

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630314

研究課題名(和文)単分散微粒子を用いた特異集積構造体の創製技術

研究課題名(英文)Formation Process and Mechanism of Highly Ordered Arrangement of Composite Spherical Silica Particles

研究代表者

武藤 浩行 (Muto, Hiroyuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20293756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単分散微粒子の二次元、三次元的最密構造を含む特異集積規則配列体を、効率よく作製する手法を確立した。デバイス等への実用化を意識して、サブミクロンの微粒子をミリサイズで規則配列させる手法を開発することを目的とした。特に、最密充填構造以外の規則パッキング構造体の作製を目指し、力学場、電場、磁場など、または、これらの重畳場による外部刺激を付加しながらコロイド結晶を作製する手法を提案し特異集積構造体を創製する技術に関しても提案することができた。

研究成果の概要(英文)：The structures containing 2D or 3D ordering of nano/micrometer-sized monodisperse particles have several key applications in materials science and engineering. The study on the geometrical packing / arrangement of such particles has been proposed and developed for fabricating colloidal crystals with 2D or 3D ordered structures. However, localized ordering of particles occurs in limited areas, leading to the aggregate containing spatially partitioned domain structures with anisotropic orientations. In order to overcome such a difficulty, the application of external fields such as mechanical and electrical fields to fabricate 2D or 3D close-packed structures was examined for composite spherical silica particles in this study.

研究分野：無機材料

キーワード：規則配列 単分散微粒子 粉体

## 1. 研究開始当初の背景

単分散微粒子を二次元または三次元的に規則配列させた粒子集積体は、フォトニック結晶として知られており、光学、光電子デバイス、センサー材料、等の様々な分野における応用が期待されている。これに関連した集積化プロセス技術は、新規デバイスの創製のみにとどまらず、既存の材料開発へも大きな影響を与える次世代材料科学におけるキーテクノロジーになりえると考えられる。これまで粒子集積体の作製プロセスとして、粒子の自然沈降、遠心沈降、電気泳動、等の様々な手法が提案されている。特に、サスペンション中に分散させた微粒子を溶媒の液架橋力を利用して集積化させる技術が簡便な方法として知られている。しかし、配列の欠陥を除去する試みはなされていない。粒子配列中に形成する欠陥がドメイン構造として集積体中に残留してしまう場合が多く、これを効果的に除去することは困難であり、精力的な研究の継続が必要である。また、最密充填構造は作製できるものの、配列構造をデザイン(例えば、面心立方、体心立方、六方最密充填構造などの造り分け)することは困難である。

## 2. 研究の目的

単分散微粒子の二次元、三次元最密構造を含む特異集積規則配列体を、効率よく作製する手法を確立する。デバイス等への実用化を意識して、サブミクロン(300~1000nm)の微粒子を数十 $\mu\text{m}^3$ サイズで規則配列させる手法を開発することを目的とする。特に、最密充填構造以外の規則パッキング構造体の作製を目指し、力学場、電場、磁場など、または、これらの重畳場による外部刺激を付加しながらコロイド結晶を作製する手法を確立する(特異集積構造体)。最適条件を検討するために、個別要素法を用いた各種外部刺激における単分散微粒子の運動のコンピュータシミュレーションを行い、効率よく目的構造を作製するための指針を確立する。

## 3. 研究の方法

本研究では、内部欠陥を除去した単分散微粒子規則配列(最密充填)構造を有する集積体はもとより、特異な規則配列構造を有する集積体の作製手法を検討した。初年度は、表面修飾により、電場、磁場で感度良く応答する単分散微粒子の調製、二次元特異集積体の作製をおこなった。二年目以降は、三次元集積化を開始し、電場-力学場、磁場-力学場の重畳外場中での集積挙動に関する検討した。これらは、いずれも、先行して予備試験が実施されており、基礎的な知見が得られつつあるものの、経験的であることから、更なる実験結果を踏まえながら、個別要素法によるシミュレーションを並行して実施し、より定量的な概念を確立する。

的な概念を確立する。

## 4. 研究成果

### (1) 電場・磁場応答単分散微粒子の作製

外部場として、力学場、電場、磁場を活用して単分散微粒子に駆動力を付与する。力学場は、粒子自身の重力を用いることができるが、電場、磁場に関しては、より効果的な応答性を付与する必要がある。そこで、電場、磁場、それぞれの応答性改善のために、用いる単分散微粒子表面を修飾した。市販の単分散微粒子を高分子電解質により処理することで表面電荷をプラス、マイナスに自由に制御することに成功した。この処理により、「均一で電荷密度の高い」単分散微粒子を得ることができる。更に、磁場応答のために、磁性ナノ粒子が静電吸着した複合粒子を作製し磁場応答性の付与を検討した。

### (2) 二次元集積構造体の作製

三次元構造体の作製に先立ち、二次元配列に関する構造デザインを行った。二次元最密配列に関しては、過去に実施済みであり、大面積の集積体を容易に作製する技術を確認している。そこで本研究では、更に発展させて、過去に例のない特異構造を検討した。開発した複合粒子を含むサスペンションを基板上に滴下することで、大粒径粒子の間に小粒径の粒子が挿入されたユニッ

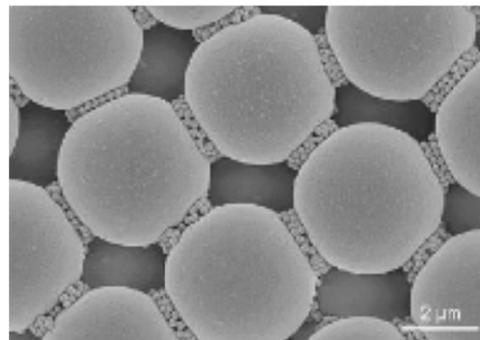


図1 二次元特異構造

トを連続的に繰り返すような特異な規則配列構造を得ることができた(図1)。形成機構を考察した結果、基板上から液体が乾燥する過程で液架橋力が中心部に向かって作用することでサイズの大きい粒子が最密構造を取るよう集積化し、その際に液架橋部分に複合化していたサイズの小さい粒子が選択的に集まってくることで得られた構造であることが明らかになった。大小粒子から構成される複合粒子を作製する際に、吸着力を弱くしておくことで液架橋力が吸着力に打ち勝ち、ネック部分に粒径の小さい粒子を集積させる仕組みを導入することで、このような特異構造を得ることができることを示し、設計指針を明らかにす

ることができた。更に、集積プロセス中に基板の左右方向から交流電場を付与し、より効果的にサイズの小さい粒子を脱離させ短時間で先の特異構造を導入することができた。

### (3) 三次元集積構造体の作製

二次元配列のデザインに続いて、三次元構造における結晶構造制御(粒子パッキング)に関して検討を行った。三次元セル内で自然沈降中の粒子に、横方向から交流電場を付与することができる自作のセルを作製した。一年目に開発した電場応答型の複合粒子を用いて、自然沈降中の粒子に左右方向から交流電場を付与することで、単振動運動しながら沈降する様子を確認でき、沈降後に堆積する粒子は、図2に示すように、位置エネルギー的に安定な場所へと選択的に落ち込んでいき、最密充填構造(安定構造)が得られることが分かった。この実験の過程で、交流電場を大きくすることで、つまり、粒子単振動の振れ幅を大きく変化させることで、特異な構造(準安定構造)を取ることも明らかになった。セル側面から顕微鏡を用いて、「その場観察」した結果、粒径に対して小さな振幅では、最密構造で沈降、堆積して行くことが確認されたが、振幅を粒径以上振れるように設定した結果、準安定構造であるbcc構造を形成することができた。粒子沈降過程で有する運動エネルギーが形成する構造に深く関連していることを意味しており、結晶構造を選択的に造り分けることができる可能性を示すことができた。また、異種物質を吸着させた各種の複合粒子を最密充填させるためにも、電場-重力重畳場が有効であることを示し、今後の粉末成形技術に大いに有用な

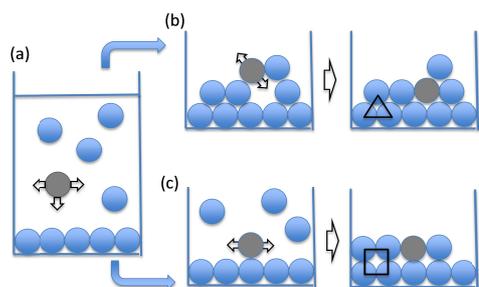


図2 粒子堆積過程での規則配列情報を与えると結論することができた。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Surface Modification of Complex Oxide Powder with Polyelectrolyte Layers Improving EPD Characteristics, T.

Uchikoshi, E. Eto, H.T. Suzuki, C. Matsunaga, K. Kobayashi, T.S. Suzuki, H. Muto, and A. Matsuda, Key Engineering Materials, 654, 255-260 (2015) 査読有

2D/3D Integration of Fine Particles using Electrostatic Adsorption Technique, T. Kamaki, A. Maeda, H. Muto, and A. Matsuda, International Conference of Global Network for Innovative Technology (IGNITE 2014), Proceeding book, 2014-003-35-0078, pp.264-267, Penang, Malaysia (2014). 査読有

静電相互作用によるナノ粒子の集積化と複合材料の微構造デザイン、武藤浩行, Fine Ceramics Report, 2014 夏号, vol.32, No.3, pp.86-91 (2014). 査読無

〔学会発表〕(計 14 件)

Fabrication Technique of Two- and Three-Dimensional Periodic Structures of Monodispersed Spherical Particle under the External Fields, H. Muto (invited talk), 2nd Japan-France Symposium on Green-Materials and Advanced Characterization (GMAC2015), Tsukuba, (2015. 8. 31)

単分散シリカ粒子をモデル材料とした粉末充填構造の違いによる焼結挙動の調査 飯盛仁・加藤知嗣・河村剛・松田厚範・武藤浩行, 日本セラミックス協会東海支部第50回東海若手セラミスト懇話会2015年夏期セミナー予稿集, P14-(C), p.39, 滋賀 (2015.6.25-26).

集積複合粒子を用いた焼結特性改善のための基礎検討, 小田進也・加藤知嗣・河村剛・松田厚範・武藤浩行

日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム, 講演予稿集 3A04, p.31, 富山 (2015.9.16-18).

単分散微粒子の規則集積構造体作製に関するシミュレーション, 武藤浩行 (招待講演) 伊藤忠テクノソリューションズ, ITASCA「PFC」事例紹介セミナー2015 (2015.10.22).

複合単分散粒子の規則配列構造体の作製と微構造制御, 武藤浩行・天野亮仁・河村剛・松田厚範, 第56回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 講演要旨集, JB-05 p.153-154, 名古屋 (2015. 11. 12-13).

集積複合粒子を用いた二次元規則配列構造の作製, 吉川英世・羽切教雄・河村剛・松田厚範・武藤浩行, 第52回セラミックス基礎科学討論会, 講演要旨集, 2C03, p.175, 愛知 (2014.1.9-10).

電場による単分散微粒子の周期規則配列構造体の作製, 福島周祐・河村剛・松田

厚範・武藤浩行、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、講演要旨集、2C04、p.176、愛知 (2014.1.9-10).

交流電場による単分散微粒子の周期規則配列構造体の作製、福島周佑・河村剛・松田厚範・武藤浩行、第 19 回高専シンポジウム in 久留米講演要旨集、福岡 (2014.1.25).

複合単分散微粒子を用いた二次元規則配列構造の作製、天野堯仁・Nguyen Huu Huy Phuc・河村剛・松田厚範・武藤浩行、日本セラミックス協会 2014 年年会講演予稿集、1P163、慶応大日吉 C (2014.3.17-19).

表面修飾した単分散微粒子を用いた二次元規則配列構造の作製、天野堯仁・河村剛・松田厚範・武藤浩行、第 48 回東海若手セラミスト懇話会 2014 夏期セミナー予稿集、P24-(A)、p.49、三重 (2013.6.26-27).

幾何学的非対称性複合粒子の作製  
荒木優一・河村剛・松田厚範・武藤浩行  
第 48 回東海若手セラミスト懇話会 2014 夏期セミナー予稿集、P25-(B)、p.50、三重 (2013.6.26-27).

表面修飾、複合化した単分散微粒子の外部駆動力を利用した三次元規則配列集積体の作製、天野堯仁・河村剛・松田厚範・武藤浩行、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム研究発表会講演予稿集、2N26、鹿児島 (2014.09.09-11).

複合単分散微粒子の集積構造デザイン  
武藤浩行・天野堯人・河村剛・松田厚範  
第 58 回日本学会材料工学連合講演会講演論文集、719、p.234、京都 (2014.10.27-28).

ナノミクロ集積複合粒子の活用に関する基礎検討、小川僚太・河村剛・松田厚範・武藤浩行、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、C10、p.55、名古屋 (2014.12.6).

〔図書〕(計 1 件)

単分散微粒子の規則配列デザイン、武藤浩行  
「ゾル・ゲル法の最新応用と展望」監修：野上正行、シーエムシー、著者 58 名、総ページ 320 頁 (担当：pp.186-192) (2014).

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武藤 浩行 (Muto, Hiroyuki)

豊橋技術科学大学・工学研究科・教授