

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： マイクロ空間場によるナノ粒子の超精密合成

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

前田 英明 ((独)産業技術総合研究所生産計測技術研究センター チーム長)

3. 研究実施概要

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した。

まず最初に、ナノ粒子を利用・応用する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を迅速かつ系統的に探索するツールとして、コンビナトリアル合成装置の開発を試みた。本研究のベースとなっているマイクロリアクターは、再現性の高い操作条件制御を行いながら、なおかつ精密・迅速な合成条件の制御が可能な反応器であるため、速度論的な影響の大きいナノ粒子の合成を正確かつ高い再現性で行うことができる。これに、合成条件の自動制御装置並びに生成物のオンライン計測装置を組合せることにより、約 3000~4000 条件下の合成実験を約 1 ヶ月で行えるコンビナトリアル合成装置を開発した。

次に、かかるコンビナトリアル合成実験で得られる多量のデータの解析に対して、ニューラルネットワーク理論(以下、NN 理論)に基づく解析手法の適用を検討した。市販の NN 解析ソフトをベースにデータサンプリング手法の改善やアンサンブル学習との併用を実施し、各解析手順の自動化並びに解析能力の向上を図った。その結果、セレン化カドミウム(以下、CdSe)ナノ粒子の合成系に関してであるが、所望する物性と付随的要件を満足する合成条件を迅速かつ精度良く予測することが可能となった。さらに、本手法を硫化カドミウムインジウム(CuInS<sub>2</sub>)ナノ粒子合成系に適用し、従来に比較して約 10 倍の量子収率(54%)を有する高輝度ナノ粒子の創出に成功した。非カドミウム系の半導体ナノ粒子の中では最高クラスの量子収率であり、低環境負荷型の新規蛍光材料としての可能性を見出すに至った。

当該コンビナトリアル合成装置と NN 解析の組み合わせは、ある特定の反応系における合成条件と生成物物性を迅速かつ効率的、網羅的に探索するツールとして有効であることを実証したが、他の各種材料に適用していく検討の中で、コンビナトリアル合成装置を原料、溶媒、添加剤等のいわゆる反応系の探索・最適化ツールとして展開した。その結果、次世代の基盤配線用材料として期待されている銅(Cu)ナノ粒子に関し、約 150°C で焼結可能な Cu ナノ粒子の合成系及びその最適合成条件を約 1 ヶ月で決定することができた。

ナノ粒子の物性や特性は、粒子の極初期の析出段階、すなわち核発生過程に依存する場合が多く、従来よりもさらに厳密で高度なナノ粒子製造プロセスを構築するためには核発生過程の理解が重要である。本視点に基づき、マイクロリアクターを用いてナノ粒子析出過程の in-situ 光学測定を試みた。これはマイクロ流路を流れる流体が層流となるため、反応時間が流路の流れ方向に沿って空間的に展開されるという特徴を利用したものである。ただし、析出初期過程ではその化学的な変化の程度が微小であること、そしてマイクロ流路内の溶液量も微小であることから、シンクロトロン放射光(以下、SOR 光)を用いた X 線吸収分光(以下、XAFS)法による測定を試みた。測定対象には、これまでに比較的生成挙動が明らかとなっている CdSe ナノ粒子の溶液合成系を選定した。その結果、CdSe ナノ粒子の析出に伴う原料溶液の化学変化をサブ秒オーダーで追跡・計測できることが判明し、加熱後約 1 秒程度で Cd-Se 間の結合が形成されるという知見を得た。

また、得られたデータを化学工学的に解析することで、反応開始後数秒以内における析出粒子の初期成長速度や粒子析出密度といった初期析出挙動を定量的に求めることが可能となった。さらに、本手法を用いて Cu ナノ粒子の析出挙動を調べている中で、中間体として Cu<sub>13</sub> クラスターが比較的安定に存在している可能性が示唆された。

以上のように、ナノ粒子製造基盤技術の構築に向けて、コンビナトリアル合成技術の開発、マイクロ空間場を

用いた in-situ 測定システムの構築、そして両者のデータを補完・補佐するための計算機シミュレーション技術の開発という 3 つの課題を主軸にして研究を実施してきたが、これらの技術開発と並行して、あるいは一部これらの技術を利用して、多様な材料系におけるナノ粒子合成を試みた。無機系のナノ粒子に関しては、酸化亜鉛 (ZnO)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、硫化銅インジウム (CuInS<sub>2</sub>) のマイクロリアクター合成を実施し、高量子収率のナノ粒子合成に成功すると共に ZnSe 合成系においては速度論効果を導入することによって全く同一の反応系から結晶構造並びに粒子形態の異なる種々のナノ粒子を作り分けるといふ、より高度なプロセス制御が可能となった。有機系ナノ粒子に関しては、有機顔料であるキナクリドンやチタニルフタロシアニン (TiOPc) の合成を試みた。有機顔料系の場合、原料を濃硫酸に溶解させ貧溶媒となる水に接触させることでナノ結晶を晶析させるが、原料混合時の発熱反応を厳密に制御することで多様な結晶構造の中からある特定の結晶相のみを作り分けることが可能であった。また、生体高分子系の材料としてタイプの異なる種々のタンパク質結晶の晶析実験を実施した。その結果、マイクロ空間場では核発生の速度や頻度 (析出粒子数) をマイクロリアクターの空間サイズによって制御できることを明らかにし、さらにタンパク質結晶が析出したマイクロリアクターを直接 X 線構造解析に供することにより、従来のタンパク質結晶化から X 線構造解析に至る一連のプロセスを自動化できる可能性を見出した。

#### 4. 事後評価結果

##### 4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果 (論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

ナノ粒子の物性はサイズや形状が大きく影響するが、マイクロリアクターを並列配置して並行して操作し、合成条件を細かくステップ的に変化させ、擬似的に合成条件の連続的な変化を作り出し、多種多様な合成条件を迅速、網羅的かつ系統的に試験できるナノ粒子用コンビナトリアル合成装置を開発されたことはユニークである。

具体的には、本装置を駆使して二つの可能性を試験された。即ち、①所望物性のナノ材料を合成するための原料や試薬の組み合わせを探索するツールとして、②既に原料系が確定している系において所望の材料特性を発現させるための合成条件の最適化ツールとしてである。①場合、200℃以下の低温で焼結できる Cu ナノ粒子材料の開発においてその有効性を確認された。②の場合、CdSe ナノ粒子の物性と合成条件の相関を精査することが可能となり、高品質な CdSe ナノ粒子の合成条件を明らかにされた。特に、合成条件と物性・特性間の相関解析にニューラルネットワーク (NN) 解析理論を適用し、合成条件と物性・特性間の相関を数式化することに成功した。これは、従来までブラックボックス的に取り扱われてきた合成条件と物性・特性間の相関を定量的に解析した初の例として高く評価される。

更に、無機系では、酸化亜鉛 (ZnO)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、硫化銅インジウム (CuInS<sub>2</sub>)、CdSe (シェル)/CdS (コア)/ZnS (コア) 系の新しい蛍光ナノ粒子を合成すると共に、有機系では、有機顔料であるキナクリドンやチタニルフタロシアニン (TiOPc) の合成にも成功した。

しかし、NN 理論の適用は CdSe や CuInS<sub>2</sub> などのカルコゲナイド系ナノ粒子に留まっており、他のこれまで達成されたナノ粒子の合成条件はほぼ確定されているので、本格的製造に際しては積極的に NN 理論を活用し、プロセスの安定化に威力を発揮してもらいたい。また、大量製造に展開する際にも基本的にマイクロ空間で大量製造を実施するとしているが、どの程度の実用性があるかまだ明確ではないと思われるので、応用に関しては産業技術総合研究所のベンチャーに技術移転していく方針であるとのことであるので、そこでの大量製造プロセスラインの構築が期待される。ただ、技術移転に際して特許の取得はまだ十分ではないと思われ、ユニークなナノ粒子合成法と認められるので、作り方特許でなく、侵害が発見できる構造特許として提案して欲しい。本研究でなされた論文等の研究成果は下記の通りである。

- ① 原著論文 (国内 0 件、海外 28 件)、その他の著作物・総説、書籍 16 件
- ② 学会招待講演 (国内会議 6 件、国際会議 4 件)
- ③ 学会口頭発表 (国内会議 17 件、国際会議 10 件)、ポスター発表 (国内会議 35 件、国際会議 30 件)
- ④ 国内特許出願 (6 件)、海外特許出願 (0 件)
- ⑤ 受賞 5 件、新聞報道等 0 件

原著論文 28 件、招待講演 10 件というのはやや少ないとの印象を与えるが、分野の特殊性もあることから、妥

当であると判断する。しかし、「ナノ製造」を目指す本 CREST 研究領域での特許件数は少ない感がある。

#### 4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

科学面での成果として、従来のインクリメンタルなコンビナトリアル合成法ではなく、ほぼ連続的に原料とその組成、濃度、溶媒、添加剤、温度などパラメータを変えて高速スクリーニングを図り、合成系の探索や最適合成条件の決定に適用できたことは、特に、ナノ粒子のような孤立材料系において、今後のこの方面の研究開発を迅速化・効率化する原動力の一つとなり得ると期待される。また、NN 理論を適用して合成条件と物性・特性間の相関が数式化できたことはエンジニアリング的にも意義深い。また、本研究では、CdSe 系においてナノ粒子に至る初期の核発生過程を SR 光を用いた XAFS でマイクロ流路の層流性を活かしてサブ秒オーダーで in situ 測定を行い、加熱後 1 秒程度で Cd-Se 結合が形成されることが見出されたことは科学的成果として高く評価される。

技術面の成果として、約 150°C で焼結可能な Cu ナノ粒子の合成では、100 通りの原料試薬の組み合わせから 3 週間程度で 1 通りの組み合わせを見出し、本コンビナトリアル合成装置の実用性を誇示しており、更にインクジェット装置と連結した Cu ナノ粒子をオン・デマンド で Cu 配線の作製技術を提供したことは新たなユニークな展開である。但し、バルク抵抗より約 10 倍高く、この原因を見出し、抵抗低減への更なる努力を望む。一方、CdSe/CdS/ZnS 系の新しい蛍光ナノ粒子は、量子閉じ込めや表面欠陥の低減などに優れ、青色 LED との組み合わせにより演色性が良く、変換効率の高い白色 LED が期待され、Cd のローズ指令(RoHS)の解除の好機を活かして実用化を促進されたい。

白色 LED 用ナノ粒子は産業技術総合研究所のベンチャー企業との共同研究を開始しており、早急な実用化を期待したい。今後、さらに適用材料を広げる研究を一層推進し、特に、このマイクロリアクターでしか合成できないナノ粒子、より高機能、高性能なナノ粒子の合成の可能性もあるので、実用化すれば本方法により物性が精密制御された様々なナノ粒子が製造できるというインパクトが大いに期待される。

#### 4-3. 総合的評価

ナノ粒子合成法に関する革新的製造技術として、多種のパラメータをほぼ連続的に組み合わせて合成可能にしたコンビナトリアル合成手法をマイクロリアクターで実現し、多くの機能性に富んだナノ粒子を創製したことは大きな成果である。NN 理論を適用して合成条件と物性・特性間の相関が数式化できたことは大量生産のプロセスの確立に有効であり、CdSe や CuInS<sub>2</sub> のみならず他のナノ粒子への適用で NN 理論の有効性を示してほしい。また、このユニークな本手法は、ナノ粒子のみならず新しい物質や材料を創製出来る可能性も有り、この先鞭をつける研究に拍車をかけて欲しい。直近の具体的成果として、本コンビナトリアル合成装置を活かして、約 150°C で焼結可能な Cu ナノ粒子を迅速に見出し、インクジェット装置と連結した Cu ナノ粒子をオン・デマンド で Cu 配線の作製技術を提供した。但し、配線抵抗の低減に努力が必要である。一方、CdSe/CdS/ZnS 系の新しい蛍光ナノ粒子では、青色の発光と緑と赤の発光の比が重要であり、このためには精密な構造制御が必要であり、これをコンビナトリアル法で実現したということは大いに評価してよい。青色 LED との組み合わせにより演色性が良い白色 LED が期待され、産業技術総合研究所ベンチャー企業との共同研究を促進し、商用化を急いで欲しい。

終わりに、本研究では、CdSe 系実験において CdSe はマイクロリアクターでは反応時間がマイクロ流路の流れ方向に沿って展開されるという興味深い性質があり、反応の時間軸を距離軸に転写することができ、広く一般の化学反応の解析にも発展すると期待できる。この特性を活かし、ナノ粒子に至る核発生を SR 光・XAFS でサブ秒オーダーで in situ 測定を行い、加熱後 1 秒程度で Cd-Se 結合が形成されることが見出されたことは科学的成果として高く評価される。