

「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
マイクロ・ナノ空間化学グループ長

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： 昨年度は、コンビナトリアル合成システムにおける基盤的要素のうち、オンライン分光器具の構築、ならびに混合器に関する検討を行った。本年度は、これらの知見に基づき、実際にコンビナトリアル合成システムを運用し、性能の評価と課題抽出を行う。

2) in-situ 測定システムの設計と構築： 本検討ではナノ粒子の局所構造の時間変化を空間変化に置き換えて評価し、ナノ粒子の特定と成長条件の最適化を行う。In-situ 測定システムは放射光の単色 X 線ビームを 500 ミクロン径に整形してマイクロリアクターの流路に沿った特定の空間に照射し、生成されるナノ粒子の蛍光 X 線を効率よく計測して X 線吸収スペクトル(EXAFS、XANES)の「その場」観察をする装置である。平成 19 年度までに主要な構成要素の開発、整備を完了させる予定である。

3) 計算機シミュレーション技術の開発： マイクロ流路内の熱流体シミュレーションでは、想定される何種類かの流路形状・流速・加熱条件でシミュレーションを行い、各条件下でのマイクロ流路内の流速・温度分布の計算結果を蓄積する。また、実際のマイクロ流路の温度の実測値とシミュレーション結果の比較を行い、流路形状・条件設定の改良方法を提供可能とする。さらに、分子動力学シミュレーションにおいては、基礎となる計算手法の検討と使用する分子動力学ソフトウェアの選定を進めるとともに、適切な計算条件の選定と検討を開始する。

4) 各種材料合成： 本検討では、ケーススタディーとして、Cu, ZnO, Cu フタロシアニン各ナノ粒子

の開発を行い、反応条件が生成物の特性に与える影響を調べる。ここで、Cu ナノ粒子は合成条件探索の、ZnO は欠陥制御の、CuPc はソフトマテリアルの結晶相・形態制御のモデルケースとなる。平成 19 年度は、各材料系の反応系選択について主眼をおくとともに、コンビナトリアル合成への適応を検討した。特に、コンビナトリアル合成の際、その効率化において重要なポイントとなるオンライン計測による特性評価法の確立に向けて検討を行い、原理的には、非接触で評価が可能な、光学スペクトル、電子スピン共鳴、XRD 回折、小角 X 線回折などの手法を用いて、オンラインで粒子径、形態、添加量、結晶性等の評価が可能なることを見出した。これにより、特性評価を行いながらの合成が可能になり、効率的プロセス評価が可能になる。

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

本検討で試作したコンビナトリアル合成システムの概略を **図 1** に示す。基本的には、送液部、混合部、合成部、検出部、解析部から構成されており、本システムを用いてセレン化カドミウム (CdSe) ナノ粒子のコンビナトリアル合成を試みた。

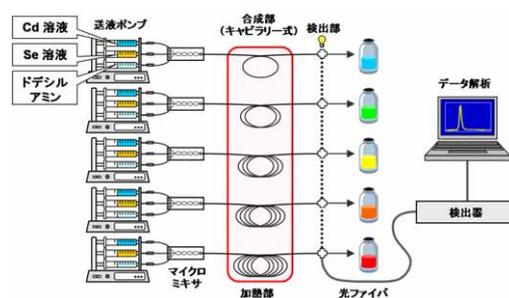


図 1 コンビナトリアル合成装置

今回、CdSe ナノ粒子を合成するにあたり、8つの検討すべき因子（反応温度、反応時間、ドデシルアミン濃度、原料 Cd 源溶液濃度、原料 Se 源溶液濃度、オレイン酸濃度、トリオクチルフォスフィン濃度、流速）のうち、特にナノ粒子の特性に大きな影響を与える 3つの因子（反応時間、反応温度、ドデシルアミン濃度）に絞り、これらを網羅的かつ系統的に試験することで、コンビナトリアル的手法による、合成条件とそれに伴う合成結果のマッピングを行った。具体的には本三因子をそれぞれ 5通りずつ変化させての計 125 実験に、再現性を評価するための実験として 103 実験を加えた総計 228 実験を試みた。

本システムにより、複数回同じ条件にてナノ粒子合成を行った結果、広い条件範囲において、合成された蛍光ピーク波長は概ね $\pm 2\text{nm}$ であり、十分な再現性を有するシステムであることを確認した。また、準備から片付けまで含めた総所要時間は 170 時間であり、1 実験あたりに要した時間は約 45 分と評価された。

次に、本システムにおいて行った系統的ナノ粒子合成の結果のマッピングの一例を **図 2** に示す。この図からは、例えば、緑色の蛍光を放つナノ粒子を得る場合にはどのような条件によって最大の量子収率が得られるのか、

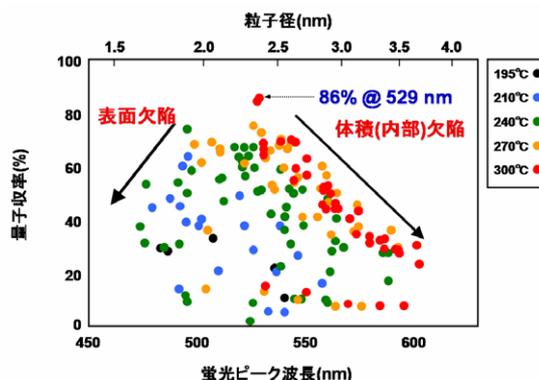


図 2 コンビナトリアル合成結果

という条件を一目で得ることができる。一方、蛍光波長が短い領域における表面欠陥、ならびに長波長領域における体積（内部）欠陥に起因する量子収率の減少は、従来の報告と良く一致する結果であった。

以上より、マイクロリアクターによるナノ粒子合成に適したコンビナトリアル合成システムの基本設計は完成したものとする。今後は、各合成対象物に適した形へのカスタマイズが中心課題となる予定である。

2) in-situ 測定システムの設計と構築

X 線ビームが任意の限定空間を選択して照射するマイクロリアクター精密位置制御装置を開発した（**図 3**）。リアクタセルの水平および垂直移動範囲は、 ± 20 mm で計算機により高精度（ ± 0.01 mm）で位置制御が可能である。小型 X 線検出器（シリコンドリフトダイオード）をビーム照射空間に接近させて配置し、蛍光 X 線の強度をモノクロメータ走査に同期して計測し、XANES、EXAFS 等の X 線吸収スペクトルを測定する。マイクロリアクターの精密位置制御の要は精密 XY ステージで、軽量で変形の少ないアルミニウム合金のスライドに小型ステップモーターを直結することにより、機械的精度とレスポンス特性に優れた位置調整機構の開発に成功した。XY ステージは高精度ゴニオメータ上に固定されビームの左右方向にストロークの長い X ステージをおいて 5 軸の制御を計算機で行う。

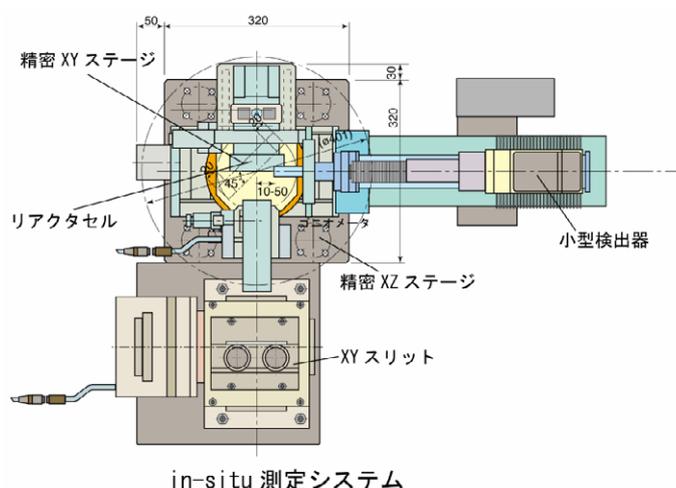


図 3 マイクロリアクター位置制御装置（中央）と小型 X 線検出器（右）

LinuxPC に C 言語の制御ソフトを開発し、放射光ビームをマイクロリアクタセルに照射してセルを移動しながら、照射ビームの位置を制御し、ソフトウェアのデバッグおよび各部の正常動作を確認した。現有のモノクロメータの制御ソフトと Ex-situ 試料による XANES、EXAFS 評価実験を行い、予定しているナノ粒子の「その場」測定が可能である事を確認した。

3) 計算機シミュレーション技術の開発

数値流体力学ソフトウェア (FLUENT) を用いたマイクロ流路内の熱流体シミュレーションでは、流路形状や流速に加えて、流体の熱物性値がシミュレーション結果に及ぼす影響を検討した。流路内の流体の昇温時間と温度分布は、流路形状とともに流体熱物性値の変化に大きく影響を受けることがわかった。また、流体熱物性値が流体の昇温時間と温度分布に及ぼす影響の度合いには、流速依存性があることもシミュレーション結果より明らかとなった。そのため、流路設計や流路内の流体の温度分布設計を行う際には、流体の熱物性値の温度依存性を考慮したシミュレーションを行う必要がある。

さらに、熱流体シミュレーション結果と実測値の比較を行った。検討結果の一例を図4に示す。7cm×3cmのガラス基板内に直線流路(幅と深さは500μm)を作製し、中央に加熱用ニクロム線をセットした。蛍光強度が温度依存性を持つナノ粒子を溶かした有機溶媒を流路に流し、流体中央部の温度を蛍光強度変化として測定した。あわせて、ガラス基板表面からの放熱を考慮した、熱流体シミュレーションを行い、シミュレーション結果と流体温度の実測値との比較を行った。図に示されるように、プロットが流路の各点で測定された流体中央部温度であり、実線がシミュレーション結果である。シミュレーション結果は、流体中央部の温度変化の様子を定性的に再現できていることがわかった。さらにシミュレーション結果の定量性を向上させるためには、先に述べた流体熱物性値とその温度依存性が重要となることが示唆された。

分子シミュレーションに関しては、市販の分子動力学ソフトウェアを用いて、溶媒中の銅クラスタの計算を開始し、銅クラスタの平衡構造に及ぼす初期構造の影響の検討を行った。

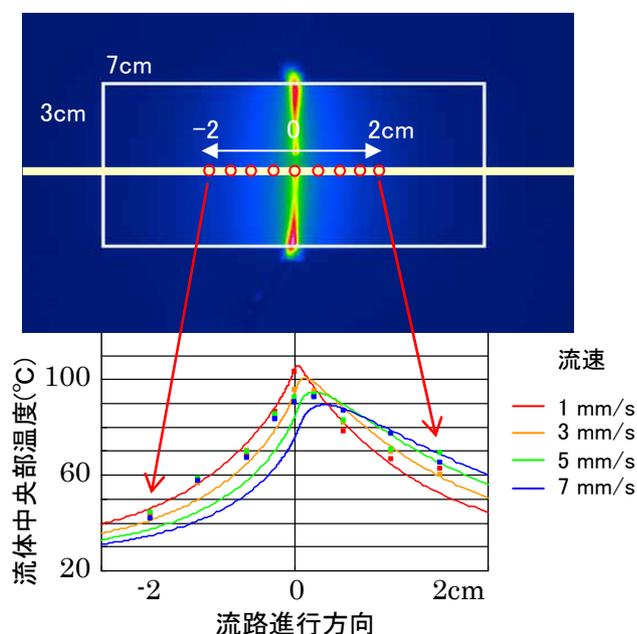


図4 マイクロ流路における流路内温度の実測値とシミュレーション結果の比較

4) 各種材料合成

各材料のコンビナトリアル合成への適応について検討を行った。その中でも特に、コンビナトリアル合成の際に大きなポイントとなるオンライン分析による特性評価について重点的に検討を行った。以下に **Cu, ZnO, Cu** フタロシアニンの各材料について具体的に述べる。

Cu ナノ粒子に関して、マイクロリアクターによる Cu ナノ粒子の合成が可能であり、温度、滞留時間などの制御が簡単に行えることを確認した。これにより、Cu ナノ粒子のコンビナトリアル合成が可能になる。さらに、材料選択法に関しても検討を進め、原料や還元剤等の酸化還元電位の具体的評価法を確立し、原料の化学的特性が金属ナノ粒子の形成に影響を与えることを確認し、さらにまた、界面活性剤などが生成物の特性に与える影響について検討を行い、界面活性剤種によっては、Cu ナノ粒子の析出を促進または遅延させることがわかった。

一方、ZnO ナノ粒子に関しては、III族元素 (Bおよび Al) を固溶させたナノ粒子の合成について主に検討を行った。現状、ナノ粒子化された固溶体の決定的評価法はないが、透過型分析電子顕微鏡による観察、電子線回折法、近赤外分光法、電子スピン共鳴法、X線光電子分光法、誘導結合プラズマ発光分析法などの方法を組み合わせて固溶体形成の確認について検討を行い、本法により得られた粒子は固溶体となっている可能性が高いことを見いだした。このうち、近赤外分光法、電子スピン共鳴法に関しては、マイクロリアクターとの組み合わせによるオンライン計測も可能であり、コンビナトリアル合成にも適用可能となる。

さらに、Cu フタロシアニン (CuPc) ナノ粒子合成に関しては、原料に用いる良溶媒・溶媒・界面活性剤が生成物の結晶相に大きく影響することを見だし、それについての系統的な評価を行った。オンライン測定が可能な分光分析法による CuPc の結晶相の同定法を確立し、コンビナトリアル合成にも適用可能なことを見出した。さらに、数 ms オーダーでの高速混合が可能なミキサーを試作し、混合速度が生成物の形態に影響を与えることを見出した。

3. 研究実施体制

(1) (独) 産業技術総合研究所

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

- 1 コンビナトリアル合成システムの構築
- 2 in-situ測定システムの設計と構築
- 3 計算機シミュレーション技術の開発
- 4 各種材料合成

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. Chan-Gi Lee(産総研), Masato Uehara(産総研), Yoshiko Yamaguchi(産総研), Hiroyuki Nakamura(産総研) and Hideaki Maeda(産総研, 九大総理工, JST-CREST), "Micro-Space Synthesis of Core-Shell Type Semiconductor Nanocrystals for Thermosensing", Bull. Chem. Soc. Jpn. , 80, 4, 794-796 (2007).
2. Hiroki Ishizaki(産総研), Hideaki Maeda(産総研, 九大総理工, JST-CREST), "Electrochemical Fabrication of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Films from an Aqueous Solution Containing Magnesium Nitrate and Zinc Sulfate", MRS 2007 Fall Proceedings, 1035-L05-25 (2008)
3. Masato Uehara(産総研), Hiroyuki Nakamura(産総研), Hideaki Maeda(産総研, 九大総理工, JST-CREST), "Structure Control of Nanocrystals using a Microreactor", Proc. of Malaysia-Japan International Symposium on Advanced Technology 2007, 226 (2008)

“accepted”

Masato Uehara(産総研), Hiroyuki Nakamura(産総研) and Hideaki Maeda(産総研, 九大総理工, JST-CREST), "Preparation of ZnS/CdSe/ZnS Quantum Dot Quantum Well by using a Microfluidic Reactor", J. Nanoscience and Nanotechnology (2008)