

ナノ技術と商品開発支援



特集 1

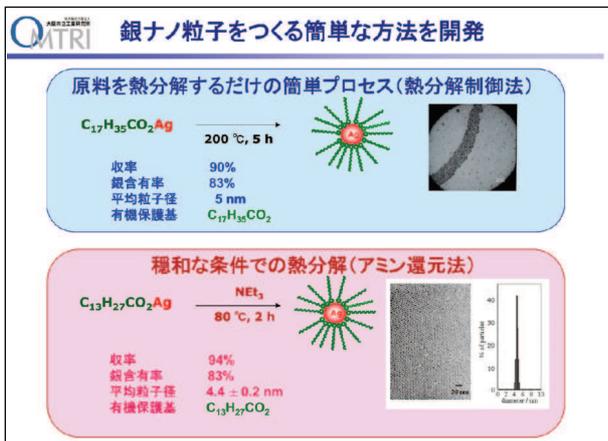
地方独立行政法人 大阪市立工業研究所
理事 中許 昌美氏

●ナノ技術？

皆さん、この写真の自動車をご存知でしょうか。これはインドのタタという自動車会社が2008年に発売した「nano」という自動車です。なぜこの名前を付けたかというところと小型で小回りの利く自動車ということをアピールするためです。同時に28万円というローコストで提供することで話題になりました。ともかくナノとは、小さいということで一般に理解されています。

実際にナノとは何でしょうか。それは10億分の1を示す単位で、例えば1ナノメートルは10億分の1メートル。どんな感覚かというところ、例えば地球の直径を1メートルとしたら、1ナノメートルは1円玉くらいの大きさに相当します。ナノメートルサイズの粒子をつくるのはどうしたらよいのか、それが私たちの研究所で開発した研究シーズです。原料として、金属と有機物が結合した化合物である金属錯体を用意します。ここに示した例では、2つの有機物のパーツが付いた金属錯体（出発体）をぐつぐつと煮るだけです。元の有機物がそれぞれ覆いかぶさって、ナノサイズの粒子がそれ以上大きくならない方法を開発しました。場合によっては調味料に相当するような添加物を加えます。そうした方法でナノメートルサイズの金属の粒子を簡単につくることができます。

この図はナノメートルサイズの銀の粒子をつくる



方法ですが、脂肪酸銀という原材料の粉をフラスコに入れて煮るだけで、元の出発物質に含まれる脂肪酸で被覆された、5ナノメートルサイズの粒の揃った粒子を簡単につくることができます。収率(90%)と書いてありますが、仕込んだ原材料のほとんどが銀ナノ粒子になります。ここで調味料のようにトリエチルアミンを添加すると、よりマイルド(80℃、2h)な条件で4ナノメートル程度の粒子が簡単にできるということです。

そうしたプロセスが、銀ナノ粒子だけしかつけれないのでは意味がないということから、私たちはいろいろな開発に取り組み、金、銀、白金からスタートし、銅やニッケルの粒子もつくれるようになりました。また、出発の原材料として例えば金の原材料と銀の原材料の2種類を入れてぐつぐつ煮るだけで、金と銀が合金化したナノ粒子が合成でき、その他に金とパラジウムの合金や金と銅の合金もつくれます。例えばインジウム、錫、亜鉛など酸化するようなものであっても、この方法で酸化物ナノ粒子をつくることができます。あるいは硫化物の粒子もつくることができ、非常に汎用性のプロセスであることを見出しました。ほとんどが球状の粒子ですが、工夫す



講師 中許 昌美氏

ればロッド状、立方体、星形などをつくることができます。

もう少し工夫してみて、脂肪酸銀とアミンという添加剤を種々組み合わせたら、できてくる粒子周りの有機物を自由に設計できる。そのことによって銀の粒子の大きさが例えば3ナノメートルの粒子や40ナノメートルの粒子がつくれたり、粒子の持つ物理的な特性も変えることが出来ます。これは銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真で、原材料のいろんな組み合わせによって粒子の大きさがどんなふうに見えるかを見たものです。原材料の炭素の数を大きくし、長くしておけば、だいたい4ナノメートルくらいの粒子サイズにつくることができます。ところが出発体の炭素の数が小さいと、銀の粒子が大きくなって、例えば30ナノメートルくらいの大きさになったり、そこに三角形のものが混ざってきたり、ワイヤーが混ざったりします。一方の対となるアミン側の鎖長を長くすると、粒子の衝突を避けることができ、再び粒子や形状をコントロールすることができます。

こうしてつくった粒子をインクにするため、よく使われる溶剤と混ぜるだけでペースト状のインクができます。皆さんが年賀状をつくる際に、かつて「プリントごっこ」で絵や文字を印刷したことがあると思いますが、例えばエポキシ樹脂やスライドガラスなどの基板に印刷し、熱を加えて余分な有機物を飛ばし、銀だけにすると導電性を発揮し回路として使うことができます。もしも熱処理の温度を低くすれば、ペットボトルに使われるプラスチックフィルムの上に、印刷と熱処理で電子回路をつくることができます。こうしたアプリケーションが期待できます。ナノの粒子を使ったイメージできる商品とは、この

図に示すように電子回路のパターンを印刷でつくり、熱処理で余分な有機物を分解・除去し、導電性の銀だけにした上で回路をつくるインクのほか、コーヒークップの装飾用材料としても使えます。

●公設研（大阪市立工業研究所）の役割

いま紹介したようなナノの粒子をつくることを研究シーズとして、私たちは研究開発を進めてきました。大阪市立工業研究所は大正5年に設立、95年間にわたり大阪の地にあり、化学を中心に地域に根ざした企業の技術支援をしようと発展してきました。研究員がしっかりと研究をして、その研究成果、得られた知識・ノウハウを活かして企業の技術支援、研究開発・商品開発を支援していくということです。その中には身近な問題、例えばクレーム処理的あるいは品質管理的なことで、試験分析の支援もしています。また、研究開発で得られた知見を活かすケースとしては、受託研究という形で支援させていただいています。業務の詳細は本日配布した要覧とパンフレットに掲載しています。分からないことがあれば無料で技術相談を随時お受けするとともに、個々の具体的なことで試験分析や受託研究、実施施設の利用などのサービスは有償で提供するという研究所です。

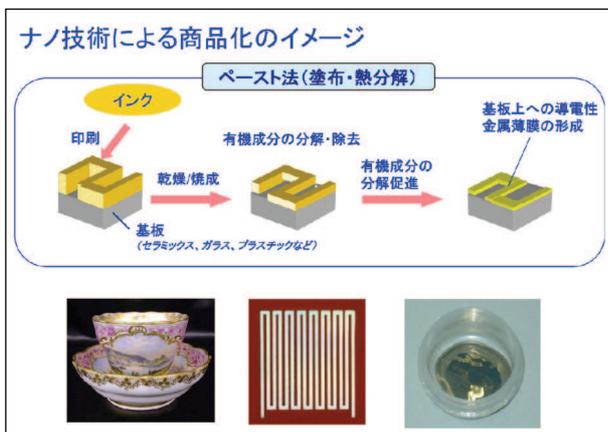
企業が何か困っていること、例えば粉末を使っているが粉末が大きく、それを微細なものにして高品質なものをつくりたいというニーズがある。その中で我々は、開発研究と一緒にやりましょうと呼びかけて受託研究に取り組みます。企業と私たちの関係は、工業研究所は企業側の研究開発室といえます。また、私たちが育ててきた研究シーズを企業側に技術移転し、それがもとで製品化され、世の中に出ていけば、研究所としての社会貢献が非常に大きいことになるわけです。企業側は私たち研究所の顧客である以上に、社会貢献の一翼を一緒に担っていただくパートナー企業と言えます。

●技術シーズとニーズとのマッチング（事例紹介）

ナノの技術で企業のニーズとどのようにマッチングさせていくのか、その事例紹介をさせていただきます。

<事例1>

ニーズ持ち込みによる研究開発から事業化へ



最初の例は企業側からのニーズ持ち込みの事例です。この企業は水道本管の締結用のステンレス製のボルト・ナットの既製品をドライコートしたいとしていました。水道本管の締結部は圧が大きくなるためハイトルクで締め付けるのですが、ステンレスは放熱性が悪い。締め具合によって発生した熱でボルト・ナット自体が融着してしまい、ナットが前にも後にも動かない焼き付き現象を起こす。従来はオイルを使って回避していたが、それをドライコートしたいと相談にいられました。私共はその際、銀を含む化合物をインクにして低温で分解することになりました。その中で銀の化合物を処理すると、銀の超微粒子、つまりナノ粒子ができることに行きつき、それを使うとよい効果が出るだろうということで研究開発を進めました。ドライコートにすることで、作業性は非常によくなるとともに、雨水などでオイルが環境に染み込むこともなくなります。

なぜ金属加工品に銀ナノ粒子を使うかといえば、熱伝導性がよいことと、ナノ粒子は有機物で被覆しているわけで、これさえ低温で熱分解し除いてやれば裸の小さい粒子が出てきます。裸の小さい粒子は例えばこの図の金の例のように、金属の金の融点は1067℃と高温なのですが、粒子サイズを小さくしていくと融点降下を起こすことがナノ粒子の特徴です。言い換えると、金属ナノ粒子を保護している有機物を熱や光、物理的な方法で除いてやれば、もとの金属に融着し戻ってくれるのです。低温で熱分解処理することが金属加工品にとって重要なことです。プラスチック基板への応用でも低温熱処理が必要ということで、ナノの材料がキーマテリアルとして重

要視されています。

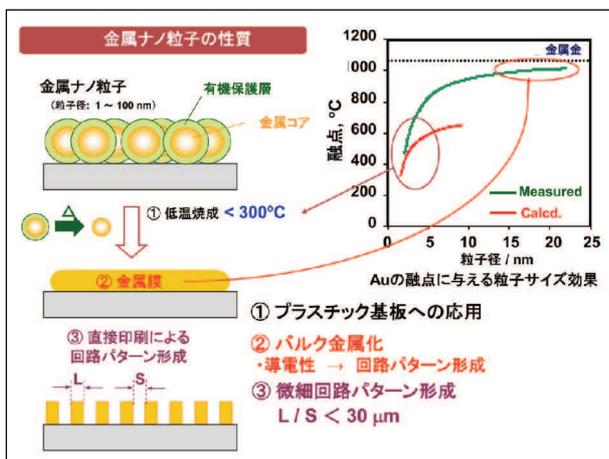
我々は、脂肪酸銀という銀の原材料を煮るだけで、銀のナノ粒子ができることを見出しました。その粒子1粒が5ナノメートルというものを大量生産できるようにしました。30リットルくらいの釜があれば5kgの粒子ができ、なおかつステンレスのボルト・ナット用のインクにするのに、そこから2倍くらいの量のインクに仕上げることができますので、非常に生産性の高い微粒子の合成になります。この企業は自社でこれをコーティング液に使うことにしていて、現在この焼き付き防止ボルト・ナットは全国の水道局で採用され、実際に使われています。

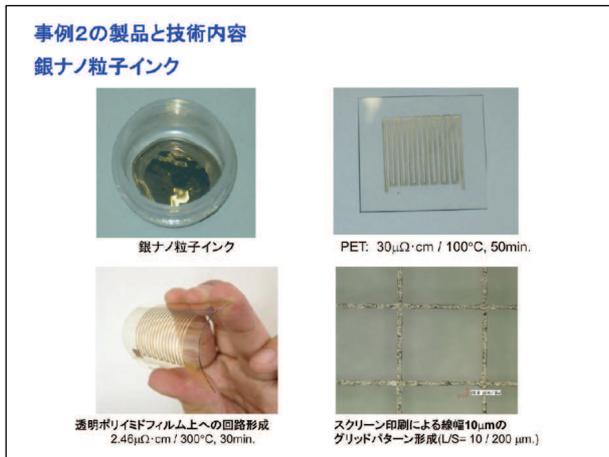
<事例2>

シーズ提案による研究開発から事業化へ

事例1のナノ技術をシーズとしてできればエレクトロニクスに使いたいということで、私たちはエレクトロニクス関係で使いたいという企業を探そうということになりました。市内の中小企業で大きいサイズの粉末、ミクロンサイズの粉末をペーストにしている企業があったので、そこにナノの新しい商品を開発しませんかと提案しました。その頃、先行技術としては物理的な方法で銀のナノ粒子をつくらせている企業が1社だけありました。それを化学的な方法でつくるというシーズを活用して、日本の中でナノ粒子ペーストのエレクトロニクスへの応用を展開しようとして提案しました。その時に物理的な手法に比べて化学的な手法の利点は何かということで提案したのは、原材料のいろんな組み合わせで多種多様なナノ粒子を設計し、その企業の相手方が自社にマッチングした商品がほしい場合にも、対応した材料提供ができるように取り組むということでした。

銀ナノ粒子の熱特性をみると、ものによっては高温でないと分解しないが、低温分解性のものは100℃くらいから分解が始まり、最終的に200℃くらいで完全分解して金属銀に戻すことができます。低温の熱分解用の銀ナノインクとしては、この写真のようにペットフィルム上に回路形成できるタイプがあります。また、スクリーン印刷で従来技術では線幅は50ミクロンが限度だったのを、我々の技術ではダイレクトに10ミクロンの微細配線を形成できます。しかもグリッドの交差部分で全くにじみがない。このベースは耐熱性プラスチックのポリイミドフィルムですので、通常なら広がってしまいます。それを





インクの技術とスクリーン印刷の技術、表面処理技術などいろんな技術を統合して実現できています。

銀の問題点として1つは価格が高いこと。もう1つは、ウェットな環境の中では銀がイオン化していったら対極にたどり着き、ショートしてしまうリスクがあります。将来的にそのようなリスクを負うことになるなら、銀に代わる材料が必要になると思います。対策として何ができるのか。例えば銀とパラジウムの合金ナノ粒子化ができればよいのですがという提案をし、そこから一緒になって進めてきたのが合金系で銀パラジウムをやるとか、パラジウムは高価な金属なので安い銅をやろうなどと展開していきました。銀とパラジウムの原材料を混ぜて、銀パラジウム合金ナノ粒子をつくりますと、組成制御できます。同じように銀銅についても合金ナノ粒子ができます。また銅はローコストであるし、それをナノで実現したいが、酸化されやすいという問題がありました。それをどうするかと私達はいろいろ工夫を行って、大気中で1ヵ月以上放置しておいても酸化されない銅ナノ粒子をつくり、それをインクにしました。この銅ナノ粒子インクで電極を作りますと、イオンマイグレーションテストの結果、銀だとすぐさまショートを起こすのに比べて、銀銅は時間が長くなり改善され、銅では全くそうしたことが起こらないということが分かりました。このように信頼性の高い回路を与えるナノの材料として、銀からスタートして合金のナノ粒子ペースト、銅ナノ粒子ペーストまで実現しています。

<事例3>

ニーズの持ち込みから3者共同研究開発による事業化へ

最後の事例は、ニーズの持ち込みから3社でコラボをしようというものです。1つは我々が金属酸化物のナノ粒子の合成技術の開発を金属加工業S社としていました。それをみてインジウムとスズの酸化物のITOナノ粒子のペーストをつくって透明電極をつくりたい。それができればタッチパネルの透明電極とか、液晶テレビ・プラズマディスプレイのバックパネルの透明電極を非常に簡単なコンセプトでつくれるというO社の提案があったので、一緒にやろうということになりました。方法は同じプロセスで、インジウムとスズの酸化物であるITOナノ粒子をつかって、それをインクにして透明電極のパターンをスクリーン印刷によってダイレクトに作製するという事です。その結果、タッチパネルに使用される透明電極として用途開発を進めています。

●まとめ

私たちは金属と有機物の化合物である金属錯体を出発の原材料とし、それをぐつぐつと煮るだけという簡単なプロセスでナノ粒子をつくるという研究開発をしてきました。中小企業にとってナノテクのような先端技術は非常に付加価値の高いものづくりとして利用したい、ぜひやりたいがそんなことは難しいとやめてしまいがちです。私たちとしては、ナノテクはそんなに難しくなく簡単であり、ナノ粒子づくりは原材料を混ぜて加熱するだけですと説明します。「プロセスはできるだけシンプル」というポリシーを持っています。つまり私たちは工業化を視野に入れて研究開発をしていますので、決して複雑なことはやらない。工業的にいちばん簡単な手法とは、熱をかける方法です。高い原材料や特殊な薬品を使わず、シンプルなものやります。さきほど銅の粒子をつくるとしても、銅は酸化されやすいと話しました。つくる時には確かに雰囲気コントロールすることが必要なのですが、実際につくった後にものを取り出したり、精製したりするプロセスの中で、例えば酸化されるから空気を遮断しなければならないことになる、とても生産できません。ですから、製造後は全て大気中で処理できるようなプロセスでナノ粒子をつくるような方法でやっています。

もう一度パンフレットをご覧いただきたいのですが、相談は無料で受け付けています。今であっても声をかけていただければ、しかるべき日時で30分、

1時間の時間をとって企業側からの話を聞き、その仕事ならこの研究室でやってもらいましょうとかアドバイスさせていただきます。そういうことから私たちは、企業のニーズを知り、自分たちの研究開発

の方向性を探り、実際にそれをやって得た知見を企業の受託研究に活かそうと取り組んでいます。そして本日紹介したような製品開発の支援事例に至っています。

