

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」

平成 18 年度採択研究代表者

前田 英明

(独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 グループ長)

「マイクロ空間場によるナノ粒子の超精密合成」

1. 研究実施の概要

本研究は、マイクロ空間化学合成技術、いわゆるマイクロリアクター技術をナノ粒子合成反応の精密解析ツールとして応用し、ナノ粒子生成過程を精査・解析することで、ナノ粒子利用時に要求される種々の付随的要件を満足するような最適合成ルートの選定指針確立と製造プロセスへの展開を目的とする。本年度は、以下の項目に関して検討した。

- 1) コンビナトリアル合成システムの構築： コンビナトリアル合成システムの検討を始めるにあたり、一連の合成器に使用する各要素の連結方法並びに出口にて合成過程通過後の溶液をオンラインで分析する方法に関する検討を行った。
- 2) in-situ 測定システムの設計と構築： マイクロリアクターの流路の限定された微小な空間の物質の局所構造を X 線吸収分光法によって精密に調べるために使用されるマイクロリアクター位置精密制御装置を試作した。
- 3) 計算機シミュレーション技術の開発： 上記コンビナトリアル合成システムおよび in-situ 測定システム構築の基礎となる、熱流体シミュレーションを開始した。数値流体力学ソフトウェア FLUENT を使用し、マイクロ流路内の流体温度分布特性の把握に着手した。
- 4) 各種材料合成： Cu ナノ粒子に関して、種々の溶媒（エーテル系、直鎖系炭化水素化合物、水）中での反応のスクリーニングを行った。その際に、用いた原料塩、還元剤、錯化剤（沸点が 200°C 前後以下の物とした）の反応性の高さに序列をつけた。ZnO ナノ粒子についても溶媒、原料、界面活性剤等の反応系の検討を行った。Cu-フタロシアニンナノ粒子に関しては、種々の溶媒への溶解性を試験し最適溶媒の探索を開始した。

本年度は本格的な研究を開始するための準備期間的な位置付けであったが、研究は概ね計画通りに進捗した。

2. 研究実施内容

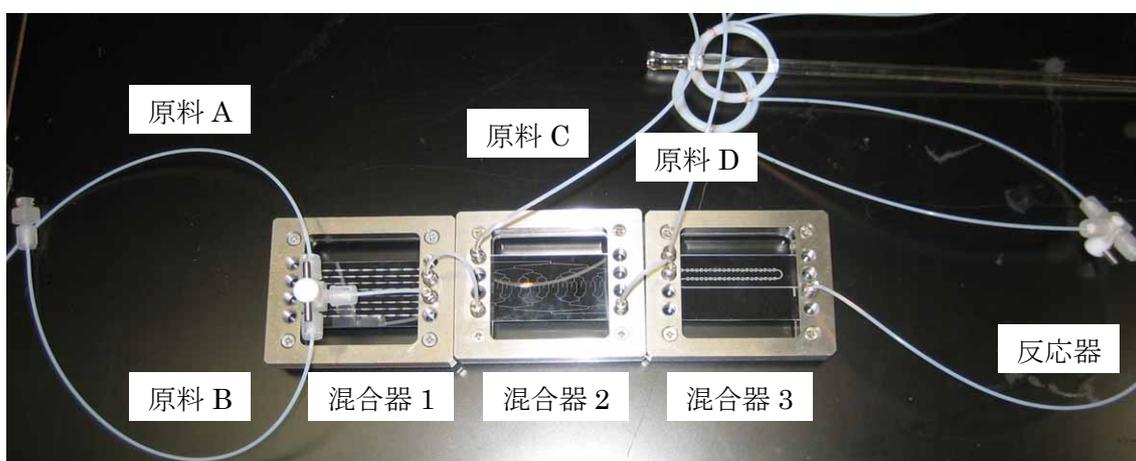
① コンビナトリアル合成システムの構築

本年度は、コンビナトリアル合成システムの検討を始めるにあたり、一連の合成器に使用する各要素の連結方法などを検討した。また、出口付近にて、合成過程通過後の溶液をオンラインで分

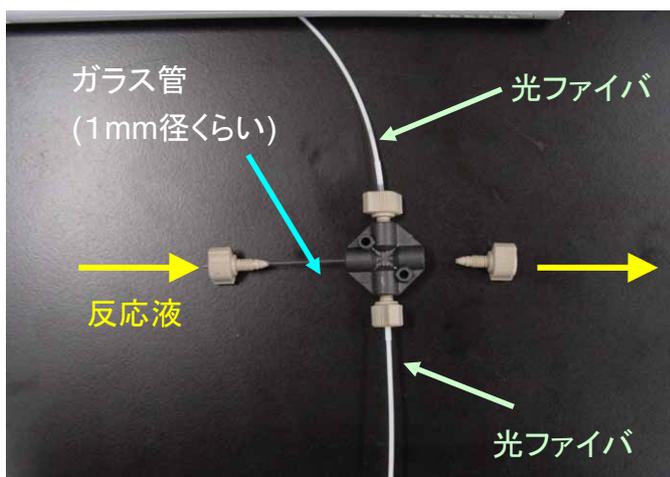
析する方法に関する検討を行った。

コンビナトリアル合成システムに含まれる各要素には、混合器と反応器部分、およびそれらを接続する部分がある。各要素をどのような形態のものとするべきかは、行う合成によって異なる。そのため本年度は、混合器には性質の異なる 3 種類のもの（流路が連続的に変化を繰り返すもの、溶液の上下分割と左右統合を繰り返すもの、溶液の分岐を繰り返すもの）を準備した。このような視点で作成した試作品の写真、および構成の概略を示したものが下図である。

このような試作器に溶液を送液したところ、3 つの混合器ともに、良好な混合を確認できた。今後は、目的の合成によって、各要素の接続順、繰り返しの必要回数、流速、温度などを選択することにより使用する予定である。



オンライン分光部位に関しては、右図に示したような形態のものを作製し、吸収スペクトルが得られることを確認した。液クロ用の十字型ジョイントを改造し、溶液を送液するガラス管を敷設し、それを挟むように光ファイバを設置した。2本の光ファイバはそれぞれ光源と検出器に接続する。また、検出器は、200-400nm、250-800nm の 2 種類を使用している。250nm 以下の波長域では、合成に関して有効な情報が得られることが多いものの、光ファイバの伝送効率が低下する。この点の問題が残されてはいるものの、現状では、220nm 程度までは安定して吸収スペクトルが得られている。



② in-situ 測定システムの設計と構築

本年度はマイクロリアクターの流路の限定された微小さい空間の物質の局所構造を X 線

吸収分光法によって精密に調べるために使用されるマイクロリアクター位置精密制御装置を試作した。本研究では放射光を 100 ミクロン角程度に限定した空間に照射し、注目する原子の吸収端より高いエネルギーの X 線ビームを走査し蛍光収量スペクトルを解析する。そのためにマイクロリアクターを固定した XY ステージを垂直面内で計算機制御する必要がある。

本装置は精密 XY ステージ (X', Y')、精密回転台 (ϕ)、精密 X ステージ (X)、精密 Z ステージ (Z)、ステップモーター制御装置から構成される。マイクロリアクターを固定した精密 XY ステージは垂直面内を縦横ストローク 50mm の領域を精度 10 ミクロンで位置決めを行う。このためには先行開発したアルミニウム製精密 XY ステージを使用した。各部の性能は

Z 軸 (粗動) : ストローク 0~40mm

0.1mm/パルス

X 軸 (粗動) : ストローク 0~40mm

0.05mm/パルス

ϕ 軸 (微動) : 0~360°

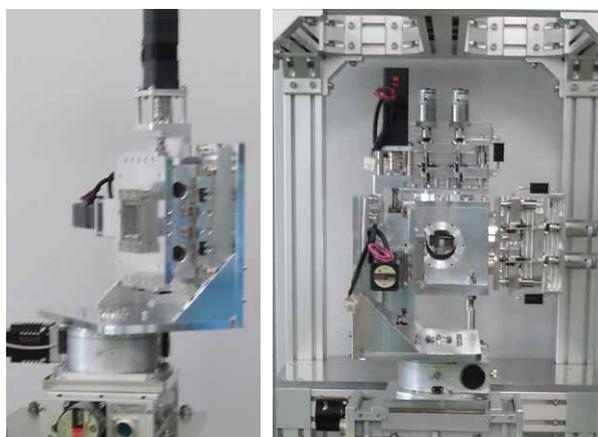
0.05°/パルス

X'軸 (微動) : 0~50mm

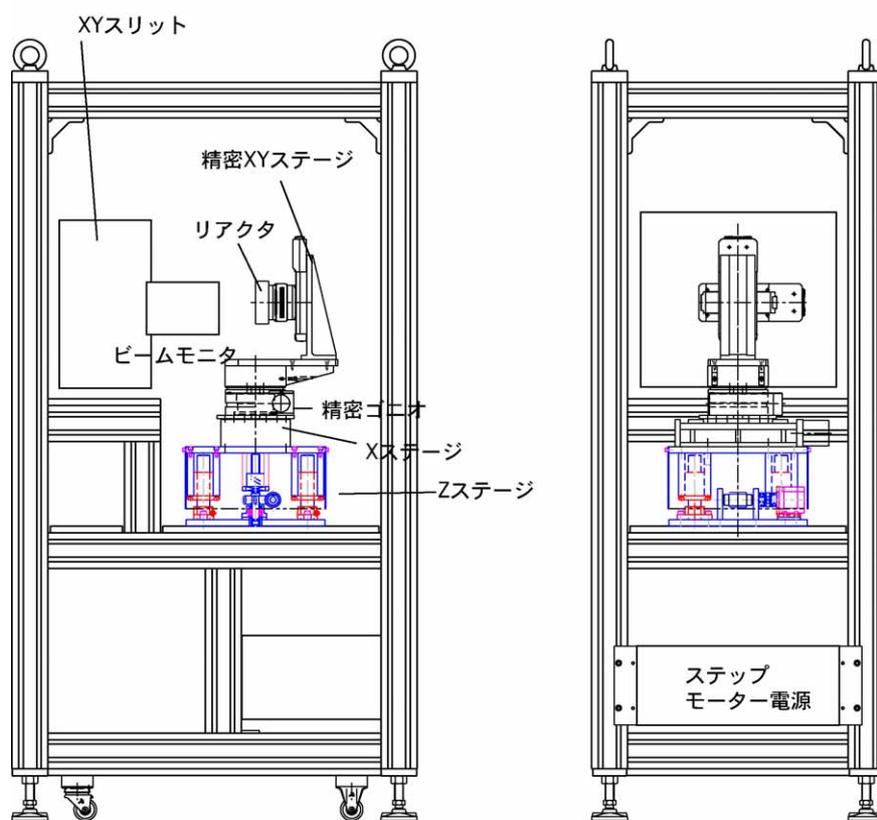
0.002mm/パルス

Y'軸 (微動) : 0~50mm

0.002mm/パルス



精密 XY ステージ 装置全景 (上流側から)



装置側面（左）と前面（右）

③ 計算機シミュレーション技術の開発

本開発課題では、上記のコンビナトリアル合成システムならびに *in-situ* 測定システム構築の基礎となる、熱流体シミュレーションを開始した。数値流体力学ソフトウェア **FLUENT** を使用し、マイクロ流路内の流体温度分布特性の把握に着手した。具体的には、深さが一定のマイクロ流路の幅、流体の流速や熱物性を変化させてシミュレーションを行い、流体の昇温挙動の変化の検討を開始した。下図に、シミュレーション結果の一例を示す。流路のアスペクト比によって、昇温時間の流路断面内分布が異なっている事がわかる。このようなシミュレーション結果から、ナノ粒子の合成・分析においては、流路構造や流体条件などを調整することで昇温条件を制御可能であり、合成プロセス・分析手法の最適化が可能であることが示された。さらに、シミュレーションから得られる昇温特性の評価手法の確立をあわせて行った。来年度からは、この評価法に基づき昇温特性の詳細な検討を行うことで、マイクロ流路構造設計の最適化を進める予定である。また、シミュレーション結果を実験により検証するために有用となる、マイクロ流路内の高温流体の温度分布計測用蛍光半導体ナノ粒子の開発と性能評価を行った。

ナノ粒子・クラスター構造計算については、計算科学ソフトウェアのセットアップを開始した。各種計算手法・ソフトウェアについて調査を行った結果、第一原理計算ソフトウ

エアである Dmol3 を使用する環境を整えた。密度汎関数法を用いた計算を行い、核生成初期過程におけるクラスター構造の安定性の解析を始める予定である。

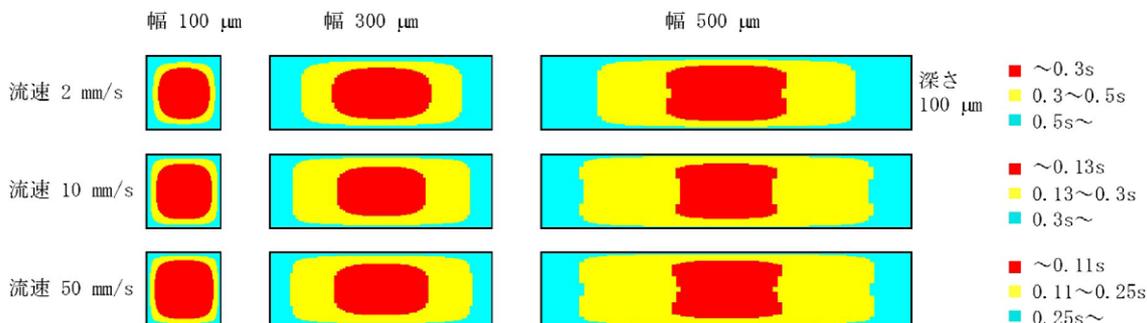


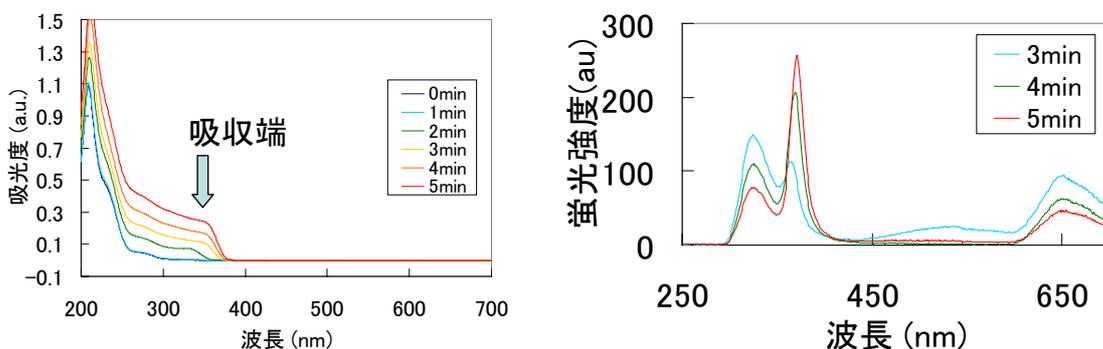
図 流体の昇温に要する時間の分布

④-1 各種材料合成(Cu)

種々の溶媒（エーテル系、直鎖系炭化水素化合物、水）中での反応のスクリーニングを行った。その際に、用いた原料塩、還元剤、錯化剤（沸点が 200℃前後以下の物とした）の反応性の高さに序列をつけた。最終的に、マイクロリアクター中での Cu ナノ粒子の合成も試み、分光学的に Cu ナノ粒子の生成を確認した。

④-2 各種材料合成(ZnO)

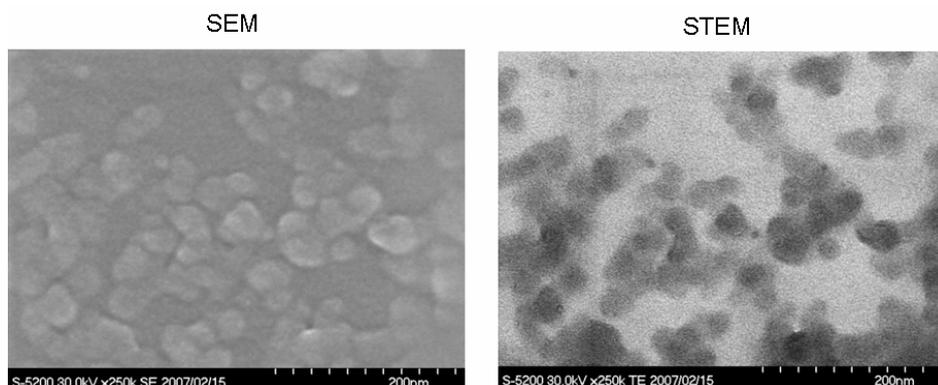
ZnO についても溶媒、原料、界面活性剤等の反応系の検討を行った。その結果、ほぼ ZnO ナノ粒子の吸収端のみからの発光が見られ、欠陥が少ないと考えられる 10nm 以下の ZnO ナノ粒子の合成に成功した。更に、反応時間による吸収端ピーク位置の変化も確認し、電子顕微鏡により求められた粒子径と比較することで量子サイズ効果を確認した。



④-3 各種材料合成(Cu-フタロシアニン:CuPc)

CuPc ナノ粒子では、まず CuPc を溶解させるための溶媒探索を行った。まず、硫酸と同じく強酸であるトリフルオロ酢酸とジクロロメタンの混溶媒を用いたところ、0.5%(w/v)程度で CuPc の溶解が

確認された。そこで、この溶媒を用いて、従来から用いられている硫酸法と同様の方法でナノ粒子の合成を行ってみた。得られたナノ粒子の XRD 測定の結果、硫酸法と同じく α 型のナノ粒子が得られることがわかった。次に、他の溶媒系として超臨界二酸化炭素を用いて CuPc の溶解試験を行った。その結果、超臨界二酸化炭素のみ、各種溶媒添加いずれの系においてもほとんど溶解しないことがわかった。また、大型結晶の合成で使用されていた熱アントラセンに CuPc は溶解することがわかったが、この溶媒系では、極端な恒温でアントラセンを融解させる必要があり、またマイクロリアクターでの流体操作には向いていないと考えられた。そこで、溶媒として硫酸を用いることにし、マイクロリアクターを用いるナノ粒子の合成を試みた。その結果、20~30nm 程度の粒子が出来ていることがわかった(下図)。しかしながら、XRD 測定の結果、結晶性に問題があり、今後は界面活性剤の選択、合成条件の検討などを行い、ナノ粒子の結晶性を向上させる必要がある。



3. 研究実施体制

(1)「産業技術総合研究所」グループ

①研究分担グループ長:前田 英明((独)産業技術総合研究所 グループ長)

②研究項目

- ・ コンビナトリアル合成システムの構築
- ・ in-situ測定システム的设计と構築
- ・ 計算機シミュレーション技術の開発
- ・ 各種材料合成

4. 研究成果の発表等

(1)論文発表(原著論文)

○Chan-Gi Lee, Masato Uehara, Yoshiko Yamaguchi, Hiroyuki Nakamura and Hideaki Maeda, "Micro-space Synthesis of Core-shell Type Semiconductor Nanocrystals for Thermo Sensing", Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 80 (2007), No. 4 pp. 794-796.