

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/030106 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 19/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
B22F 1/00 (2006.01) C01G 15/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026295

(22) 国際出願日: 2017年7月20日(20.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-157933 2016年8月10日(10.08.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人 熊本大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番地1号 Kumamoto (JP), 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 浪平 隆男 (NAMIHIRA Takao); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番地1号 国立大学法人 熊本大学内 Kumamoto (JP), 西康孝 (NISHI Yasutaka); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP), 中積 誠 (NAKAZUMI Makoto); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP), 岩堀 恒一郎 (IWAHORI Koichiro); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).

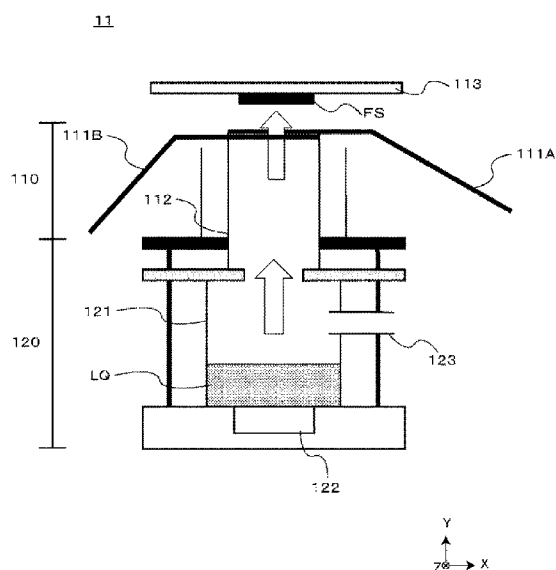
(74) 代理人: 特許業務法人 湘洋内外特許事務所 (SHOYO INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目15番1号 東武横浜第2ビル6階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: NANOPARTICLE ASSEMBLIES AND METHOD FOR PRODUCING NANOPARTICLE ASSEMBLIES

(54) 発明の名称: ナノ粒子集合体、及びナノ粒子集合体の製造方法

図 1



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing nanoparticle assemblies that have versatility. Nanoparticle assemblies according to the present invention are composed of nanoparticles having an average primary particle diameter of 60 nm or less, and have diameters of more than 500 nm but 5 μ m or less.

(57) 要約: 汎用性のあるナノ粒子集合体を提供することを課題とする。ナノ粒子集合体であって、平均1次粒子径が60 nm以下のナノ粒子からなり、直径が500 nm超5 μ m以下である。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ナノ粒子集合体、及びナノ粒子集合体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ナノ粒子集合体、及びナノ粒子集合体の製造方法に関する。本発明は2016年8月10日に出願された日本国特許の出願番号2016-157933の優先権を主張し、文献の参照による織り込みが認められる指定国については、その出願に記載された内容は参照により本出願に織り込まれる。

背景技術

[0002] 太陽電池等に用いるナノ粒子集合体として、例えば、特許文献1には、「平均1次粒子径が20nm以下の酸化チタンナノ粒子(A)からなり、平均直径が30～500nmである、酸化チタンナノ粒子集合体」が開示されている。ナノ粒子は、太陽電池の他、光触媒、濾過フィルター等にも使用されるが、従来のナノ粒子の製造方法では、作製されるナノ粒子集合体の大きさに制限があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-213505公報

発明の概要

[0004] 本発明の第1の態様は、ナノ粒子集合体であって、平均1次粒子径が60nm以下のナノ粒子からなり、直径が500nm超5μm以下である。

[0005] また、本発明の第2の態様は、第1の態様のナノ粒子集合体の製造方法であって、ナノ粒子を含む溶液を用意し、前記溶液のミストを発生させるミスト発生工程と、第1の電極と第2の電極との間にプラズマを発生させるプラズマ発生工程と、前記ミストを前記第1の電極と前記第2の電極との間に供給し、ナノ粒子集合体を生成するナノ粒子集合体生成工程と、を有し、前記プラズマ発生工程において、前記プラズマは、波長391nmにおける発光強度(I_{391})と波長357nmにおける発光強度(I_{357})の比($I_{391}/$

I_{357} が0.072以上0.08未満であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]本実施形態におけるナノ粒子集合体製造装置の一例を示す図である。

[図2]本実施形態におけるナノ粒子集合体製造装置の詳細を説明するための図（その1）である。

[図3]本実施形態におけるナノ粒子集合体製造装置の詳細を説明するための図（その2）である。

[図4]プラズマ状態と周波数及び印加電圧の関係を示すグラフである。

[図5]ナノ粒子集合体製造装置の変形例を示す図である。

[図6]ナノ粒子集合体製造装置の変形例を示す図である。

[図7]実施例1（19kV－10kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（5000倍）である。

[図8]実施例1（19kV－10kHz）における粒径分布である。

[図9]実施例1（19kV－10kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（50000倍）である。

[図10]実施例2（19kV－8kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（5000倍）である。

[図11]実施例2（19kV－8kHz）における粒径分布である。

[図12]実施例2（19kV－8kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像である。

[図13]実施例3（19kV－6kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（5,000倍）である。

[図14]実施例3（19kV－6kHz）における粒径分布である。

[図15]実施例3（19kV－6kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（50,000倍）である。

[図16]実施例4における（19kV－10kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像である。

[図17]実施例4（19kV－10kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－

S E M像（5，000倍）である。

[図18]実施例4（19 k V－10 k H z）における粒径分布である。

[図19]実施例5（19 k V－8 k H z）におけるナノ粒子集合体のF E－S E M像（5，000倍）である。

[図20]実施例5（19 k V－8 k H z）における粒径分布である。

[図21]実施例6（19 k V－6 k H z）におけるナノ粒子集合体のF E－S E M像（5，000倍）である。

[図22]実施例6（19 k V－6 k H z）における粒径分布である。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明の実施形態の一例について説明する。

[0008] 本実施形態では、図1に示されるナノ粒子集合体製造装置11を用いてナノ粒子集合体を製造する方法について述べる。

本実施形態で製造されるナノ粒子集合体は、ナノ粒子を集合させた集合体である。換言すれば、ナノ粒子集合体は、1次粒子であるナノ粒子が集合して形成された2次粒子である。本実施形態において、集合体とは、凝集体や多結晶体等を含む。

[0009] ナノ粒子集合体は、平均粒子径が60 nm以下の1次粒子であるナノ粒子からなり、直径が500 nm超5 μ m以下である。なお、本明細書における平均粒子径とは、動的光散乱式粒径分布測定装置から求められる粒子の個数平均径のことをいう。また、本明細書のナノ粒子集合体の直径は、ナノ粒子集合体をS E Mで観察したときの画像において、ナノ粒子集合体の長軸と短軸の平均値から求まる値である。

[0010] ナノ粒子集合体は、直径が800 nm超5 μ m以下であることがより望ましい。さらに望ましくは、直径が1 μ m超5 μ m以下である。当該ナノ粒子集合体は、光触媒や太陽電池、拡散板等に好適に用いることができる。

[0011] 好適なナノ粒子集合体を得るためには、ナノ粒子は、平均1次粒子径が10 nm超50 nm以下であることがより望ましい。さらに望ましくは、20 nm超40 nm以下である。

- [0012] ナノ粒子は、例えばインジウム、亜鉛、錫、チタン、タンタル、ガリウム等を1種又は複数種混合した酸化物、フッ化物、窒化物であり、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 VO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 Nb_2O_3 、 AgO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 MgF_2 、 AlN 、 Si_3N_4 、 TiN 、 FeN 、 BN 、 InN 、 SbN 等が挙げられる。又は、ナノ粒子は、酸化物でなく、例えばインジウム、亜鉛、錫、チタン、タンタル、ガリウム等を1種又は複数種混合した金属であってもよい。また、ナノ粒子は、ポリスチレン等を含む有機化合物であってもよい。
- [0013] 図1は、本実施形態におけるナノ粒子集合体の製造方法に使用されるナノ粒子集合体製造装置11の一例を示す図である。ナノ粒子集合体製造装置11は、プラズマ発生部110と、ミスト発生部120と、を有する。
- [0014] プラズマ発生部110は、電極111Aと、電極111Bと、ミスト搬送路112と、基板ホルダ113と、を有する。電極111Aは、高電圧電極であって、電極111Bは、グランド側電極である。電極111A及び電極111Bは、金属導線を誘電体で覆った状態の電極であるが、詳細は後述する。電圧の印加によって、電極111Aと電極111Bとの間にプラズマが発生する。ミスト搬送路112は、ミスト発生部120で発生したミストを電極間へと導く。ミストは電極間で発生しているプラズマの影響を受け、集合体を形成する。
- [0015] 基板ホルダ113は、基板FSをプラズマ発生部110上部に設置する。基板FSは、一般的に用いられる材料を用いることができる。例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等を用いることができる。
- [0016] ミスト発生部120は、ミスト発生槽121と、超音波振動子122と、

ガス導入管 1 2 3 とを有する。ミスト発生槽 1 2 1 は、前駆体 L Q を収容する。前駆体 L Q は、第 1 次粒子であるナノ粒子を分散媒に分散させて生成される。なお、本実施形態では微粒子として金属酸化物微粒子を用いるものとして説明する。分散媒は、微粒子が分散可能であればよく、水や、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール等のアルコール、及びそれらの混合物を用いることができる。

[0017] 超音波振動子 1 2 2 は、超音波を発生する振動子であって、槽内の前駆体 L Q をミスト化する。ガス導入管 1 2 3 は、ミスト発生槽 1 2 1 に対してガスを供給する管である。なお、ガス導入管 1 2 3 に導入されるガスは、例えば Ar 等であるが、これに限定されない。

[0018] 本実施形態における処理の流れを説明する。まず、ミスト発生槽 1 2 1 において、収容された前駆体 L Q が超音波振動子 1 2 2 によりミスト化される。次に、ガス導入管 1 2 3 から供給されるガスにより、ナノ粒子を含むミストがミスト搬送路 1 1 2 へと供給される。次に、ミスト搬送路 1 1 2 へ供給されたミストが電極 1 1 1 A 及び電極 1 1 1 B の間を通過する。

[0019] この際、電極 1 1 1 A に対する電圧の印加によって発生したプラズマにより、ミストに含まれるナノ粒子が励起し、集合体を形成する。形成されたナノ粒子集合体は、基板 F S の表面に付着する。なお、この際形成される集合体は、略真球形状である。ナノ粒子集合体を用いて、フィルター等の対象物を生成する場合には、ナノ粒子集合体が略真球形状であることで、適切な対象物を生成することができる。

[0020] 図 2 は、ナノ粒子集合体製造装置 1 1 の詳細を説明するための図（その 1）である。図 2（a）は、ナノ粒子集合体製造装置 1 1 を上から見た状態、すなわち図 1 におけるナノ粒子集合体製造装置 1 1 を + Y 方向から見た状態を示す。図 2（a）に示すナノ粒子集合体製造装置 1 1 を、X 軸方向と平行な面で切断し、+ Z 方向から見た状態の断面図が、図 1 に示すナノ粒子集合体製造装置 1 1 である。なお、図 2（a）には、ミスト搬送路 1 1 2 の外径が示されている。

- [0021] 本実施形態では、略輪形状であるミスト搬送路 1 1 2 を通過したミストが電極 1 1 1 A 及び電極 1 1 1 B の間を通過することにより、ナノ粒子が集合体を形成する。
- [0022] 図 2 (b) は、図 2 (a) に示すナノ粒子集合体製造装置 1 1 を時計回りに 90 度回転させ、下方向（図 1 に示す -Y 方向）から見た状態を示す。
- [0023] 電極 1 1 1 A は、ワイヤー状の電極 E P と、誘電体 C p とを備える。電極 1 1 1 B は、電極 E G と、誘電体 C g とを備える。電極 E P 及び電極 E G は、導電体であればその素材に制限はないが、例えばタングステン、チタン等を用いることができる。
- [0024] なお、電極 E P 及び電極 E G は、ワイヤーに限定されず、平板であってもよいが、平板で構成する場合、対向するエッジ部分がなす面が平行である方が望ましい。ナイフのように尖ったエッジを有する平板で電極を構成してもよいが、エッジ端に電界が集中し、アーキングが発生する可能性がある。なお、電極の表面積は小さい方がプラズマの発生効率が良いため、電極は平板形状であるよりもワイヤー形状である方が望ましい。
- [0025] また、以下電極 E P 及び電極 E G が直線をなすものとして説明しているが、各々屈曲していてもよい。
- [0026] 誘電体 C p 及び誘電体 C g には、誘電体が用いられる。誘電体 C p 及び誘電体 C g には、例えば石英やセラミックス（窒化ケイ素、ジルコニア、アルミナ、炭化ケイ素、窒化アルミ、酸化マグネシウムなどの絶縁性材料）を用いることができる。
- [0027] 本実施形態では、誘電体バリア放電によりプラズマを発生させている。そのためには、電極 E P 及び電極 E G との間に誘電体が設置されている必要がある。金属導線と誘電体との相対的な位置関係は、図 2 に示す例に限られず、例えば電極 E P と電極 E G のいずれか一方が誘電体に覆われる構成であってもよい。なお、図 2 に示すように、電極 E P 及び電極 E G とともに誘電体で覆う構成がより望ましい。これにより、金属導線へのミストの付着による劣化を防ぐことができるためである。なお、電極 E P 及び電極 E G は、安定して

プラズマを発生させることができるように、平行に配置されることが望ましい。

[0028] 図3は、ナノ粒子集合体製造装置11の詳細を説明するための図（その2）である。図3は、図2（a）に示すナノ粒子集合体製造装置11をZ軸方向と平行な面で切断し、-X方向から見た状態のナノ粒子集合体製造装置11について、ミスト搬送路112から上部分を示す図である。

[0029] ミスト発生槽121で発生したミストは、ミスト搬送路112に導かれ、電極111A及び電極111Bに到達する。ミストは各電極間で発生しているプラズマにより励起され、集合体を形成する。なお、図1乃至図3に示すナノ粒子集合体製造装置11は、重力の反対方向へとナノ粒子集合体を噴き上げるよう構成しているが、ナノ粒子集合体の噴出方向はこれに限定されない。形成したナノ粒子集合体を、重力方向へ噴出させるよう構成してもよい。

[0030] なお、ナノ粒子集合体製造装置11は、湿式により集合体を形成させる従来の方法に比べ、形成に要する時間が短い。即ち、汎用性の高いナノ粒子集合体を効率的に形成することができる。

[0031] 図4は、プラズマ状態と周波数及び印加電圧の関係を示すグラフである。本図に示す周波数及び印加電圧は、電極111A及び電極111B間に印加する電圧及び周波数である。

[0032] 大気圧プラズマでは、 N_2 の発光スペクトルが得られるが、波長391nmに N_2^+ の第1負帯（1st Negative Band）に起因する発光があり、波長357nmに N_2^* の第2正帯（2nd Positive Band）に起因する発光が存在する。上述の第1負帯に起因する発光強度と第2正帯に起因する発光強度との比がプラズマの電子温度と相関があることが知られており、この比を用いることでプラズマ状態を定量化することが可能である。本実施形態では、ファイバー分光により、大気圧プラズマの波長391nmにおける発光強度（ I_{391} ）と波長357nmにおける発光強度（ I_{357} ）を測定し、これらの発光強度の比（ I_{391}/I_{357} ）で示される値を図4

の縦軸とした。

[0033] 図4より、印加電圧が19kV、かつ周波数が6kHz以降において、 I_{391}/I_{357} が急激に上昇することが分かる。高周波数で電圧を印加することにより、特異的なプラズマが形成されている領域が確認される。好適なナノ粒子集合体を形成するために、 I_{391}/I_{357} は、0.072以上0.08未満であることが望ましい。

[0034] また、電源のパルス幅は500ns、立ち上がり電圧が200ns以下の短立ち上がり時間の電源を用いれば、より安定したプラズマが発生する。さらに、電源については安定して放電が維持でき、高い電圧の印加が可能な電源を用いることが望ましい。具体的には、電極に印加する電圧は、16kV以上20kV未満であることが望ましい。また、電極に印加する電圧の周波数は、6kHz以上11kHz未満であることが望ましい。

[0035] <ナノ粒子集合体製造装置の第1の変形例>

図5は、ナノ粒子集合体製造装置の第1の変形例であるナノ粒子集合体製造装置21を示す図である。以下、図1のナノ粒子集合体製造装置11と異なる点について説明する。ナノ粒子集合体製造装置21は、プラズマ発生部210と、ミスト発生部220と、ミストトラップ230と、を有する。

[0036] プラズマ発生部210は、電極211Aと、電極211Bと、を有する。ミスト発生部220は、ミスト発生槽221と、超音波振動子222と、ガス導入管223とを有する。電極211Aと、電極211Bと、ミスト発生槽221と、超音波振動子222と、ガス導入管223とは、各々第1の実施形態における電極111Aと、電極111Bと、ミスト発生槽121と、超音波振動子122と、ガス導入管123と同様である。

[0037] ミスト発生部220とミストトラップ230とはミスト搬送路212で接続されており、ミスト発生部220で発生したミストがミストトラップ230へと搬送される。ミストトラップ230において、不要なミストが液化して蓄積される。ミストトラップ230とプラズマ発生部210とはミスト搬送路212で接続され、液化していないミストがプラズマ発生部210へと

導かれる。

[0038] プラズマ発生部210において電極間を通過したナノ粒子は、水分が気化し、2次粒子であるナノ粒子集合体を形成する。なお、図5に示す通り、ナノ粒子集合体に対象物に蓄積するようナノ粒子集合体製造装置21を形成してもよい。また、ナノ粒子集合体を噴出させる方向について、図5に示す方向に限定されない点は、第1の実施形態と同様である。

[0039] <ナノ粒子集合体製造装置の第2の変形例>

図6は、ナノ粒子集合体製造装置の第2の変形例であるナノ粒子集合体製造装置31のプラズマ発生部310を示す図である。プラズマ発生部310は、石英板によって構成され、Y方向に一定の長さを有し、-Zt方向に向けて徐々にXt方向の幅が狭まる傾斜した内壁Sfa、Sfbと、Xt・Zt面と平行な側面の内壁Sfcと、Y・Xt面と平行な天板25A(25B)とで構成される。天板25A(25B)には、ミスト発生部からのダクト21A(21B)が開口部Dhに接続され、ミスト気体Mgsがプラズマ発生部310内に供給される。プラズマ発生部310の-Zt方向の先端部には、Y方向に長さLaに渡って細長く延びたスロット状の開口部SNが形成され、その開口部SNをXt方向に挟むように、一对の電極111A(111B)が設けられる。従って、開口部Dhを介してプラズマ発生部310内に供給されたミスト気体Mgs(陽圧)は、スロット状の開口部SNから一对の電極111A(111B)の間を通過して、-Zt方向に一樣な流量分布で噴出される。

[0040] 一对の電極111Aは、Y方向に長さLa以上に延びたワイヤー状の電極EPと、Y方向に長さLa以上に延びたワイヤー状の電極EGとで構成される。電極EP、EGの各々は、Xt方向に所定の間隔で平行になるように、各々誘電体Cp及び誘電体Cgとして機能する円筒状の石英管内に保持され、その石英管の各々がスロット状の開口部SNの両側に位置するようにプラズマ発生部310の先端部に固定されている。石英管は、内部に金属成分を含まないものが望ましい。また、誘電体Cp、Cgは、絶縁耐圧性が高いセ

ラミックス製の管としても良い。

[0041] 以下の実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0042] <実施例 1>

[0043] 図 5 で説明したナノ粒子集合体製造装置 21 を用いて、ナノ粒子集合体を製造した。前駆体 LQ として、ITO（錫ドープ酸化インジウム）微粒子を含む水分散液（NanoTek Slurry：シーアイ化成株式会社製）を準備した。分散液中の ITO 微粒子の粒子径は 10～50 nm、平均 1 次粒子径が 30 nm であった。また、分散液中の ITO 微粒子の濃度は 15 wt.% であった。

[0044] 超音波振動子 222（本多電子株式会社製）に電圧を印加し、2.4 MHz で振動させて前駆体 LQ からミストを発生させた。発生したミストを Ar ガスを用いてプラズマ発生部 210 まで搬送した。

[0045] 電極 EP 及び電極 EG には Ti のワイヤーを用い、SiO₂ を用いた誘電体 Cp 及び誘電体 Cg で覆った。誘電体 Cp と誘電体 Cg との間隔は 2 mm であった。プラズマ発生部 210 では、電極間に 19 kV を印加し、周波数を 10 kHz として大気圧プラズマを発生させた。

[0046] 図 7 は、実施例 1（19 kV－10 kHz）におけるナノ粒子集合体の FE-SEM 像（5000 倍）である。本図は、FE-SEM の倍率にて 5000 倍（横方向が 25 μm、縦方向が 15 μm）の観察像である。観察視野内に複数の略真球形状のナノ粒子集合体が観察された。

[0047] 図 8 は、実施例 1（19 kV－10 kHz）におけるナノ粒子集合体の粒径分布（直径分布）である。本図は、FE-SEM の倍率にて 5000 倍の観察像を 16 視野取得し、観察されている粒子径を画像から見積もることにより、粒径分布を算出した。以下の実施例及び比較例における粒径分布についても、同様の方法で得たものである。本図より、3 μm～4 μm の粒子径のナノ粒子集合体が最も多く生成されたことが分かった。

[0048] 図 9 は、実施例 1（19 kV－10 kHz）におけるナノ粒子集合体の FE-SEM 像（50,000 倍）である。略真球形状のナノ粒子集合体を確

認することができた。

[0049] <実施例 2>

[0050] 図 5 で説明したナノ粒子集合体製造装置 21 を用いて、電極間に 19 kV を印加し、周波数を 8 kHz として大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例 1 と同様である。

[0051] 図 10 は、実施例 2 (19 kV - 8 kHz) におけるナノ粒子集合体の FE-SEM 像 (5,000 倍) である。実施例 1 と比してナノ粒子集合体の数が少ないものの、略真球形状の複数のナノ粒子集合体を確認することができた。

[0052] 図 11 は、実施例 2 (19 kV - 8 kHz) におけるナノ粒子集合体の粒径分布 (直径分布) である。実施例 1 の粒径分布と比べ、1 ~ 2 μm 、及び 2 μm ~ 3 μm のナノ粒子集合体の割合が増加した。

[0053] 図 12 は、実施例 2 (19 kV - 8 kHz) におけるナノ粒子集合体の FE-SEM 像である。図 12 (A) は 50,000 倍のトップビュー、図 12 (B) は 200,000 倍のトップビュー、図 12 (C) は 50,000 倍のサイドビューを示す。図 12 (B) は、図 12 (A) に示すナノ粒子集合体の一部について倍率を上げて取得した像である。

[0054] 図 12 (A) により、8 kHz の周波数で電圧を加えた場合でも略真球形状のナノ粒子集合体を得られることが分かった。また、図 12 (B) 及び図 12 (C) より、ナノ粒子の表面形状が残ったまま集合体を形成していたことが分かった。従って、比表面積の大きなナノ粒子集合体が生成された。

[0055] <実施例 3>

[0056] 図 5 で説明したナノ粒子集合体製造装置 21 を用いて、電極間に 19 kV を印加し、周波数を 6 kHz として大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例 1 と同様である。

[0057] 図 13 は、実施例 3 (19 kV - 6 kHz) におけるナノ粒子集合体の FE-SEM 像 (5,000 倍) である。実施例 2 と同様に、略真球形状の複数のナノ粒子集合体を確認することができた。

[0058] 図14は、実施例3（19kV－6kHz）におけるナノ粒子集合体の粒径分布（直径分布）である。実施例1及び実施例2と比べ、0～1 μ m及び1～2 μ mのナノ粒子集合体の割合が増加した。

[0059] 図15は、実施例3（19kV－6kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（50,000倍）である。略真球形状のナノ粒子集合体が見られることが分かった。

[0060] <比較例1>

[0061] 図5で説明したナノ粒子集合体形成装置21を用いて、電極間に19kVを印加し、周波数を4kHzとして大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例1と同様である。

[0062] 結果として、基板上にITO膜が形成され、ナノ粒子集合体は確認することができなかった。なお、比較例1の生成条件は、図4に示す通り、電子温度（ I_{391}/I_{357} ）が0.072を下回った。

<比較例2>

[0063] 図5で説明したナノ粒子集合体製造装置21を用いて、電極間に19kVを印加し、周波数を2kHzとして大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例1と同様である。

[0064] 結果として、基板上にITO膜が形成され、ナノ粒子集合体は確認することができなかった。なお、比較例2の生成条件は、図4に示す通り、 I_{391}/I_{357} が0.072を下回った。

<比較例3>

[0065] 図5で説明したナノ粒子集合体製造装置21を用いて、電極間に15kVの電圧を印加し、周波数を10kHzとして大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例1と同様である。

[0066] 結果として、基板上にITO膜が形成され、ナノ粒子集合体は確認することができなかった。なお、比較例3の生成条件についても、図4に示す通り、 I_{391}/I_{357} が0.072を下回った。

<比較例4>

[0067] 図5で説明したナノ粒子集合体製造装置21を用いて、電極間に15kVの電圧を印加し、周波数を8kHz、6kHz、4kHz、2kHzと変化させて大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例1と同様である。

[0068] 結果として、8kHz、6kHz、4kHz、2kHzのいずれの周波数の電圧を印加した場合であっても、基板上にITO膜が形成され、ナノ粒子集合体は確認することができなかった。

[0069] <実施例1～3と比較例との考察>

[0070] 以上の実施例1～3と比較例とを検討するに、プラズマ発生部210に印加する電圧は、16kV以上20kV未満であることが望ましい。適切な電圧を印加することにより、好適なナノ粒子集合体を得ることができる。なお、実施例1～3の結果を考察すると、電極に印加する電圧の周波数が上がるにつれ、ナノ粒子集合体の平均直径が大きくなる傾向にあることが分かる。

[0071] <実施例4>

[0072] 図5で説明したナノ粒子集合体製造装置21を用いて、ナノ粒子集合体を生成した。前駆体LQとして、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）微粒子を含む水分散液（NanoTek Slurry：シーアイ化成株式会社製）を準備した。分散液中のGZO微粒子の粒子径は10～50nm、平均粒子径が30nmであった。また、分散液中のGZO微粒子の濃度は15wt.%であった。

[0073] プラズマ発生部210において、電極間に19kVの電圧を印加し、周波数を10kHzとして大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例1と同様である。

[0074] 図16は、実施例4における（19kV－10kHz）におけるナノ粒子集合体のFE-SEM像である。ナノ粒子集合体の大きさに合わせ、適宜倍率を変更している。図16（A）は、粒子径1μm相当の略真球形状のナノ粒子集合体を示す図（70,000倍）である。図16（B）は、2μm相当の略真球形状のナノ粒子集合体を示す図（40,000倍）である。図16（C）は、3μm相当の略真球形状のナノ粒子集合体を示す図（27,000倍）である。

00倍)である。図16(D)は、4 μ m相当の略真球形状のナノ粒子集合体を示す図(20,000倍)である。図16(E)は、5 μ m相当の略真球形状のナノ粒子集合体を示す図(18,000倍)である。図16(F)は、5.5 μ m相当の略真球形状のナノ粒子集合体を示す図(15,000倍)である。

[0075] 図17は、実施例4(19kV-10kHz)におけるナノ粒子集合体のFE-SEM像(5,000倍)である。略真球形状の多くのナノ粒子集合体を確認することができた。

[0076] 図18は、実施例4(19kV-10kHz)における粒径分布である。2~3 μ mのナノ粒子集合体が多く観察された。

[0077] 実施例4では、大きさの異なる略真球形状のナノ粒子集合体を得ることができた。実施例1及び実施例4より、ITO以外のナノ粒子についても、好適な集合体を得ることができることが分かった。

[0078] <実施例5>

[0079] GZO微粒子を含む水分散液を用意し、図5で説明したナノ粒子集合体製造装置21を用いて、電極間に19kVを印加し、周波数を8kHzとして大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例4と同様である。

[0080] 図19は、実施例5(19kV-8kHz)におけるナノ粒子集合体のFE-SEM像(5,000倍)である。実施例4と比してナノ粒子集合体の数が少ないものの、略真球形状の複数のナノ粒子集合体を確認することができた。

[0081] 図20は、実施例5(19kV-8kHz)における粒径分布である。実施例4と比べ、3~4 μ mのナノ粒子集合体の割合が増加し、4~5 μ mのナノ粒子集合体の割合が減少した。

[0082] <実施例6>

[0083] GZO微粒子を含む水分散液を用意し、図5で説明したナノ粒子集合体製造装置21を用いて、電極間に19kVを印加し、周波数を6kHzとして

大気圧プラズマを発生させた。その他の生成条件は、実施例4と同様である。

[0084] 図21は、実施例6（19kV－6kHz）におけるナノ粒子集合体のFE－SEM像（5,000倍）である。実施例5と同様に、略真球形状の複数のナノ粒子集合体を確認することができた。

[0085] 図22は、実施例6（19kV－6kHz）における粒径分布である。実施例5及び実施例6と比べ、0～1μm、1～2μmのナノ粒子集合体の割合が増加し、3～4μmのナノ粒子集合体の割合が減少した。

なお、実施例4～6の結果を考察するに、ナノ粒子にITO微粒子を用いる場合と同様に、ナノ粒子にGZO粒子を用いる場合でも、電極に印加する電圧の周波数が上がるにつれ、ナノ粒子集合体の平均直径が大きくなる傾向にあることが分かった。

符号の説明

[0086] 11・21・31：ナノ粒子集合体製造装置、21A・21B：ダクト、25A・25B：天板、110・210・310：プラズマ発生部、112・212：ミスト搬送路、113：基板ホルダ、120・220：ミスト発生部、111A・111B・211A・211B・EG・EP：電極、121・221：ミスト発生槽、122・222：超音波振動子、123・223：ガス導入管、230：ミストトラップ、Cg・Cp：誘電体、Dh・SN：開口部、FS：基板、LQ：前駆体、Mgs：ミスト気体、Sfa・Sfb・Sfc：内壁

請求の範囲

- [請求項1] 平均1次粒子径が60nm以下のナノ粒子からなり、
直径が500nm超5μm以下のナノ粒子集合体。
- [請求項2] 請求項1に記載のナノ粒子集合体であって、
前記平均1次粒子径が10nm超50nm以下であって、
前記直径が800nm超であることを特徴とするナノ粒子集合体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のナノ粒子集合体であって、
前記平均1次粒子径が20nm超40nm以下であって、
前記直径が1μm超であることを特徴とするナノ粒子集合体。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか一項に記載のナノ粒子集合体であって、
前記ナノ粒子は、酸化物であることを特徴とするナノ粒子集合体。
- [請求項5] 請求項1から3のいずれか一項に記載のナノ粒子集合体であって、
前記ナノ粒子は、金属であることを特徴とするナノ粒子集合体。
- [請求項6] 前記酸化物は、錫ドープ酸化インジウム（ITO）であることを特徴とする請求項4に記載のナノ粒子集合体。
- [請求項7] 前記酸化物は、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）であることを特徴とする請求項4に記載のナノ粒子集合体。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれか一項に記載のナノ粒子集合体の製造方法であって、
前記ナノ粒子を含む溶液を用意し、前記溶液のミストを発生させるミスト発生工程と、
第1の電極と第2の電極との間にプラズマを発生させるプラズマ発生工程と、
前記ミストを前記第1の電極と前記第2の電極との間に供給し、ナノ粒子集合体を生成するナノ粒子集合体生成工程と、を有し、
前記プラズマ発生工程において、前記プラズマは、波長391nmにおける発光強度（ I_{391} ）と波長357nmにおける発光強度（ I_{357} ）の比（ I_{391}/I_{357} ）が0.072以上0.08未満である

ことを特徴とするナノ粒子集合体の製造方法。

[請求項9]

請求項8に記載のナノ粒子集合体の製造方法であって、

前記プラズマ発生工程は、6 kHz以上11 kHz未満の周波数で電圧を印加して前記プラズマを発生させることを特徴とするナノ粒子集合体の製造方法。

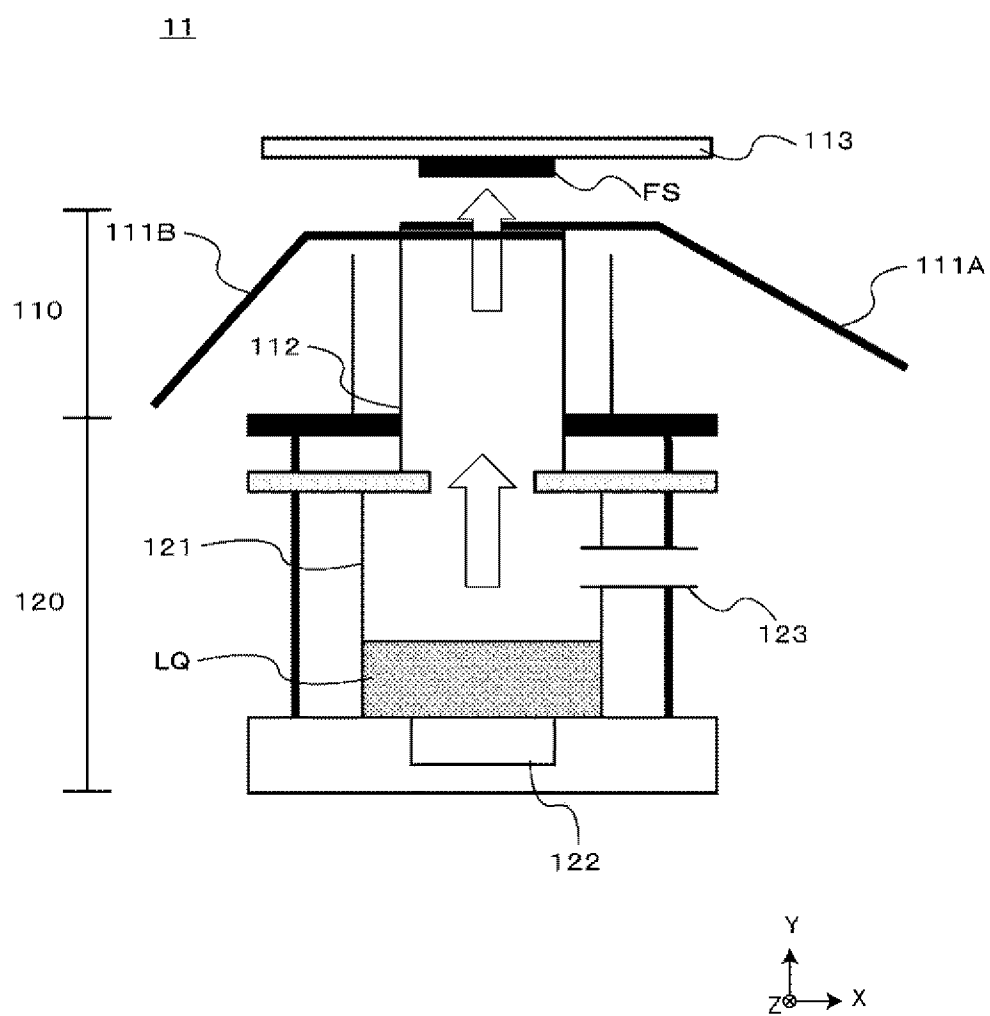
[請求項10]

請求項8又は9に記載のナノ粒子集合体の製造方法であって、

前記プラズマ発生工程は、16 kV以上20 kV未満の電圧を印加して前記プラズマを発生させることを特徴とするナノ粒子集合体の製造方法。

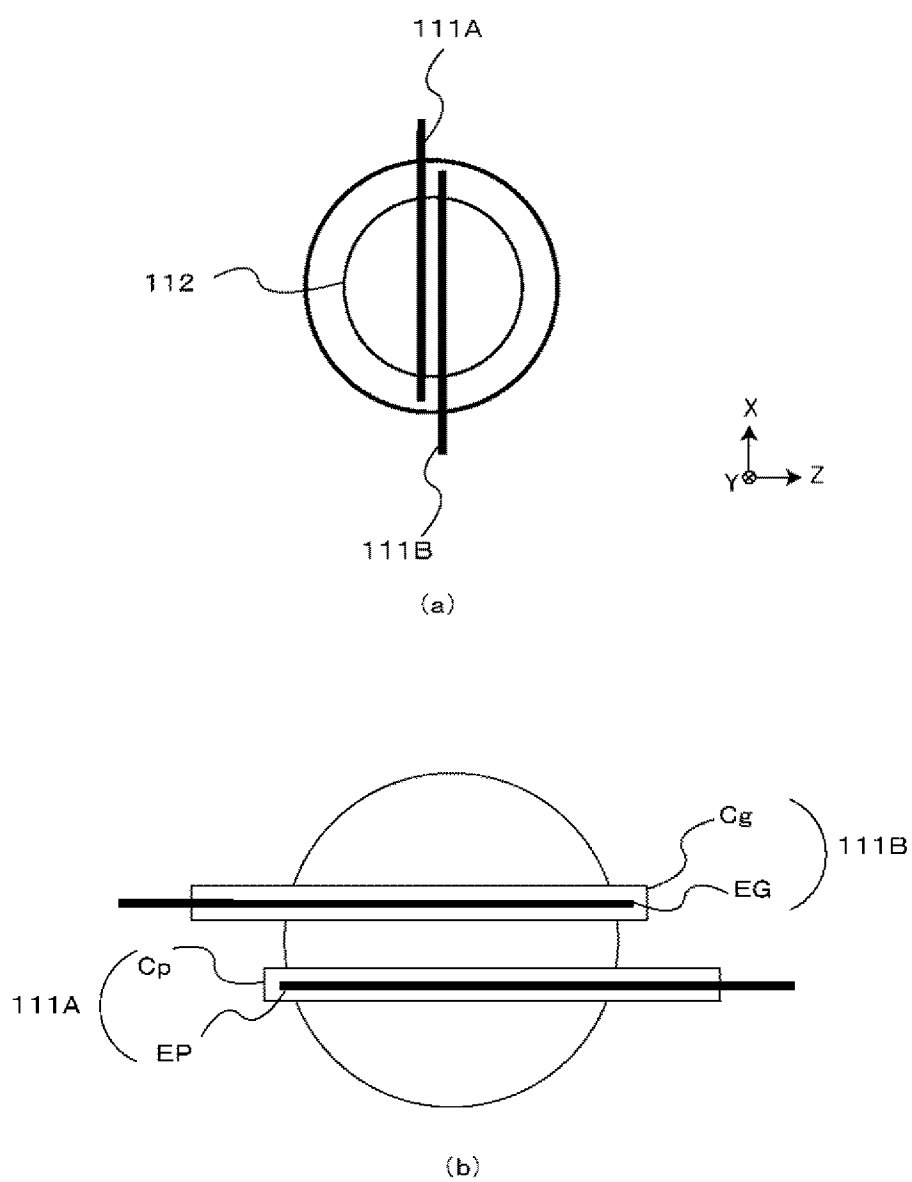
[図1]

図 1



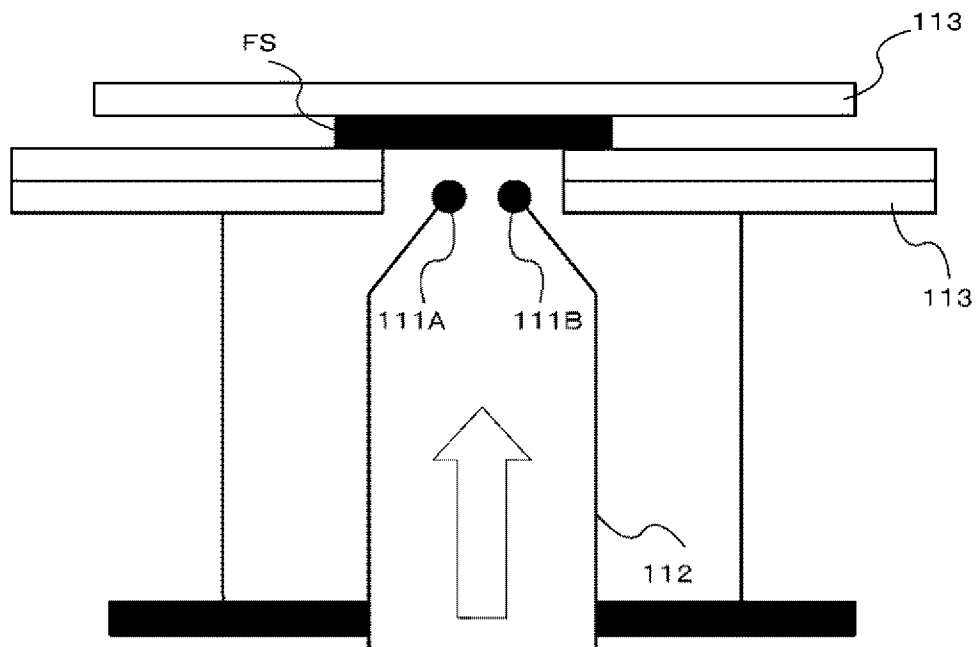
[図2]

図 2



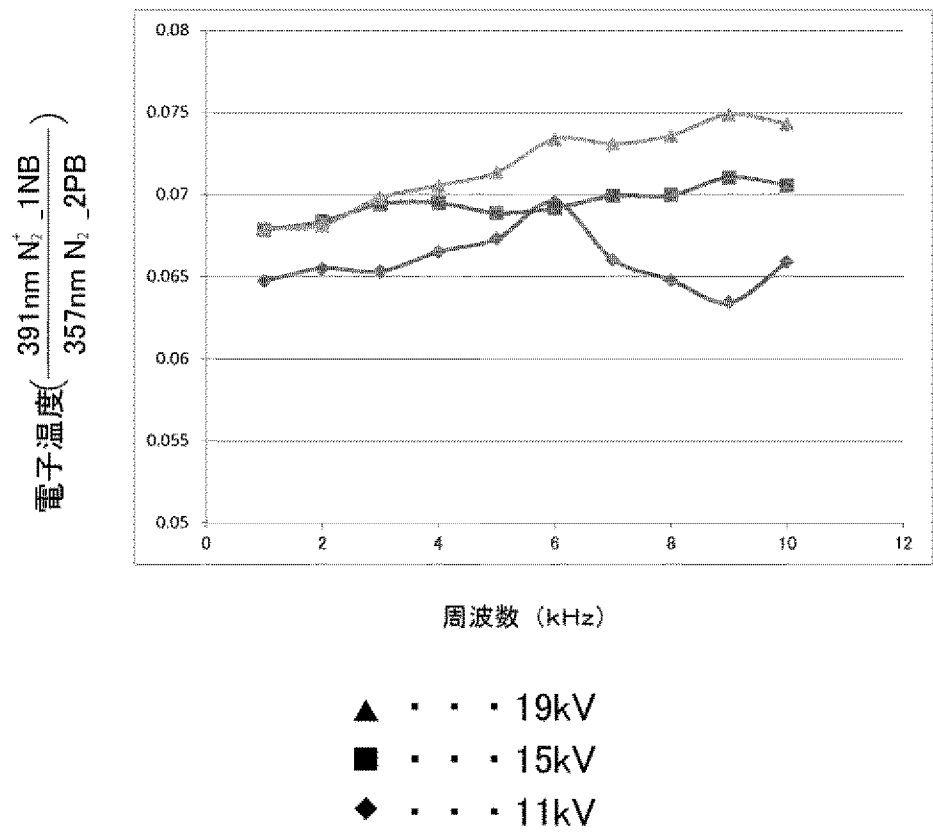
[図3]

图 3



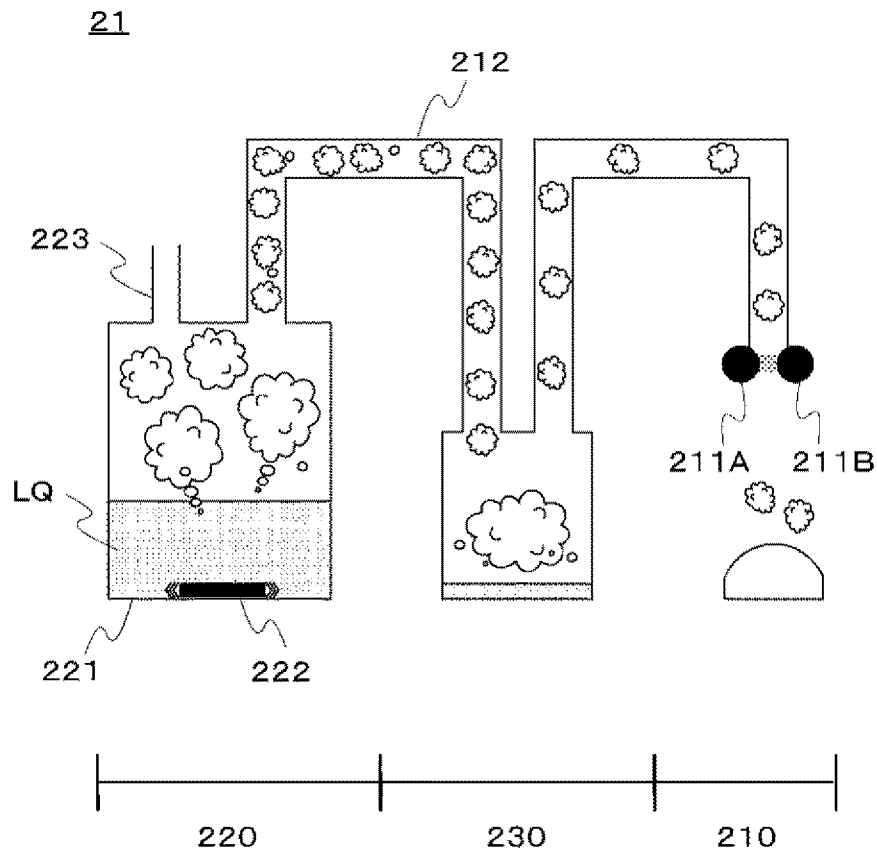
[図4]

図 4



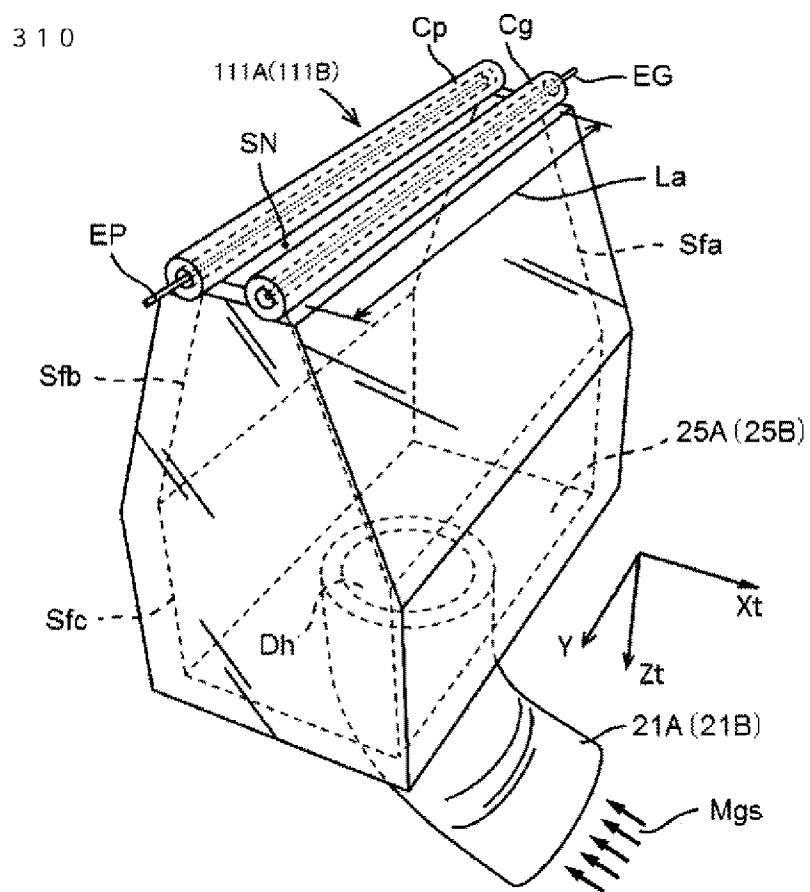
[図5]

図 5



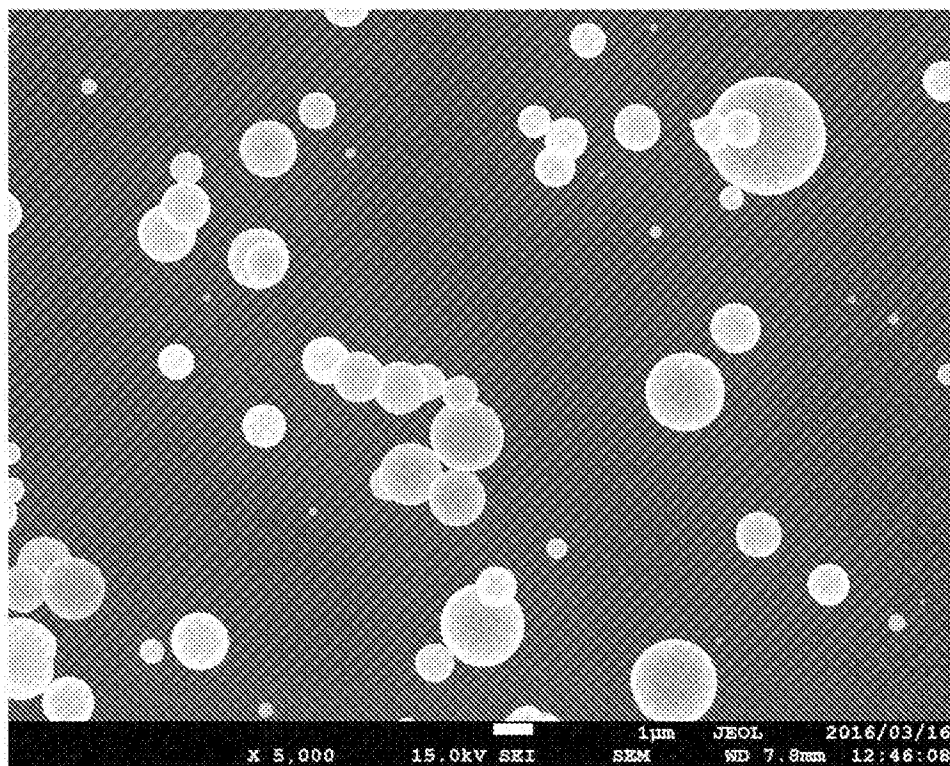
[図6]

図 6



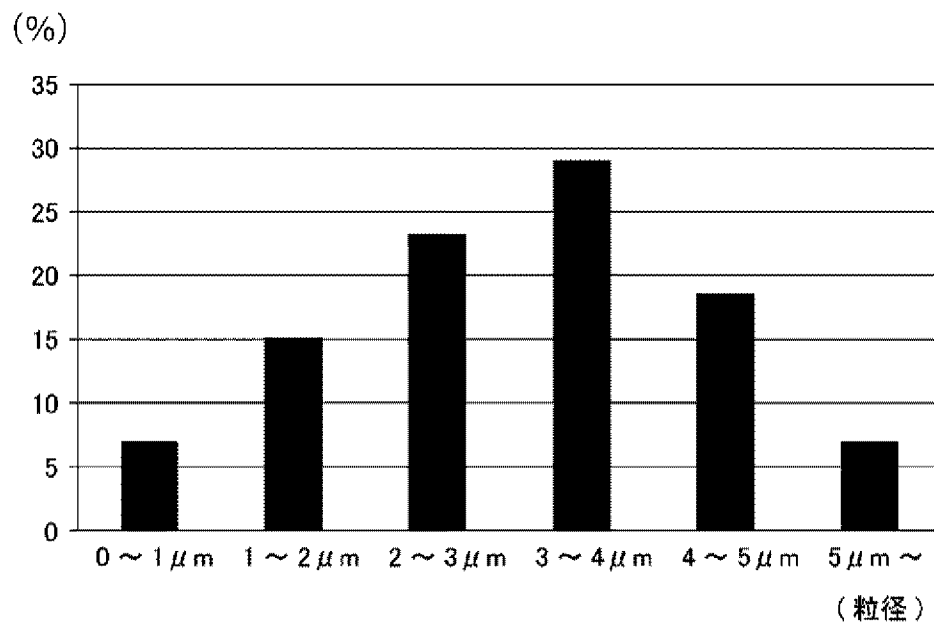
[図7]

図 7



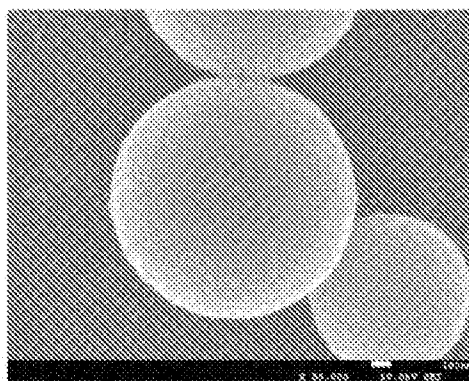
[図8]

図 8



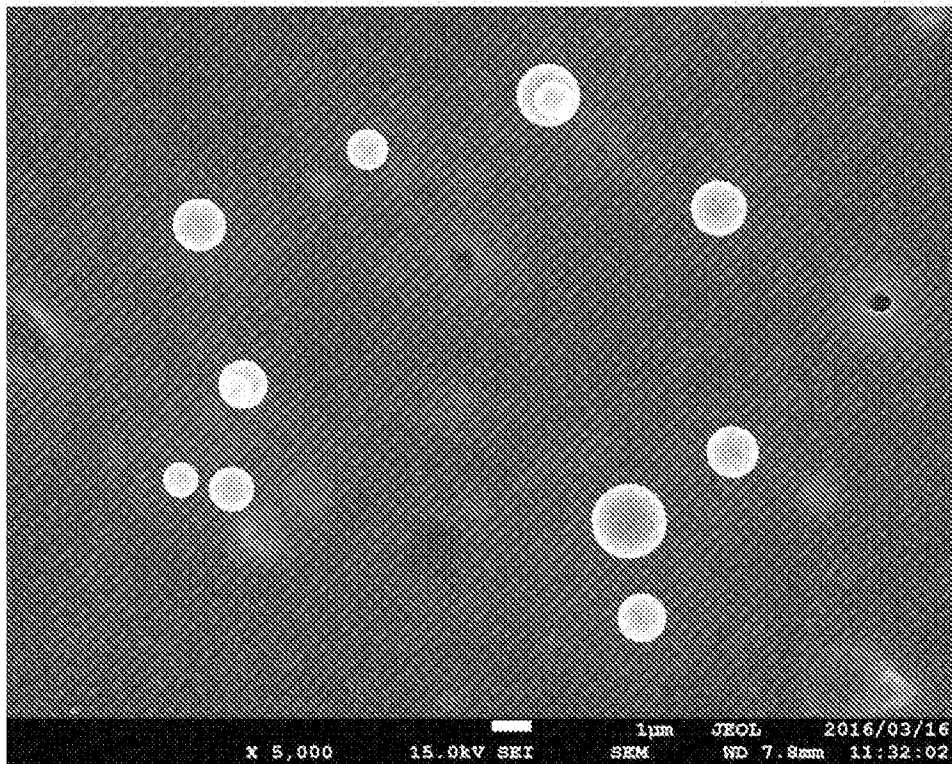
[図9]

図 9



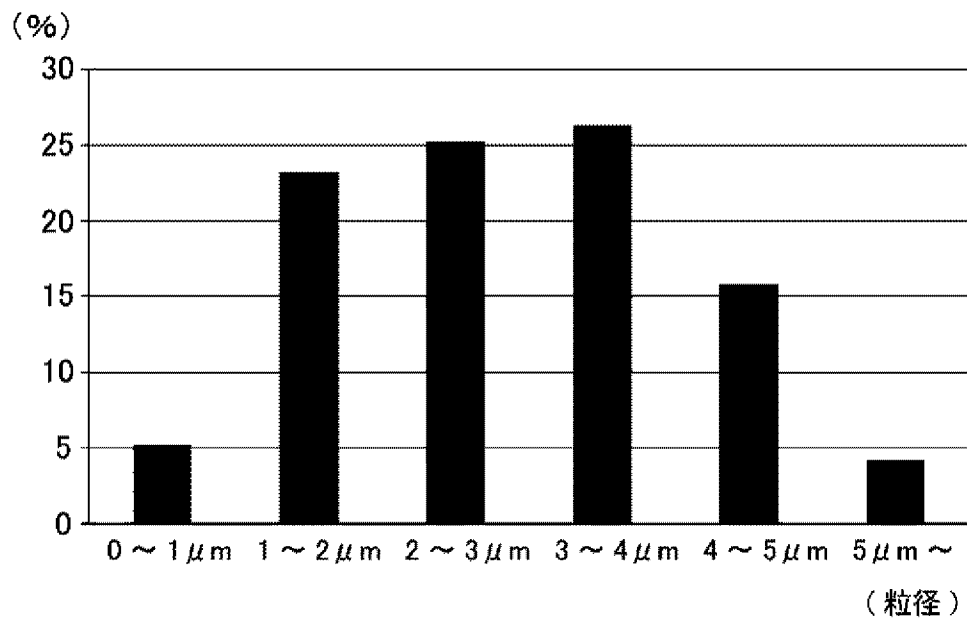
[図10]

図 10



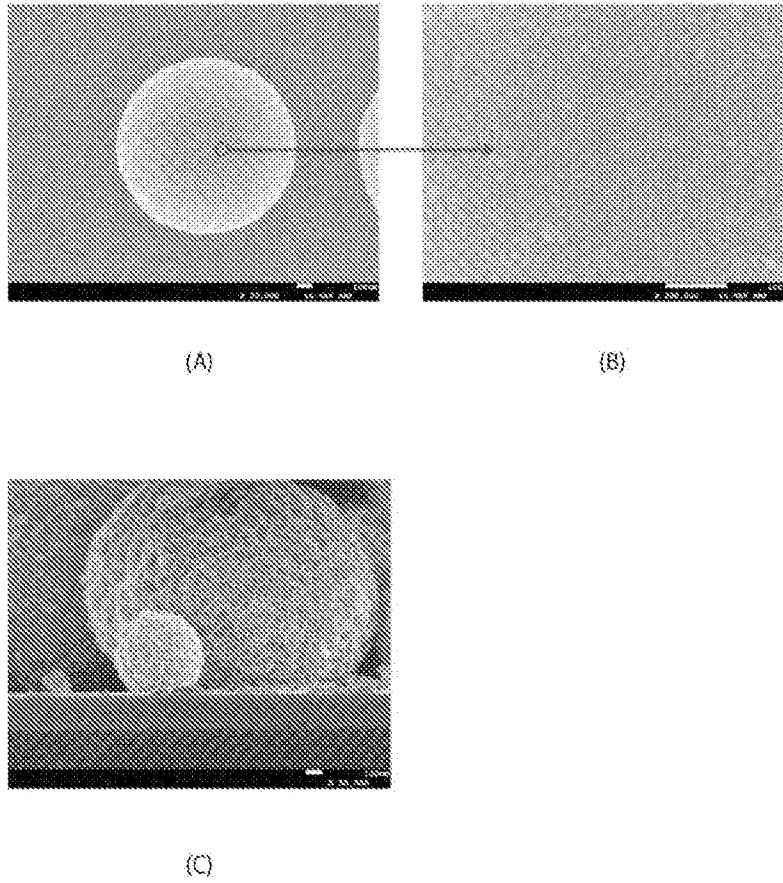
[図11]

図 1 1



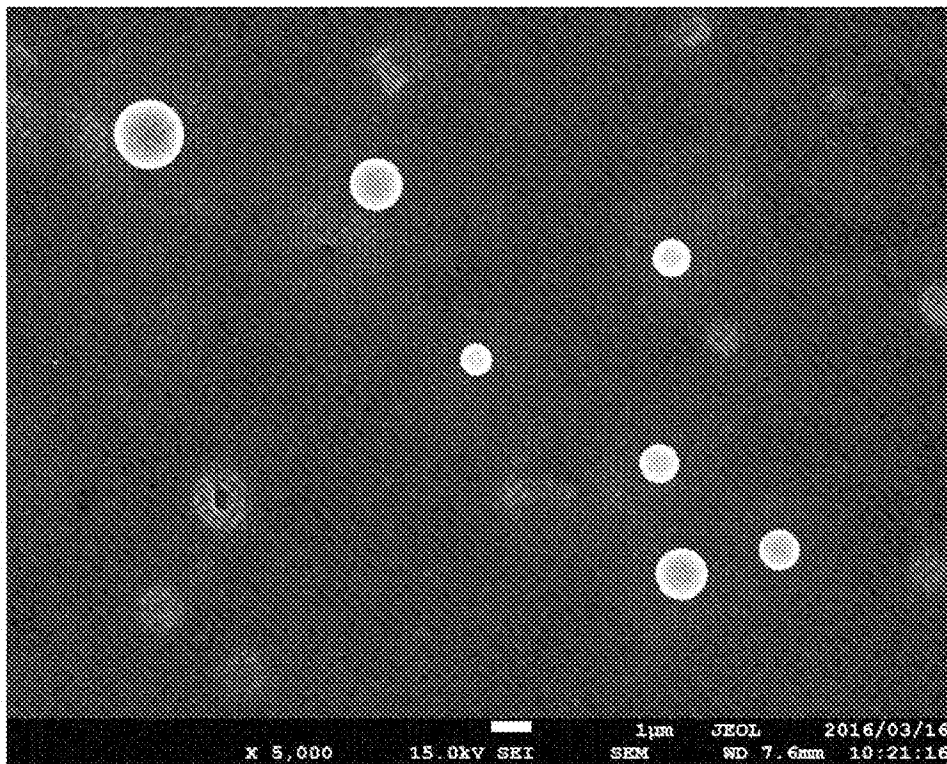
[図12]

図 12



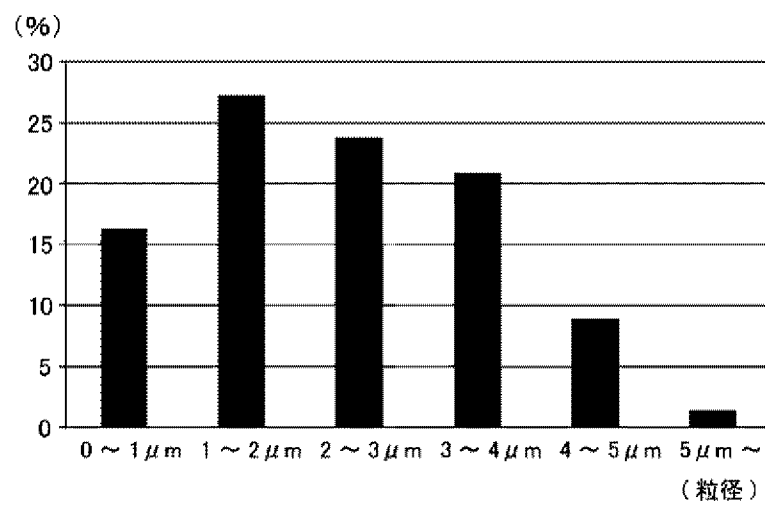
[図13]

図 13



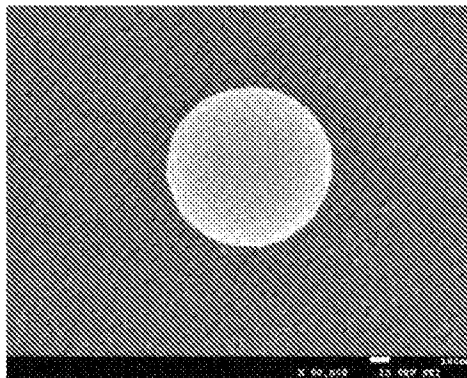
[図14]

図 1 4



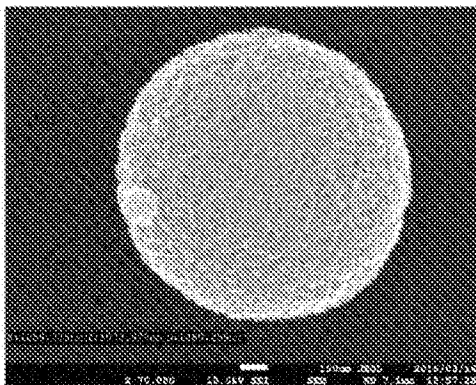
[図15]

図 15

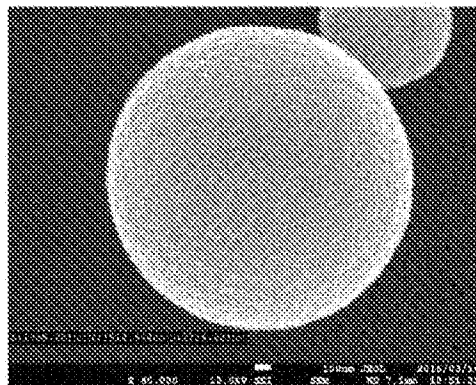


[図16]

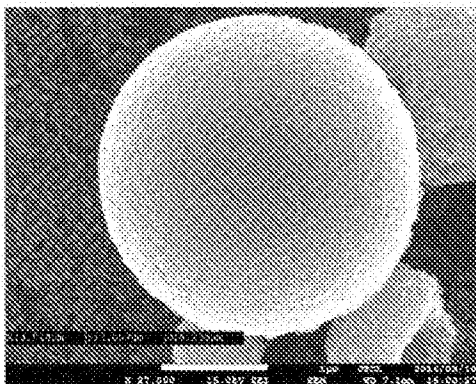
図 16



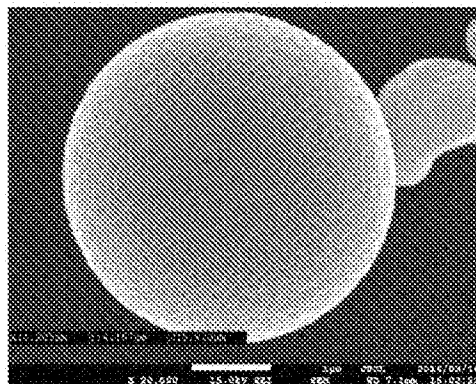
(A)



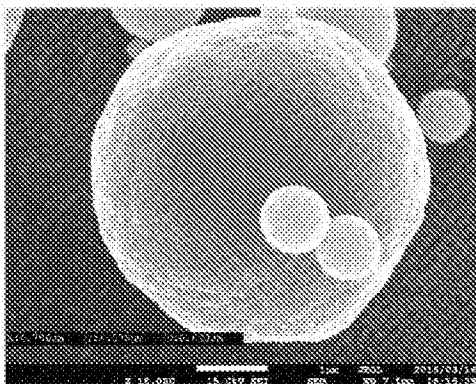
(B)



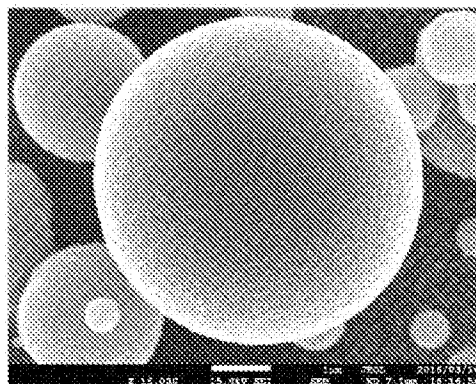
(C)



(D)



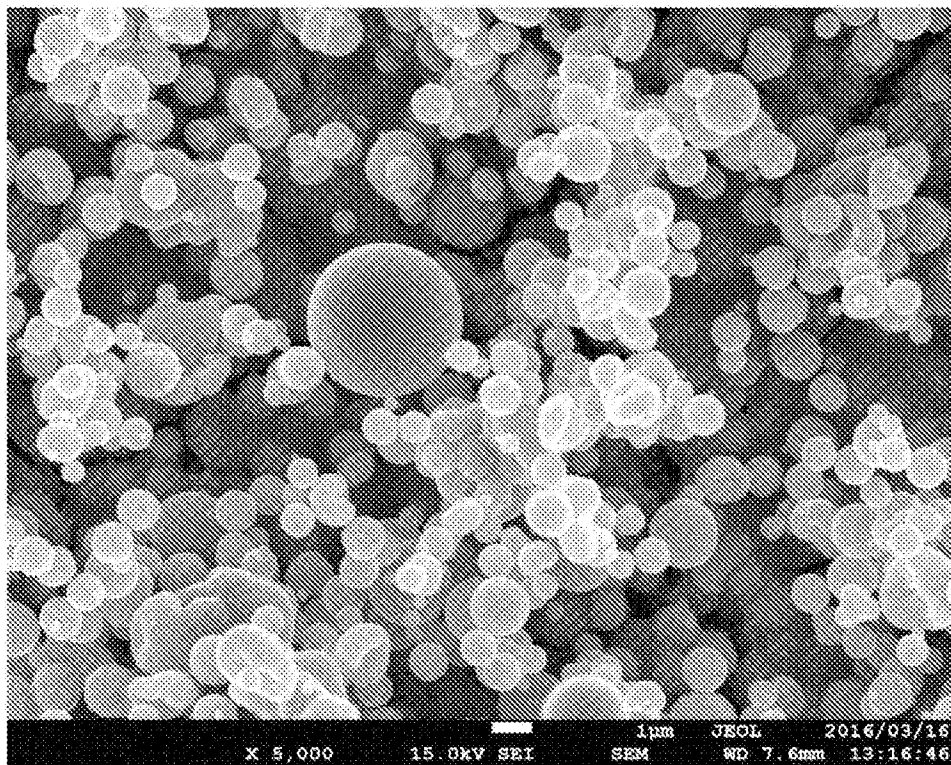
(E)



(F)

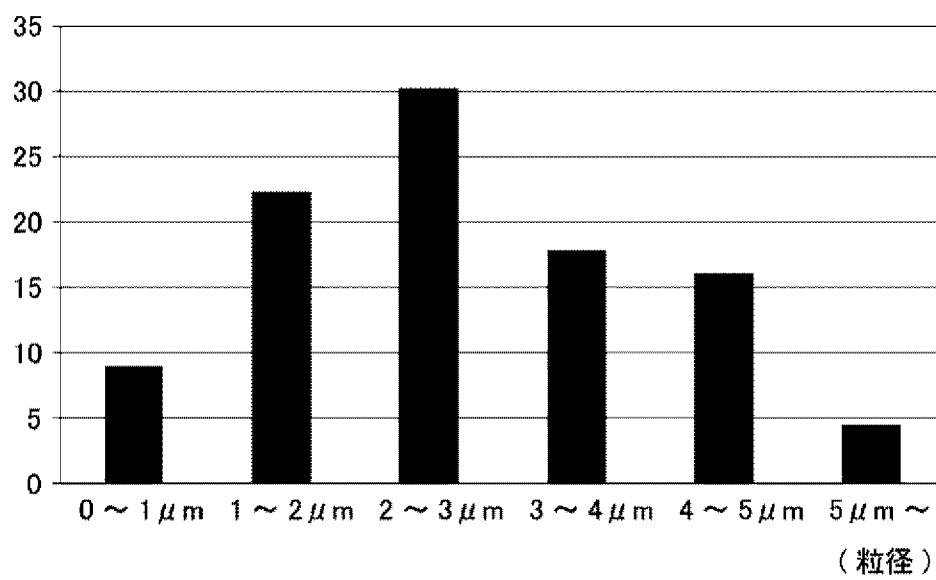
[図17]

図 17



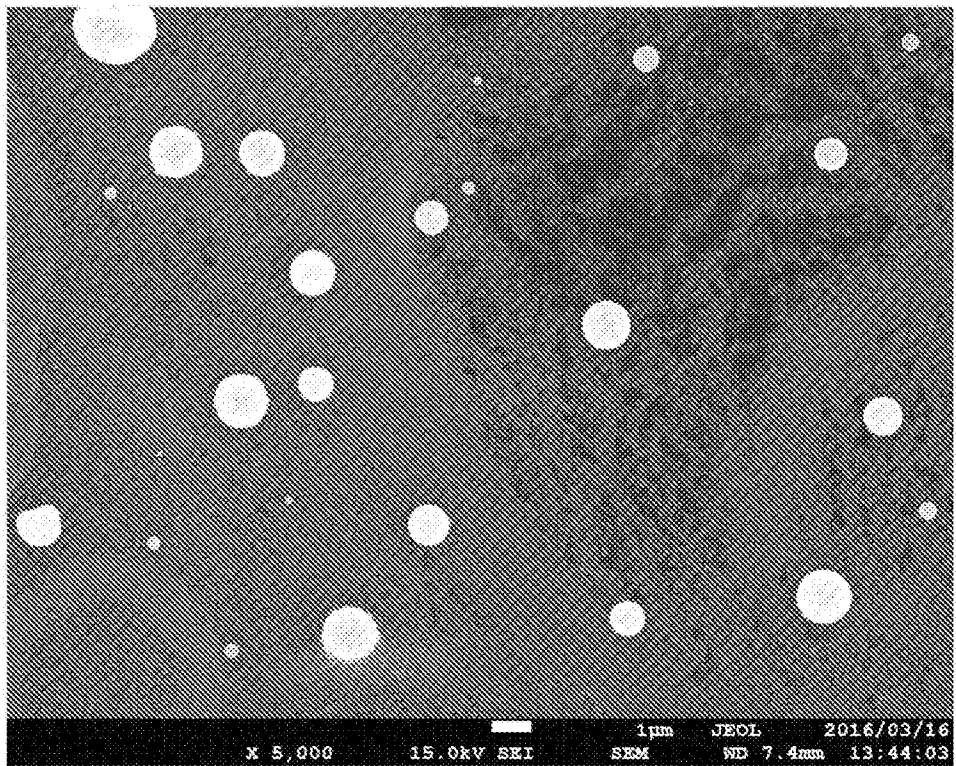
[図18]

図 18



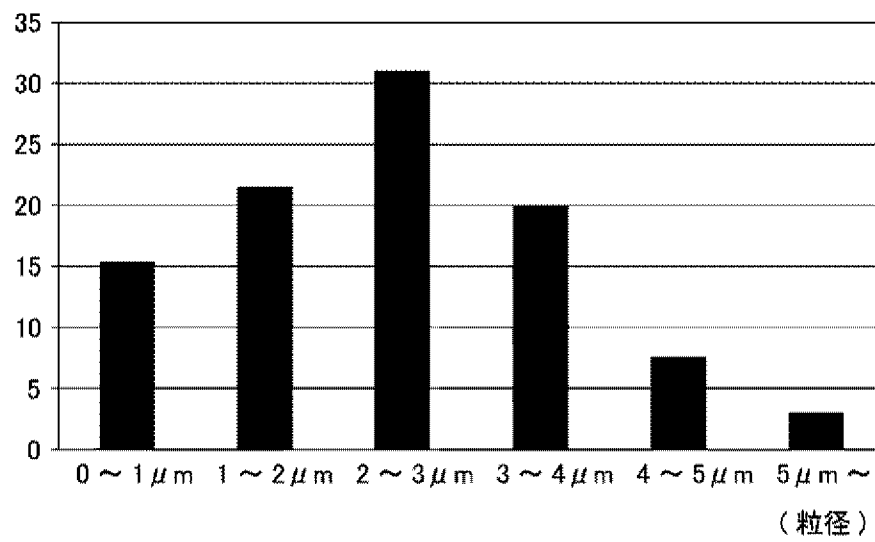
[図19]

図 19



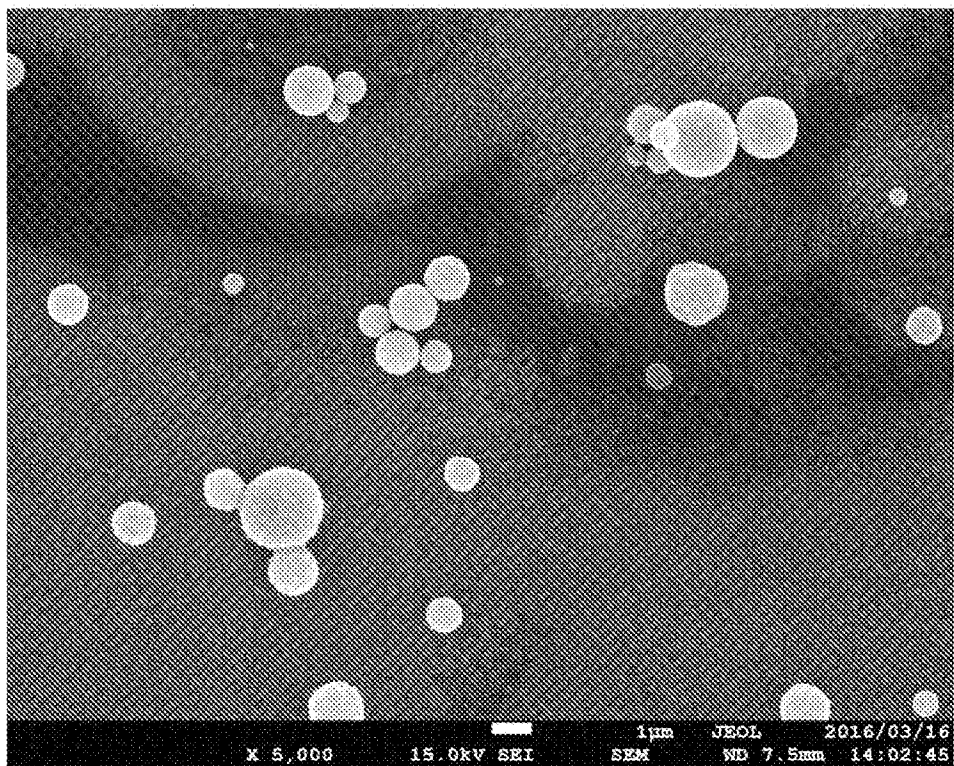
[図20]

図 20



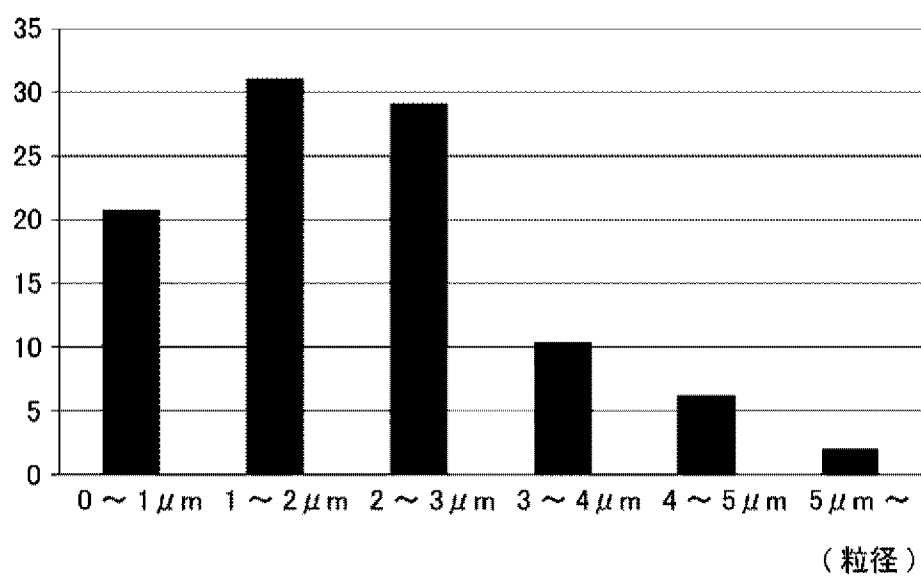
[図21]

図 2 1



[図22]

図 22



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G19/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01G15/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G19/00, B22F1/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C01G15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2003/0082237 A1 (CHA, Jennifer), 01 May 2003 (01.05.2003), claims; paragraphs [0043], [0056] & WO 2003/062372 A2	1-5 6-10
X A	JP 2008-222467 A (Tohoku University), 25 September 2008 (25.09.2008), examples (Family: none)	1-4, 6 5, 7-10
X A	JP 2005-302509 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claim 1; paragraphs [0032], [0035] (Family: none)	1-4 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September 2017 (12.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-179766 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), claim 1; paragraphs [0011], [0012] (Family: none)	1-4 5-10
X A	SARIC, Ankica, et al., Solvothermal synthesis of zinc oxide microspheres, Journal of Alloys and Compounds, 2015.12.15, Vol.652, p.91-99, particularly, Abstract, 3.1, Figs.1-4	1-4 5-10
X A	JP 2013-196936 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claim 1; paragraphs [0016] to [0019] (Family: none)	1-4 5-10
X A	JP 2009-536266 A (Cabot Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 5, 8 & JP 2014-139344 A & US 2009/0067121 A1 claims 5, 8 & GB 2450669 A & WO 2007/130483 A2	1-3, 5 4, 6-10
X A	JP 2015-105328 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 08 June 2015 (08.06.2015), claims 1, 2; paragraph [0032] (Family: none)	1, 2, 4, 7 3, 5, 6, 8-10
X A	MAZLOUMI, Mahyar, et al., Self-assembly of ZnO nanoparticles and subsequent formation of hollow microspheres, Journal of Alloys and Compounds, 2009.01.22, Vol.468, p.303-307, particularly, Abstract, Fig. 3	1, 2, 4 3, 5-10
A	Makoto NAKAZUMI et al., "Mist Deposition-ho o Mochiita ITO Nano Biryushi Tomei Doden Maku no Kaihatsu", The 63rd JSAP Spring Meeting Koen Yokoshu, 03 March 2016 (03.03.2016), 20a-S222-8	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G19/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
C01G15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G19/00, B22F1/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C01G15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	US 2003/0082237 A1 (CHA, Jennifer) 2003.05.01, Claims, [0043], [0056] & WO 2003/062372 A2	1-5 6-10
X A	JP 2008-222467 A (国立大学法人東北大学) 2008.09.25, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7-10
X A	JP 2005-302509 A (凸版印刷株式会社) 2005.10.27, [請求項1]、 [0032]、[0035] (ファミリーなし)	1-4 5-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 久子

4G

4035

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-179766 A (日産化学工業株式会社) 2007. 07. 12, [請求項 1]、[0 0 1 1]、[0 0 1 2] (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	SARIC, Ankica, et al., Solvothermal synthesis of zinc oxide microspheres, Journal of Alloys and Compounds, 2015. 12. 15, Vol. 652, p. 91-99, 特に Abstract, 3. 1, Figs. 1-4	1-4 5-10
X A	JP 2013-196936 A (旭硝子株式会社) 2013. 09. 30, [請求項 1]、[0 0 1 6] - [0 0 1 9] (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	JP 2009-536266 A (キャボット コーポレーション) 2009. 10. 08, [請求項 5]、[請求項 8] & JP 2014-139344 A & US 2009/0067121 A1, Claims 5, 8 & GB 2450669 A & WO 2007/130483 A2	1-3, 5 4, 6-10
X A	JP 2015-105328 A (住友大阪セメント株式会社) 2015. 06. 08, [請求項 1]、[請求項 2]、[0 0 3 2] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7 3, 5, 6, 8-10
X A	MAZLOUMI, Mahyar, et al., Self-assembly of ZnO nanoparticles and subsequent formation of hollow microspheres, Journal of Alloys and Compounds, 2009. 01. 22, Vol. 468, p. 303-307, 特に Abstract, Fig. 3	1, 2, 4 3, 5-10
A	中積 誠 ほか, ミストデポジション法を用いた ITO ナノ微粒子透明導電膜の開発, 第 6 3 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2016. 03. 03, 20a-S222-8	1-10