

液中プラズマを用いた粒子分散技術

川口 雅弘^{*1)} 林 英男^{*1)} 渡邊 禎之^{*1)}

Nanoparticle dispersion technology using in-liquid plasma

Masahiro Kawaguchi^{*1)}, Hideo Hayashi^{*1)}, Sadayuki Watanabe^{*1)}

キーワード：ナノ粒子，分散，液中プラズマ

Keywords：Nanoparticles, Dispersion, In-liquid plasma

1. はじめに

現在，日本のナノ粒子市場は著しい成長を遂げており，経済産業省の事業報告書によると，2020年には1,000億円，2030年には3,000億円の市場規模に成長すると予測されている⁽¹⁾。この著しい成長は，化学成長法やゾルゲル法による品質制御（粒径，形状など）技術，量産技術の劇的な進歩によるところが大きい。しかし企業視点に立つてみると，ナノ粒子の製造技術は有しているが，素材（特に合金）や分散技術の観点で用途開発に至らず，事業化できていないケースが少なくない。この一因として，ナノ粒子を化学成長法やゾルゲル法で製造する場合は複数の合成工程を経ることになるため，結果として品質や生産性の低下を招き，産業ニーズに応え難くなることが挙げられる。一方，固体素材を物理的に粉砕する細分化法の場合，複雑な工程を経ることなく，合金を含むあらゆる固体を粒子化することが原理的に可能であるが，粒径100 nm以下の粒子を得ることは難しい。また，粒子が凝集するため，その分散技術が大きな課題となっている。本研究では細分化法によるナノ粒子製造技術について検討し，粒径100 nm以下を達成するナノ粒子製造・分散技術を開発した。本稿では，液中プラズマを用いた当該分散技術について述べる。

2. 実験

2.1 細分化処理による粒子の製造 本研究では10×10×1 mmの炭素基板（灰分20 ppm以下）試料に対して，平均粒径2～3 μmのアルミナ（Al₂O₃）粒子をイオン交換水に混ぜたスラリーを投射する方法（Micro Slurry Jet Erosion；MSE）を用いて，試料基板の細分化処理を行った（図1）。処理後のスラリー液を遠心分離し，試料基板粒子を含む懸濁液を抽出した。なお，界面活性剤は使用していない。

2.2 液中プラズマ法による粒子の分散 抽出した懸濁液を用いて，液中プラズマ法による粒子の分散処理を試みた。液中プラズマ発生装置としてMPP-HV04（株）栗田製作

所製）を用いた。電極にφ1 mmのアルミ棒を用いて，電極間のパルス印加電圧を6～8 kV，パルス周波数を3 kHz，パルス幅を1 μsとして液中プラズマ処理を行った。

3. 結果と考察

細分化処理後の懸濁液をSiウェハー上に滴下し，乾燥した試料の走査電子顕微鏡観察像を図2に示す。細分化処理後の粒子は概ね凝集して2次粒子を形成しており，その大きさは数100 nm～数 μmであることがわかる。液中プラズマ処理後の粒子液中プラズマ処理後の懸濁液をSiウェハー上に滴下し，乾燥した試料の走査電子顕微鏡観察像を図3に示す。一部凝集している部分が見られるが，図2と比較して粒子径が明らかに小さくなり，粒子が分散していることがわかる。また，粒径100 nm以下の粒子も散見される。したがって，適切な液中プラズマ処理は，細分化法で製造した炭素粒子の分散に効果的であるといえる。

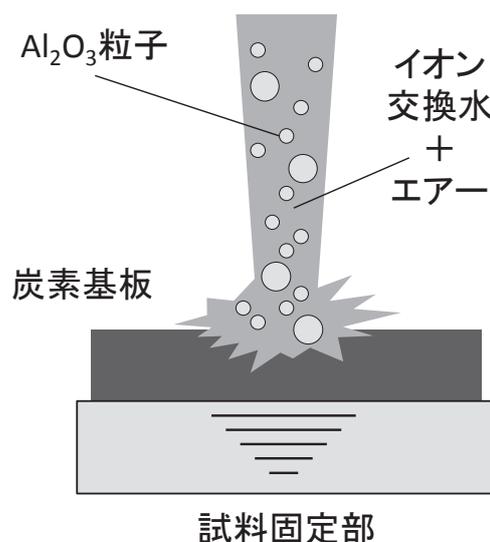


図1. 本研究で行った細分化法の概略

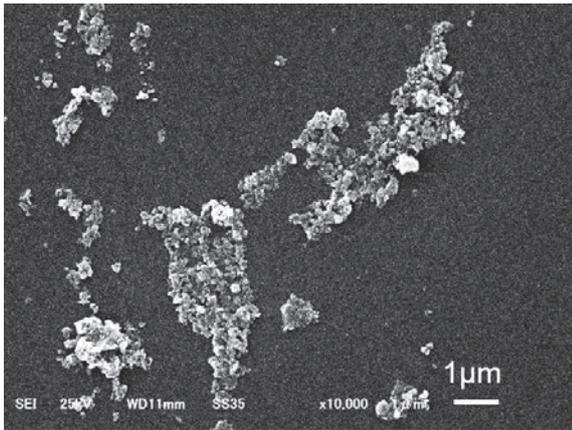


図2. 細分化処理後の炭素粒子の走査電子顕微鏡観察像

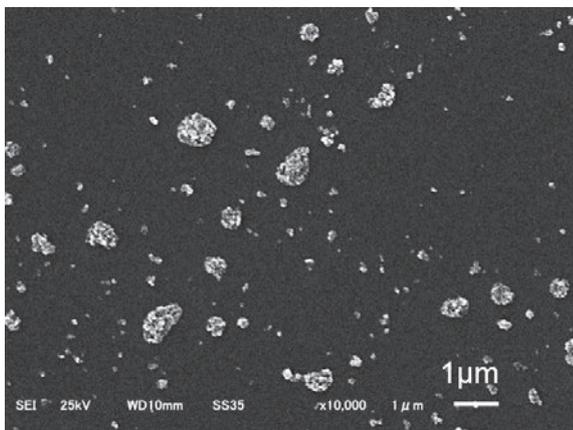


図3. 液中プラズマ処理後の炭素粒子の走査電子顕微鏡観察像

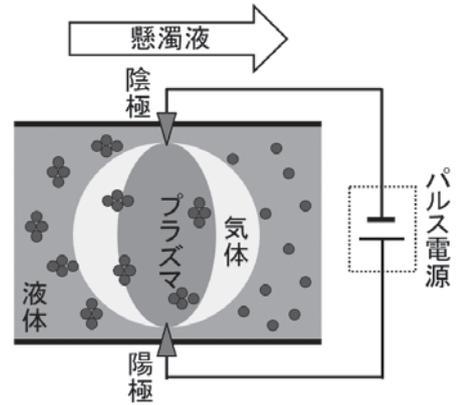


図4. 液中プラズマによる粒子分散の概略

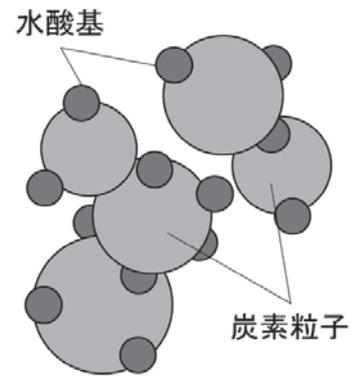


図5. 分散粒子の接触モデルの概略

一般に、固体粒子を液体に分散させるためには、①粒子表面の濡れ性向上、②粒子の細分化、③粒子の再凝集の防止、について検討する必要がある⁽²⁾。液中プラズマ処理の概略を図4に示す。電極間にパルス状に電圧を印加すると、電極間の液体（この場合はイオン交換水）が局所的に気化し、水分子を主媒体としたプラズマを形成する。一方、細分化処理時に凝集した2次粒子は、このプラズマ領域内を通過することで分解し、体積当たりの比表面積の増加に伴って水酸基による表面の終端化が進行すると考えられる。液中プラズマ処理直後の懸濁液は、均一な淡黒色であるが、数十時間程度で緩やかに粒子が沈殿することを確認した。また、粒子が沈殿した状態で攪拌すると、再び均一な淡黒色となり緩やかに沈殿することを確認した。したがって、液中プラズマ処理後の粒子は、液中において図5のように粒子同士は凝集していないが、接触している状態であり、Van der Waals 引力で凝集しているわけではないと推測される⁽²⁾⁽³⁾。粒子の表面は水酸基が終端化していると考えられることから、弱い水素結合に起因した粒子同士の接触が支配的であることが示唆される。以上より、液中プラズマ処理により上述の①、②および③がそれぞれ改善された結果、液中の炭素粒子の分散性が向上し、図3のような粒子の分散を確認できたと考えられる。

4. まとめ

アルミナ粒子を混入したスラリーを投射して炭素基板を細分化し、抽出した懸濁液に液中プラズマ処理を行い、以下のことを確認した。

- ・細分化処理後の炭素粒子は2次粒子を形成しており、その大きさは数100 nm～数μmである。
- ・適切な液中プラズマ処理を行うことで、液中における炭素粒子の分散性は向上する。

(平成27年7月8日受付, 平成27年8月12日再受付)

文 献

- (1)株式会社富士経済：「経済産業省委託事業 平成17年度超微細技術開発産業発掘戦略調査 ナノテク関連市場規模動向調査報告書」, p.167 (2007)
- (2)技術情報教会編：「ナノ粒子の凝集と対策」, pp.3-39 (2011)
- (3)技術情報教会編：「ナノ粒子分散における再凝集対策」, pp.1-52 (2012)