに注力する必要がある。炭素電極に関しては、ロッドの直径を大きくすれば、フラーレン類の収量は増えるが、収率に関してはその直径が細い程良くなる傾向があるようである⁵⁾。

当社がMER社から導入したアーク放電装置で特徴的なことは、収率向上を目指し、水分を除去した後、ヘリウム圧力や、電流、電圧を調整して条件を最適化することで、カーボン電極の直径が最大2.5インチの太さのロッドまで反応させるこ

とを可能にしたことである。更に、炭素電極の密度なども重要なファクターであるが、種々試みて試験調査して最適条件を見出した結果、フラーレン類の収率は燃焼した炭素電極の重量に対し、10%程度まで向上している。

現在、本荘ケミカル(株)が生産しているアーク放電を用いた設備で製造出来るC60とC70、その他約15%程度混入している高次フラーレンとが入り混じった混合フラーレン類の最大生産量は約7kg/月程度である。この混合フラーレンをHPLCを用いて分離精製し、純度を99.5%以上に向上させたC60の最大生産量は、現在のところ約650g/月である。

3. フラーレンの用途

少し古い資料になるが、フラーレンの用途に関しては平成8年度 通商産業省委託調査として、社団法人日本セラミックス協会がまとめたニューカーボン産業対策調査研究報告書が平成9年3月に出版されている。この報告書のなかで、この時点までの新聞情報からの話題や、特許出願状況から見た応用分野などが、詳しく分類されている。本荘ケミカル(株)も1999年の設備導入以来、多くのサンプルを出荷してきたが、殆どは大学、もしくは企業の研究機関であり、実用化にはまだ少し時間がかかりそうである。しかしながら、これら

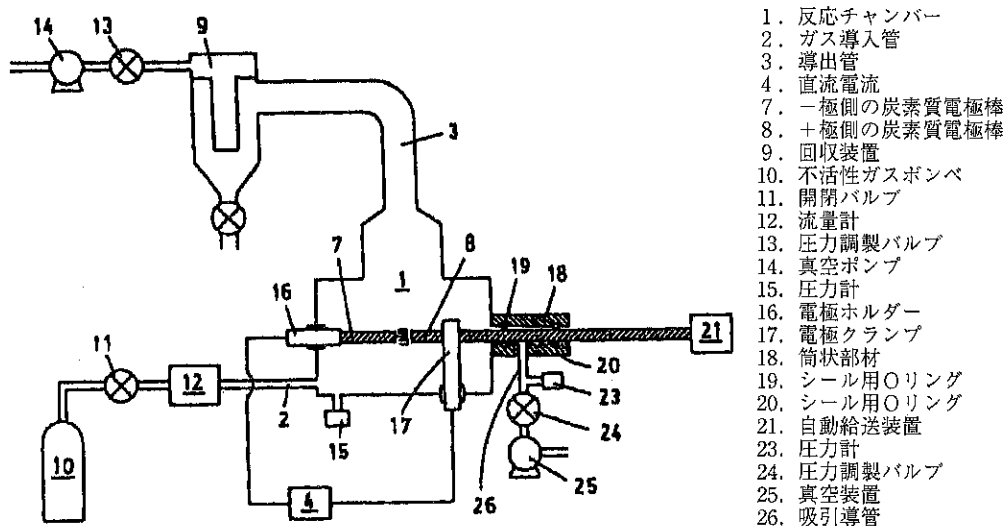


図3 アーク放電法の製造装置

の研究成果、及び出願特許のなかには、近い将来にフラーレンが、現在のカーボン材料並みに大量生産され、それに応じて価格が下がれば、実用化されていくものも数多くあるように思われる。ここでは、フラーレンを使った時にその特徴が発揮されると思われる最近の商品で、現在開発中の話題を二、三挙げてみたい。

・燃料電池

平成13年8月10付の朝日新聞にソニー(株)が発表した小型燃料電池はフラーレンにプロトンキャリアーの役割を持たせたもので、従来にない新規性があるように思われる。既に特許⁶⁾も国際出願されているが、その概略はまず既知の方法⁷⁾を用いてフラーレンに水酸基を導入して、ポリ水酸化フラーレンを合成し、さらに発煙硫酸と反応させて、ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルを合成して、これをプロトン伝導体として用いて燃料電池を形成するものである⁸⁾。従来品としてはパーフルオロカーボンスルホン酸膜(商品名ナフィオン(Nafion))などが知られているが、プロトン伝導体としての機能を発現させるためには水分の補充が必要であった。ソニーが発明したこのフラーレン誘導体を用いた燃料電池は、水分の補充が必要なく、しかも-40℃~約160℃の範囲という人間の生活範囲内の室温付近でも作動できるという画期的なものになっている。この燃料電池の開発に成功すれば、現代生活に欠かせない携帯電話やパソコンといった電化製品に幅広く応用され、エネルギーの補充が簡単で長寿命、軽量の電池になるものと思われる。

・抗がん剤としての水溶性フラーレン

京都大学の田畑教授が発明したフラーレンを用いた癌治療薬である⁹⁾。フラーレンに光を照射すると、酸素が一重項に励起されることが、見出されている¹⁰⁾が、この活性酸素をうまく利用して、がん細胞を破壊することで、治療薬として用いようとするものである。田畑等は、フラーレンががん細胞に移行し易いように、ポリエチレングリコールで修飾することで、水溶化を図っている。

その他、フラーレン誘導体の生理作用が調べられた例としては、以下の報告例¹¹⁾がある。

① 光依存的DNA切断

H. Tokuyama et al J. Am. Chem. Soc., 115 7918 (1993)

Y. Yamakoshi et al J. Org., Chem., 61 7236 (1996)

② 抗HIV活性(HIVプロテアーゼ阻害活性)

S.H. Friedman et al J. Am. Chem. Soc., 115 6510 (1993)

③ 骨芽細胞分化促進作用

T. Tsuchiya et al N. Biochem. Biophys. Res. Comm. 206 885 (1995)

④ 活性酸素感受性株における光依存的変異原性

N. Sera et al Carcinogenesis 17 2163 (1996)

⑤ ニトロアレン類の変異原生抑制効果

世良等 第10回フラーレンシンポジウム講演要旨集270頁(1996)

・その他

フラーレンで出願された特許内容を業種分野別に分類した報告書も上記平成8年度のニューカーボン産業対策調査研究報告書に詳しく記載されているので参照されたい。

4. フラーレンを大量供給するための製造コスト、及び技術的課題

アーク放電法で製造されるフラーレンは例えばトルエンのような可溶性溶媒で抽出後、HPLCで分離精製すれば、C60、C70、及びおおくの高次フラーレンから成り立つことが分かっている。

トルエンで抽出されたフラーレン類の成分の内、約80%はC60、他の約17%程度はC70で残り数%は高次フラーレンである。この混合フラーレンをそのまま出荷する場合の現在における販売価格はグラム当たり1800円以上であるが、その個別の販売価格はその出荷量に応じて段階的に分けている。将来のコストを勘案すると、アーク放電法に用いる原料となるロッドが炭素材の成型品であること、及びフラーレンの収率と炭素材の密度には相関関係があることもあって原料炭素材が限定されるため、大量生産しても、アーク放電法で作るフラーレンが炭素材の単価に加工費代と生成する煤からの収率(約10%)を加算しなければなら

らないため、原料炭素ロッドと比較して大幅に安くなることは期待できそうもない。

これに対し、近い将来大量のフラーレンを供給できそうな方法としては、前述の燃焼法であろう。現在はHaward教授の特許を用いて米国のTDA社が、40g/Hのフラーレンを製造できる設備を設置しているが、FCC社がこの技術を応用した量産設備を設置し終える2007年頃にはグラム当たり¥100～¥10にまで下がると新聞発表されている。

5. フラーレン類の分離・精製の問題

混合フラーレンをそのまま用いる用途には、前述したフラーレン類の販売価格が適用されていくであろうが、純度が要求される用途にはその要求純度に応じた段階的な供給価格を提供することが大事であろう。アーク放電法で作られたフラーレン類は前述した如く、C60やC70、高次フラーレンの混合物から成り立っている。溶媒を用いて混合フラーレン類を溶解分別することで、C60の含有量を混合フラーレンの含有量である80%から95%以上に高める技術は既に開発済みであり、本荘ケミカル(株)とFIC社を共同出願人として特許申請中である。この技術を用いると、図4に示した如く、溶解槽のみの化学操作で簡単にC60の濃度を95%以上に高められるので、一ロット当たりの重量が大きくなっても容易にスケールアップが可能である事と、残り5%の不純物成分が殆どC70であるために、単にC60含有量が高ければ良いという応用用途に対しては、将来的には混合フラーレンよりも多少高い程度の価格で供給が可能になるであろう。

しかしながら、C60やC70のフラーレンの純度

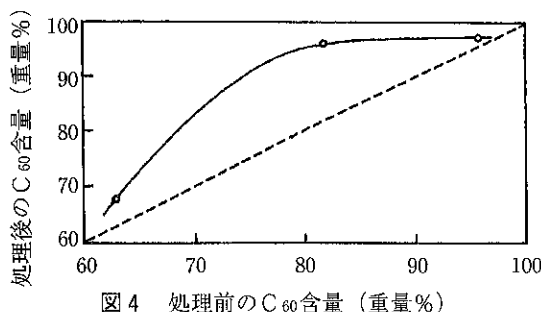


図4 処理前のC60含量 (重量%)

を99.5%以上に上げるとなるとやはりHPLCを用いて精製しなければならない。この場合、あるカラムメーカーから提案されている分取用カラムは最大で50φ×250Lの大きさであるが、このカラムでできる最大生産能力は1ヶ月、C60換算で2.5kg程度である。勿論、カラムの本数、大きさを増せばその分、採取できるC60、C70は増えるが、カラムは消耗品であり、その価格が一本当たり1000万円以上することを勧奨すると工業的な用途は期待できないように思われる。しかしながら、医学分野でのフラーレン誘導体を用いた創薬研究用途も前述した如く、緒についたばかりであるので、高純度品が要求される分野としては、この分野が最も期待できるように思われる。

その他のフラーレンの精製方法としては、カリックスアレーンを用いた方法が提案されている¹²⁾。

この方法は分離、攪拌などの化学操作だけで、特別な分離操作は必要としないメリットはあるが、99.5%以上のC60高純度品を一回の反応操作だけで得ることはできないとされている。ところで、カリックスアレーンは繰り返し使用可能とされているが、フラーレンとカリックスアレーンは1:1で錯体形成するので、モル比で換算すれば、フラーレンと同モル数に相応する量以上が必要となるので、フラーレンの生産量に比例して必要となるカリックスアレーンも大量に製造しなければならない。その時の量産技術の確立、それに伴う化審法、労働安全衛生法などの法規上の問題をクリアする必要があるが残っているため、解決すべき問題点はまだ残っているように思われる。

6. おわりに

米国では2000年1月にナノテクノロジー分野を重点戦略分野とすることを当時のクリントン大統領が打ち出した。この分野に資源の集中投資、体制の整備を着々と進めて研究開発を加速しつつあり、予算に関しては、2000年度予算から毎年増加しつつあり、2002年度には2001年度を上回る約\$520Mが計上されている¹³⁾。日本では2000年1月に発足した内閣府・総合科学技術会議の答申に基づいて閣議決定された同年3月の第2期科学技術基本計画¹⁴⁾でナノテクノロジーが重

点分野のひとつに挙げられて、現在では産官学の研究開発が大幅に強化されつつある。これを裏付けるかの様に、日本経済新聞の2001年3月28日付けの夕刊には東大・阪大・東工大、理研や富士通などでナノテク研究所を相次いで設立する内容の記事が記載されている。

政府が発表したこのナノテクノロジー構想には、素材に限らず、微細加工技術及び、通信、バイオ、など多岐にわたる応用分野なども含まれているが、フラーレンの発見に対しノーベル化学賞が授与されたのが1996年であり、あたかもその構想の先鞭のようになってしまった感がある。

1995年に訪米し、MER社のLoutfy社長と話をした折、新奇なカーボン同素体であるフラーレンの発見者はノーベル賞を取るであろうということを話し合ったのが昨日の事のようなのである。その頃、フラーレンをビジネスにしようとしていた三菱商事(株)の話し掛けに応じた日本の会社は本荘ケミカル(株)以外に無かったように聞いていることを思えば現在の世の中の動きは誠に慌しく感じる。その後、ナノテクノロジーの代表格のひとつであるフラーレンには、大量生産を目指す会社が出現し、2007年には現在のカーボン並みの価格で供給することを明言していることを思えば、現在研究が行われているさまざまな分野で近い将来、商品として成功を収めるものも数多くあるように思われる。

ところで、今回はフラーレンを話題にしたので、ナノチューブの件に付いては、特に述べなかったが、アーク放電法では製造条件を変えるだけで結晶性のよいカーボンナノチューブも生産できる。ナノテクノロジーのもう一つの代表格であるこのナノチューブも最近では気相法で量産することを発表する会社が数社現れている。将来の平面ディスプレイを目指すFEDなどで、エミッターとしての機能が要求される分野にはアーク放電法でつくった結晶性のよいカーボンナノチューブのほうが適しているとされ、これを使って、32型・38型のFEDを量産しようとする発表も現れている¹⁵⁾。この際、カーボンナノチューブを塗布することでエミッターを形成する方法を用いると対角42インチ基板ガラス1枚当たり2g程度あればよいと言われているので、FEDが大画面ディスプレイ

として成功した場合でも、その使用量から勘案してアーク放電法でカーボンナノチューブを量産して供給することも十分可能な分野である。一方、気相法で作られるナノチューブはその直径に対する長さが長い点で、プラスチック用の添加物としてその導電性の機能を利用する用途が開けつつあり、将来は要求される機能に応じたナノチューブの住み分けができるのではないかと考えている。

参 考 文 献

- 1) W.Krätchmer et al., Nature 347 354 (1990)
- 2) 篠原久典 化学総説 学会出版センター (1999) 43 93
- 3) 三重野哲 化学総説 学会出版センター (1999) 43 33
- 4) J.B.Howard et al., Carbon 30 8 1183 (1992)
J.B.Howard et al Nature 352 139 (1991)
- 5) L.D. Lamb and D.R.Huffman, J. Phys. Chem. Solids, 54 1635 (1993)
- 6) PCT/JPOO/04864
- 7) L.Y.Chiang et al., J. Org., Chem., 59 3960 (1994)
- 8) K.Hinokuma, M. Ata Chemical Physics Letters 341 442 (2001)
- 9) Y. Tabata, Y. Ikada, Bio Industry. 14 7 30 (1997)
- 10) J.W. Arbogast et al J. Phys. Chem., 95 11 (1991)
- 11) 平成8年度 通商産業省委託調査ニューカーボン産業対策調査研究報告書72頁
- 12) T.Tsuyoshi et al. 化学 (1995) 50 6 347
- 13) <http://www.nano.gov/>
- 14) <http://www8.cao.go.jp/cstp/kihonkeikaku/kihon.html>
<http://www8.cao.go.jp/cstp/project/nanotech/index.htm>
- 15) 「フラットパネル・ディスプレイ2002 戦略編」196頁 日経BP社

ナノ粒子を用いた粒子複合化とDDS開発への応用

横山 豊和*

Toyokazu Yokoyama

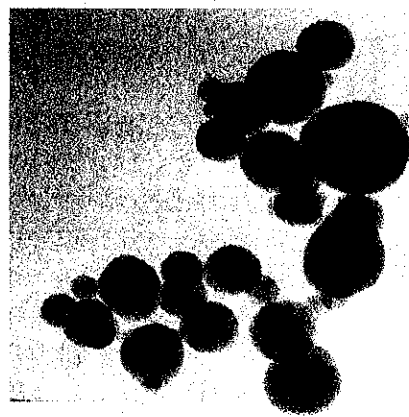
1. はじめに

近年ナノ領域の超微粒子や微細構造体の作製、評価ならびにその応用を取り扱うナノテクノロジーが注目されている。ナノ粒子は比表面積が大きく、種々のサイズ効果を示し、反応性、吸収性等に富むなど、様々な優れた特徴を有しているが、粉体としては付着・凝集性が強く、また材料として不安定性が強いという問題を含んでおり、単独では十分な機能を発揮できない場合が多い。そこでこれらのナノ粒子をミクロン粒子等と複合化することにより高機能化を図る様々な試みがなされている。ここでは、最近弊社で展開しているナノ粒子製造技術と、乾式ならびに湿式での粒子複合化技術について紹介したい。またこれらの医薬品製造への応用の一例として、ナノ粒子を用いたDDS製剤の粒子設計に向けた粒子複合化の展開の可能性についても述べる。

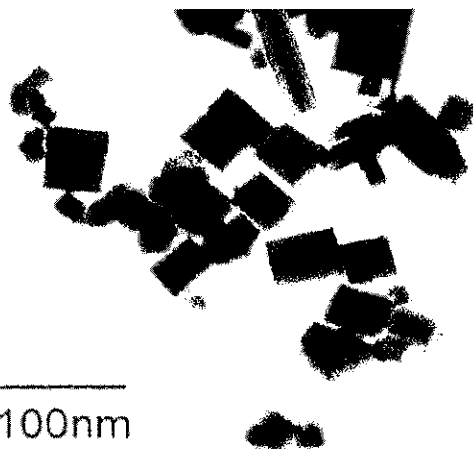
2. 新しいナノ粒子作製法

ナノ粒子の作製方法には、気相、液相、固相法と様々な種類があり、それぞれについて活発な研究がなされている。その一つとして、最近米国で開発され、本年弊社で技術導入したジュールクエンチ法について簡単に紹介する。この方法は、液体状のプリカーサを噴霧して高周波プラズマ中で

反応させて超微粒子を作るもので、酸化物が主体であるが、条件によっては金属あるいは窒化物等



a) カルシウムシリケート



b) 酸化タングステン

図1 ジュールクエンチ法によるナノ粒子のTEM写真

*株式会社 ホソカワ粉体技術研究所
(〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9)
Tel. (072) 855-2231

の超微粒子の作製も可能である。また、複数種類の材料を混合したブリカーサを用いることにより、組成を制御した化合物の作製ができる。図1に本方法を用いて作製したナノ粒子の電子顕微鏡写真の一例を示す。

本手法の最も特徴的な点は、生成した粒子を急激に冷却する点で、これによって微細な粒子を作ったり、あるいはアモルファス化を図るなど、従来とは異なった特性を持つ微粒子を発生させることができる。本手法のもう一つのメリットは、1つの反応器で処理量が数kg/hのオーダーの製造が可能で、量産性がある点である。

3. MCB法によるナノ粒子の複合化

弊社では最近、熱に弱い材料の低温処理も可能な低温連続式粒子複合化装置ナノアクチベータを開発した。そしてこれらを用いて、新しい粒子複合化手法としてMCB（メカノケミカル・ボンド）技術を展開している。これは活性度の高いナノ粒子を用いて、高密度のエネルギーを加えることにより、材料間の強力な結合を実現し、新しい素材の創生を目指すものである。その機構は材料の特性によって大きく異なるが、本手法では雰囲気温度を常温以下に下げることにより、熱による融着を起こさずに粒子間の結合を図る工夫がなされている。

これらの粒子複合化法の大きなメリットは、ボンディングする材料として、有機、無機、金属物質等多種類の材料の組み合わせが可能なことである。このようにして、様々な材料を用いて、化粧品、トナー・塗料、機能性フィルム、電池・磁石材料、触媒、フィラー、食品・医薬品など広範な用途に用いられ、材料の高機能化が図られている。たとえば、樹脂粒子の表面に無機物質のナノ粒子を複合化し、分散させることにより、透明性を維持しながら、樹脂強度の強化や、ガス・水分などの透過性の制御を図るニーズも大きい。また、球形鉄粒子表面に無機超微粒子をボンディングし、成形・熱処理することにより、金属マトリックスの中に絶縁体のネットワーク構造を作り、磁石特性を向上している例もある。さらに、リチウムイ

オン2次電池の正極材料の活物質に導電性材料カーボンブラックを添加する処理においては電気的な電池特性の向上（図2）とともに、ペーストの流動性向上による溶媒量の低減効果などが明らかになっている¹⁾。

このような様々な材料でMCB処理は、微粒子の分散性・結合性に極めて優れており、これまでミクロンサイズの粒子にナノ粒子をボンディングする場合が多かったが、MCB処理ではナノサイズの粒子同士のボンディングも実現している。図3はカーボンナノチューブ（CNT）の複合化を試みたもので、直径100nmのCNT粒子の表面に、150nmの粒子がボンディングされている。これらの材料はたとえば電子部品材料や導電性樹脂フィラーなどへの応用が考えられる。

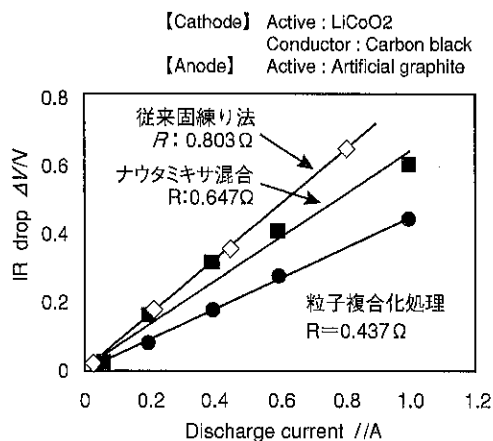


図2 粒子複合化によるリチウムイオン電池の内部抵抗の低減効果

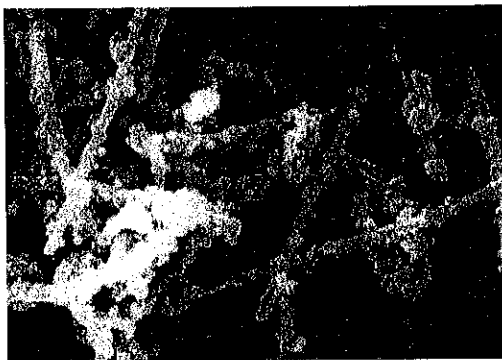


図3 多層カーボンナノチューブとナノ粒子のMCB処理

4. 湿式ナノ粒子複合法

ナノ粒子の複合法手法として、溶液やスラリーを用いる湿式法がある。湿式での粒子複合法やコーティング、造粒のために、弊社で開発した流動層造粒機アグロマスタには、粉体流動層にバインダ液あるいはコーティング液を添加する型式（PJ型）と、溶液やスラリーを噴霧乾燥し、造粒ないしはコーティングによりナノ粒子を複合化する型式（SD型）がある（図4）。前者のPJ型では、パルスジェット方式により、微細造粒、微細コーティングが可能であり、流動層、転動、攪拌造粒機構の組合せと、パルスジェット方式による強力な分散機構の採用によって、顆粒体の大きさ、形状、密度だけでなく、図5にあるように粒子構造

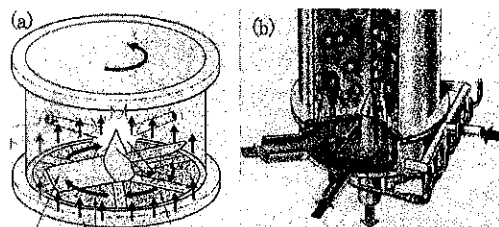


図4 流動層造粒機 アグロマスタの原理図
(a) 粉体流動層液体添加型（PJ型）
(b) 噴霧乾燥型（SD型）

の制御も可能となっている²⁾。一方後者のSD型では、溶液からの析出や、スラリーの噴霧によって、ナノ粒子によるコーティングや顆粒体作製が可能となる。これらを組み合わせることによって、様々な分野で高機能性微粒子の作製が行われている。

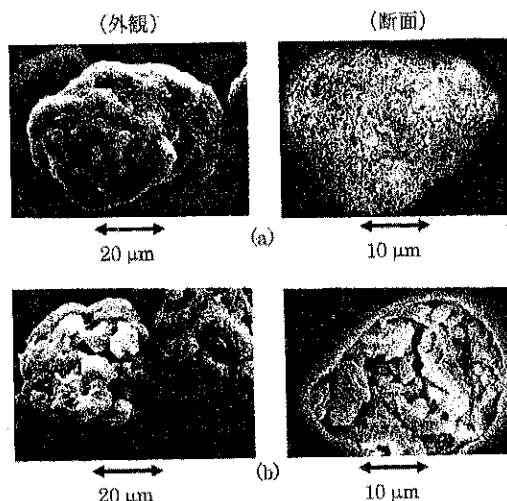


図5 流動層造粒機アグロマスタによる粒子構造制御例

(a) パルスジェット使用せず
(b) パルスジェット使用
(原料：ジクロロフェナクナトリウム)

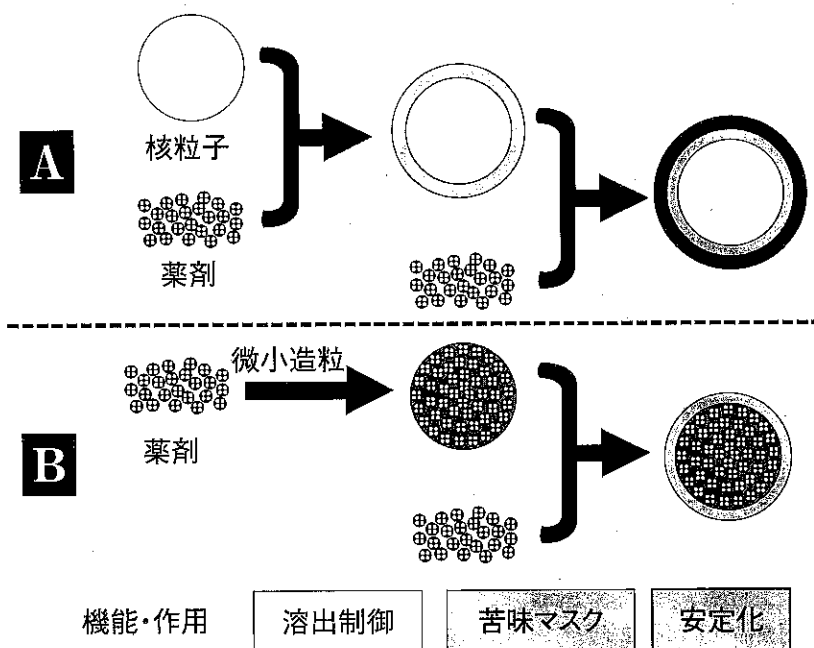


図6 機能性医薬品創製のモデル例

5. ナノ粒子を用いた粒子複合化によるDDS開発

上記のような粒子複合化法を用いて、現在一つの応用分野として、DDS製剤への適用の検討を進めている。たとえば、図6は機能性医薬品創製のための複合化のモデル例を示したもので、乾式のボンディング技術を用いてキャリア粒子の周りに薬物を被覆したり、あるいは薬物を湿式法で造粒した後、その周りに乾式ボンディング法で表面層を形成するなど様々なパターンが考えられる。これらによって薬物の溶出制御を行ったり、苦味成分を口腔内で解けるのを抑えたり、あるいは薬物の安定化を図るなどの用途が考えられる³⁾。図7はキャリアの上に薬物をボンディングした例で、ここではゲスト粒子を数度に分けてボンディングすることにより多層被覆層が形成されている。このような構造により薬物の徐放性の制御が可能となる。このモデルは、ミクロンレベルの粒子についても十分適用できる手法であるが、これにナノ粒子を応用することによりその効果を大幅に向上できる可能性がある。

5.1 ナノ粒子応用のメリットと課題

ナノ粒子は吸収性等に優れ、その活用が期待されているが、それが抱えている凝集性や不安定性

などの問題を解決しながら、本来の特徴を生かす粒子設計が重要となる。この課題に対して、本年1月にNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）の基盤技術研究促進事業として「生体適合性の高分子ナノコンポジット粒子を応用したDDS開発」のテーマ提案が採択された。この主な内容は、岐阜薬科大学 川島教授らにより開発された球形晶析法によって作製されたナノ粒子を用いて、薬物を封入した高分子ナノ粒子を作製し、これを複合化することによって、高性能な吸入製剤を開発するための基盤技術を確認することを目指すものである。

図8は骨粗しょう症薬カルシトニンをミクロン粒子とナノ粒子で経肺投与した結果で、カルシト

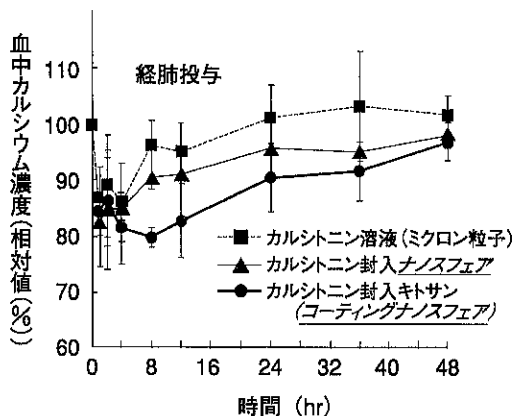


図8 ナノ粒子を利用した薬物送達効果例

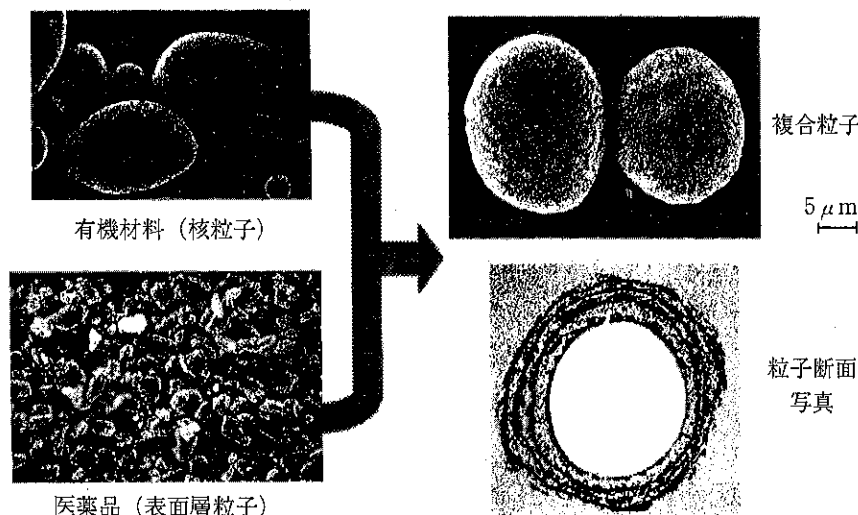


図7 MCB法による有機キャリアと医薬品の複合化例

ニン封入ナノスフェアの方が、基準となるミクロン液滴よりも効果が大きく、しかも持続性のあることを示している⁴⁾。さらにこのナノスフェアをキトサンでコーティングすることにより効果がより強くなっている。また、ナノ粒子の別の使い方として、疎水性の薬物の表面を親水性のナノ粒子でコーティングすることにより水との親和性を改善し、分散、吸収性を向上させる効果が大きいことが知られている⁵⁾。このようにして、ナノ粒子は製剤において様々な優れた特性を持っておりこれらの活用が期待されている。

5.2 吸入製剤への応用に向けて

近年、患者への肉体的負担の軽減や薬剤の投与過多による副作用の低減等を目指して経肺製剤、粉末吸入製剤への関心が高まっている。吸入製剤の設計に当たって、まず重要な要素として、粒子が肺の深部まで到達するために、図9にあるように空気力学的径が1から7 μm 程度であることが必要である。しかし、このような微粉体では通常付着力が強く、吸入器内部での残留率が多くなる

ために、数十 μm 程度の流動性の良い粉体に加工する必要がある。このためには、数十 μm のキャリアを用いたキャリア法、ないしはナノ粒子の顆粒体を作る造粒法などがある。そこで乾式機械的粒子複合法を用いてキャリア粒子に薬物粒子をボンディングしたり、あるいは上述の湿式造粒により顆粒体を作製することを目指している。ここでポイントとなるのは、図10にあるように吸入器で吸引した際に薬物とキャリアが速やかに分離

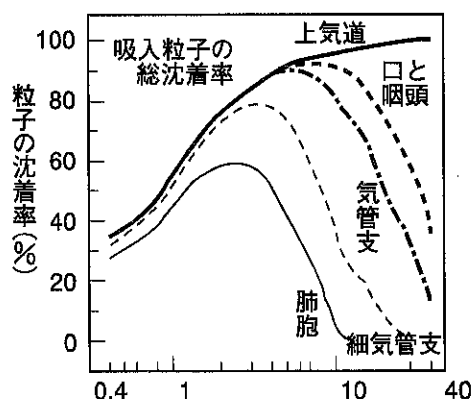


図9 経肺製剤と空気力学的径との関係

[球形晶析法]

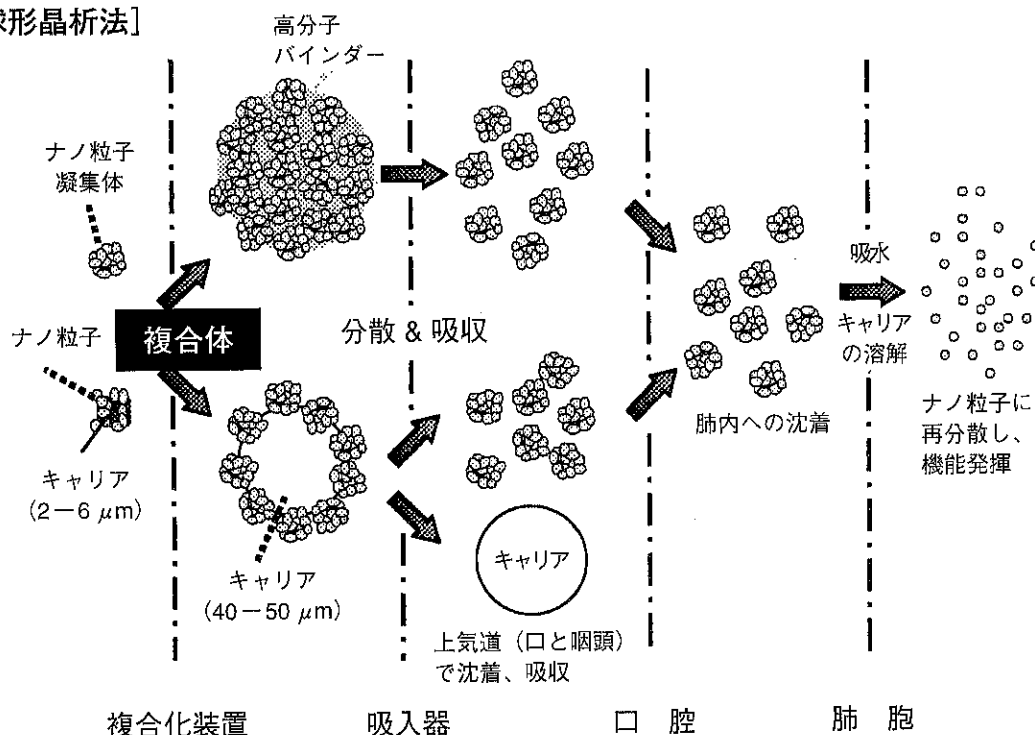


図10 ナノコンポジット粒子による経肺用DDSの設計

したり、顆粒体の場合は容易に数 μ mの粒子に分散され、かつ最終的には肺胞内に到達して容易に分散・吸収され、吸収率を高めることが重要な課題となっている。

これらのナノ粒子設計を行い、これを実際に製造していく基盤技術として今回C-SIP仕様の流動層造粒機を世界に先駆けて開発することに成功した。これは、金属焼結フィルタを使用して、その自動高圧蒸気滅菌法を確立すると共に、洗浄時に気・液通路面積を拡大できるようにした特殊な2流体ノズルを取り入れた新しい流動層造粒装置である。実際の製造プロセス技術の確立に当たっては、粒子設計のソフトの面と装置のハードの開発を並行して進めていく必要がある。

6. おわりに

ナノ粒子は物質の応用面において魅力的な材料形態であり、大きな展開の可能性を秘めており、実際様々な用途が開発されつつあるが、これをさらに発展させるためには、最終製品の目的に適った粒子設計が重要であり、今後ユーザ側とメーカー側との協力によりさらに進歩していくものと考えられる。その際、用途にもよるが、量産性やコストダウンが重要な因子となってくるケースも多いと考えられる反面、様々なアイデアの導入により、質的にはるかに高付加価値な材料に仕上げていくことが強く望まれている。このような観点より、今後もハードとソフトが融合した役に立つ開発を進めていきたいと願う次第である。

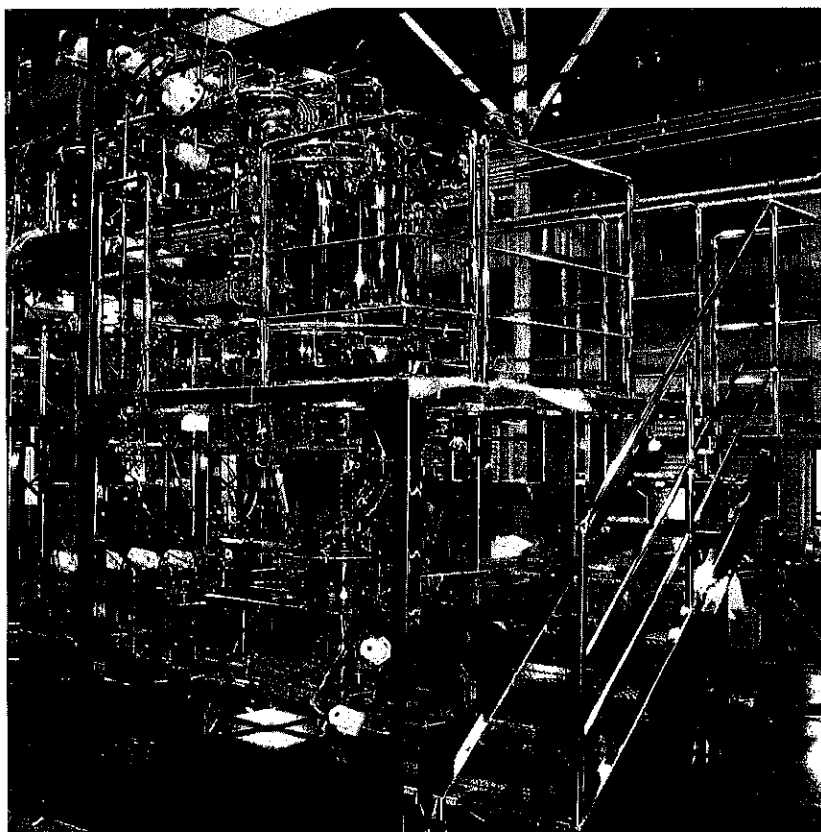
参 考 文 献

- 1) 門脇宗広, 猪木雅裕, 横山豊和, 大石鮎太:
「機械的粒子複合化装置を用いた電池の高性能化」, 第36回技術討論会(平成13年6月26, 27日, 東京)・テキスト「電池の高性能化と粉体技術」, p.70 (2001)
- 2) 辻本広行, 横山豊和, 関口勲: “パルスジェット分散機を搭載した転動流動層造粒装置による微細顆粒の調製とその顆粒特性”, 粉体工学会誌, 35 (4), 256 (1998)
- 3) Y. Inoue, H. Tsujimoto and T. Yokoyama:
"Particle Design of Pharmaceutical Products with Fine Bonding Technology", Proc. of 4th World Congress on Particle Technology, Sydney, (2002), No. 769
- 4) Y. Kawashima, H. Yamamoto, H. Takeuchi and Y. Kuno: "Mucoadhesive DL-Lactide/Glycolide Copolymer Nanospheres Coated with Chitosan to Improve Oral Delivery of Elcatonin", Pharmaceutical Development and Technology, 5(1), 77 (2000)
- 5) Y. Kawashima, T. Serigano, T. Hino, H. Yamamoto and H. Takeuchi: "A New Powder Design Method to Improve Inhalation Efficiency of Pranlukast Hydrate Dry Powder Aerosols by Surface Modification with Hydroxypropylmethylcellulose Phthalate Nanospheres", Pharma. Res., 15(11), 1748 (1998)

C-SIP型流動層造粒・コーティング・乾燥装置

アグロマスタ AGM-SD-CSシリーズ

粉体システムカンパニー*



無菌製剤製造プロセス
バリデーション用試験
装置
AGM-35SD-CS
(バッチ換算処理用10-
30リットル)

無菌・無塵製剤の画期的新乾燥・造粒技術

アグロマスタ AGM-SD-CSは自動洗浄 (CIP) と自動高圧蒸気滅菌 (SIP) を可能とした流動層造粒乾燥装置で、昨今の無菌・無塵製剤機械の省

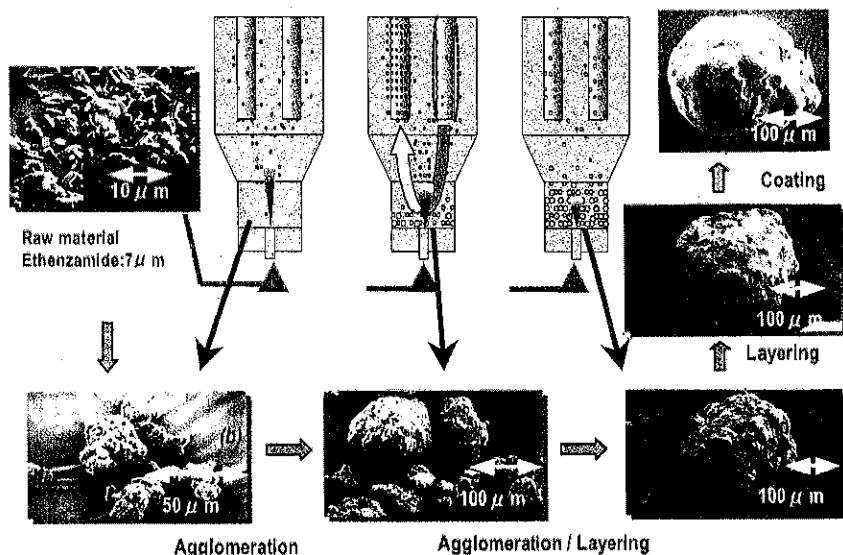
エネ化を目指した新しいニーズに基づき開発されました。

無菌・無塵環境が求められる用時溶解注射剤製造プロセスにおいて、「凍結乾燥」のみによって行われてきた乾燥粉末製造法に対し、「次世代の技術」としての応用が進められています。

*ホソカワミクロン株式会社

(〒541-0048 大阪市中央区瓦町2-5-14)

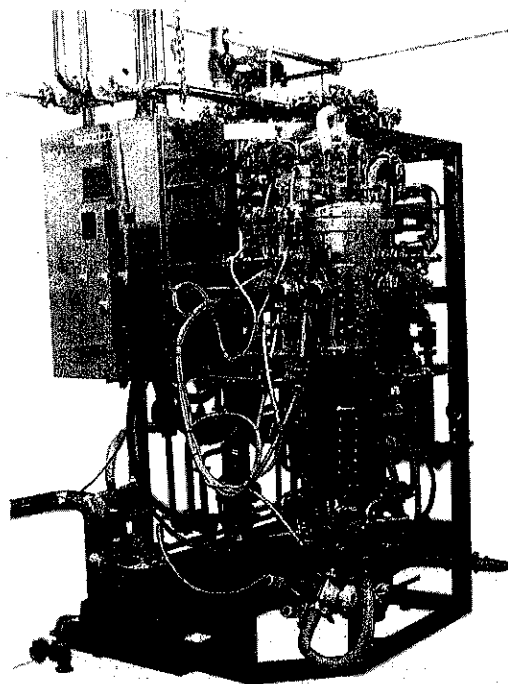
Tel. (06) 6233-3960



アグロスタ SD-CS の特徴

クローズド化された1ユニット内で、液体原料を直接噴霧流動乾燥させることにより乾燥微細粉末や顆粒を作製できます。コンタミネーションの無い環境下で、凝集の少ない数ミクロンオーダーでの微細粒子生成やマイクロコーティングも可能

であり、噴霧後の流動乾燥を継続すれば、スプレードライヤーでは達成不可能なごく低水分の乾燥製品を得ることが出来ます。スペースユーティリティ、イニシャル及びランニングコストの面で、従来の「凍結乾燥法」に大きなアドバンテージを持つことから「次世代の画期的技術」として検討が進められています。



無菌製剤バリデーション評価用のラボ試験装置
AGM-2SD-CS (バッチ換算処理用1-2リットル)

適用分野

C-SIP 機能

□用時溶解注射剤（ワクチン、抗生物質、インターフェロン、各種抗がん剤、酵素系試薬などの無菌製剤）の乾燥、造粒

CIP 機能

□各種高性能経口製剤のコーティング・造粒・乾燥

本体構造

- C-SIP構造（本体材質：SUS316L、洗浄・滅菌性、清掃性、非付着性、耐食性などが考慮された設計）
- 粉接部はバフ（#400グレード）+EP（電解研磨／不動態化処理）仕上げ（ $R_{max} 0.6 \mu m$ ）。
- 蓋、本体は容易に開閉及び昇降できる構造。
- 本体接合部は、処理物の滞留の無い構造。
- 装置外面は洗浄可能な防水構造。
- 特殊開発された「微粒子発生用二流体ノズル」、
「特殊ステンレス製フィルタ」及び「固定式洗浄ノズル-特願2001-304072（2001）」などの最新の機能部品を搭載。

“粉砕”誌投稿規定抜粋

1. 原稿の種類

1.1 研究報告

粉体工学に関連する完結した研究で、他誌に未発表のもの、和文の著者摘録と英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英訳して下さい。なお、研究報告には査読があります。

1.2 技術報告

粉体工学に関連する工業化試験、工業装置の運転あるいは設計法に関する研究成果をまとめた内容のもの。なお、技術報告にも査読があります。

1.3 総説(解説および講義も含む)

粉体工学に関連あるいは寄与する分野の解説的記事。この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的にわかり易く説明したもの。

1.4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要なと思われる内容をもつもの。粉体工学に関連する問題に対する意見あるいは討論、本誌に発表された研究論文に関する補遺あるいは意見を記述したもの。

1.5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におこなったもの。

1.6 随筆

1.7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお領けいたします。

4) 掲載済の原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷50部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573-1132 枚方市招提田近1丁目9番地

株式会社 ホソカワ粉体技術研究所

“粉砕”編集事務局宛 (Tel 072-855-2220)

原稿募集

“粉砕”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に関係する研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿されるようお願いします。ご一報いただきましたら、原稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 平成15年12月末日

原稿締切 平成15年8月末日

編集後記

* (財)ホソカワ粉体工学振興財団主催、ホソカワミクロン(株)後援にて、「第35回粉体工学に関する講演討論会」が平成13年9月11日「ナノ粒子材料への期待」のテーマで、「第36回粉体工学に関する講演討論会」が平成14年8月30日「ナノ粒子の産業界への展開」のテーマでそれぞれ開催された。その講演を特集として本誌に掲載した。

* 粉体技術談話会主催、ホソカワミクロン(株)後援にて平成14年1月18日、「第8回ホソカワ粉体工学シンポジウム」が「機能性微粒子の設計-粒子設計のためのシミュレーション-」というテーマで開催された。そこでの発表の一部も本誌に掲載した。

(T.K)

“粉 砕” No. 46 2002年

平成15年1月18日 印刷

平成15年1月18日 発行

編集発行責任者 横山 豊和

発行所 株式会社 ホソカワ粉体技術研究所
大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所 ナニワ印刷株式会社
大阪市北区天満1丁目9-19

最高峰を形成する製品群 山麓に広がる周辺技術 粉体技術のホソカワ

混合

ナウタミキサ
タービュライザ(TX)
サイクロミックス(CLX)



CLX

分級

ミクロンセパレータ(MS)
ターボブレックス(ATP)
TSPセパレータ(TSP)
TTSPセパレータ(TTSP)



TTSP



MS

乾燥

ドライマイスタ(DMR)
ソリッドエアー(SJ)
トールスディスク(TD)



DMR

造粒

アグロマスタ(AGM-PJ/SD)
ブリケットマシン



AGM-PJ

粉碎

ACMパルペライザ(ACM-A/SB/EC)
カウンタージェットミル(AFG)
コントラブレックス(CW)



ACM-A



ACM-2EC

メカノフュージョン

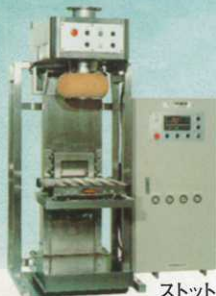
メカノフュージョン(AMS)



AMS

ハンドリング

ストット充填・計量装置
デンスパック



ストット充填・計量装置

測定

パウダテスト(PT-R)
イースパートアナライザ(EST)
エアジェットシーブ(LS-N)



PT-R

アプリケーション

医薬(製薬・コンテインメント)
ダイナックス焼却システム
再生PETフレーク固相重合
粉体塗装ブース
受託加工 他



プロセステクノロジーで未来を拓く

ホソカワミクロン 株式会社



〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL(06)6233-3960 FAX(06)6229-9250
〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL(03)5248-5700 FAX(03)5248-5709

その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています。