

平成22～23年度(第3次補正予算)戦略的基盤技術高度化支援事業

「高速、高純度な金属ナノ粒子ペースト用材料製造法の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 2月

委託者 北海道経済産業局

委託先 公益財団法人函館地域産業振興財団

— — — — — — — — — — 目 次 — — — — — — — — — —

1. 研究開発の概要	
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-1-1. 研究開発の背景と研究目的	1
1-1-2. 年度ごとの研究内容と目標	1
1-2. 研究体制	2
1-2-1. 研究組織と管理体制	2
1-2-2. 研究実施場所一覧	4
1-3. 成果概要	5
1-4. 当該研究開発の連絡窓口	5
2. 本論	
2-1. 本事業の成果の概説	6
2-1-1. ナノ粒子の作成方法	6
2-1-2. マイクロ波液中プラズマを使用した化合物還元法と液中蒸発法	6
2-1-3. ナノ粒子の評価と解析	8
2-2. マイクロ波液中プラズマ装置の改良	8
2-2-1. 電極形状及び線り出し機構の最適化	8
2-2-2. リアクタの改良	10
2-2-3. プロトタイプ機の試作	10
2-2-4. マイクロ波電源の最適化	11
2-3. 化合物還元法によるナノ粒子の生成条件の探査	13
2-3-1. 化合物還元法の予備試験装置での生成条件	13
2-3-2. 化合物還元法の試作機での生成条件	16
2-4. 液中蒸発法によるナノ粒子の生成条件の探査	17
2-4-1. 液中蒸発法の予備試験装置での生成条件	17
2-4-2. 液中蒸発法の試作機での生成条件	20
2-5. ナノ粒子のペースト化と評価	27
2-5-1. ナノ粒子の粒度分布測定	27
2-5-2. インクジェットプリント用インクとしての評価	28
3. 全体総括	
3-1. 三年間の成果のまとめ	31
3-2. 今後の予定	31

1. 研究開発の概説

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1. 研究開発の背景と研究目的

情報通信機器分野のプリント配線において小型化・高密度集積を図るための手段として、導電性ナノ粒子ペースト材料を用いた電子部品が今後主流になり、現在も様々な分野において活用が進んでいる。



図1. 左から、プリント基板配線、フレキシブル基板配線、配線の顕微鏡写真

本提案による「マイクロ波液中プラズマによる金属ナノ粒子製造法」では、その生成速度が速く、設備費が安価であること、また、できたナノ粒子は非常に純度が高いということから、これらの問題を解決できる。本提案が実現できると、銀ナノペーストは現在のおよそ2分の1の価格が可能となると思われる。

しかし、安定的な量産、電子部品・デバイスとして実装されるペーストを開発するためには、ナノ粒子の安定供給や安定分散等、インクやペーストとして用途に応じたレシピが必要である。これらの問題を解決するため、北海道大学の協力を得て最適なペーストレシピについて研究開発を共同で行う。これらの成果をもとに、ナノ粒子ペーストの試作品開発を行い、ユーザーによる評価を実施し、ニーズに応じたペーストやインクに加工していく。

マイクロ波液中プラズマによる金属ナノ粒子製造法には、化合物還元法と液中蒸発法の二通りの方法が提案されている。そこで、

- ① マイクロ波液中プラズマ装置の課題と改良
- ② 最適なナノ粒子生成条件の探査
- ③ プロトタイプ機の製作

を本研究の目的とした。

マイクロ波液中プラズマは、液相において還元剤を用いずに金属化合物を還元し、また金属塊から直接的に高品質なナノ粒子を高速に低コスト、低環境負荷で製造可能である。本事業では、この技術を用いて情報通信機器の実装技術である印刷配線技術の高機能化のための高品質な金属ナノ粒子ペースト材料の製造技術の確立を行う。

1-1-2. 年度ごとの研究内容と目標

初年度（平成22年度）は、化合物還元法と液中蒸発法の二通りの方法でナノ粒子を作成し、マイクロ波液中プラズマ装置の課題と改良（研究目的 ①）を行う上での技術的な問題点を探る。同時並行的に、最適なナノ粒子生成条件の探査（研究目的 ②）も行う。この目的のために、作成したナノ粒子を分散処理するための湿式微粒化装置、特殊な改造を施した粒度分布測定装置、プラズマによる反応を観察するための分光器と、ナノ粒子を製造するための試験装置を一式、設備として用意した。

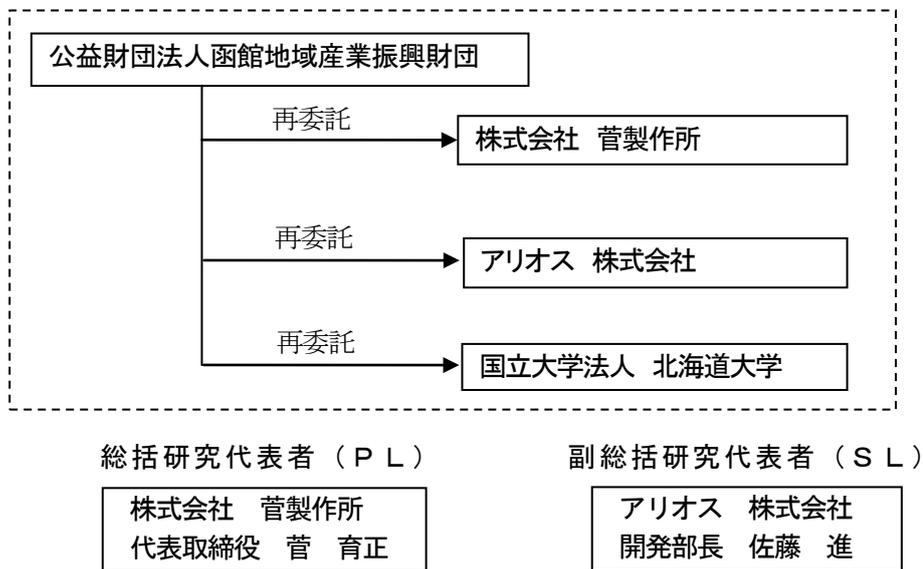
二年度（平成23年度）は、これらの課題の検討と改良設計（研究目的 ①）を行い、ナノ粒子を連続作成するためのプロトタイプ機を製作する（研究目的 ③）。この目的のために、ナノ粒子の特性を評価するためのインクジェット卓上実験装置と、ナノ粒子を製造するためのプロトタイプ機を一式、設備として用意した。

最終年度（平成23補正年度）は、プロトタイプ機の安定した連続運転を行うための運転パラメータを探り、プロトタイプ機としての最適なナノ粒子生成条件の探査（研究目的 ②）し、作成したナノ粒子の物性評価を行う。この目的のために、プラズマが安定していることを確認するための放電監視装置、安定なナノ粒子の蒸発を維持するために不可欠な冷却水温度制御装置とバイアス印加装置を、設備として用意した。

1-2. 研究体制

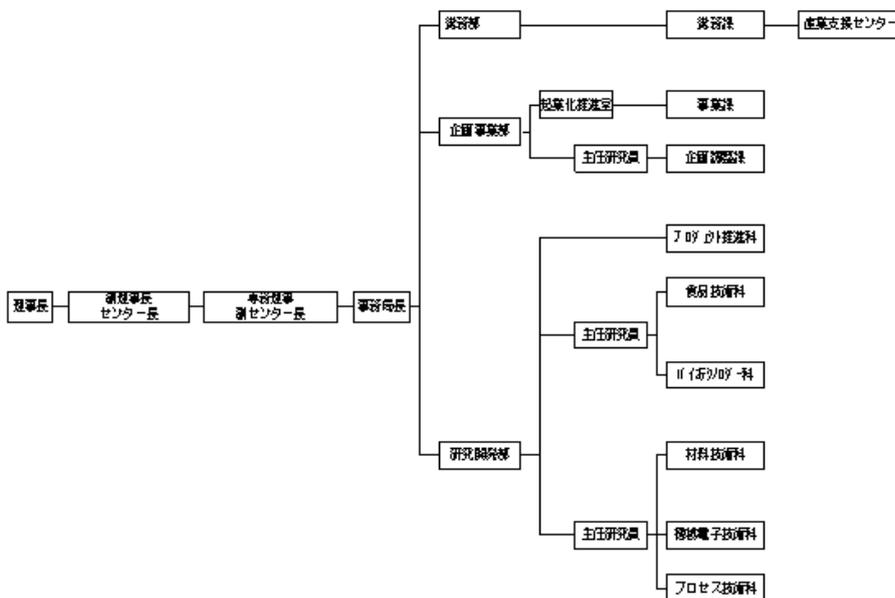
1-2-1. 研究組織と管理体制

(1) 研究組織

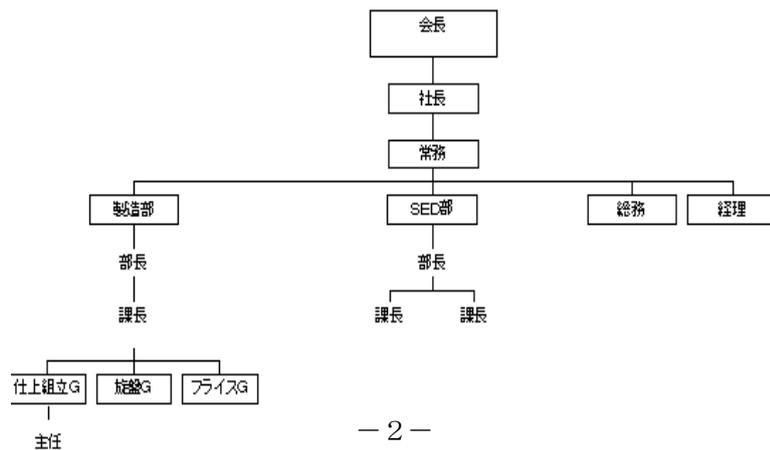


(2) 管理体制

①事業管理者 (公益財団法人函館地域産業振興財団)



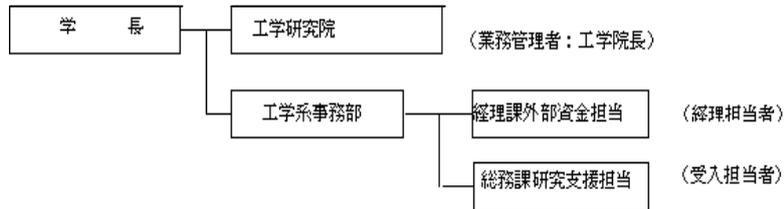
②再委託先 (株式会社 菅製作所)



再委託先（アリオス株式会社）



再委託先（国立大学法人 北海道大学）



(3) 研究者氏名

【事業管理者】 公益財団法人 函館地域産業振興財団
管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
高橋幸悦	企画事業部 企画調整課長	④

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
田谷嘉浩	研究開発部 主任研究員	②
下野 功	研究開発部 材料技術科長	②
菅原智明	研究開発部 プロセス技術科研究主査	②
高橋志郎	研究開発部 材料技術科主任	②

【再委託先】株式会社 菅製作所

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
栗谷川準	SED部	①, ②, ③
岩井崇茂	SED部	①, ②, ③
下河原智徳	SED部	①, ②, ③
工藤雅嗣	SED部	①, ②, ③
成島隆	SED部	①, ②, ③
小幡法章	SED部	①, ②, ③
上田映介	SED部	①, ②, ③
石田寿男	SED部	①, ②, ③
今渕春男	製造部 工場長	②, ③
加藤幸治	製造部 課長	①, ③
青塚正巳	製造部 主任	①, ③
杉本慎二	製造部	①, ③
福井勝彦	製造部	①, ③
長嶋稔	製造部	①, ③
袴田憲仁	製造部	①, ③

【再委託先】アリオス株式会社

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
佐藤 進	開発部 部長	①, ②, ③
森 邦彦	開発部	①, ②, ③

【再委託先】国立大学法人 北海道大学

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
米澤 徹	大学院工学研究院 材料科学部門 教授	②, ③

尚、各表中の右の欄にある実施番号は次の項目に対応している。

- ① マイクロ波液中プラズマ装置の課題と改良
- ② 最適なナノ粒子生成条件の探査
- ③ プロトタイプ機の製作
- ④ プロジェクトの管理・運営

(4) 経理担当者及び業務担当者の所属、氏名

【事業管理者】 公益財団法人 函館地域産業振興財団

(経理担当者) 企画事業部 企画調整課 杉崎加奈子

(業務管理者) 企画事業部 企画調整課長 高橋幸悦

【再委託先】 株式会社 菅製作所

(経理担当者) 経理部 平原友里

(業務管理者) 代表取締役 菅 育正

【再委託先】 株式会社 アリオス

(経理担当者) 総務部長 有屋田京子

(業務管理者) 代表取締役 有屋田修

【再委託先】 国立大学法人 北海道大学

(経理担当者) 工学系事務部経理課外部資金担当 白川万愉

(業務管理者) 工学研究院長 馬場直志

1-2-2. 研究実施場所一覧

公益財団法人 函館地域産業振興財団 (最寄り駅: JR 函館本線函館駅)

〒041-0801 北海道函館市桔梗町 379 番地

株式会社菅製作所 (最寄り駅: JR 津軽海峡線七重浜駅)

〒049-0101 北海道北斗市追分 3 丁目 2 番 2 号

アリオス株式会社 (最寄り駅: JR 鉄道青梅線中神駅)

〒196-0021 東京都昭島市武蔵野 3-2-20

国立大学法人 北海道大学 (最寄り駅: JR 函館本線 札幌駅)

〒060-8628 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目

1-3. 成果概要

① マイクロ波液中プラズマ装置の課題と改良（平成22～23補正年度）

ア. 電極形状及び繰り出し機構の最適化（菅製作所、アリオス）

平成22年度の実験実績を踏まえて、平成23年度に最適化を完了した。その成果は、平成23年度に試作したプロトタイプ機に反映した。

イ. マイクロ波電源の最適化（菅製作所、アリオス社）

ナノ粒子を作成する方法と装置の規模により、マイクロ波電源の最適化は異なることが明らかになった。最終的には、平成23年度に試作したプロトタイプ機の連続運転に最適な条件を見つけることができた。

ウ. リアクタの改良（菅製作所、株式会社）

予備試験装置用のリアクタの改良は完結したが、平成23年度に試作したプロトタイプ機のリアクタには新たな問題が見つかり、完全な改良には至らなかった。

② 最適なナノ粒子生成条件の探査

ア. 粒径及び形状制御（菅製作所、アリオス社、北海道大学）

化合物還元法と液中蒸発法のいずれの方法においても、作成するナノ粒子の粒径を制御する方法を見つけることができた。

イ. ペースト化及び評価（菅製作所、アリオス社、北海道大学、函館地域産業振興財団）

液中蒸発法で作成したCuナノ粒子の品質は、インクジェットプリント用インクとしての機能に十分に適していることが判った。また、必要な分散処理方法を確立した。

③ プロトタイプ機の製作（菅製作所、アリオス社、北海道大学、函館地域産業振興財団）

平成23年度にプロトタイプ機を試作した。平成23補正年度にはプロトタイプ機にいくつかの監視・制御機構を付加し、安定な連続運転を行う条件を調べた。その結果、8時間の連続運転が可能となった。

④ プロジェクトの管理・運営（公益財団法人 函館地域産業振興財団）

平成22年度 研究開発委員会を2回開催

第1回研究開発委員会	平成22年11月30日（火）
開催地：函館	場所：株式会社菅製作所会議室
第2回研究開発委員会	平成23年2月25日（金）
開催地：函館	場所：株式会社菅製作所会議室

平成23年度 研究開発委員会を2回開催

第1回研究開発委員会	平成23年9月9日（金）
開催地：札幌	場所：北海道大学大学院工学研究科材料・化学系棟5階大会議室
第2回研究開発委員会	平成24年3月15日（木）
開催地：函館	場所：株式会社菅製作所会議室

平成23補正年度 研究開発委員会を2回開催

第1回研究開発委員会	平成24年10月25日（木）
開催地：札幌	場所：北海道大学ビジネススプリング2階会議室
第2回研究開発委員会	平成24年12月3日（月）
開催地：函館	場所：株式会社菅製作所会議室

1-4. 当該研究開発の連絡窓口

株式会社菅製作所 代表取締役 菅 育正（すが いくまさ）

Tel 050-3734-0730 E-mail sales@suga.ne.jp

2. 本論

2-1. 本事業の成果の概要

2-1-1. ナノ粒子の作成方法

現在、ナノ粒子を作成する方法としては、真空中での結晶成長を利用する気相法（化学的蒸発法）、液体中での結晶成長を利用する液相法、レーザーを照射して瞬間的に蒸発させるレーザーアブレーション法などが提案されている。このうち、気相法は高純度で均質なナノ粒子が得られるが、大規模な真空装置を必要とするため製造コストが大きく、大量生産には向かない。液相法は低コストではあるが、作成されるナノ粒子は不純物を多く含み液体産業廃棄物が大量に発生する。レーザーアブレーション法は気相法と同じく高純度ではあるが、レーザー光を使用するため工業的な大量生産には適さない。

これに対し、マイクロ波液中プラズマ法は、大気圧下でのプロセスなので安価な装置でナノ粒子を製造でき、運転コストも低い。金属ワイヤーを使用できるため原材料費用も安価である。使用するマイクロ波は家庭用電子レンジに利用されている技術であるため、マイクロ波部品も安価に入手できる。また作成されるナノ粒子は均質で純度も高い。

こうした事情から、マイクロ波液中プラズマ法は高品質なナノ粒子を大量生産するのに適した方法であるといえる。

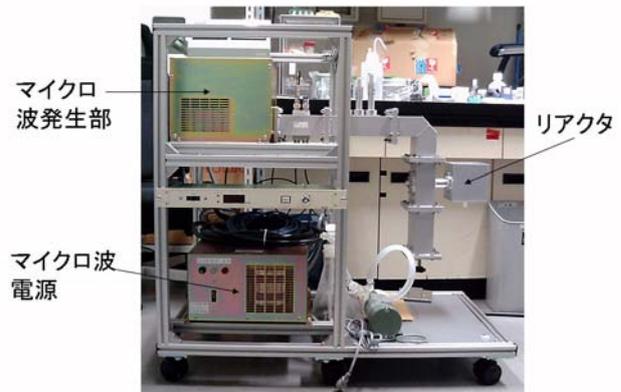


図1. マイクロ波液中プラズマ装置の外観

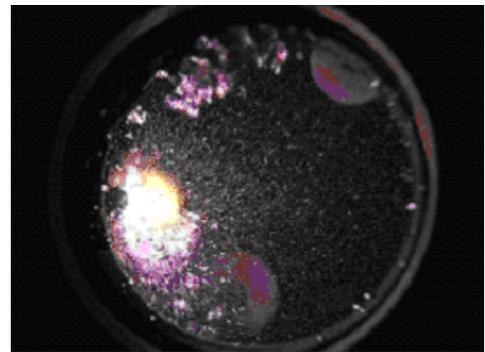


図2. 液中プラズマ放電の様子

2-1-2. マイクロ波液中プラズマを使用した化合物還元法と液中蒸発法

(1) 化合物還元法と液中蒸発法の原理

マイクロ波液中プラズマ法には、金属化合物溶液にプラズマを投入して還元反応を誘起させ、溶液中に金属ナノ粒子を析出させる化合物還元法と、水面の直上の空間にプラズマを投入して金属棒を加熱・蒸発させ、水中に滴下した金属ナノ粒子を凝縮させる液中蒸発法がある。

化合物還元法では、溶液中に挿入した電極棒にマイクロ波を導入して溶液中でプラズマを励起し、電極棒表面で溶液の還元反応を誘起させる。化合物還元法の装置には、電極棒を横方向に導入する横型繰り出し機構のタイプと、電極棒を上方向から挿入する縦型繰り出し機構のタイプがある。電極棒が還元又は溶融して溶液中に溶解してしまえばナノ粒子の不純物となるので、電極棒の材質は還元されにくく高融点の材料を選定する必要がある。作成するナノ粒子材料は金属化合物溶液として用意する。電極棒の還元や溶融反応と金属化合物溶液の純度が、作成するナノ粒子の純度に影響する。また還元反応の進行に伴い、金属化合物溶液の濃度低下と温度上昇が起こるので、化合物還元法ではこうした現象がプロセス制御上での課題となる。

液中蒸発法では、液面直上に挿入した電極棒にマイクロ波を導入して空中でプラズマを励起し、電極棒を加熱・蒸発させる。そのため、電極棒には作成するナノ粒子材料を使用する。個体の金属棒は金属化合物溶液よりも高純度の材料が入手できるので、作成されるナノ粒子は化合物還元法で得られるものよりも高純度のものが得られる。しかし電極棒の加熱により電極棒周辺も加熱されるので、電極棒周辺部での融着や電極棒周辺部品の溶融が起こる問題がある。また蒸発した量を補うために電極棒を一定速度で溶液直上に送り出さなければならないので、液中蒸発法ではこうした現象がプロセス制御上での課題となる。

本研究では、北海道大学大学院工学研究科米沢研究室で所有しているマイクロ波液中プラズマの実験装置、アリオス社が北海道大学ビジネススプリング内で所有しているマイクロ波液中プラズマの実験装置、さら

に本研究で製作したマイクロ波液中プラズマの試験装置（平成22年度に製作、化合物還元法）とプロトタイプ機（平成23年度に製作、液中蒸発法）の四台の装置を使用して、ナノ粒子の作成実験を行った。実験を通して、ナノ粒子作成装置のハードウェア上での問題点の改良を行い、プロセス制御上での連続作成条件を探索した。その結果を踏まえて、ナノ粒子の連続大量生産には液中蒸発法が適していると判断した。その過程で行ったハードウェア上での改善やプロセス上での試行を重ねることにより、プロトタイプ機で8時間以上の連続運転が可能となった。

(2) 化合物還元法と液中蒸発法の比較

マイクロ波液中プラズマ法の二つの方法（化合物還元法と液中蒸発法）について、夫々の方法による原理的な特徴、装置の構成と構造、放電の様子と安定性、溶液の温度や濃度の制御のしやすさ、運転の安定性と条件パラメータ、生成するナノ粒子の品質と収量等について、実際に試作装置を運転して検討した（図3）。

その結果、高品質な銅ナノ粒子を連続生産するためには、化合物還元法より液中蒸発法の方が有利である、と判断した。

この判断に踏まえて、平成23年度に試作するプロトタイプ機は、液中蒸発法を採用することとした。

	化合物還元法	液中蒸発法
放電安定性	電極材の蒸発	電極肥大化
	消耗品が多い	酸化(電極、粒子) 気相放電
プロセス安定性	液温上昇・沸騰	液温上昇(沸騰)
	溶液組成変化	電極棒繰り出し機構・揺動機構
量産性	バッチ処理	連続処理
	生成速度が大きい	生成速度が小さい
	フィルタ目詰まり	連続回収方法未確立
粒子の物性	ゼラチン被膜	酸化被膜
	粒径大	粒径小
反応過程	化学反応	物理過程
ペースト化	残留ゼラチンの焼結	還元処理が必要

図3. 化合物還元法と液中蒸発法の比較

(3) 化合物還元法による試作機の製作と運転

化合物還元法は、液中蒸発法と比較するとナノ粒子の製造装置が簡易であるため、ナノ粒子の特性を評価するためのバッチ装置に適している。

横型繰り出し機構のタイプでは、電極棒部分在水中にあるため、シール機構が付随する。実験を行ったところ、シール材として使用するリングが、マイクロ波により過熱され、マイクロ波のマッチングが安定しないことが知れた。そのため、シール材をテフロンに変えたところ、マッチングは安定した。しかし、テフロンが金属化合物溶液で劣化してくることが知れた。

他方、電極棒を上方から挿入する縦型繰り出し機構のタイプでは、電極棒部分にはシール機構は必要ない。そのためナノ粒子の大量生産のためには縦型繰り出し機構のタイプの方が有利であると判断した。

この結果から、化合物還元法による縦型繰り出し機構タイプのマイクロ波液中プラズマ装置を試作した（平成22年度に製作、図4）。この装置を使用してナノ粒子の作製を行った結果、プロセスの進行と共に金属化合物溶液の濃度が低下してくることや、電極棒と溶液の温度の上昇、電極棒の金属が溶解によりナノ粒子に不純物として取り込まれる、等の問題があることが知れた。特に大きな技術的な問題は電極棒の冷却であることが判った。



図4. 試作した化合物還元法のナノ粒子製造装置

(4) 液中蒸発法による試作機の製作と運転

液中蒸発法は、化合物還元法と比較するとナノ粒子の製造プロセス条件を一定に保ちやすいため、ナノ粒子の大量製造装置に適している。

そこで、プロトタイプ機と名付けた試作機を製作した。プロトタイプ機はナノ粒子の連続生産を目的とした試作機である（平成23年度に製作、図5）。この装置を使用してナノ粒子の作製を行った結果、当初は不可解な異常放電が起こったが、電極構造を改良することにより異常放電を抑制することができ、安定な状態での連続運転を行ができた。



図5. 試作した液中蒸発法のナノ粒子製造装置（プロトタイプ機）

2-1-3. ナノ粒子の評価と解析

作製したナノ粒子の評価は、粒子の大きさや形状の評価を、粒度分布測定装置（平成22年度に購入）を使用して菅製作所が行い、プリント基板用金属ナノ粒子ペースト材料としての特性評価を、インクジェット卓上実験装置（平成23年度に購入）等を使用して函館地域産業振興財団が行った。また、北海道大学所有の電子顕微鏡（SEM、TEM）、エネルギー分散型X線分光器（EDS）、X線解析装置（XRD）等を使用して粒子の結晶構造や不純物分析、表面被膜の解析等を行った。

さらに、安定した特性のナノ粒子を連続的に作成するに、製造プロセスの評価も行った。液中蒸発法のプロセスに対しては、分光器（平成23年度に購入）を使用してプロセス中の元素分析を、放電監視装置（平成23補正年度に購入）を使用して液中蒸発法のプロセス中に発生する異常放電の観察を行った。また、プロセス中の温度を一定に保つために、冷却水温度制御装置（平成23補正年度に購入）を使用した。液中蒸発法では電極棒がナノ粒子の供給源であるので、プロセスの進行とともに電極棒が消耗するので、一定速度の電極棒を供給してやる必要がある。そのために、 $X-\theta$ テーブル及びエアシリンダコントローラ（平成23年度に購入）を使用し、繊細な制御を行った。他方、化合物還元法のプロセスに対しては、熱重量一示差熱分析装置（TG-DTA）を使用して、還元反応解析を行った。

2-2. マイクロ波液中プラズマ装置の改良

2-2-1. 電極形状及び繰り出し機構の最適化

(1) 電極部の形状

電極棒の冷却が大きな課題であることが知れたので、電極部の構造を検討し、試作品を数種類製作した。最初はエアを供給して空冷する試作品を製作したが、空冷では不十分であることが知れた。そのため、電極部分に水冷パイプを内蔵させて電極棒自体を冷却することとした。また、対抗電極（GND電極）も熱損傷を受けることから、対抗電極の材質を無酸素銅材へ変更した。

これにより、電極棒や対抗するGND電極部品の消耗を低減することができた。この結果、ナノ粒子製造プロセスを安定化することができ、さらに電極棒及び周辺部品からの不純物の混入を防ぐことができた（図6）。

消耗したW電極を電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を図7へ示す。この観察から、W電極の消耗はマイクロ波プラズマの熱による溶融ではなく、スパッタによるケミカルエッチングによる現象であることが知れた。ケミカルエッチングの反応速度は温度に強く依存するので、電極部分の冷却は必須であることが知れた。

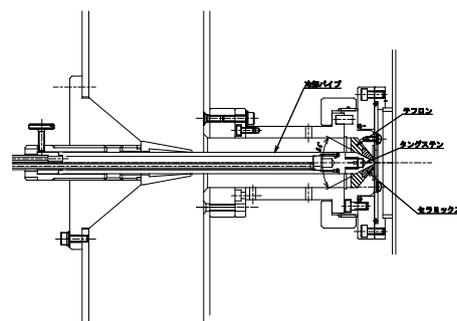


図6. 試作した電極部の例

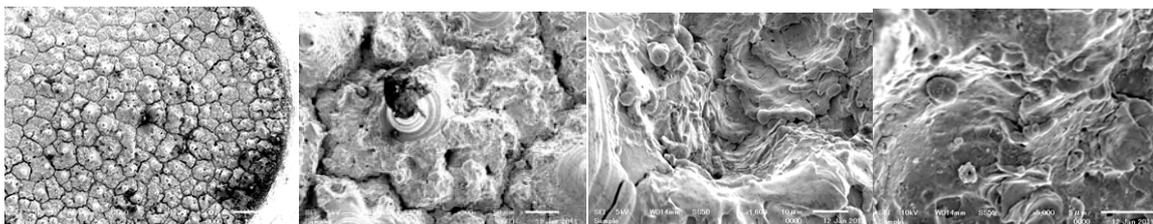


図7. 消耗したW電極のSEM観察

(2) 電極部の繰り出し機構

電極部には電極棒の他に、電極部冷却機構とマイクロ波の絶縁機構を持たせなければならない。また、マイクロ波による異常放電を抑止できる構造でなければならない。更に液中蒸発法では、電極棒が溶融して消耗するため、自動供給する機構も必要である。加えて、異常放電で電極棒が周囲の金属部品と融着して自動供給機構が不動となることを抑止する保護機能も必要である。

こうした多数の機能を持つ電極部構造を検討し、幾種類かの試作品を製作して試験を行った。最終的には、液中蒸発法のプロトタイプ機（平成23年度に製作）に搭載する電極部分を完成させた。電極の繰り出しはステップモータを用いて、数 μ /secでの制御が可能な電極部を製作した。

(3) 溶液温度

化合物還元法と液中蒸発法のいずれにおいても、プロセスの進行に伴い、溶液の温度が上昇し、やがては沸騰が起こる。このため、溶液を冷却する必要がある。溶液を冷却するために、溶液中に冷却キャピラリと攪拌用プロペラ（図8に示す）を設置し、冷却キャピラリには冷凍機で冷却した水を循環させることとした。循環水のシステムには冷却水温度制御装置（平成23補正年度に購入）を併設した。

これによりタンク内の溶液温度を制御できることを確認した（図9）。



図8. 左は冷却キャピラリ、右は攪拌用プロペラ

(4) 電極部へのガスフロー

ナノ粒子作成プロセスの進行に伴い、電極棒の温度が上昇し、電極棒自体が酸化されることが知れた。酸素は大気中または水溶液の電気分解により供給されている。これを防ぐために電極棒部に不活性ガスをフローさせる構造を試作した。その結果、電極棒の酸化を抑止することはできたが、ガスフローによりマイクロ波放電が不安定となった。そのため、ガスフロー構造は不採用とした。

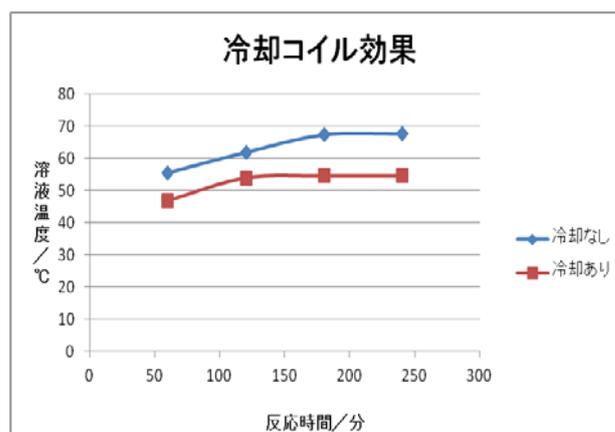


図9. 冷却コイルの効果

(5) 電極部の絶縁部品

電極部の構造は、電極棒にはマイクロ波が印加され、絶縁部品により周囲の金属部品から絶縁されている。マイクロ波の絶縁性を確保するために、絶縁物は焼結セラミクス材で製作した。ところが、この絶縁部品が頻りに割れる、という問題が起こった。焼結セラミクス材は機械加工部品と比べれば加工寸法精度は劣る。そのため、周囲の金属部品と焼結セラミクス部品の加工精度の不一致により、熱膨張が均一化されず、過大な応力が加わり破壊に至ったものと考えられた。

寸法精度を上げるために、機械加工可能なエンジニアセラミクスの使用を検討したが、マイクロ波の絶縁

性能を考慮し、この材料の使用は不採用とした。代わりに金属部品の熱膨張に追従するような構造を考案し、電極周辺部品のすべてを設計変更して再製作することにより、焼結セラミクス材の絶縁部品の頻繁な破壊を回避することができた。

(6) 電極部の上部からの溶液の漏洩

プロトタイプ機の当初の設計では、電極部の上部は解放系であったが、運転を始めるとこの部分から溶液が漏洩するトラブルが起こった。原因は、投入したマイクロ波によって溶液の一部が蒸発して電極部内部へ拡散し、金属製の電極部品に冷やされて結露し、それが毛細管現象により電極部上部へ達しあふれ出たものと考えられた。そのため、電極部上部は密閉する構造に改造した。これによる二次的な問題は起こっていない。

2-2-2. リアクタの改良

(1) セミフロー型フィルタシステムの試作

生成したナノ粒子を溶液から取り出すために、溶液の濾過工程が必要である。溶液濾過工程をナノ粒子生成装置と別に行うために、セミフロー型フィルタシステムを試作した（平成22度に購入、図10）。このシステムの機能は下記のようなものである。

まず、生成したナノ粒子を含んだ溶液を、セミフロー型フィルタシステムのタンクへ移す。タンク内の溶液は、下方に設置された真空ろ過システムに導かれ、ナノ粒子は濾過されてフィルタ上に残留する。濾過された液は循環ポンプにより再びタンクへ戻される。こうしてナノ粒子を回収する。

本システムの運転により、ナノ粒子の作製と回収を別の装置で独立に行うことができ、ナノ粒子の生産性が向上した。



図10. 試作したセミフロー型フィルタシステム

(2) フロー型リアクタシステムの試作

試作したセミフロー型フィルタシステムはバッチ処理システムであるので、このシステムの使用結果を踏まえて、ナノ粒子の作成と連続的に駆動する回収システムを試作した。

化合物還元法と液中蒸発法のいずれにおいても、生成したナノ粒子はリアクタと呼ばれる溶液槽の中に滴下する。

そこでリアクタ底部から送液ポンプを経由して別置きのタンクへ溶液を移送し、別置きのタンク内に設置したフィルタによってナノ粒子を連続的に収集するフロー型リアクタシステムを試作した（平成23度に購入、図11）。

しかし実際に動作させてみると、容量の小さなリアクタでは溶液の循環による液面の変動が起こり、これがマイクロ波放電に悪い影響を与えることが知れた。そのため、今回製作したプロトタイプ機のような小型の試作用装置には、フロー型リアクタシステムは適さないことが知れた。

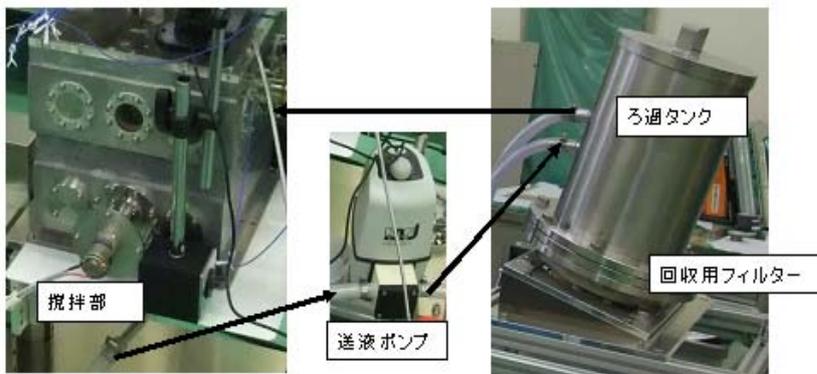


図11. 試作したフロー型リアクタシステムの外観

2-2-3. プロトタイプ機の試作

平成23年度にプロトタイプ機的设计と製作を行った。

電極部はマイクロ波導波管に直行させて設置し、直接水冷回路、ガス導入回路等、いくつかの付加機構を

持たせた。プロトタイプ機を安定に運転したところ、ガスの供給はかえって放電の不安定性を招くことが判り、最終的にはガス導入回路は閉鎖した。マイクロ波導波管は実績のある WRJ-2 仕様とし、反射波電力を低減させるために、スリースタブチューナーと E コーナー導波管を装備し、さらにアイリス板も取り付け付けた (図 12、13、14)。

電極繰り出し部は電極棒の送り出し機構の他に、電極棒の溶着を防ぐために電極棒の揺動機構を付加した。電極繰り出し速度は数 μ /sec とし、間欠連続動作も可能な制御系を試作した (図 15)。

タンク部には、冷却コイル、攪拌機、のぞき窓、石英ガラス導入部を設けた。冷却コイルと冷却水温度制御装置 (平成 23 補正年度に購入) により、タンク内の液温を一定に保つようにした。のぞき窓には、放電監視装置 (平成 23 補正年度に購入) を取り付け付けた。石英ガラス導入部には分光器 (平成 22 年度に購入) を取り付け付けた (図 16)。

濾過タンク部には、循環ポンプ、ナノ粒子回収システム、真空吸引システム、濾過フィルタ等を設けた。しかし、本タンク部を作動させたところ、タンク内の液面が変動し、安定な連続放電を維持することが難しいことが判った。ナノ粒子の連続回収システムは今後の課題とする (図 17)。

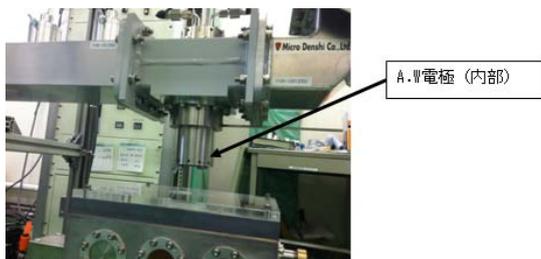


図 12. プロトタイプ機の電極導入部

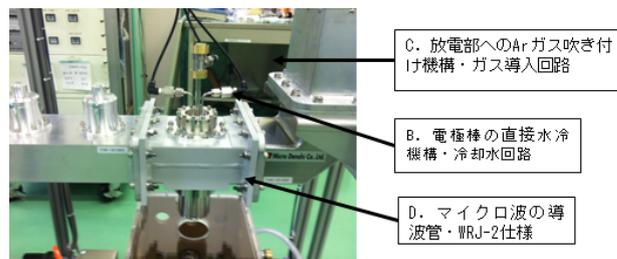


図 13. プロトタイプ機の電極導入部上部

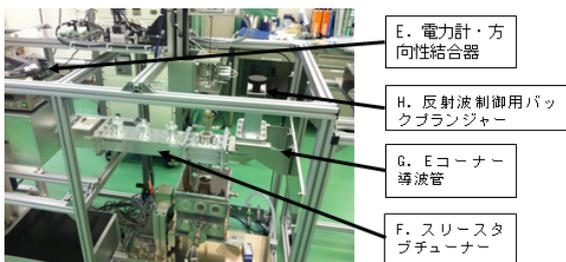


図 14. プロトタイプ機の導波管部

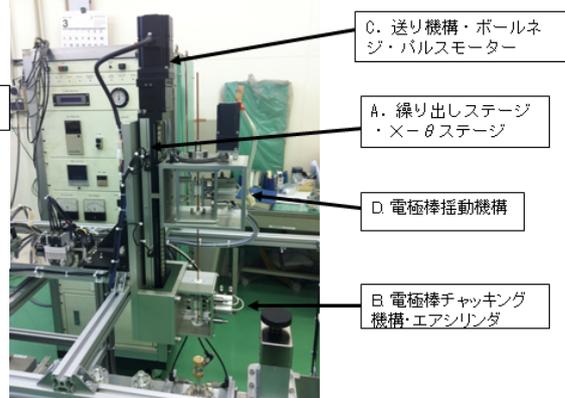


図 15. プロトタイプ機の電極繰り出し部

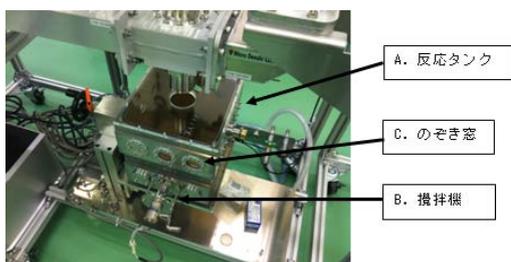


図 16. プロトタイプ機のタンク部

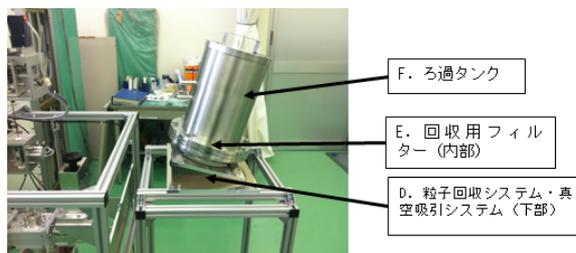


図 17. プロトタイプ機の濾過タンク部

平成 23 年補正年度には、プロトタイプ機の安定した連続運転を行うために、いくつかの監視装置 (分光器やカメラによる監視装置、等) と制御装置 (温度制御やバイアス印加装置、等) を製作して取り付け、いくつかの運転条件のフィードバック機構 (液面や溶液温度を一定に保つ機構、等) を取り付け付けた。また、生成したナノ粒子を回収する機構や運転過程を記録する機構、等を追加した。

2-2-4. マイクロ波電源の最適化

(1) マイクロ波電源の仕様の選定と試作電源の製作

マイクロ波を使用した水中放電に関する北海道大学とアリオス(株)のこれまでの知見から、マイクロ波電源の仕様を設計し、試作した(平成22度に購入)。この電源は、平成22度に製作した化合物還元法のナノ粒子製造装置と、平成23度に製作した液中蒸発法のナノ粒子製造装置(プロトタイプ機)の両方で使用した。

マイクロ波の周波数は通常使用されている 2.45GHz であるが、今回使用するマイクロ波電源は連続的にマイクロ波を出力する通常モードの他に、マイクロ波を任意の周期で、任意のデューティ比率でパルス出力するモードを持たせたことを特徴とする。このため電源の全体構造は、マイクロ波を発生させる電子管用フィラメント電源、パルス発生電源、電子管用定電流電源の3台の電源構成となる。図18に試作した電源の外観を示す。

本研究ではマイクロ波パルス出力モードを主に使用して、ナノ粒子の生成を行った。

但し、電源の構成が複雑になっていることと、試作品のため電源の堅牢性を考慮した設計とはしなかったため、本研究途中で電子管の故障やフィラメント電源の設定値の変動、等の不具合が発生し、その修理のための費用が発生した。

しかし、本研究の結果は、パルス出力のマイクロ波が安定してナノ粒子を生成するためには、パルス周波数とデューティ比が重要なプロセスパラメータであることが明らかになった。本試作電源の仕様結果を踏まえ、実機では堅牢性を備えた一体型の電源を設計する。



図18. 試作したマイクロ波電源
上段は電子管用フィラメント電源
中段はパルス発生電源
下段は電子管用定電流電源

(2) マイクロ波試作電源の運転

マイクロ波を電極棒へ投入すると、電極棒先端部に気泡が発生して破裂する、という現象を繰り返す。この現象がナノ粒子の生成の重要なプロセスであることが判った。このため、高品質なナノ粒子を安定的に連続生産するためには、気泡の発生・成長・破裂のサイクルと、マイクロ波電源のパルス出力周波数との関係が重要なパラメータであることが知れた。

今回試作したマイクロ波電源は、マイクロ波出力、パルス出力周波数及びデューティ比を各々独立して設定できる。適当な設定値を求めることにより、ナノ粒子製造装置(プロトタイプ機)の連続的な運転が可能となった。試作したマイクロ波電源の諸特性を図19に示す。

(3) マイクロ波導波管の試作

マイクロ波導波管はインピーダンスマッチングを取りやすいように設計し試作した(図20)。導波管内部にはマッチングを更に向上させるためにアイリス板を設置した(図21、アイリス板は導波管の内部にあるので、図20では見え

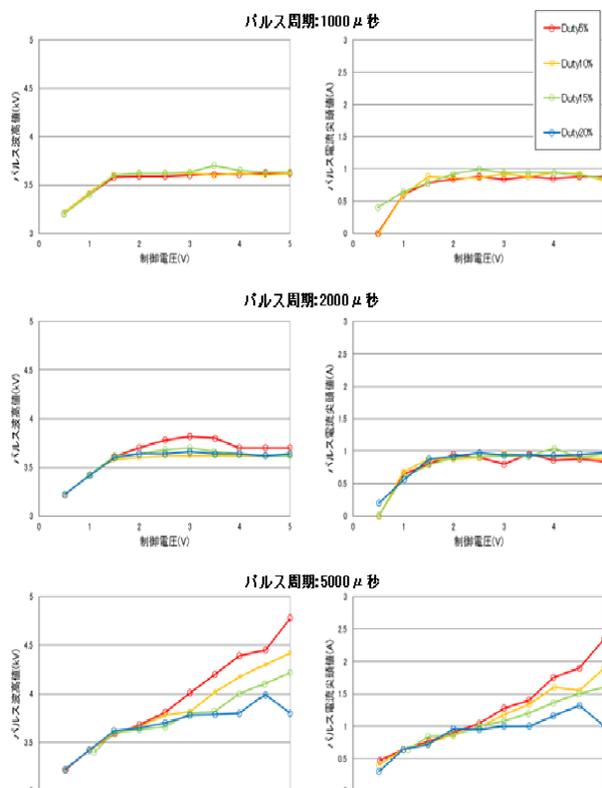


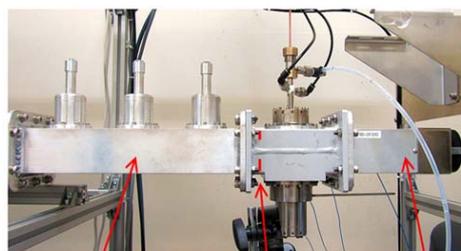
図19. 試作したマイクロ波電源のパルス周波数・デューティ比と出力電圧・電流の特性

ない)。最初に試作したアイリス板は熱により損傷したので、新たにアイリスを設計・製作し、良好なマッチング状態を維持できるようになった。

(4) マイクロ波投入時の騒音

マイクロ波を投入した時の試作装置の騒音を測定したところ、放電が安定している状態でおおよそ80dB、異常放電が起こっている時には90dBの騒音があることが判った。異常放電を起こした状態での装置に運転はあり得ないが、放電が安定している時の数値は騒音レベルとしては高い。その原因を調査したところ、騒音の原因は装置自体の振動であることが判った。

今回製作した装置は2台とも試作装置であり、装置筐体のフレームはアルミフレームの組立品であり、札幌と函館を搬送する都合上、軽量に製作してある。その結果、振動が起きやすく、大きな騒音レベルとなった。実機製作時には考慮しなくてはならない課題である。



スリースタブチューナー アイリス ショートプランジャー

図20. 試作したマイクロ波導波管



図21. 試作したアイリス板

2-3. 化合物還元法によるナノ粒子の生成条件の探査

2-3-1. 化合物還元法の予備試験装置での生成条件

(1) 予備試験装置で作成したCuナノ粒子

北海道大学では過去にAgナノ粒子の作成に成功した実績がある。この実績を踏まえ、CuSO₄を原料試薬としたCuナノ粒子の生成を行った。酸化保護材としてゼラチンを、pH調整剤としてNaOHを添加した。その結果は、100nm付近の粒径の粒子が作成できたが、CuO及びCu(OH)₂の粒子であることが知れた(SSEM観察像を図22、XRD解析を図23に示す)。

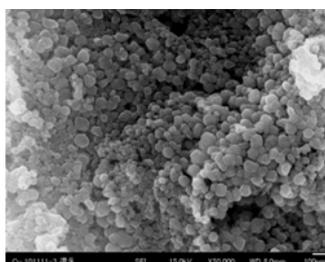


図22. ナノ粒子のSEM写真

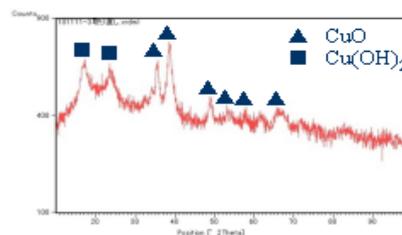


図23. ナノ粒子のXRD解析

この実験では還元剤を添加していない。そのために、CuO及びCu(OH)₂の粒子に対する還元作用が弱かったと考えられる。

(2) 還元剤の効果

次に、還元剤の効果を確認するために、ヒドラジン、イソアスコルビン酸及びL-アスコルビン酸を添加してナノ粒子を作成し、XRD解析を行った(図24)。

還元剤として、ヒドラジン、イソアスコルビン酸を添加することにより、Cuナノ粒子が得られることが判った。

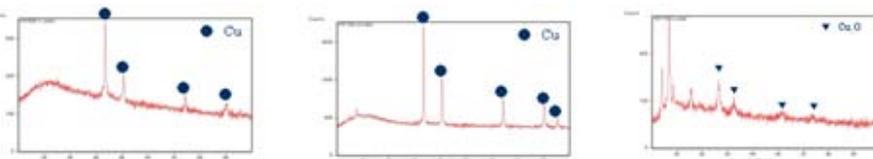


図24. ナノ粒子のXRD解析

(左から、ヒドラジン、イソアスコルビン酸及びL-アスコルビン酸を添加)

(3) 作成条件とナノ粒子の粒子径との関係

試薬を投入するタイミングとマイクロ波照射のタイミングを変えて、二種類の比較実験を行った。その結果、二種類の実験からは異なる粒径のCu粒子が得られた。SEM観察から、図25. 左のナノ粒子の粒径はおよそ200nm、右のナノ粒子の粒径はおよそ50~100nmである。粒子作成プロセスを操作することにより、粒子径を制御できることが知れた。

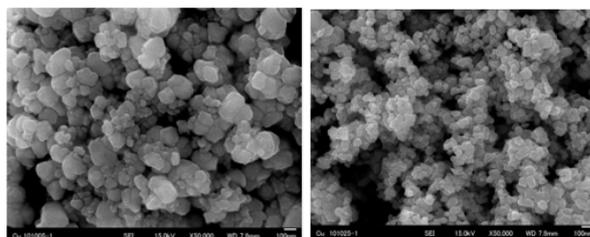


図23. ナノ粒子のSEM写真

(4) 原料試薬、酸化保護剤及び還元剤の分量とナノ粒子の粒子径

原料試薬(CuSO₄)と酸化保護剤(ゼラチン)の分量を変えた時の粒子径の影響について調べた。還元剤については、ヒドラジン及びイソアスコルビン酸を用いた。

結果は、イソアスコルビン酸を添加した溶液からは、原料試薬量が多いほど、酸化保護剤量が少ないほど、大きな径の粒子が得られた。他方、

ヒドラジンを添加した溶液からは、原料試薬量や酸化保護剤量のかかわらず、100nmのナノ粒子が得られた(図26, 27)。この違いは、ヒドラジンの還元力がイソアスコルビン酸より強いためと考えられる。また、原料試薬量、酸化保護剤量及び還元剤量により、様々な大きさの粒子が得られる理由は、ナノ粒子の成長と抑止の相反効果が作用しているためと考えられる。

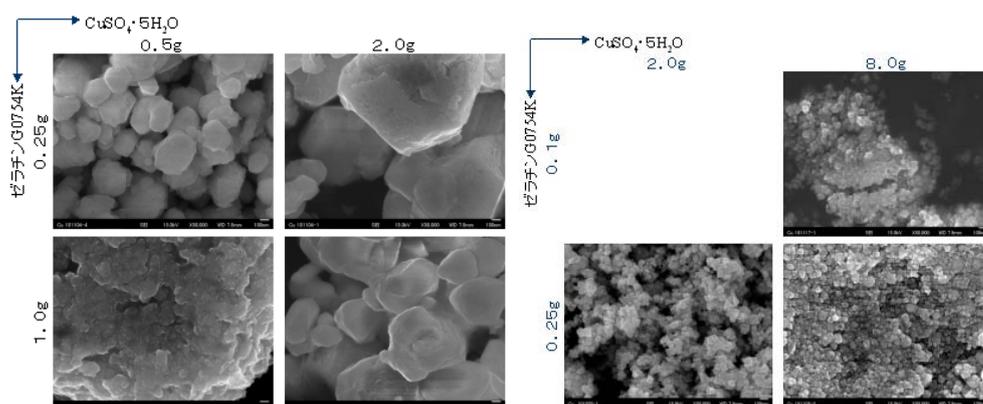


図26. 原料試薬と酸化保護剤の分量を変えて作成したナノ粒子のSEM写真

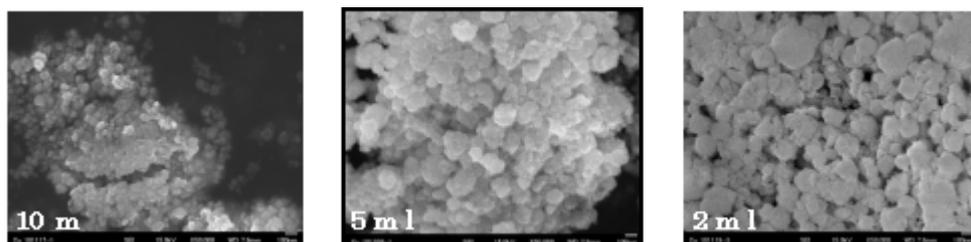


図27. 還元剤の分量を変えて作成したナノ粒子のSEM写真

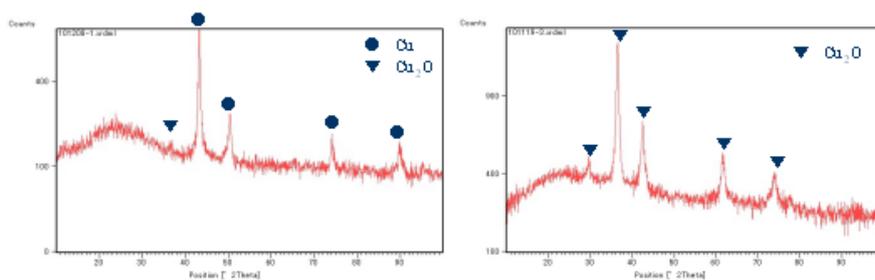


図28. ヒドラジンの分量の違いによるナノ粒子のXRD解析

(5) 作成したナノ粒子の耐酸性

作成したナノ粒子の表面酸化被膜の状態を、作成直後と130日間大気暴露しておいた後について調べた。作成直後のナノ粒子は、5nm程度の酸化保護剤(ゼラチン)に被覆されていることが、TEM観察から判った(図29)。また、ゼラチン皮膜は安定で、Cuナノ粒子を130日間大気暴露しておいても酸化が進行しないことが判った(図30)。

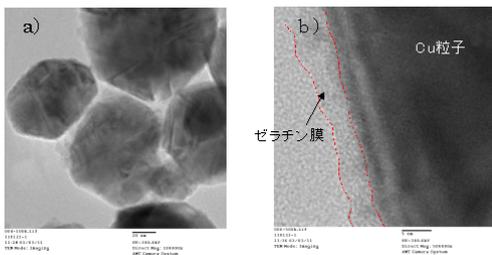


図 2 9. ナノ粒子のTEM写真

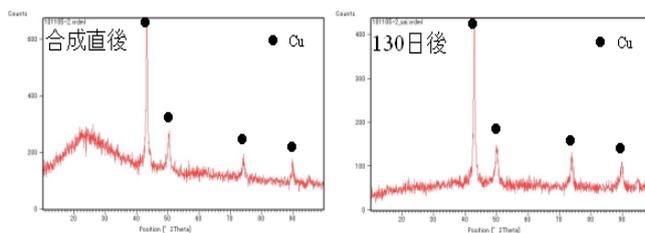


図 3 0. 大気暴露前後の Cu ナノ粒子の XRD 解析

(6) 原料試薬とナノ粒子の不純物

原料試薬として CuSO_4 を使用する場合、生成される Cu ナノ粒子にイオウ S のコンタミが考えられる。そこで、原料試薬として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を使用して Cu ナノ粒子を作成し、両者の元素分析を行った。

原料試薬として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を使用したナノ粒子生成の過程は様子が異なることが判った。すなわち、 CuSO_4 の場合は実験終了後、溶液は茶褐色であったのに対し、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の場合は実験直後の溶液は赤茶色で、気泡発生を伴う反応が継続していた。その後約 30 分間反応が継続し、溶液の色は赤茶色から茶褐色 (CuSO_4 の場合と類似) に変化した。実験終了直後、および 30 分経過後に採取した微粒子の XRD 解析結果を図 3 1 に示す。この結果、溶液の色の変化はナノ粒子の還元反応の進行に対応していることが判った。

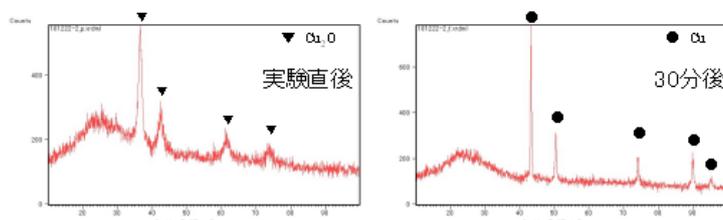


図 3 1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 原料試薬で作成した Cu ナノ粒子の XRD 解析

また、両者のナノ粒子を、有機微量元素分析した結果を図 3 2 へ、ICP-MS 分析した結果を図 3

wt%	C	H	N	S
硫酸銅原料	2.70	0.16	0.27	0.07
硝酸銅原料	2.40	0.53	0.20	0.13

図 3 2. Cu ナノ粒子の有機微量元素分析

3 へ示す。有機微量元素分析の結果からは、S や N の値に大きな差が見られないことから、原料試薬からのコンタミの影響は認められない。また、I

ppb	Na	Al	W
硫酸銅原料	103.5	17.8	1915
硝酸銅原料	16.8	0	1691

図 3 3. Cu ナノ粒子の ICP-MS 分析

CP-MS 分析の結果からは、Na、Al、W の 3 種類の元素のコンタミが認められた。Na は pH 調整に添加した NaOH に起因するもの、W は電極棒に使用したタングステン棒に起因するもの、Al は電極部の絶縁材料として使用したアルミナ材に起因するものと思われる。

本実験から $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を原料試薬として使用した場合には、 CuSO_4 を使用する場合より還元反応が遅いことが判った。この事実は様々な理由から Cu ナノ粒子作成プロセスとしては不都合であることが判った。

(7) 原料試薬の投入量とナノ粒子の粒子径

原料試薬 CuSO_4 を 2 倍量入れてマイクロ波を照射したところ、溶液が噴出してしまった。そこで原料試薬を 5 回に分けて投入してナノ粒子を生成した。そうして作成した Cu ナノ粒子を SEM 観察すると、ナノ粒子の粒子径が大きくばらついていることが観察された (図 3 4)。また、XRD 測定からはナノ粒子は Cu と Cu_2O の混合物であることが判った (図 3 5)。

このことは、5 回目に投入された原料試薬が十分に還元される時間がなかったためと考えられる。原料試薬をプロセスの途中に投入する、という方法は、ナノ粒子の大量・連続作成の一つの方法であるが、ナノ粒子の品質を均一にすることができないことが判った。

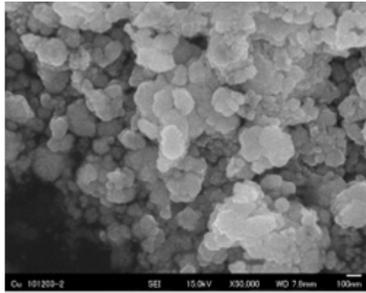


図3 4. ナノ粒子のSEM写真

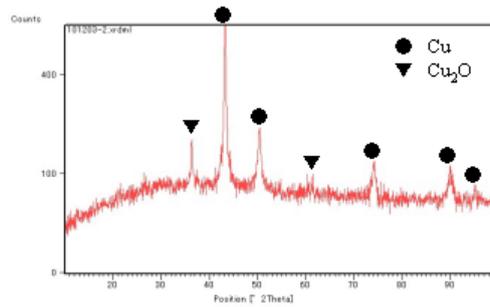


図3 5. ナノ粒子のXRD解析

2-3-2. 化合物還元法の試作機での生成条件

(1) 試作機で作成した生成条件

原料試薬として CuSO_4 を、酸化保護剤としてゼラチンを、還元剤としてヒドラジンを、pH 調整剤として NaOH を使用し、1500ml の溶液で合成実験を行った。これは、予備試験装置の 3 倍の分量に相当する。マイクロ波出力は 750W、生成時間は 40 分とした。

溶液冷却用外部チラーの設定温度を 20°C 、および 5°C に設定した時の溶液温度の変化を図 3 6 に示す。予備試験装置では 5~7 分で溶液が 90°C に達したが、試作機では、チラー設定 20°C で溶液温度は約 50°C 、チラー設定 5°C で溶液温度は約 40°C に保たれた。これより、冷却機構を設けた試作機では、長時間のプラズマ照射が可能である事を実証した。

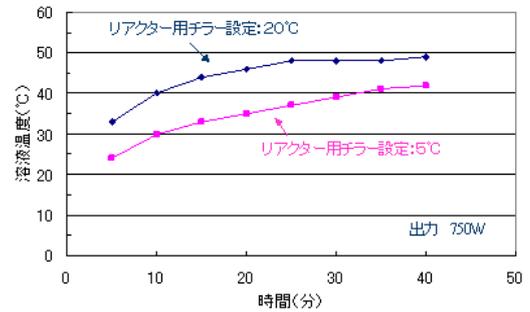


図3 6. 溶液温度の変化

(2) Cu ナノ粒子径の経時観察

次に、10分、20分、30分、40分でサンプリングした溶液から Cu ナノ粒子を回収し FE-SEM 観察を行った結果を図 3 7 に示す。粒子の大きさは、10分から 40 分まで顕著な変化は認められず、最初の 10 分以内で粒子の大きさが決定している。溶液温度の違いを比較すると、溶液温度が低い方が、形成する Cu ナノ粒子の粒子径が大きい。これは、温度が高いと還元反応が速く核生成が優勢になるのに対し、温度が低いと核生成が抑制され粒成長が起こりやすくなったためと考えられる。

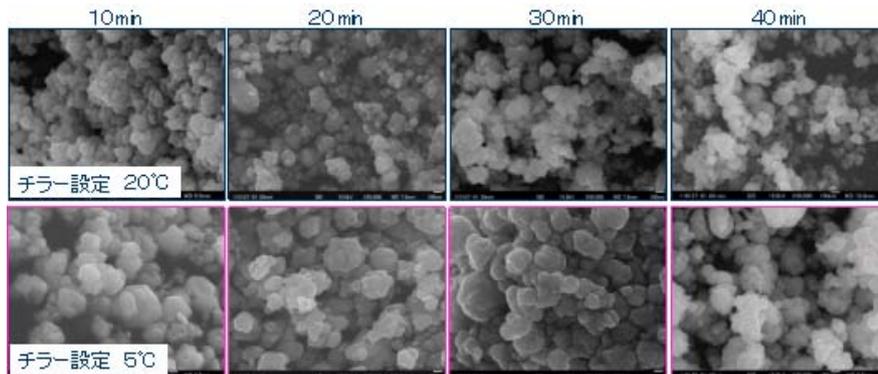


図3 7. 作成時間と Cu ナノ粒子のSEM観察

(3) Cu ナノ粒子のXRD観察

チラー設定温度 20°C で作成した Cu ナノ粒子の XRD 解析を行った (図 3 8)。

解析結果から、X 線回折ピークは Cu のみが認められており、 CuO ピークは見られない。予備試験装置の約 3 倍の容量を持つ試作機を使用しても、十分に還元された Cu ナノ粒子が得られていることが確認できた。

(4) Cu ナノ粒子の生成量

チラー設定温度 20°Cで 40 分の作成時間で回収できた Cu ナノ粒子の量は約 6g であった。この結果から生成速度として、6g/40 分=9 g/h という値が得られる。しかし実際は、最初の 10 分間でナノ粒子の生成はほとんど完了していることが、溶液やSEM観察から確認できた。つまり、ナノ粒子の生成速度は、6g/10 分=36 g/h という大きな数値となる。これは当初目標とした「10 g/h」を大幅に超える数値である。

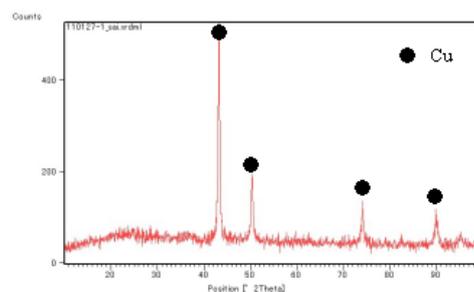


図38. ナノ粒子のXRD解析

(5) Cu ナノ粒子の粒度分布

チラー設定温度 20°Cで作成した Cu ナノ粒子のSEM観察と粒度分布を測定した。SEM観察からは、約 100nm の粒子が形成していることが確認できた (図39)。粒度分布の結果も 100nm 付近を中心に分布していることが知れた (図40)。図中に点線で示した範囲が 20~140nm の範囲であり、この範囲内にある粒子の割合は 90%以上である。粒子径の大きなピークは、20~30nm 付近と、90~120nm 付近の 2 か所に見られる。また、400~500nm の粒子径付近に独立した小さなピークが認められるが、SEM観察からはそのような大きな粒子は確認できない。そのためこのピークは、大きなピークを作る一次粒子が凝集した二次粒子と考えられる。

以上の結果から、目標の「20-100nm」より若干幅が広いものの、20~140nm の間で 90%以上が存在する均一性の高い Cu ナノ粒子が出来ていることが確認できた。

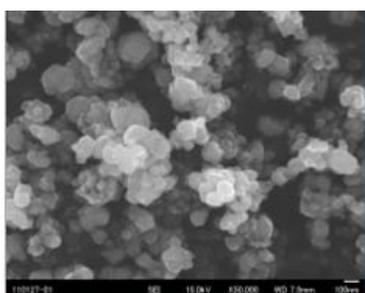


図39. ナノ粒子のSEM写真

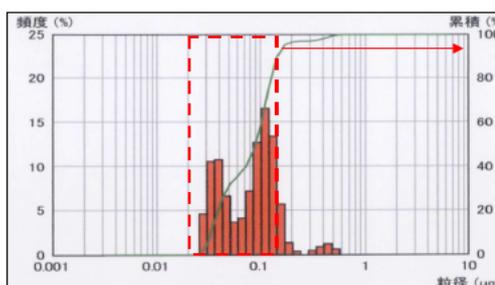


図40. ナノ粒子の粒度分布

(6) 様々な条件での Cu ナノ粒子の作成

化合物還元法の試作機を使用して、原料試薬、酸化保護剤、還元剤、pH 調整剤の種類と分量の組み合わせを変えて、多くの条件で Cu ナノ粒子の作成を行った。その結果、様々な品質の Cu ナノ粒子が得られることが判った。しかし、ナノ粒子生成に伴い原料試薬や酸化保護剤の濃度が低下するという原理的な問題を解決することはできなかった。

2-4. 液中蒸発法によるナノ粒子の生成条件の探査

2-4-1. 液中蒸発法の予備試験装置での生成条件

(1) パルス間隔と粒子形状

マイクロ波の出力がナノ粒子径に与える効果について実験を行った。最初に、試作したマイクロ波電源の出力パルス間隔を変えてナノ粒子を作成した。マイクロ波電源の出力電圧波高値とパルス間隔の関係は図41のようである。この場合、パルス間隔が長くなるとともに電極が加熱される時間が長くなる。

パルス間隔 100 μs、1000 μs、5000 μs、にて作成したナノ粒子のTEM観察結果を各々、図42、図43、図44に示す。パルス間隔 100 μs で作成したナノ粒子は、太さ 5-10 nm の楕円形粒子の凝集体であり、高分解TEM像から得られた結晶格子縞の間隔から CuO であることがわかった。パルス間隔を長くするこ

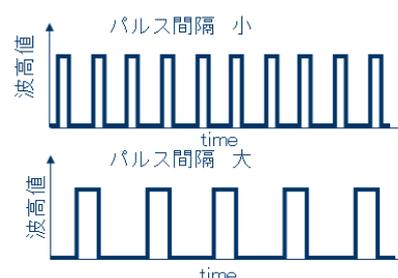


図41. 電圧波高値とパルス間隔

とで粒子の太さが 5-20 nm 程度まで太くなるが、粒子の形状はほとんど変わらなかった。また、これらの粒子も結晶格子縞の間隔から CuO であることが確認された。

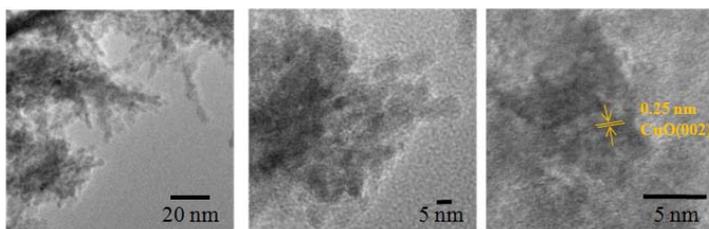


図 4.2. パルス間隔 100 μ s で作成した

たナノ粒子の TEM 写真

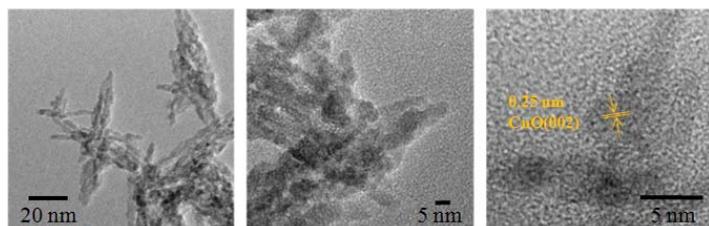


図 4.3. パルス間隔 1000 μ s で作成したナノ粒子の TEM 写真

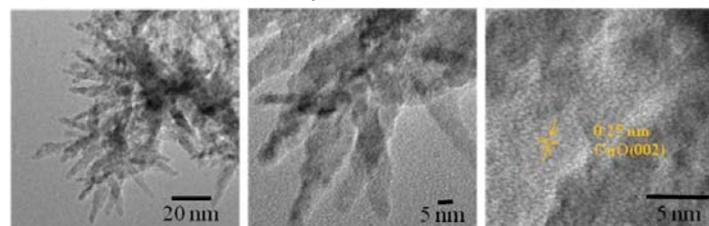


図 4.4. パルス間隔 5000 μ s で作成したナノ粒子の TEM 写真

この時同時に、電極棒の先端部を SEMIにて観察したところ、スパッタされた痕跡が認められた。これは電極棒先端部が熱によって溶解しているものと思われる。

(2) マイクロ波のデューティ比と粒子形状

次に、試作したマイクロ波電源のデューティ比を変えてナノ粒子を作成した。マイクロ波電源の出力電圧波高値とデューティ比の関係は図 4.5 のようである。この場合、デューティ比が大きくなるとともに電極が加熱される時間が長くなり、同時に冷却される時間は短くなる。そのため、電極温度はより高温となる。

デューティ比を、5%、20%、30%にて作成したナノ粒子の TEM 観察結果を各々、図 4.6、図 4.7、図 4.8 に示す。デューティ比 5% の条件で得られたナノ粒子は太さ 5-10 nm の楕円形粒子であり、高分解 TEM 像から得られた結晶格子縞の間隔から CuO であることがわかった。デューティ比 20% にて作製したナノ粒子は若干アスペクト比が小さくなっていたが、デューティ比 5% のときと同様に太さ 5-10 nm の楕円形粒子であり、結晶格子縞の間隔から、やはり CuO であることがわかった。デューティ比 30% にて作製したナノ粒子は太さが 10-20 nm と若干太くなったが、上記 2 つの実験同様の楕円形粒子であり、結晶格子縞の間隔から、こちらもやはり CuO であることがわかった。以上の結果から、パルス間隔を固定してデューティ比を変化させても若干の粒子の太さ、アスペクト比の変化はあるが、同様な楕円形粒子しか得ることができなかった。

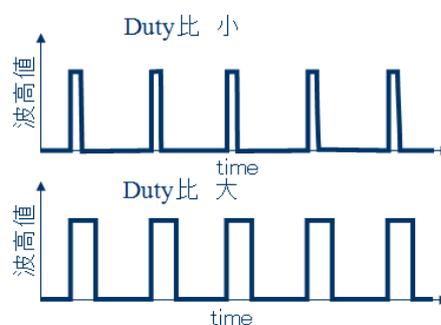


図 4.5. 電圧波高値とデューティ比

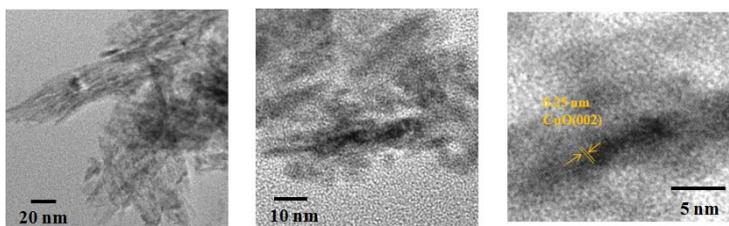


図4.6. デューティ比5%で作成したナノ粒子のTEM写真

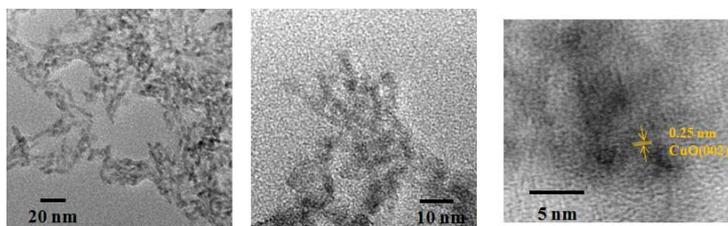


図4.7. デューティ比20%で作成したナノ粒子のTEM写真

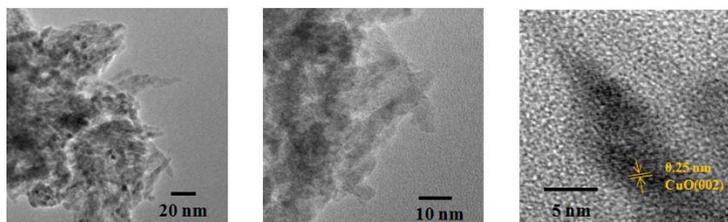


図4.8. デューティ比30%で作成したナノ粒子のTEM写真

(3) 還元剤としてヒドラジンの添加量と粒子形状

試作したマイクロ波電源の出カパルス間隔とデューティ比とを変えて行った液中蒸発法では、得られたナノ粒子がいずれも酸化物CuOであった。酸化の原因として、プラズマによって蒸留水が分解しOHラジカルが生成することによって蒸留水中のCu原子が酸化されることが予想された。そこで、Cu原子の酸化を抑制するために、蒸留水中に還元剤を加えてナノ粒子の生成を試みた。加えた還元剤としては、化合物還元法の検討時に最も粒子径や形状のコントロールが容易であったヒドラジンを使用した。

ヒドラジン添加量6, 12, 24 mLにて作製したナノ粒子のSEM写真を図4.9に、SEM写真から測定した粒子径分布の結果を図5.0に示す。平均粒子径はヒドラジン添加量が6 mLのときは 145.2 ± 80.9 nm、12 mLのときは 38.4 ± 12.5 nm、24 mLのときは 50.1 ± 34.5 nmとなり、添加量12 mLのときに極小値を取った。しかしながら、これらのサンプルは回収量が少なく、XRD測定ができなかったためCuナノ粒子の酸化状態が判別できなかった。

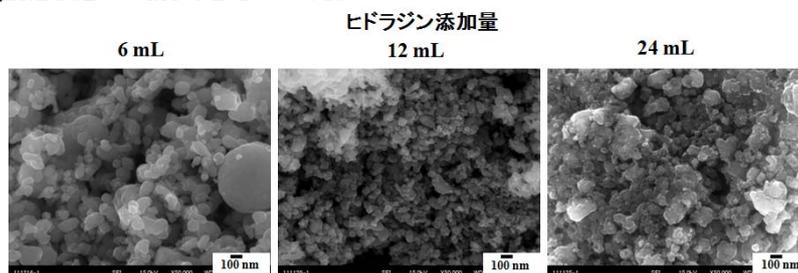


図4.9. ヒドラジンを添加して作成したナノ粒子のSEM写真

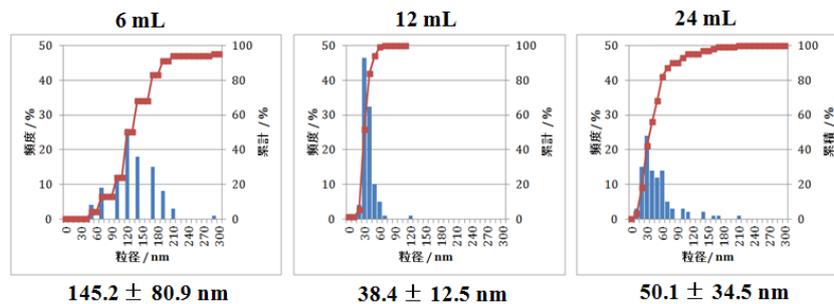


図50. ヒドラジンを添加して作成したナノ粒子の粒子径分布

2-4-2. 液中蒸発法の試作機での生成条件

(1) 気相中のマイクロ波放電の観察

マイクロ波放電によるプラズマの挙動は、電極棒と液面間距離によって大きく影響される。このことを観察するために、電極部を液面より離れた位置においてマイクロ波放電を起こし、高速カメラでプラズマの挙動を観察した(図51)。

この場合には、電極棒先端部の領域だけに、電極棒の材料である銅元素の緑色の発光が確認された。このことから、マイクロ波放電が電極棒先端に集中して起こることが判った。マイクロ波放電により蒸発した電極棒の元素は、気相中に蒸気として取り込まれ、液面に接触して凝縮し、溶液中に取り込まれるものと考えられる。



(2) 液相中のマイクロ波放電の観察

次に、電極部を溶液の中に挿入してマイクロ波放電を起こし、同様に高速カメラでプラズマの挙動を観察した(図52)。

この場合は、電極部の広い範囲に発光が確認できた。そして発光領域を中心として溶液中に多くの気泡が発生し、気泡は時間とともに大きく成長する。この間、プラズマの色は赤から様々な色へ変化する。気泡は溶液中で発生しているので、水の電気分解により酸素と水素の気体が発生したと思われる。発光色が緑色ではなく赤色が見えたのは、酸素の放電色と思われる。

マイクロ波の出力を停止すると、気泡は急激に収縮し、やがて消える。マイクロ波放電により蒸発した電

極棒の元素は、気泡中に取り込まれ、気泡の消滅によって溶液中に取り込まれるものと考えられる。

(3) 電極部での異常放電の観察

プロトタイプ機の運転当初は、マイクロ波が投入されているのに放電が起こらない、一度放電が起こっても時々放電が停止する、正規の部位以外で放電が起こる、放電が持続している間でもマッチング状態が安定しない、等の不具合が起こった。

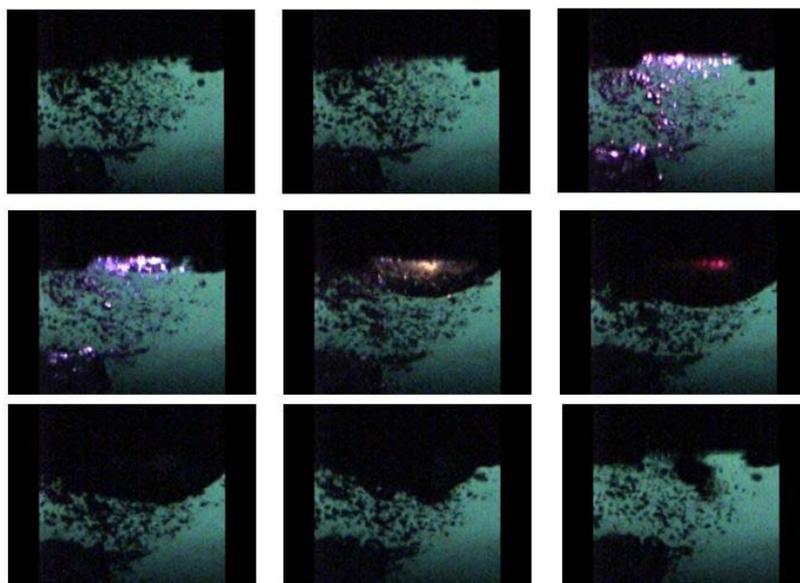


図52 . 液相中でのマイクロ波放電の様子

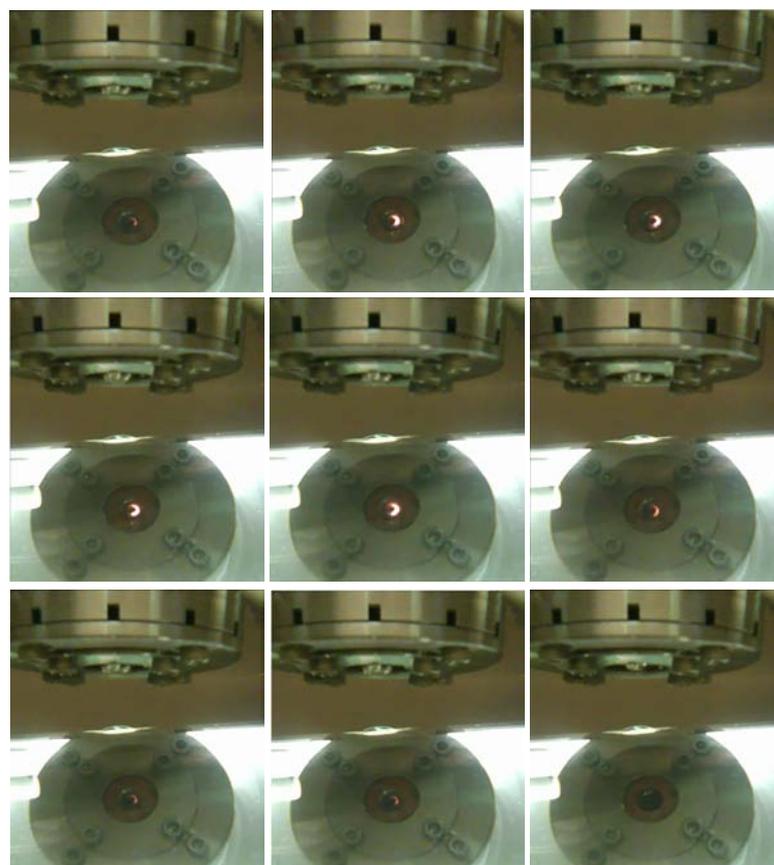


図53. 電極内部での異常放電の様子

そこで、放電監視装置（平成23補正年度に購入）を液中蒸発法の試作機（プロトタイプ機）に併設して、プロセス中に発生する異常放電の観察を行った。この観察の結果、電極部の奥深い場所でグロー放電が起こっていることが確認できた（図53）。この場所は目視では見えない隠れた場所であるため、放電が起こらない、放電が停止する、と観察されていたことが判った。そのため、放電の起こっている部位にスペーサを挿入したところ、放電を電極棒先端部で安定に持続させることができた。

（4）液中蒸発法での気泡の観察

液中蒸発法では、電極棒の先端部に発生する気泡の状態がナノ粒子の連続製造と品質を支配する決定的な条件であることが知れた。マイクロ波のエネルギーは、気泡の内部で解放され、電極棒の溶融と蒸発を誘起し、気泡の周辺部でナノ粒子の凝集と結晶化が起こる。発生した気泡はだんだんと大きくなり、ある大きさに至ると破裂する。この時にナノ粒子が水溶液中に放出される。そして再び気泡が誕生して、成長、破裂を繰り返す。

マイクロ波放電を連続的に維持するために、同時にナノ粒子を安定的に製造するために、気泡の発生、成長、破裂のプロセスが非常に重要であることが知れた。図54に、電極棒先端部での気泡の発生、成長、破裂の連続写真を示す。

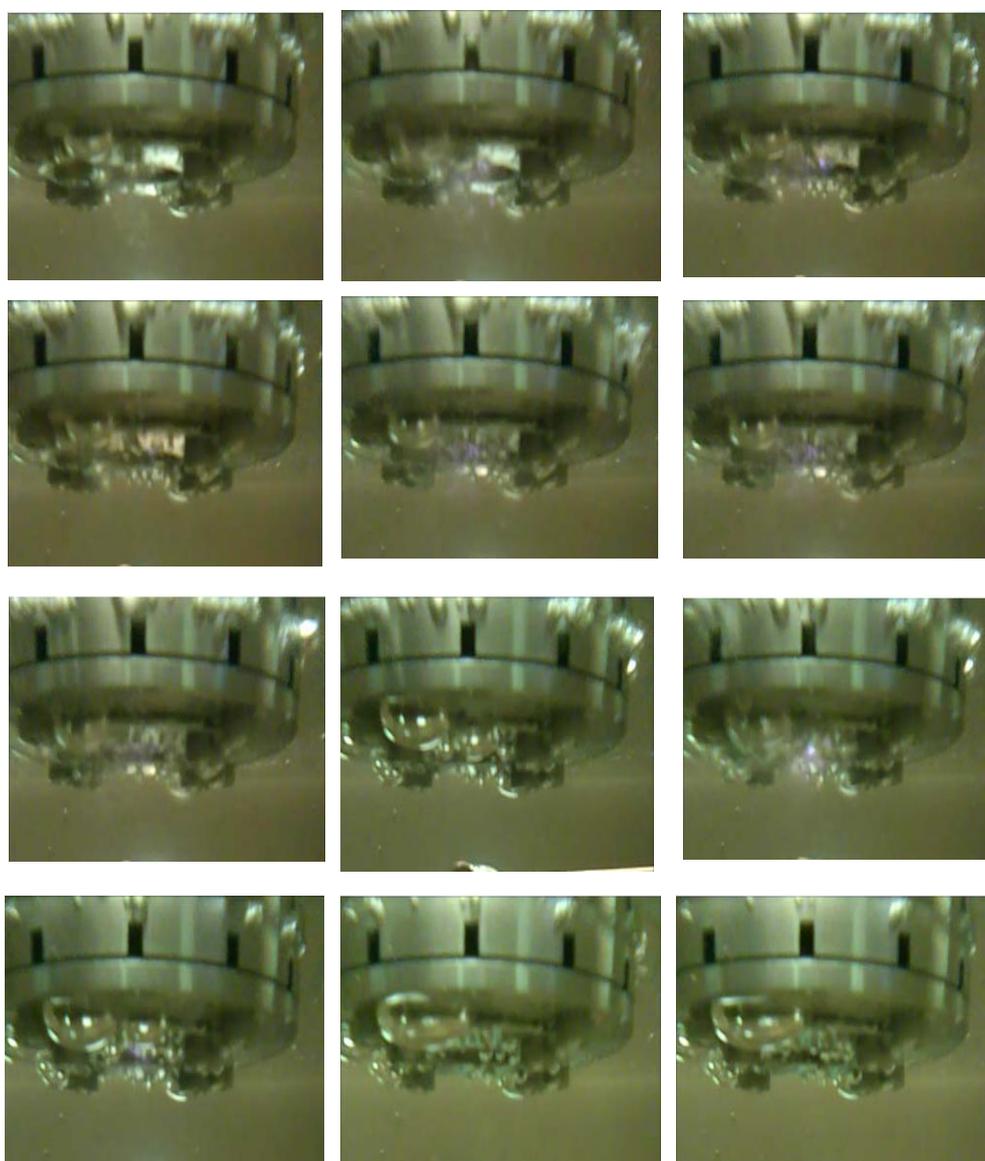


図54. 液中蒸発法でのプラズマと気泡の様子

(5) 高速度カメラによる気泡の発生・成長・破裂の観察

マイクロ波を電極棒へ投入すると、電極棒先端部に気泡が発生して破裂する、という現象を繰り返す。この現象がナノ粒子の生成の重要なプロセスであることが判った。このため、高品質なナノ粒子を安定的に連続生産するためには、気泡の発生・成長・破裂のサイクルと、マイクロ波電源のパルス出力周波数との関係が重要なパラメータであることが知れた。

図55は気泡の発生・成長・破裂のサイクルを高速度カメラで撮影したものである。この映像から、気泡の発生・成長・破裂の周期、発生場所、成長過程、破裂時の気泡の大きさ、等の現象を把握することができた。

今回製作したマイクロ波電源は、マイクロ波出力、パルス出力周波数及びデューティ比を各々独立して設定できる。適当な設定値を求めることにより、ナノ粒子製造装置（プロトタイプ機）の連続的な運転が可能となった。

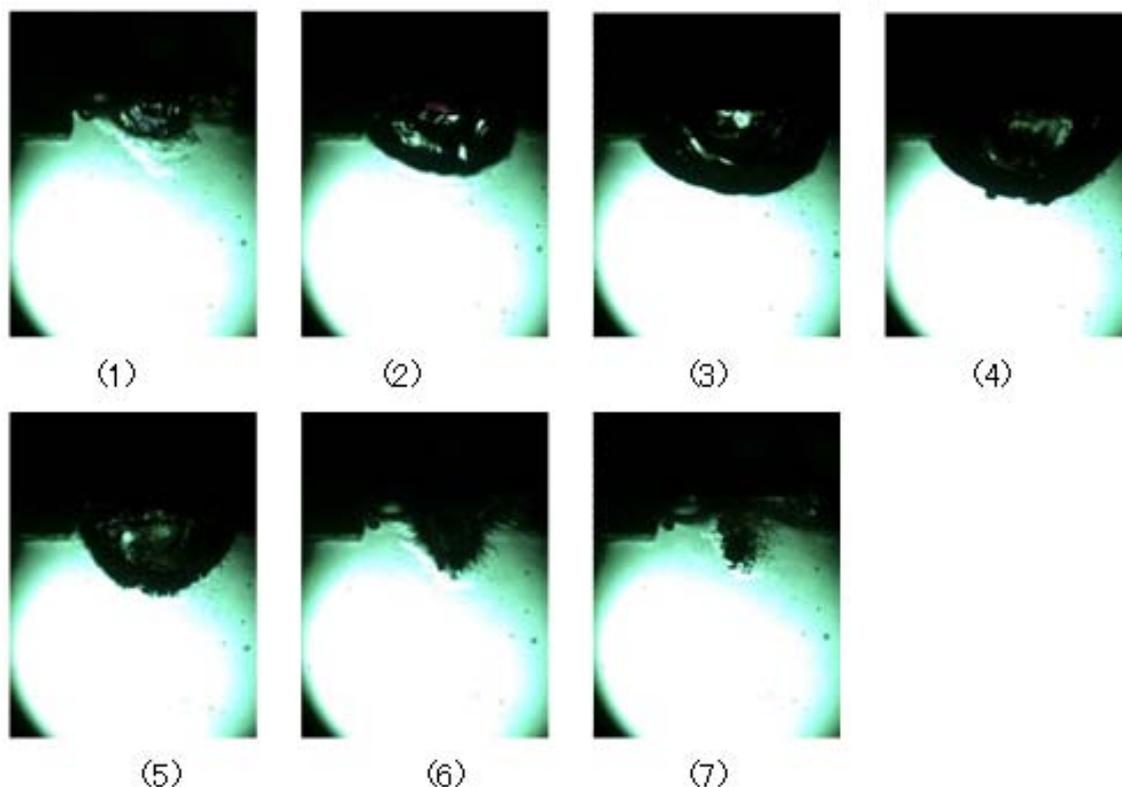


図55. 高速カメラで撮影した気泡の発生から破裂までの様子

(6) ナノ粒子の生成プロセス

液中蒸発法でナノ粒子を生成するプロセスは以下のものであると考えられる。マイクロ波を電極棒先端に集中させると、電極棒の発熱が起こり、その熱により水溶液の一部が蒸気となって気泡を形成する。この時、Cu電極棒の先端からはCu元素が蒸発し、気泡内に蒸気となって混入する。気泡の成長＝肥大化と共に、気泡中には多くのCu蒸気が含まれることになる。

ある程度気泡が成長したところでマイクロ波の供給を止めると、熱源を失った気泡は急激に収縮する。カメラでの観察では、気泡が破裂したように見える。この過程でCu蒸気は飽和点を超え、水溶液中に溶解し凝集して結晶化する。こうしてナノ粒子が生成されることが判った。

(7) ナノ粒子の粗大化の解析

電極棒先端部に発生する気泡の成長と、生成するナノ粒子のサイズ・結晶性には、大きな相関があることが判った。一般に、気泡を大きく成長させると、生成されるナノ粒子の収量は増加するが、ナノ粒子のサイズのばらつきが大きくなり、「ナノ」とは言えない肥大なサイズの粒子も生成されることが判った。この

結果は、ナノ粒子の大量生産には適しているが、粒子サイズの均一性を劣化させる（図5 6）。

この結果のナノ粒子を電子顕微鏡で観察すると、レーザーアブレーション法で形成される薄膜中に存在するドロップレットと似ていることが判った。レーザーアブレーション法によるドロップレットの生成プロセスは報告されているので、今回の肥大粒子も同じようなプロセスで生成されたものと推定した。

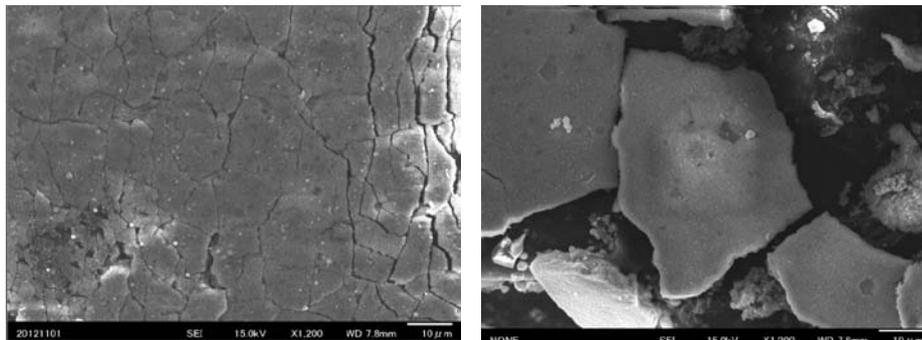


図5 6. ナノ粒子のSEM観察（倍率は同じ）
左は肥大化したCu粒子、右は微細サイズのCu粒子

(8) ナノ粒子の生成プロセス中の分光観察

液中蒸発法のプロセスをより詳細に観察するために、マイクロ波で放電している時の電極棒付近の領域の分光観察を行った。プロトタイプ機のリアクタの側面から石英ガラスを導入し、プラズマ領域で発光している光を集めて分光器本体へと導いた。

得られた分光スペクトルには、銅、水素、酸素、窒素、ヒドロキシの発光スペクトルが観察された（図5 7）。従ってプラズマ発光時の気泡には、水蒸気と銅の他、水蒸気の熱あるいは電気分解による酸素ガス、水素ガスと、溶存空気が熱でガス化した窒素が含まれると考えられる。さらに生成するナノ粒子が酸化銅である理由として水蒸気酸化だけではなく、酸素ラジカル、ヒドロキシラジカルによる酸化も考慮に入れる必要がある。

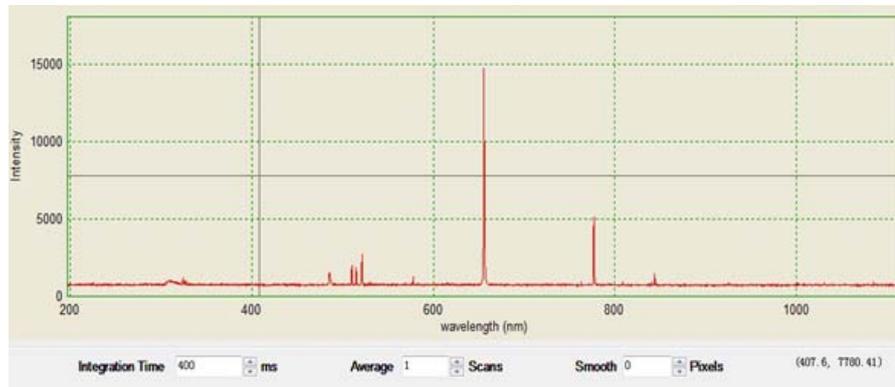


図5 7. プラズマ領域付近の発光分光スペクトル

(9) 作成したナノ粒子のEDS分析

得られるCuナノ粒子に含まれる不純物を調べるために、EDSによる微量元素分析を行った。最初の段階で作成していたCuナノ粒子のEDSスペクトル（図5 8）を見ると、Cu以外に、Fe、Crといった元素が確認できた。この結果は、液中蒸発法の試作機（プロトタイプ機）に使用しているステンレス部品が、マイクロ波放電のプラズマによりスパッタされてナノ粒子に不純物として取り込まれたことを示唆している。

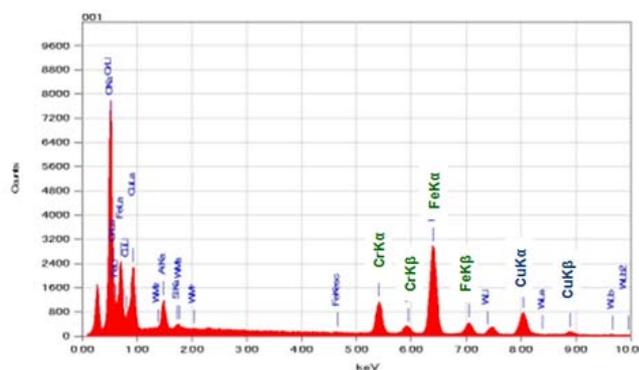


図5 8. ナノ粒子のEDSスペクトル

しかし、放電が集中する電極先端部付近（プラズマ発光領域）の分光分析（発光分析）の結果からは、Fe や Cr のピークは見られていない。そのため、Fe や Cr のスパッタ現象は電極部内部で起こっているものと推定した。

そこで、電極部内部に従来から使用していたステンレス製スペーサを Cu 製のスペーサへ変更した。その結果は、Fe と Cr のピーク高さは低下したものの、完全に除去することはできなかった（図 5 9）。

次に電極部の先端部分に Cu 製スリーブを追加挿入することとした。このスリーブによりマイクロ波の電場が電極部の内部へ浸透していくことを抑制することができる。その結果は、Fe と Cr のピークを完全に除去することができた（図 6 0）。

このことは Cu ナノ粒子の高純度化だけではなく、電極部内部での異常放電を完全に抑制できたことになり、製造装置の安定な連続運転にとっては、非常に好ましいことである。

この結果、不純物の極めて少ない高純度の Cu ナノ粒子を作成することができた。水溶液を使用している湿式プロセスで、不純物濃度が EDS 分析の検出限界以下の生成物を作ることができたのは、画期的なことである。

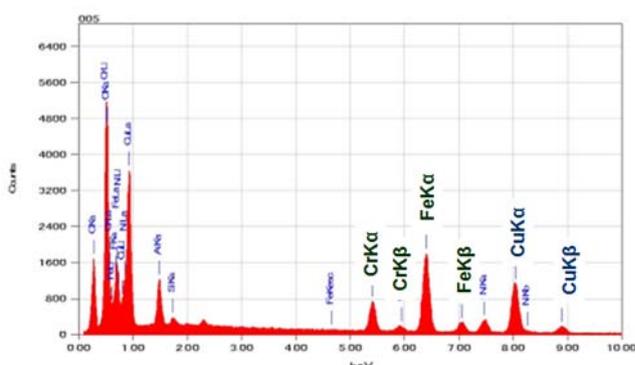


図 5 9. スペーサ交換後のナノ粒子の EDS スペクトル

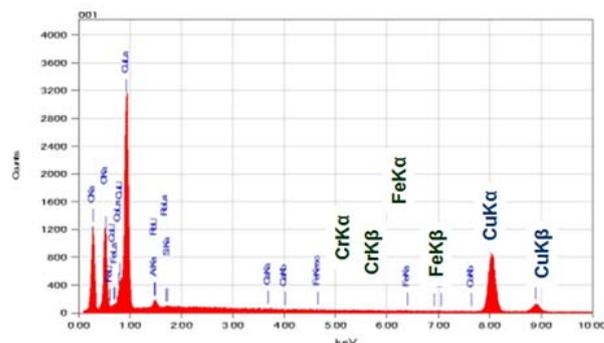


図 6 0. スリーブ追加後のナノ粒子の EDS スペクトル

(10) 作成したナノ粒子の TEM 観察

分光観察、EDS 分析と同時に、TEM を使用して結晶粒子間隔を測定し、ナノ粒子の表面生成物の同定を行った。

最初の段階で作成していた Cu ナノ粒子（EDS 分析では図 5 8 のナノ粒子）の TEM 観察からは、粒子径 5~20nm の粒子の凝集体が観察された（図 6 1）。TEM の高分解能観察から測定された格子間隔から、Fe、Cr 系酸化物の存在が示唆され、EDS の分析結果を裏付けるデータが得られた。

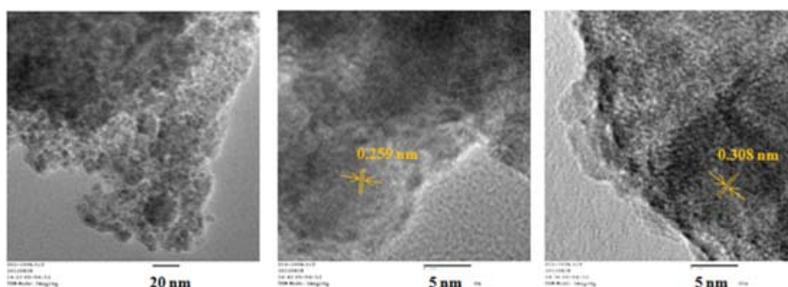


図 6 1. ナノ粒子の TEM 観察

次にスペーサの材質変更とスリーブの追加挿入処置をした後の Cu ナノ粒子（EDS 分析では図 6 0 のナノ粒子）の TEM 観察からは、Fe、Cr 系酸化物の存在は認められなかった。この結果は EDS の分析結果と同様である。作成した Cu ナノ粒子を大気中に取り出すと酸化が進行してしまう。そこで酸化保護剤としてゼラチンを添加し、還元剤としてヒドラジンを添加なし、微量添加、適量添加の 3 種類の条件でナノ粒子を作成し、TEM 観察を行った（図 6 2）。

還元剤を添加しないで作成した Cu ナノ粒子では、粒子径 300~ の粗大粒子が観察され、形状も六角形のものから不定形まで多様であった。粒子表面を拡大して観察すると、表面にゼラチンと思われるアモルフ

アス層が存在した。また、結晶格子縞の間隔からこれらの粒子はCuO（酸化銅Ⅱ）であることがわかり、この結果から保護剤添加のみでは銅の酸化を抑制することができないことが知れた。還元剤の微量添加で作成したCuナノ粒子では、粒子径は小さくなるものの、CuO（酸化銅Ⅱ）粒子がほとんどであることには変化はなかった。還元剤の適量添加で作成したCuナノ粒子では、多くのCuO（酸化銅Ⅱ）粒子の他に、一部ではあるがCu金属粒子の姿が認められた。この結果から還元剤の添加によって銅の酸化を抑制することができることが知れた。

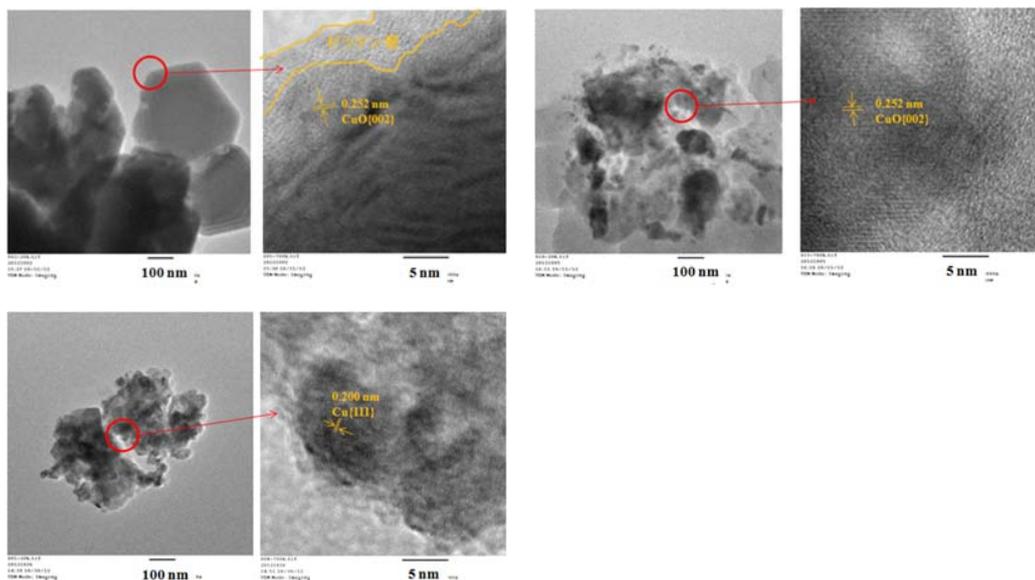


図6.2. ナノ粒子のTEM観察

左上2枚はヒドラジンの添加なし、右上2枚は微量添加、左下2枚は適量添加

(1.1) ナノ粒子の蒸発量の計算

電極棒からのナノ粒子元素の蒸発量は、蒸気圧曲線から計算できる。逆に、ナノ粒子の収量から電極棒の温度を計算から推定できる。またナノ粒子の収量から電極棒繰り出し機構の送り速度を計算から求めることができる。

実際に計算してみたところ、電極棒部分の温度を推定することにより、実験値に対して妥当な計算結果を得ることができた。

(1.2) 連続運転時の温度管理

ナノ粒子を連続的に作成するためには、装置の運転条件を安定に保つことが必要である。そのため、装置運転時の装置各部の温度の変動を測定した（平成23補正年度に購入の冷却水温度制御装置を一部改造）。その結果の一例を図6.3に示す。この結果は装置の連続運転にとって重要なデータとなる。

温度以外の運転パラメータの計測・監視は、電極先端部のプラズマと気泡の状態はカメラを使用してモニタリングを行うこと（平成22年度に購入の分光器と、平成23補正年度に購入の放電監視装置を一部改造）によって、マイクロ波のインピーダンスマッチング状態はマイクロ波電源の出力を記録すること（平成22年度に購入のマイクロ波パルス電源を一部改造）によって、電極棒の位置は電極棒繰り出し制御装置のシーケンサの数値出力を

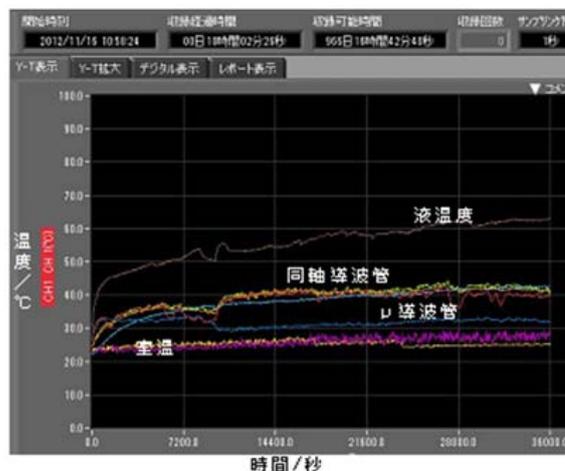


図6.3. 連続運転時の装置各部のモニタ温度

記録すること（平成23年度に購入のプロトタイプ機用コントローラを一部改造）によって、リアクタ内部の液面位置は循環ポンプの運転制御（平成23年度に購入のプロトタイプ機を一部改造）によって、行った。

（13）マイクロ波電源のパラメータの選定

マイクロ波電源の三個のパラメータ（マイクロ波出力、パルス出力周波数及びデューティ比）を設定することにより、気泡中のCu蒸気の溶解・凝集プロセスを制御できる。これによりナノ粒子の形状・サイズ・結晶形状、等を制御することができることが判った。

一般に、マイクロ波出力を小さくし、パルス出力周波数を低くすれば気泡の成長は遅く、気泡は急激に破裂する。この時には結晶サイズの小さい微細なナノ粒子が得られる。逆にパルス出力周波数を高くすれば気泡はゆっくりと収縮する。この時には溶液中の酸素による酸化が促進され、針状結晶の酸化銅のナノ粒子ができやすいことが判った。

また、デューティ比も気泡の成長、特に粒子サイズの肥大化に大きく影響することも判った。

更に成長した気泡は収縮または破裂させることは必須ではなく、何らかの方法で電極先端部から移動させて除去してやればよいことが判った。この結果を踏まえ、プロトタイプ機にはある一定サイズにまで成長した気泡を移動・除去させる構造を持たすように改造を行った。放電監視装置（平成23補正年度に購入）で観察した結果、この改造により気泡の移動・除去がスムーズに起こり、安定したナノ粒子の連続生産が可能となった。

2-5. ナノ粒子のペースト化と評価

2-5-1. ナノ粒子の粒度分布測定

（1）ナノ粒子のペーストの作成手順の確立

本事業で使用するナノ粒子作成装置は実験室レベルでの小規模の装置なので、一度に少量のナノ粒子しか作成できない。そのため、ナノ粒子ペーストを作成する手順と使用方法・試薬・機器も、少量のナノ粒子を処理できるものに限られる。

ナノ粒子のペースト化の手順は概ね、濾過 → 乾燥 → 粉碎 → 分散媒へ混合 → 抽出 → 溶媒を注入 → 微細分散 → 保存の各工程を経ることになる。ペースト化されたナノ粒子の粒度は、微細分散後に測定する。ただし、保存状態と保存期間によっては粒度分布に変化が起こることがあるので、注意がいる。

ペースト化の各工程で使用方法・試薬・機器について検討を行い、統一を図った。また、平成22年度に「湿式微粒化装置」と「粒度分布測定装置」とを試作し、微細分散処理を行い、ナノ粒子の粒度を測定した。

（2）微細分散工程での分散処理によるナノ粒子の粒度分布

北海道大学の既存の装置で作成したナノ粒子の粒度分布の測定結果を図64に示す。微細分散工程での分散処理は超音波を印加することで行った。

その結果から、超音波による分散を行わなかった場合の平均粒径は約3 μ mであり、ペースト状態では若干の凝集が認められるものの、超音波を印加することで時間の経過とともに凝集が解けて平均粒径は減少し、6分後には平均粒径24nmとなった。また、分散時間6分後の粒度分布測定結果では、一部1

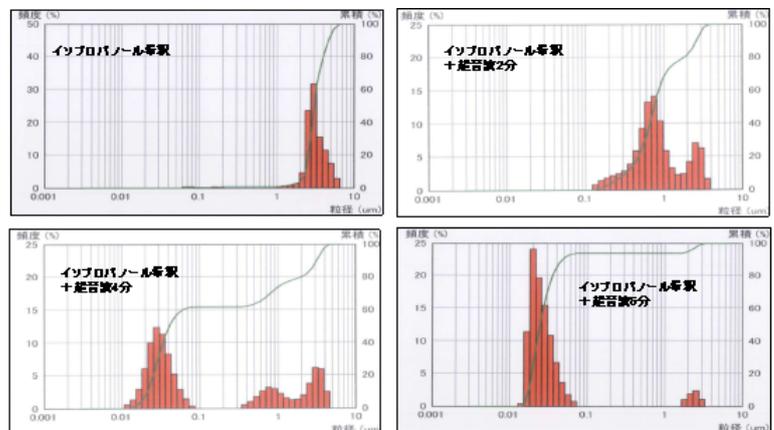


図64. ナノ粒子の粒度分布

~4 μ m程度の凝集体が残留しているものの粒子のほとんど（全体の92.3%）が10~80nmの範囲に存在し

ていることが判った。この結果から、作成されたばかりのナノ粒子は、多数の粒子が凝集している状態にあり、微細分散工程での分散処理がナノ粒子の粒度に大きく影響することが判った。

(3) 作成したナノ粒子の粒度分布

化合物還元法と液中蒸発法で作成した直後のナノ粒子の粒度を測定した。測定結果（図65）は、いずれの方法で作成したCuナノ粒子も、数 μ 程度の大きな粒子であることを示している。このことは、抽出したナノ粒子溶液が懸濁状態であることから、目視でも確認できる。

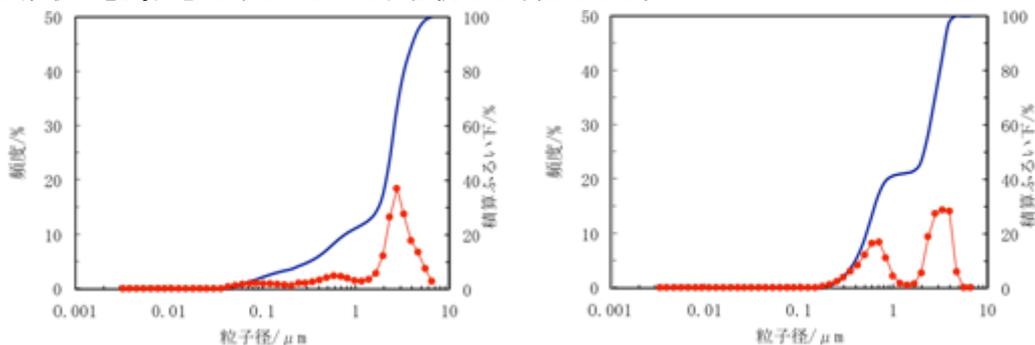


図65. ナノ粒子の粒度分布

左は化合物還元法、右は液中蒸発法で作成したナノ粒子

次に、ナノ粒子に微細分散処理を施した。その結果は、3~10nmの非常に微細なナノ粒子が得られることが判った（図66）。

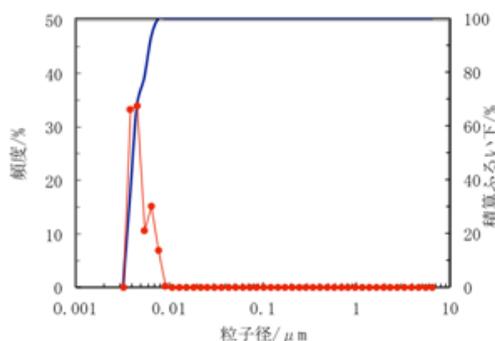


図66. 分散後のナノ粒子の粒度分布

2-5-2. インクジェットプリント用インクとしての評価

(1) インクジェット卓上実験装置の試作

平成23年度に、インクジェット卓上実験装置を試作した（外観を図67に示す）。この装置は市販のインクジェット簡易回路印刷試験機を購入して一部改造を施したものである。購入した試験機は、適用できるインクの粘性が広い（5~10 mPa·s の低粘度タイプのインクから、20~200 mPa·s の高粘度タイプのインクまでが適用可能である）ことが特徴であり、本事業のような研究開発には有利な試験機である。

この装置を使用して、Cuナノ粒子のインクジェットプリント用インクとしての特性評価を行った。微細分散処理の終わったCuナノ粒子をインク化するための処理と、プリントするための基板材料について検討した。

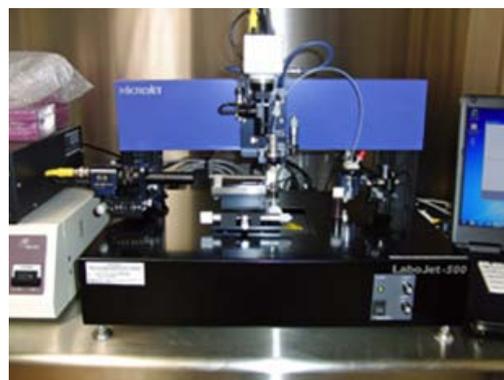


図67. インクジェット卓上実験装置

(2) プロトタイプ機で作成した直後のナノ粒子の状態

液中蒸発法の試作機（プロトタイプ機）で作成したCuナノ粒子を、濾過→乾燥→粉碎までの工程を経た状態を観察した。この状態のナノ粒子は分散処理を行う前の状態であるので、粒子の凝集が起こり、粒子径が巨大化していることがSEMからも観察される。図67のSEM写真には、数nm程度の微細な粒子の他に、粗大な凝集体が認められる。XRD測定からは、ナノ粒子はそのほとんどがCuO（酸化銅Ⅱ）であることが判る（図68）。酸化の原因は、ナノ粒子の作成時に還元剤や保存料を用いていないためである。

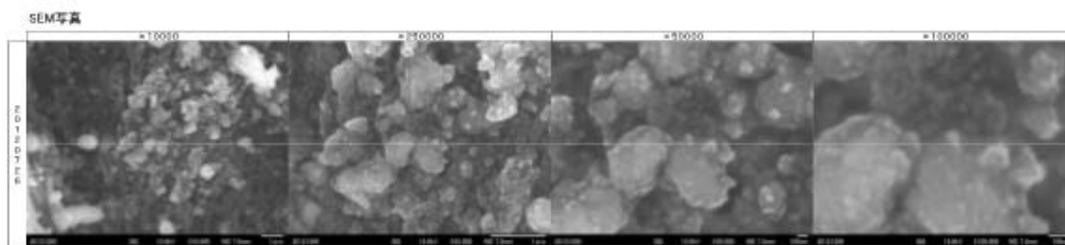


図68. ナノ粒子のSEM観察

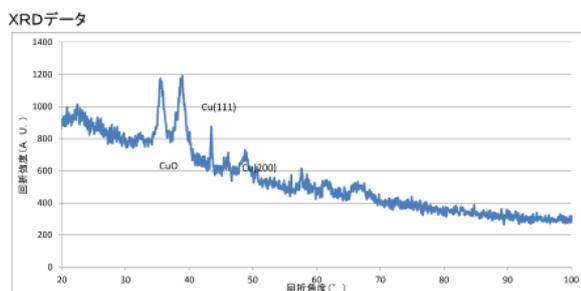


図69. ナノ粒子のXRD回折

(3) ペースト化したナノ粒子の状態

ナノ粒子ペーストを得るために、液中蒸発法の試作機（プロトタイプ機）で作成したCuナノ粒子に微細分散処理を施した。

その結果、おおよそ200nm程度にピークを持つ粒子分布を示すナノ粒子を得ることができた（図70）。

(4) インクジェットプリント用インクの作製

次に、得られたナノ粒子ペーストに還元剤と増粘剤を添加して、インクジェットプリント用インクを作製した。

還元剤添加前後のペーストの外観を図71に示す。この写真から、酸化銅の黒い粒子が還元されて赤い銅の粒子になっていることが判る。これをインクとして使用して、インクジェットプリント試験を行った。

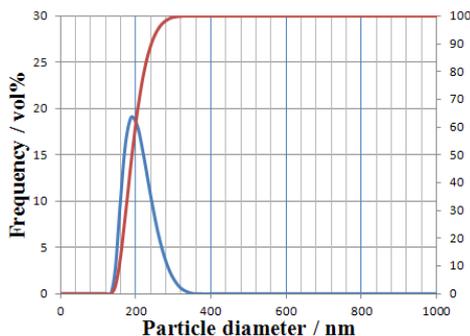


図70. ナノ粒子に粒度分布

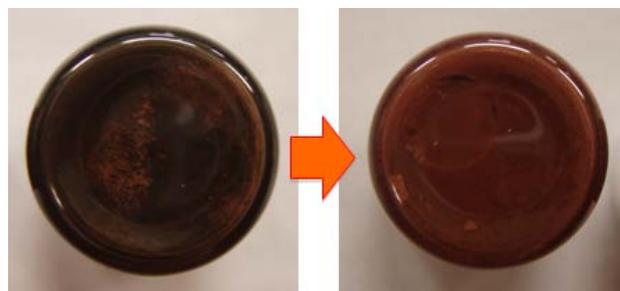


図71. 還元剤添加前後のナノ粒子ペースト

(5) 配線プリント試験のための試験片の作成

配線プリント試験は専用のプリント機を使用して行った（図72）。プリントした試験片は、石英基板、プラスチックフィルム基板、SEM/EDS観察用と導電率測定用の試験片を作成した。石英基板上にプリントした配線は、外観の目視検査をするために、1000μ幅の太い線をプリントした。プラスチックフィ

ルム基板、SEM/EDS観察用の試験片には50 μ 幅の極細線をプリントした。導電率測定用の試験片には、予めAuを蒸着したガラス基板に500 μ 幅の線をプリントした。

石英基板、プラスチックフィルム基板ともに、プリント自体に問題（インクの滲み、基板材料との馴染み、付着性、撥水性等の問題）はなく、概ね目標とした線幅でプリントされることが判った（図73）。また、プラスチックフィルム基板上のプリン

ト線は、プラスチックフィルムを曲率50mmまで曲げ変形を与えても、クラック等の発生は認められなかった。

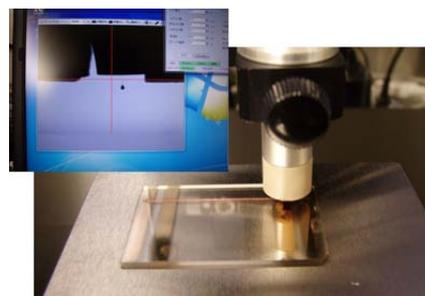


図72. プリント試験の様子

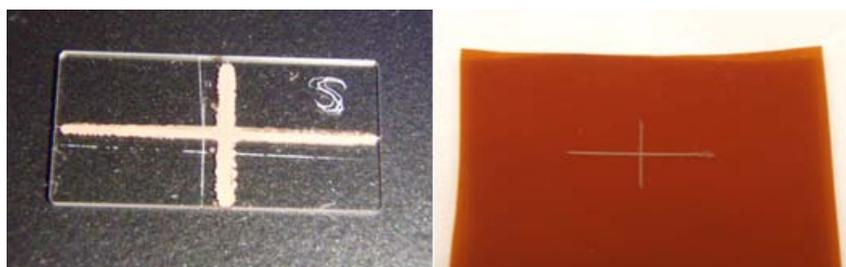


図73. (左) 石英基板、(右) プラスチックフィルム基板上へのプリント配線

(6) プリント配線の還元処理試験

プリントするインクには酸化防止のための添加剤を使用していないので、プリント後数分~数十分で、プリントした配線（比表面積の極めて大きいと考えられる）は容易に酸化し金属光沢が失われ褐変してしまう。そこでプリントした後の基板を水素還元炉に入れて加熱還元処理を施した。石英基板、SEM/EDS観察用と導電率測定用の3種類の試験片は600 $^{\circ}$ Cで、プラスチックフィルム基板は230 $^{\circ}$ Cで、1時間の水素還元を行い、大気暴露後2~3分以内に写真撮影、SEM観察、導電性測定などを行った。

水素還元後の配線は長い時間にわたって金属光沢を保持しており、水素還元処理が有効であることが判った。

(7) プリント配線のSEM観察とEDS分析

50 μ の線幅でプリントした配線のSEM写真を図74に、配線部分のEDSスペクトルを図75に示す。SEM写真から、50 μ の均一な線幅の配線がプリントされていることが判った。また、EDSスペクトルにはCuのみが検出され、O（酸素）はほとんど検出されていない。この結果からも水素還元処理の有効性が確認できた。なおスペクトルにはAl（アルミニウム）およびMg（マグネシウム）が検出されているが、これはSEM試料ステージの材質からのピークである。

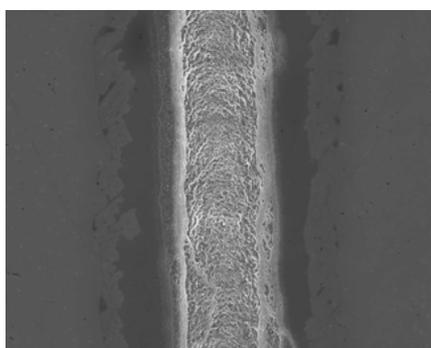


図74. プリント配線のSEM観察

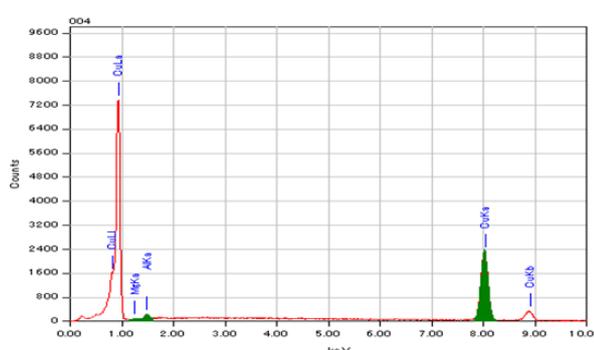


図75. プリント配線のEDSスペクトル

(8) プリント配線の導電率測定

導電率測定用試験片には、幅500 μ 、長さ33mm、膜厚20nmの線のプリントを行い、水素還元処理後に導電率を測定した。その結果、導電率 = $7.37 \times 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ という値を得た。SEM観察から認められた

細かい孔を除外するという補正を加えると、導電率 = $3.83 \times 10^{-2} \mu \Omega \cdot \text{cm}$ という値となる。この数値は、導電率の基準となる IACS の導電率 = $1.74 \times 10^{-2} \mu \Omega \cdot \text{cm}$ のおおよそ 2 倍である。作成した導電率測定用試験片には酸化防止用の添加剤を使用していないことや、プリント配線の厚さ等を考慮すると、十分な性能の導電率であると考えられる。

3. 全体総括

3-1. 三年間の成果のまとめ

本事業では主に Cu ナノ粒子の作成原理、作成方法、作成装置、作成したナノ粒子の解析等について、広く検討を行った。3年間に及ぶ研究から、下記の課題・問題点を解決することができた。また、いくつかの新しい課題が見つかり、未解決のままで残った問題もあった。

1. 化合物還元法によりナノ粒子を作成する場合、原料試薬、還元剤、酸化保護剤の効果について、比較・検討することができた。
2. 液中蒸発法によりナノ粒子を作成する場合、気泡の発生メカニズムと気泡の作用について、画像の解析から明らかにすることができた。
3. 化合物還元法と液中蒸発法とを比較することにより、装置の設計・製作、装置の安定な運転、ナノ粒子の連続生産等にとっては液中蒸発法の方が有利であると判断した。
4. 液中蒸発法の装置を安定に運転するために重要ないくつかのパラメータを理解でき、そのために必要なハードウェアを用意することができた。また、そのために必要な運転操作方法を取得することができた。その結果、連続 8 時間の運転を行うことができた。
5. 化合物還元法と液中蒸発法のいずれの方法においても、作成するナノ粒子の粒径を制御する方法を見つけることができた。
6. 液中蒸発法で作成した Cu ナノ粒子の連続回収機構は問題が残り、解決には至らなかった。
7. 液中蒸発法で作成した Cu ナノ粒子の品質は、粒子径、純度、電気伝導度等、インクジェットプリント用インクとしての機能に十分に適していることが判った。
8. Cu ナノ粒子をインクジェットプリント用インクとして使用するために必要な分散処理方法を確立した。
9. Cu ナノ粒子をインクジェットプリント用インクとして使用する場合、時間経過に伴う酸化等の保護対策については、検討するまでには至らなかった。

3-2. 今後の予定

次年度以降は、菅製作所の本社（北海道北斗市）にて研究を継続する。ナノ粒子の事業化は製造技術、事業化の形態、ナノ粒子の種類と用途を検討しながら数後に判断する。

ナノ粒子の製造技術は、ナノ粒子を製作する生産装置の運転技術と、ナノ粒子を製作する装置を製作する装置製作技術とがあり、菅製作所が得意とするのは後者の装置製作技術である。また、ナノ粒子の事業化には、ナノ粒子の製造・販売と、ナノ粒子の試作請負・サンプル品販売と、ナノ粒子製造装置の製造・販売という形態がある。

本事業においてはプリント配線基板用に Cu ナノ粒子に注目したが、採用した液中蒸発法の特徴は ①蒸気圧の高い低融点金属の製造に有利、②合金や化合物の製造は不利、③微粒子の製造に有利、である。この特徴を活かせる市場（他の金属の粒子 および 用途）を探索し事業化を検討する。