

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「酸化亜鉛単結晶ナノチューブの低廉な量産技術の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成23年 9月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人 名古屋産業科学研究所

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	3
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	10
第2章 酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造プロセスの開発	11
2-1. 研究目的および目標	11
2-2. 実験方法	11
2-3. 研究結果	11
第3章 酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造装置の設計、製作	14
3-1. 研究目的および目標	14
3-2. 実験方法	14
3-3. 研究結果	14
第4章 酸化亜鉛単結晶ナノチューブの基礎技術面の充実	17
4-1. 研究目的および目標	17
4-2. 実験方法	17
4-3. 研究結果	17
第5章 全体総括	19
5-1. 成果の総括	19
5-2. 工業所有権の取得状況および对外発表等の状況	21
5-3. 今後の事業化に向けた取り組み	21

第 1 章 研究開発の概要

デジタル化の進展によりカラーハードコピーのニーズが高まっている。さらにデジタルカメラの普及によって、プリンターによる画像出力のニーズが高まり、それと共に高画質化および高保存性のニーズが高まっている。このような動向から、印刷メディアの品質向上に加え、インクの高機能化が不可欠となってきている。現在さまざまな研究がなされており、顔料系インクでは、高画質化に対し顔料の微粒子化が進む一方粒子凝集化対策が必要となっており、染料系インクでは、耐水性の改善および紫外線による劣化対策が課題とされる。粒子の凝集に対してはマイクロカプセル化が有効であり、擦過摩耗や紫外線による劣化に対しては、紫外線遮蔽効果を有する透明オーバーコートが有効とされている。このような研究動向に対し、酸化亜鉛単結晶ナノチューブは、構造的にカプセル化が可能な材料であり、また薄片化することにより、透明かつ紫外線遮蔽効果を持った耐擦過摩耗性改善に有効なオーバーコート用材料として、顔料系、染料系インク双方の高機能化に極めて優れた特性を有している。

本研究では、このような市場ニーズに応えるため、平成 21 年度において製作した酸化亜鉛単結晶ナノ装置をさらに発展させ、一貫プロセスを完成させる。また、市場開拓をはかるため、サンプルの市場評価を積極的に進進することにより、実施計画の（１）～（３）の目的を達成するため以下の各テーマを重点項目として研究開発を促進した。

- ・乾燥・粒子成長プロセスの最適化によるナノチューブの品質向上
- ・酸化亜鉛（ZnO）単結晶ナノチューブ合成時のろ液からの Zn イオン回収による製品回収率の向上と生成一回収一廃液処理を含めた一貫プロセスの完成
- ・粉体処理技術の改善
- ・基礎特性データの拡充
- ・ユーザーにおけるサンプル評価と情報交換による新たなニーズの掘起こし

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

情報家電分野のデジタル化の進展により、カラーハードコピーの要求が高まり、プリンター出力が広く使用されるようになった。さらにデジタルカメラの普及に伴い、印刷分野におけるインクジェットプリンターの高画質化、

高画像保存性を実現するためインクの高性能化に対するニーズが高まっている。

高画質化に関しては顔料粒子の微細化、また画質の高保存性については、顔料インク、染料インクとも擦過摩耗対策や紫外線対策等が求められている。

酸化亜鉛単結晶ナノチューブは、顔料粒子の凝集化対策に有効なマイクロカプセル化が可能であり、高保存性に対しては透明性を生かし、紫外線遮蔽効果を有する耐擦過性に優れたオーバーコート用として使用できるため、上記のような高機能化に対する市場ニーズにマッチした材料である。このため、平成21年度度の戦略的基盤技術高度化支援事業により「酸化亜鉛単結晶ナノチューブを廉価に供給できる量産プロセスの開発を行ってきた。

本事業では、これまでの研究開発成果を踏まえ、ZnO 単結晶ナノチューブの事業化をはかるため、合成からろ液の再処理までを含めた一貫プロセスを完成させること、および粉体処理技術を確立し、サンプルの市場評価の促進に取り組む。

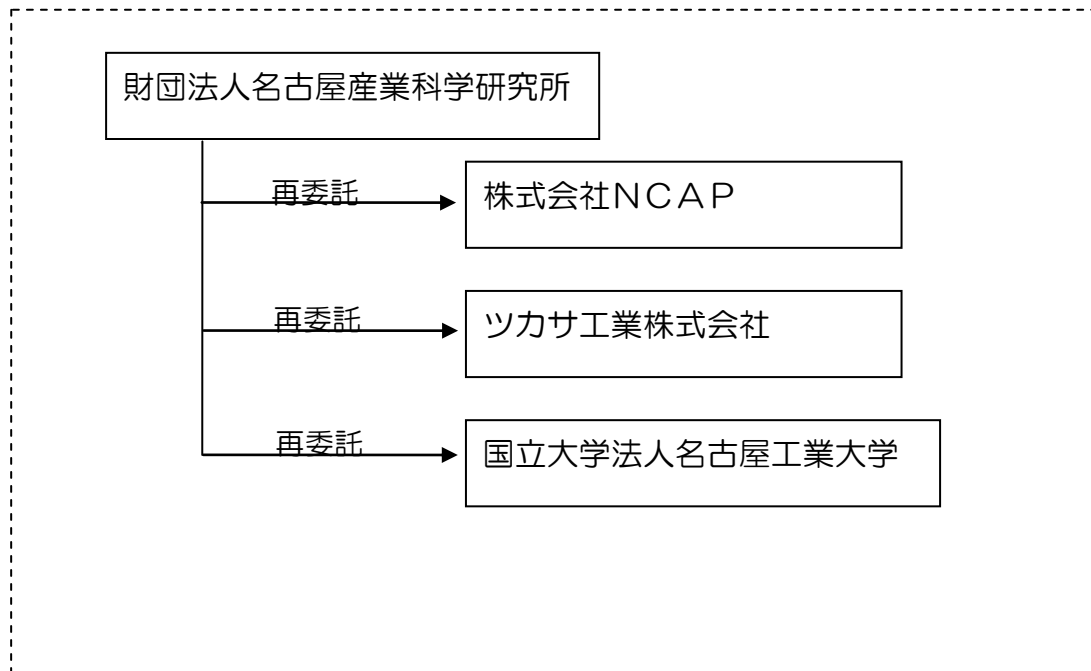
また、基礎技術の充実化により、チューブ形成メカニズムを明らかにし、この結果を製造技術の改善にフィードバックし ZnO 単結晶ナノチューブの品質向上に寄与すること、およびユーザーニーズにマッチした製品開発をはかるため基礎的な特性データの充実化と目的特性を確保するための分散技術、分散性の評価技術の開発に取り組む。

1－2 研究体制

2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



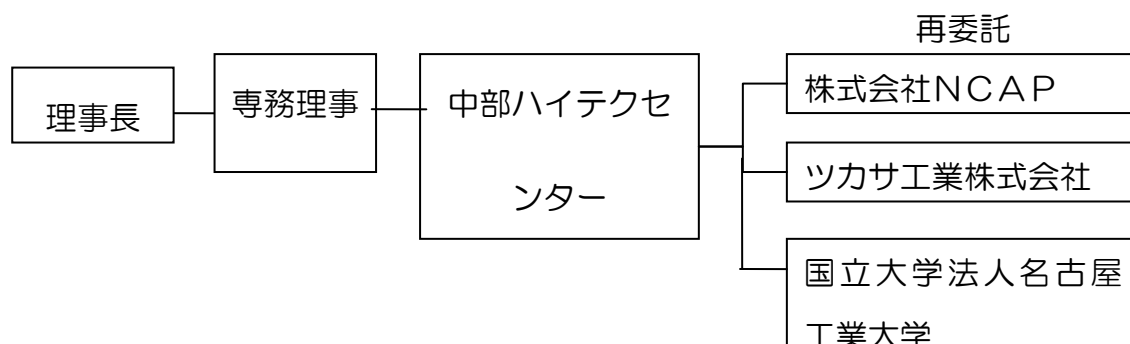
総括研究代表者（PL）
株式会社NCAP
代表取締役
富岡 達也

副総括研究代表者（SL）
ツカサ工業株式会社
粉体技術センター長
前田 和男

2) 管理体制

① 事業管理者

財団法人名古屋産業科学研究所

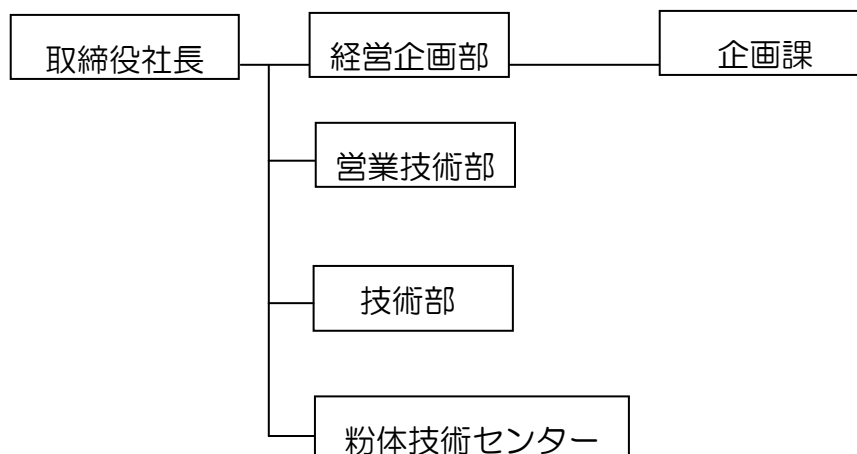


② 再委託先

株式会社NCAP



ツカサ工業株式会社



国立大学法人名古屋工業大学



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人名古屋産業科学研究所

管理員

氏 名	所属・役職
古川 俊治	中部ハイテクセンター 産学連携支援部門 担当部長
藤根 道彦	中部ハイテクセンター 産学連携支援部長
松田 清美	中部ハイテクセンター 産学連携支援部門
浅田 節子	中部ハイテクセンター 産学連携支援部門
森加 なつ美	中部ハイテクセンター 産学連携支援部門

【再委託先】

研究員

株式会社NCAP

氏 名	所属・役職
富岡 達也 宇津野光朗	代表取締役 製造技術部長

ツカサ工業株式会社

氏 名	所属・役職
前田 和男 田中 博樹 盛田 元之	粉体技術センター長 粉体技術センター・リーダー 技術部

国立大学法人名古屋工業大学

氏 名	所属・役職
藤 正督	大学院工学科 教授

1-3 成果概要

ZnO 単結晶ナノチューブの製造プロセスを確立するため前年度までの研究開発成果を踏まえ実施計画（１）～（３）の各項目について各々重点テーマを設定し推進した。

（１）ZnO 単結晶ナノチューブ製造プロセスの開発

重点テーマとして次の項目を掲げた。

（ア）チューブ含有率の向上（今期の目標 30%→70%）

（イ）熱処理時間の短縮（今期の目標 24hr→12hr）

（ウ）サンプルの市場評価の促進

その結果以下のような成果が得られた

- i. 昨年度の本事業において製作した合成装置により、前駆体を合成し、チューブ含有率向上のための適正な熱処理条件の探索を実施した。

その結果、加圧脱水後の水分含有率を安定させ（30～40%）、さらに水分を 60～70%添加量した後 90℃×24hr のチューブ成長処理することにより、チューブ含有率を本研究開始前の約 30%に対し 55%～65%程度まで上げることができた。目標値 70%にほぼ近い段階に達した。しかし時間短縮については、まだ十分な結果が得られていない。このため、以下の試験を実施した。

- ii. 合成時の pH 変化速度および熟成時間の検討

i の結果から、水分添加量と熱処理時間の検討によるチューブ含有率向上は、ほぼ上限近いと思われるので pH 変化速度および熟成時間を変えた試験を追加した。

この結果、pH4.5～pH7.5 までを 8min で到達させた後、熟成時間 10min として合成した前駆体を用い、ろ過後のケーキ含水率 50%としたものにおいて、90℃×2hr でオープン乾燥により、形状の良い単結晶ナノチューブが得られ、チューブ含有率も熱処理条件で検討したものに近い組織が得られた。

これにより、チューブ成長処理を大幅に短縮可能なことを確認した。

試験はなお継続中であるが、目標到達は十分可能である見通しを得た。

- iii. サンプルの市場評価

市場評価を推進するには、開発した製品の粉体性状、特にチューブ成長処理に起因する凝集対策が不可欠である。また、市場評価を推進するためには、品質評価体制を整える必要がある。このため実験計画②-3で導入した凍結乾燥機、およびラボジェットミル装置により、試作品を用いて解砕テストを行った。その結果、凝集

粉体の単分離が可能となり、また色彩検査装置により必要な外観品質データが採取可能となった。これにより、客先へサンプル提供を行う前に、客先ニーズに対する事前評価体制を整えることができた。

目標として掲げた（ウ）の ZnO ナノチューブ、および微細薄片のサンプルの市場評価については、チューブ含有量が55~65%に到達するまで時間を要したため未実施であるが、ユーザーからの直近の情報として評価可能レベルとの回答を得たので、ユーザー評価を推進できることになった。

（2）ZnO ナノチューブ製造装置の設計、製作

今期の重点テーマは以下の通りとした。

（ア）ろ過液の再処理プロセスを完成させ、ZnO 単結晶ナノチューブの回収率向上を図るとともに残液処理迄を含めた一貫体制の確立を図る。

（イ）粉体処理技術の改善による粉末特性改善および検査体制の整備

その結果以下のような成果が得られた。

i. ろ過液の再処理プロセスを完成させ、ZnO 単結晶ナノチューブの回収率向上を図るとともに残液処理迄を含めた一貫体制の確立

ろ過液中には、なお亜鉛イオンの残存がある。このため「ろ過液回収システムを導入」して再処理するプロセスを完成させた。

ろ過液を中和することにより再処理し得られた析出物をX線回折により調べた結果、予備試験の再現性が確認された。回収した析出物は、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの前駆体と同じ回折パターンが得られた。ろ液中の Zn イオン残存量は、第 1 段処理で0.3mol/L から0.00715mol/Lとなり、前駆体の回収率は、大幅に向上した。また簡易的にチューブ処理を実施した結果、一部ではあるがチューブ化が進行しているのが確認され、製品化可能であることも判明した。

これにより製品回収率の大幅な上昇(50%以上)が期待できる。

ii. 粉体処理技術の改善による粉末特性改善および検査体制の整備

ZnO 単結晶ナノチューブ成長処理後の粉体は凝集が不可避な状態であり、この状態では、ナノ粒子としての機能を発揮させることはできない。また商品としての外観品質も低下し市場評価推進の障害となる。このためサンプルの粉体性状改善が不可欠である。また、市場評価の促進に当たっては、製作した粉体の評価

体制の整備が不可欠である。これによりユーザーの評価結果を製造条件へのフィードバックが可能となり、次のステップに進むことができる。ZnO 単結晶ナノチューブにおいては、外観品質として色彩評価が重要な項目となっている。これらの課題に対処するため、凍結乾燥器および衝突板方式の微粉碎装置、色差検査装置を導入した。

これらの導入により以下のような成果が得られた。

- iii. ZnO 単結晶ナノチューブの成長処理時の凝集問題に対し、導入した真空凍結乾燥器および高エネルギー衝突板方式の微粉碎装置により解砕を試みた。両者の組合せにより、チューブ処理後の凝集体を単離できたことをツカサ工業保有の粒度分布測定装置により確認した。また、本研究のもう一つの眼目であるチューブの粉碎による薄片化が可能であることも確認した。
- iv. 3-3 (1) - (ウ) で述べた ZnO 単結晶ナノチューブの含有率 u_p およびチューブ成長処理時間短縮の試験を行うには、熱処理進行の途中段階で反応進行を停止させて観測することが不可欠である。また、効率よく試験を進めるためには、処理後の乾燥時間の短縮化が望ましい。今回導入の凍結乾燥機は、この面でも大きな効果を発揮した。
- v. ZnO 単結晶ナノチューブの重要な品質評価項目として色彩検査がある。この評価項目はメーカーとして当然の実施項目であり、この目的で色差検査装置を導入した。本装置により、異なる製造条件で作製したサンプルの評価を行った。その結果製造条件による色彩レベルの相違を検出することができ検査装置として有効であることを確認した。また、合成したサンプルの検査結果として得られた反射率のデータから ZnO 単結晶ナノチューブの前駆体が、紫外線領域で非常に高い反射率を持つ事が認められた。今後商品展開の可能性を探りたい。

(3) ZnO ナノチューブの基礎技術面の充実

ZnO の技術は未だ開発段階にある。チューブ形成メカニズムについても未だ解明されていない点があり、基礎面からの解析が必要である。同時に競争力ある製品とするには、粉体の基礎特性ならびに用途に応じた物理特性のデータベース化が重要となる。

また、製品供給形態としては、ユーザーにおける粉体のスラリー化、もしくはスラリー形態での供給等が想定されるため、分散および表面改質の技術開発研究ならびにこれらの評価技術の研究を行った。

重点テーマとして以下の各項目を取り上げた。

- (ア) 基礎特性評価と性能改善に関する基礎研究（チューブの粉体特性）
- (イ) 水系溶媒中への分散状態の制御
- (ウ) 表面改質処理を行うことによる、非水系溶媒中への分散技術

i. 基礎特性評価と性能改善に関する基礎研究

おもな成果は、以下の通りである。

- (i) 先期導入した水分計を活用し、前駆体溶出時の水分量を詳細に調べチューブ形成メカニズムと関連づけた。その結果、湿度を53RH%に保つことによりチューブ成長のための乾燥時間を10hr程度まで減少させることができる可能性を見出した。

①および②におけるチューブ含有率の向上および熱処理時間の短縮は、このデータをもとに条件の探索を行っている。

ii. コントロールコーターにより酸化亜鉛薄膜を成形し光学特性を評価した。

その結果以下のような成果が得られた。

- (i) ZnO 単結晶ナノチューブの前駆体により薄膜作製後、加熱処理により酸化亜鉛ロッドの配列した薄膜が得られた。

→作製した酸化亜鉛薄膜は、高い配列性を有し、特異な蛍光を有する事が分った。

(ii) ZnO チューブを用いた薄膜の作製を行った

- ・PVA 添加により分散性の向上が認められた。
- ・分散性を改善したサンプルを用いて膜厚の異なる薄膜を成形し、蛍光特性及び UV 透過特性を調べその変化の様子を確認した。

⇒膜厚：6μm の場合、高い透過率を保持しつつ、蛍光特性 を示すことが分かった。

iii. 粉体の使用にあたっては、分散化技術と分散状態の評価が不可欠である。

このため以下の2項目について評価試験を行った。

- ・分散剤および分散条件の検討
- ・表面改質処理

(i) 分散剤および分散条件の調査

分散媒（水か有機溶剤か、樹脂系）により適切な分散剤を選定する必要がある。

水系溶液に有効な分散剤として幾つかの候補について試験を行った。

その結果以下のような成果が得られた。

- ・ ZnO に対し、0.5 wt%のリン酸三ナトリウム添加で分散性の向上が確認された。
- ・ 前駆体粒子では分散性向上は認められなかったが、結晶構造安定性の向上を確認した。⇒量産化への応用 が可能。

(ii) 表面改質法の確立

簡易オートクレーブ（PTFE：下記）を用い加熱加圧下反応処理によりステアリン酸による表面改質及び GC-MS による評価を行った。

- ・ GC-MS により表面改質の効果を確認した。さらにチューブの改質部分（チューブの内、外）によるものと考えられる分解温度の差異の発生を確認した。
- ・ この結果非極性溶媒中への分散性向上を確認することができた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

所 属	氏 名	Tel & Fax	E-mail
財団法人 名古屋産業科学研究所	古川 俊治	052-223-5694 & 052-211-6224	furukawa@nisri.jp

第2章 酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造プロセスの開発

2-1 研究目的および目標

合成条件およびチューブ成長のための熱処理条件を変えることにより下記の重点テーマについて研究開発を実施した。

(1) チューブ含有率の向上 (今期の目標 30%→70%)

(2) 熱処理時間の短縮 (今期の目標 24hr→12hr)

2-2. 実験方法

計画では、簡易試験機 (ヒーティングバス) により実施する予定であったが、製造装置の整備が順調に進んだため、温度制御、pH 変化速度を制御可能な製造装置を使用して研究を実施することに切り替えた。

このため、合成装置により製作した前駆体の品質と、ラボテスト、ヒーティングバスによるものとの比較を SEM および X 線回折により行い、性質上同等であるか確認テストを行った。

(1) チューブ含有率向上試験は、前駆体を合成装置により

pH 変化速度: 8min (初期 pH: 4.5 NH₃ 添加開始 → 目標 pH: 7.5)

で合成し、以下の熱処理条件で行った。

◆熱処理条件の検討

(i) 温度 : 90°C 一定

(ii) 添加水量: 目標水分量 60~80% 5%ピッチ

(iii) 時間 : 24hr

(2) チューブ熱処理時間の短縮試験

温度、添加水量の条件は、(1) の条件に同じ

(i) 時間 : 2hr~24hr

2-3. 研究成果

合成装置およびラボテスト、ヒーティングバスにより合成した前駆体の品質の比較

合成装置により製作した前駆体の品質と、ラボテスト、ヒーティングバスによるものとの比較を SEM および X 線回折により比較した。

この結果、合成装置により製作した前駆体は、ラボテスト、ヒーティングバスにより得られたものと SEM 観察結果、X 線回折結果いずれも同等であることが確

認できた。これにより合成装置により前駆体を合成し以下の試験に供した。

(1) チューブ含有率向上および成長処理時間短縮試験

(ア) チューブ含有率の向上（今期の目標 30%→70%）

(イ) 熱処理時間の短縮（今期の目標 24hr→12hr）

を目標に以下の条件で熱処理条件の検討を行った。

熱処理条件の検討の結果、次の条件で最も良い結果が得られた。

- ・ 加圧脱水後の水分含有率 : 30~40%とする。
- ・ 水分添加量は : 65%。とする。
- ・ 加熱条件: 90℃×24hr（昇温速度2hr）

以上により チューブ含有率が本研究開始前の約 30%に対し 55%~65%まで上げることができた。得られたチューブの状況を Fig.2-1 に示す。

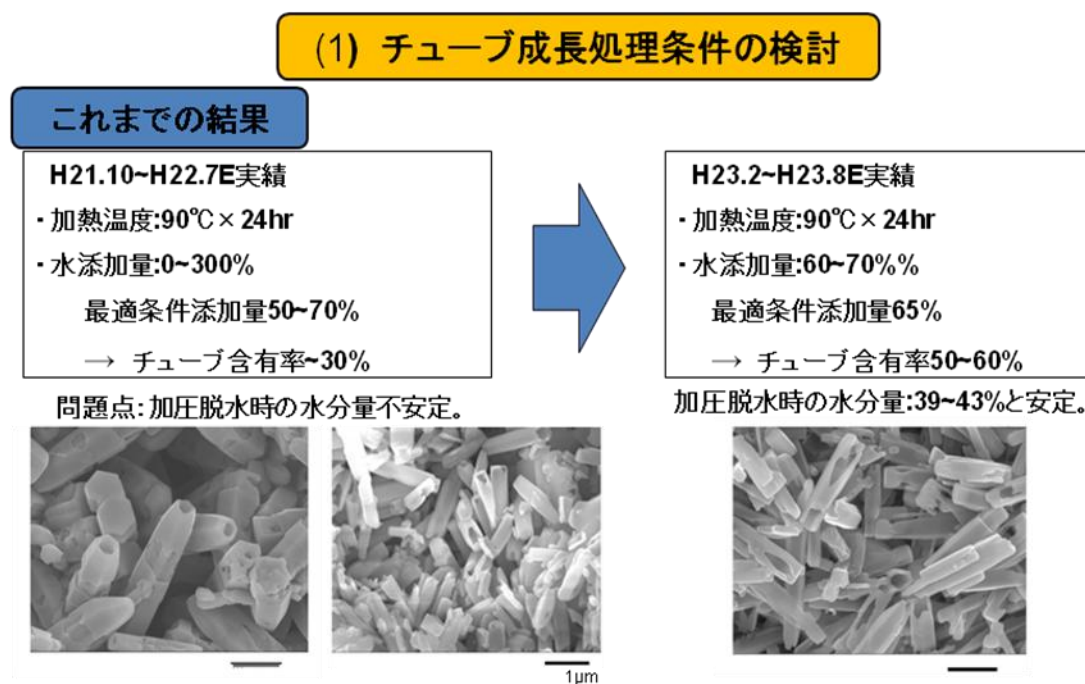


Fig.2-1

今回のテストにおいては、水分添加量と熱処理条件を細かく検討した結果、目標値 70%にほぼちかいところまで到達した。しかし時間短縮については、十分な結果が得られなかった。また問題点として、水添加方式は、熱処理時の乾燥過程でケーキ内水分斑の発生により製品ムラが出やすいという問題があることが分かってきた。

(2) 合成条件の再検討

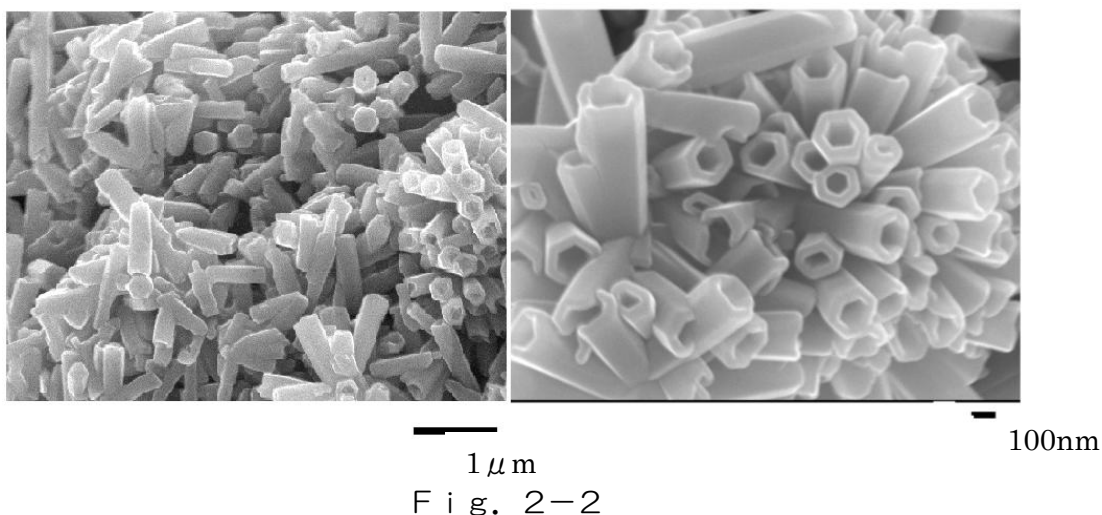
(1)の実験結果から、ろ過後のケーキへの水分添加量と熱処理温度、熱処理時間による検討は、ほぼ上限に近いと推定される。このため、前駆体合成条件の検討を追加した。前駆体の合成における、溶液の目標pH および合成温度については、ラボテストにより細かく分析されており、検討する必要はない。ラボテストから合成装置による製造ヘスケールアップに際しての留意点はスケール効果が大きい。その影響が最も現れやすいのは、pH変化速度と、合成時の保持時間である。このため、合成時のpHに到達するまでの変化速度および到達後の熟成時間の影響に主眼をおいて以下の諸条件により、前駆体を合成した。

(ア) pH 変化速度：NH₃ 添加前の pH4.5 から最終目標値の 7.5 までの時間を 0～60min

(イ) pH7.5 に達してからの熟成時間を 0～40min

(ウ) ろ過時のケーキ水分含有量、40、50%

この結果、pH4.5～pH7.5 まで 8min で到達後、10min の熟成時間で析出物をろ過、ケーキ水分含有量50%のものを 90℃×2h でオープン乾燥することにより、形状の良い単結晶ナノチューブが得られ、チューブ含有率も熱処理の検討結果に近い組織が得られた。この結果、チューブ成長処理を大幅に短縮可能であることを確認することができた。得られたチューブの形状をF i g 2－2に示す。



酸化亜鉛単結晶ナノチューブのチューブの含有率upおよび適正時間短縮の試験を行うには、処理時の反応進行を停止させて観測することおよび、処理後の乾燥時間の短縮が不可欠である。今回導入の凍結乾燥機はこの面で大きな戦力

となった。

第3章. 酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造装置の設計、製作

3-1・研究目的および目標

- (1) ろ過液中の残存 Zn イオンを再処理により回収し、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの回収率向上を図るとともに残液の最終処理までの一貫システムを構築する。
- (2) 粉体処理技術の改善による粉末特性改善および検査体制の整備

3-2. 実験の方法

- (1) ろ過液回収ろ過液回収システムを導入」して再処理プロセスを完成させ、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの粉体回収率向上を図る。
- (2) 粉体処理技術の改善による粉末特性改善および検査体制の整備
 - (ア) 真空凍結乾燥システム、微粉碎システム、を導入し、成長—乾燥過程における凝集問題を解決する。
 - (イ) 市場におけるサンプル評価を促進するには品質評価体制の整備が必要である。
ZnO ナノチューブにおいては外観品質の評価は不可欠である。このため色彩検査システムの導入により外観を評価し、サンプルの市場投入体制を整える。

3-3. 研究成果

- (1). ろ過液回収ろ過液回収システムを導入」による、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの粉体回収率向上および残液の最終処理までの一貫システムの構築。
ろ過液中には、なお亜鉛イオンの残存がある。このため「ろ過液回収システムを導入」して再処理プロセスを完成させ、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの粉体回収率向上を図ることを図った。この目的で導入したろ過液回収システムの外観を Fig.3-1 に示す。ろ過液を再処理し得られた析出物をX線回折により調べた結果、予備試験段階と同様、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの前駆体と同じ回折パターンが得られた。ろ液中の Zn イオン残存は、第1段処理で 0.3 mol/L から 0.00715 mol/L でプリカーサーの回収率は、大幅に向上した。またテスト的にチューブ成長処理を実施、チューブ化が可能であることも判明した。
但し、ろ液中の Zn イオンは、第1段処理では一般排出基準に達していないので、計画通り第2段目の処理を行い、残イオン濃度を確認しプロセスを完成させる。

設置したろ過回収システム装置



F i g. 3-1

(2) 粉体処理技術の改善による粉末特性改善および検査体制の整備

(ア) 真空凍結乾燥システム、微粉砕システムを導入し成長—乾燥過程における凝集問題を解決する。

粉体の市場評価の促進を図るためにはサンプル粉体の性状改善が不可欠である。特にZnOチューブの場合にはチューブ成長処理時に起こる凝集に対する対策が肝要である。これに対処するため、今回真空凍結乾燥機システム(F i g. 3-2)及び微粉砕システム(F i g. 3-3)を導入した。



F i g. 3-2

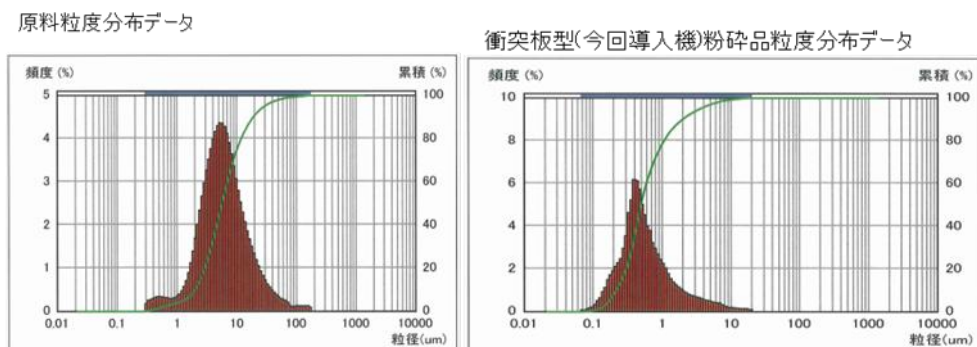


F i g. 3-3

合成したZnOチューブを使用し、真空凍結乾燥システムにより処理した後、従来の旋回気流式ジェットミルと今回導入した衝突板ジェットミルにより比較解砕試験を実施した。その結果、以下のような成果を得た。

- i. 従来の旋回気流型ジェットミルでは、凝集しているチューブを単離するまで至らなかったがジェットラボシステム(衝突板型)においてはチューブ直径より細かいもの(平均粒径0.5 μ m程度)が出来ており、条件を適正に選択することにより、製造時に避けられない凝集に対処できることを確認した。

旋回気流型ジェットミルとジェットラボシステムによる凝集分の、解砕結果を F i g.3-4に示す。



F i g. 3-4

- ii. また、ジェットラボシステム（衝突板型）においてはチューブ直径より細かいもの（平均粒径0.5μm 程度）が出来ていることから、本研究のもう一つの眼目であるチューブの粉碎による薄片化が可能であることが分かった。
- iii. チューブ成長処理時間短縮の試験を行うには、熱処理進行の途中で反応進行を停止させて観測することが不可欠である。また、試験を進めるには処理後の乾燥時間の短縮化が望ましい。今回導入の凍結乾燥機は、この面で大きな効果を発揮した。
- iv. ZnO 単結晶ナノチューブの重要な品質評価項目として外観の色彩検査がある。このため色彩検査装置を導入した。導入した色彩検査装置をF i g 3-5に示す。本装置を用い、試作サンプルについての測定結果を Fig-3-6示す。



F i g 3-5

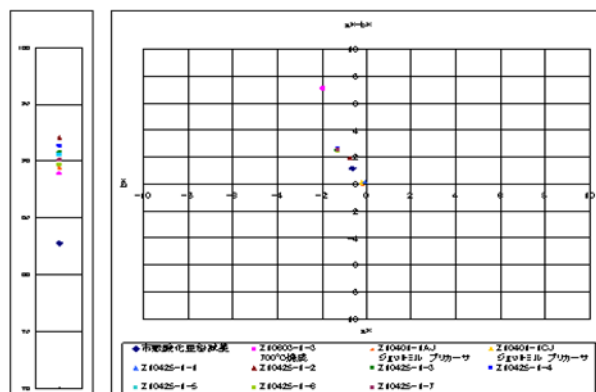


Fig-3-6

試作したサンプルは十分製品化可能なレベルに達していると思われる。
また粒子合成条件の異なるサンプルについて色彩検査装置により反射率を測定した。
その結果、サイモンコライト組織において、紫外線領域において大きな値を持つことが判明した。Fig.3-7にその結果を示す。今後の商品展開の可能性を探りたい。

分光分析結果：ツカサ工業テスト結果

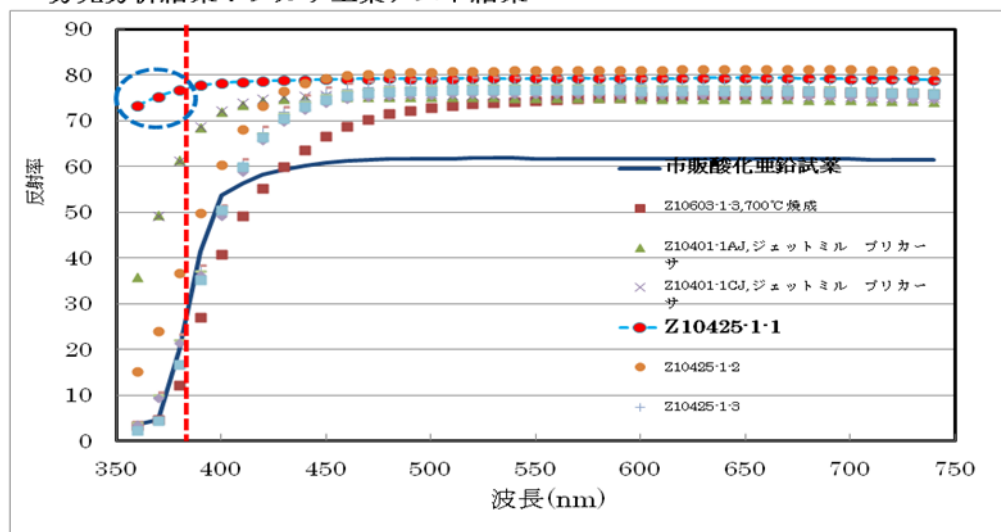


Fig.3-7

第4章 酸化亜鉛単結晶ナノチューブの基礎技術面の充実

(4)－1. 研究目的および目標

粉体の製造技術の向上ならびに市場評価の促進のためには、チューブ形成メカニズムの解明、粉体の基礎特性、想定される用途に応じた物理特性のデータベース化が重要となる。また、使用形態としてユーザーにおけるスラリー化、もしくは供給形態としてスラリーでの供給が想定されるため、分散技術、表面改質ならびにそれらの評価技術について研究を推進する。

主な成果は、以下の通りである。

(4)－2. 実験の方法

ア. 基礎特性評価と性能改善に関する基礎研究

- i. 先期に導入した水分計を活用し、前駆体溶出時の水分量を詳細に調べチューブ形成メカニズムと関連づける。
- ii. コントロールコーターを用いて酸化亜鉛薄膜を成形し光学特性を評価する。

イ. 水系溶媒中への分散状態の制御および表面改質処理による非水系溶媒中への分散技術

(4)－3. 研究結果

ア. 基礎特性評価と性能改善に関する基礎研究

- i. 昨年度導入した水分計を活用し、前駆体溶出時の水分量変化の挙動を詳細に調

ベチューブ形成メカニズムと関連付けた。その結果、湿度を53RH%に保つことによりチューブ成長のための乾燥時間を10hr程度まで減少させることができる可能性を見出した。

ii. コントロールコーターを用いて酸化亜鉛薄膜を成形し光学特性を評価した。

その結果以下のような成果が得られた。

前駆体薄膜作製後の加熱処理により酸化亜鉛ロッドの配列した薄膜が得られた。

作製した酸化亜鉛薄膜は、Fig.4-1 に示すように高い配列性を有する事が解った。

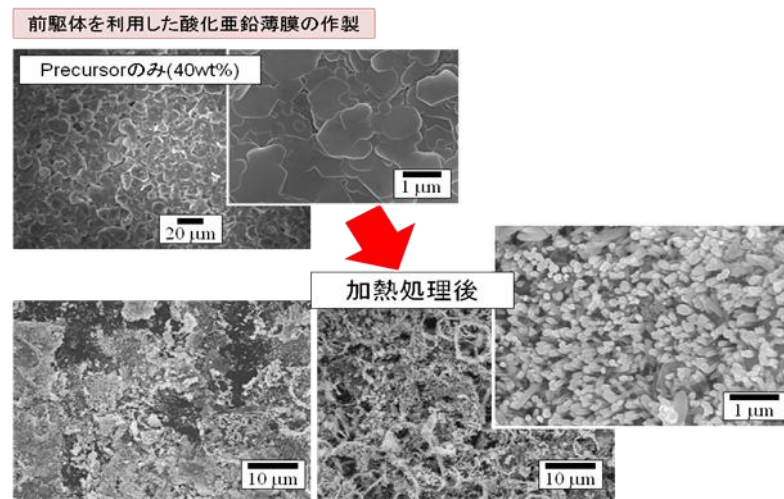


Fig4-1

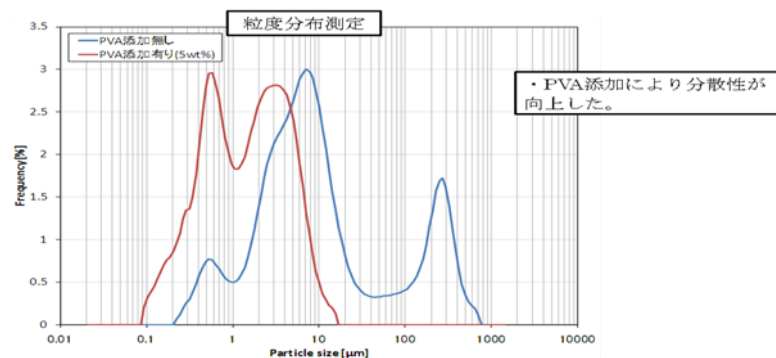
イ. 水系溶媒中への分散状態の制御および表面改質処理による非水系溶媒中への分散技術

i. ZnO チューブを用いた薄膜の作製を行った

・ PVA 添加により Fig.4-2 に示すように分散性の向上が見られた。

・ 膜厚を変化させることで蛍光特性及びUV透過特性に変化が見られた。

⇒膜厚：6μm の場合には、高い透過率を保持しつつ、蛍光特性を示した。



F

Fig.4-1

ii. リン酸三ナトリウムを用いた ZnO 粒子分散性評価

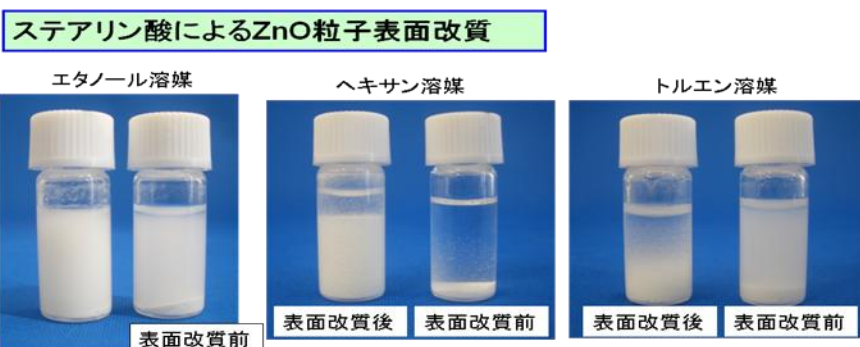
ZnO に対し、0.5 wt%のリン酸三ナトリウム添加で分散性の向上が確認された。

- ・前駆体粒子では分散性向上は見られなかったが、結晶構造安定性の向上を確認した。
⇒量産化への応用をはかる。

iii. 表面改質法の確立

ステアリン酸による表面改質及び GC-MS による評価

- ・GC-MS により表面改質の確認した。さらにチューブの改質部分（チューブの内、外）によるものと考えられる分解温度の差異が確認された。
- ・Fig.4-2 に示すように非極性溶媒中への分散性向上を確認することができた。



ZnOの表面改質により、エタノール及びヘキサン溶媒中での分散状態の向上が確認された。

第5章 全体総括

5-1 成果の総括

インク素材である顔料系粒子は、100nm レベルの粒子であるが、カプセル化や透明薄膜のコーティング等により高画質化や高画像保存性が改善される。

酸化亜鉛ナノチューブは、高画質化のためのマイクロカプセルのサイズとして非常に適している。また破碎により均一なナノサイズの厚さを有する微小薄片とし、これを使用することにより光沢改善による高画質化目標を達成できることが期待される。

本研究では、このような市場ニーズにこたえるため、H21 年度および H22 年度の「戦略的基盤技術高度化支援事業」により下記の3テーマを推進し、酸化亜鉛単結晶ナノチューブを廉価に供給できる量産プロセスの開発に取り組んだ。

①. 酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造プロセスの開発

②. 酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造装置の設計、製作

③. 酸化亜鉛単結晶ナノチューブの基礎技術面の充実

本研究は、3年計画で完成させる予定であり、現在なお推進中であるが、H21、H22年度計画実施により以下の成果を上げることができた。

①、②酸化亜鉛単結晶ナノチューブ製造装置の設計ならびにプロセスの開発

初年度は、ラボテストをベースに、量産プロセス技術を開発するため、製造装置を設計製作した。今年度は、この装置を用いて製造プロセスの開発研究を推進し、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの含有率を50%～60%まで高めることができた。本プロセスは、本文中にも述べた如く、現在なお改善を続けており、今年度末までに、チューブ含有率70%、処理時間、チューブ成長処理時間12hr以下の目標達成を目指して推進する。

②においては、回収率向上および合成一ろ過液の最終処理の一貫体制を確立するためろ過液回収システムを導入した。またチューブ成長処理時に発生する凝集対策のため、凍結乾燥機およびジェットラボシステムの導入を行い、品質保証項目として重要な外観検査用に色彩検査装置を導入した。

これらの推進により ZnO 酸化亜鉛単結晶ナノチューブの開発体制は、ほぼ確立し、客先ニーズにたいする対応も可能となった。今後は、本事業の研究開発結果をベースに、量産化時の、設計仕様および操業技術の積み上げを行う。

③ 基礎技術面からのバックアップ

- i. 製造技術面から言えば、初年度に行った合成反応時の前駆体の結晶構造の変化の様子、およびチューブ成長処理時の前駆体→酸化亜鉛単結晶ナノチューブへの結晶構造変化の追及は、①における製造条件設定に大きな指針を与えてくれた。
- ii. また、昨年度および今年度の基礎特性評価、分散性の改善及び評価、表面改質に関する研究により、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの特性面での優位性が発揮できる領域の確認ができるとともに、新規アイテム、特に前駆体の薄膜成形とその後の処理、への展開の可能性を見出すことができた。

昨年度に引続く株式会社 NCAP、ツカサ工業株式会社、国立大学法人名古屋工業大学のコラボレーションは、「酸化亜鉛単結晶ナノチューブの量産プロセスの開発」の進捗に大きな効果があり、さらに酸化亜鉛単結晶ナノチューブの市場投入への展望が見込める段階にまで持ってくることができた。

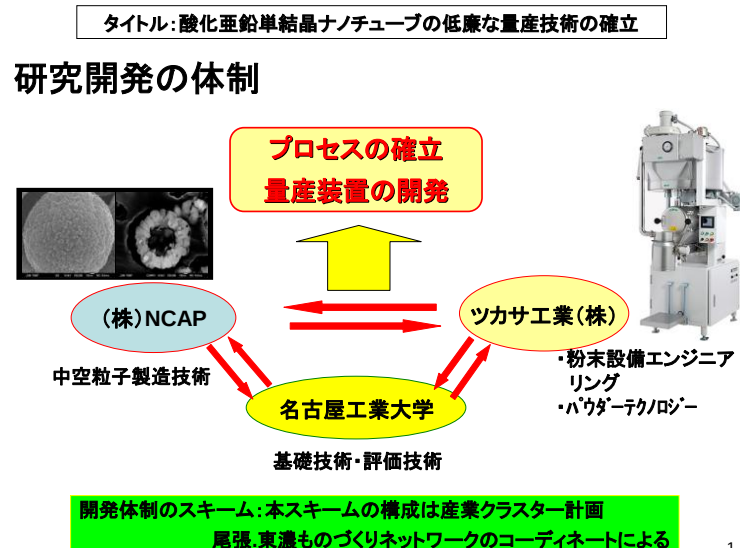
今後は、酸化亜鉛単結晶ナノチューブの一層の高品質化を目指し、ユーザー評価の促進を図るとともに、効果的な PR 機会を通じ市場への浸透を目指す。
これにより、早期事業化の実現を図りたい。

5-2 工業所有権の取得状況および大概発表等の状況

なし

5-3 今後の事業化に向けた取組み

本プロジェクトは、下図に示すとおり、株式会社 NCAP とツカサ工業株式会社が開発実施部門を担当し、名古屋工業大学がこれに必要な技術的バックアップを行なうことにより推進してきた。今後この体制を維持し事業化実現を目指したい。



全体総括の項で述べた如く、これまでの研究結果から市場へのサンプル投入が可能となった。基礎データの蓄積もすすみ、ユーザーとの技術情報交換による新規市場開拓を推進する体制も整った。今後は、個別ユーザー評価の推進と並行して、各種展示会等の機会を利用し市場への浸透拡大をはかり、早急に第1ステップの設備投資の実現を目指す。

事業化目標としては、これまでに得られているチューブの性状およびユーザーからの情報により次のように設定している。

ア、第1ステップH23年までの達成目標

i. 製品特性目標

- ・製品サイズ：壁厚20～50nm、粒径300～700nm、長さ1～2 μm

- ・比表面積　：10m²/g以上

ii. 装置能力

- ・平成23年度末までに　1kg/ch、5ch/Dの能力を有する装置の仕様を策定する。

イ) 第2ステップ

第2ステップとして、H25年度における、設備投資を目指したい。

このための、立地等を含めたスキームについては、すでに検討を始めており、市場展開の進捗を見定めながら、実際の体制作りを開始する。

以　上