研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 6 年 9 月 1 2 日現在

機関番号: 82108

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2020~2023

課題番号: 20H02510

研究課題名(和文)アルダー相転移を伴うコロイド結晶薄膜の成膜メカニズム解明と連続成膜プロセス

研究課題名(英文)Elucidation of deposition mechanism of colloidal crystal thin film with Alder phase transition and continuous deposition process

研究代表者

不動寺 浩 (FUDOUZI, Hiroshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・主席研究員

研究者番号:20354160

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文): コロイド結晶は移流集積法あるいはオイル被覆法により高品質な成膜が可能であるものの成膜速度が非常に遅いことが課題であった。本研究ではエタノール懸濁液系により高速成膜が改善され、マイクログラビア塗工によるR-to-R連続成膜が可能になった。また、高速成膜の膜厚と塗工速度の関係よりLandau-Levichモデルに従うことが明らかとなった。今後、工業生産を目指すうえで基盤技術として重要な知見 である。

研究成果の学術的意義や社会的意義コロイド結晶はひずみや応力を構造色変化として視認できる新素材やセンサーとして期待されている。しかし、コロイド結晶の成膜は非常に低速であることが課題であった。我々は短時間でコロイド結晶薄膜が形成するエタノール系懸濁液による高速成膜について研究した。塗工速度と膜厚の関係から低速成膜と高速成膜でメカニズムが異なることが分かった。また、本懸濁液を利用することで小型装置であるもののR-to-R塗工による連続成膜が可能であることを実証した。今後、本成果で構り見た基礎研究の成果を元に産業界と連携して実用レベルのスケ - ルアップを試みる。高品質コロイド結晶薄膜の量産化により新材料の製造コストの低減が期待される。

研究成果の概要(英文): Colloidal crystal thin films can be deposited with high quality by advection accumulation or oil coating, but the deposition rate is very slow. In this study, the ethanol suspension system enabled high-speed deposition, and microgravure coating enabled continuous R-to-R deposition. This is an important finding as a basic technology for future industrial production. In addition, the relationship between film thickness and deposition rate in the high-speed deposition process clearly showed that it followed the Landau-Levich model.

研究分野: 塗工プロセス

キーワード: コロイド結晶 化 塗布乾燥 構造色 マイクログラビア塗工 懸濁液 R-to-R塗工 移流集積 濃縮結晶

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

コロイド結晶は粒子径の揃ったコロイド粒子の自己集積現象によって形成される。コロイド結晶薄膜の周期構造に起因する特異なフォトニック特性を利用し、構造色材料、ブラッグ回折センサー、フォトニックバンドなど様々な応用が検討されている。また、派生するインバース・オパール構造は3次元に規則配列したポーラス材料としてガスセンサー、電池、触媒、フィルターなどへの応用も期待されている。コロイド結晶薄膜の成膜プロセスとして、移流集積法(標準プロセス)やオイル被覆法 1³などが開発されており、ラボレベルでは面心立方格子(FCC)が(111)面に一軸配向した高品質なコロイド結晶薄膜を容易作製できる。しかし、工業生産へスケールアップするには現行プロセスでは限界がある。現行はバッチ方式でかつその成膜速度は1μm/s 以下と非常に低速である。今後、コロイド結晶薄膜を工業レベルで製造する為には、量産化に適した高速塗工プロセスが必要となる。また、様々なプロセスで成膜したコロイド結晶の品質についてその評価法も確立されていない。新材料として広く利用していくには、コロイド結晶薄膜の高速成膜並びに材料品質の評価法の確立していくことが重要である。

2.研究の目的

我々は電気泳動堆積(EPD)法によるコロイド結晶の成膜プロセスを研究してきた。その成膜過程において、1分程度の短時間で濃縮結晶化に起因すると思われる新現象を発見した²⁾。この現象は濃縮したコロイド懸濁液からアルダー相転移を経由してコロイド結晶を形成していた。電気泳動における電場は基板近傍の懸濁液の粒子濃度を濃縮に寄与していることが分かった。

本研究では高品質コロイド結晶を形成する移流集積法及びオイル被覆下での濃縮結晶化との違いを比較しながら、濃縮結晶化のメカニズムを解明する。また、この学術的知見を元に EPD を使わない新しい高速成膜の塗工プロセスを開発する。さらに、スケールアップ可能な成膜プロセスとして R-to-R 塗工装置を用いた連続成膜プロセスへの応用を試みた。

3.研究の方法

(1) コロイド結晶薄膜の反射スペクトルによる評価指標

コロイド結晶薄膜は面心立方格子(FCC)の最密充填面が垂直方向に積層しており、FCC(111)の積層面からのブラッグ回折ピークを小型分光器(Ocean Optics USB2000+)で測定した。一方、コロイド結晶薄膜の膜厚は薄膜干渉膜厚計(Filmetrics F20 system)で測定及び膜厚の計算を行った。従来の断面 SEM の測定と比べ、迅速でかつ簡便な測定方法である。一方、理論的に完全なFCC(111)配向したコロイド結晶の反射スペクトルを電磁界解析シミュレータ(Lumerical 社,Fullwave finite-difference time-domain (FDTD) simulation)を使って計算した。これは、反射スペクトルのブラッグ回折に起因する1本のピークを実験と理論で比較することで結晶性評価に適用できるかを検討するためである。なお、FCC(111)面の同じ積層数で比較することが重要である。

(2) オイル被覆法と移流集積法の比較

オイル被覆法は著者らが提案した高品質のコロイド結晶薄膜の成膜技術である¹)。ポリスチレン (PS,直径 199 nm) 懸濁液の表面を疎水性シリコーンオイル(10 cSt)で被覆した状態でコロイド結晶薄膜が成膜する。シリコーンオイルの表面張力と密度が低い特性を利用して PS 懸濁液の表面被覆し、濃縮によるアルダー相転移を経由したコロイド結晶の成膜プロセスである。一方、コロイド粒子の蒸発自己組織化でこの分野で代表プロセスである移流集積法と類似しており、両者の塗工プロセスの違いについて調査した。

図 1 はオイル被覆法で垂直方向にコロイド結晶膜を塗工(0.5 μ m/s)している様子を示す。黒色ポリエチレンテレフタレートシート上に PS 懸濁液(2.35 wt%)を使用した。下は界面付近を拡大した写真で、未結晶の乳白色からアルダー相転移により非最密コ



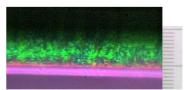


図1 垂直成膜方式のオイル被覆法

ロイド結晶が形成(赤色)から、最密充填型(緑色)へ移行する過程が観察できる。

(3) エタノール懸濁液塗工による高速成膜

我々は電気泳動堆積 (EPD) 法によるコロイド結晶成膜の研究から短時間でコロイド結晶薄膜を形成することを報告した 2 。その後、EPD でなく濃縮したエタノール懸濁液で高速成膜が可能でないかと考えるに至った。その検証に単分散シリカ粒子(富士化学社製 ,Silbol, 直径 290 nm)を実験に使用した。懸濁液の塗工には水平塗工装置(三井電気精機社製 ,Smart 卓上コーター TC-100)とアプリケーターを利用した。適切な条件で懸濁液を塗工・乾燥させると鮮明な赤色の構

造色が発色した。成膜試料の同軸照射イメージの撮影と反射分光を測定し、膜厚は光学干渉装置 (フィルメトリック社, 膜厚測定システム F20)で測定した。懸濁液の塗工速度と乾燥後の膜厚の関係について分析した。

(4) R-to-R 塗工プロセスへの応用

コロイド結晶薄膜の大面積コーティングにはシート上に連続成膜が可能な R-to-R 技術が重要となる。**図2**は本研究で導入したマイクログラビア塗工装置(康井精機社製,Mini-Labo)である。基板シート(東レ社製,黒色 PETルミラーX30)を使用した。なお、シート幅は 100 mmで厚みは 50 μm であった。このシートを 10 mm/s オーダーの速度で巻取っている。塗工条件を変えながら、シリカ粒子の R-to-R 連続成膜を行った。



図 2 卓上小型 R-to-R 装置による マイクログラビア塗工の様子

4. 研究成果

(1) コロイド結晶薄膜の反射スペクトルによる評価指標

FDTD シミュレーションにより FCC(111)の積層数毎の反射スペクトルの電場計算を行った。 反射スペクトルに観察される反射ピークを解析し、ピークの半値幅(FWHM)及び反射強度を求めて理論値とした。一方、縦型オイル被覆法によって FCC(111)積層数の異なるコロイド結晶を成膜し、反射スペクトルを測定した。同様にブラッグ回折による反射ピークの解析から積層数毎の実験値を求めた。 図3 に理論値と測定値の比較を示す。赤色とその近似線は理論値の結果で、青色は測定による実験値である。実験値が理論値に近いほどコロイド結晶の結晶性が高いと言

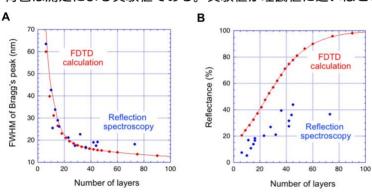


図3 ブラッグ回折ピークの半値幅(FWHM)とピーク強度。 計算(理論値)に対し測定値の到達度合いを評価指標に利用

(2) 移流集積プロセスとオイル被覆法

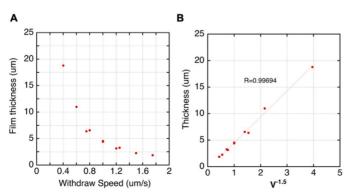


図4 オイル被覆法における引上げ速度と膜厚の相関

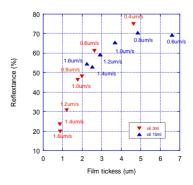


図5 オイル層が膜厚と 反射強度に与える影響

射強度の視点から比較した。オイル層がない()とオイル層あり()について膜厚と反射率を示している(**図5**)。両者で結晶性に大きな違いは見られなかった。一方、コロイド結晶の膜厚は同一速度ではオイル被覆法のほうが移流集積法より約3倍、積層数を厚く成膜できた。

(3) エタノール懸濁液塗工による高速成膜

塗工工学の分類で移流集積法は非常に成膜速度が遅いプロセスである。一方、通常の塗工プロセスは Landau-Levich レジメと呼ばれている 3)。コロイド結晶においてこの領域で高品質なコロイド結晶に適してないと考えられてきた。 我々は EPD プロセスの研究を通して、この領域の塗工プロセスにおける塗工プロセスの可能性に着目している。その理由は移流集積やオイル被覆法と比べ、液膜の塗工速度が 3 ~ 4 桁と成膜速度が非常に速くなるからである。本研究では高速成膜との表現を使用している。

シリカコロイドのエタノール懸濁液を移流集積で引き上げた場合、引上げ速度(v)と塗工膜厚(h)は $h \propto v^{-1}$ の関係であった。一方、同じ懸濁液を成膜速度が $3 \sim 4$ 桁ほど速い速度で成膜した。 **図 6** は塗工速度と赤色構造色を呈するコロイド結晶薄膜の膜厚の

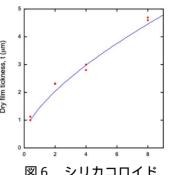


図6 シリカコロイド 結晶薄膜の高速成膜

関係を示す。赤色が測定値で青線が v^{2/3} に近似する理論式である。両者はよく一致し高速塗工では Landau-Levich 式に合致すると結論できた。高品質コロイド結晶薄膜はこれまで主に、移流集積が使われており、多数の学術研究が報告されている。しかし、Landau-Levich レジメにおけるコロイド結晶薄膜の塗工についてはあまり報告例が多くなかったのが現状である。

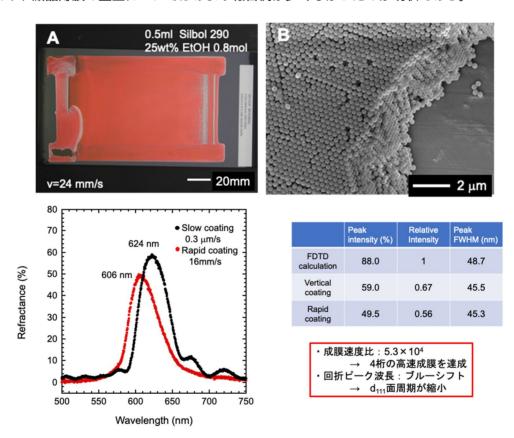


図7 高速塗工で作製したシリカコロイド結晶薄膜の結晶性

黒色 PET シート基板上に成膜したシリカ粒子のコロイド結晶薄膜と移流集積法で成膜したコロイド結晶との比較を行った。 **図7** は上段に高速成膜で作製したシリカコロイド結晶を下段に移流集積法との比較を行った。 写真 A は同軸照射で撮影したコロイド結晶薄膜の写真を示す。全体に鮮明な赤色の構造色が観察される。その微細構造を走査電子顕微鏡で観察像を写真 B に示す。表面には最密充填した(111)面にシリカ粒子が規則配列していることが観察される。また、断面にも周期的に積層している別の配列面が確認される。次に、希釈した懸濁液を用いて移流集積法による低速引上げ装置と水平方向に高速塗工する Smart 卓上コーターでコロイド結晶を作製した。グラフ及び表中で前者は Slow Coating ($0.3 \mu m/s$) Rapid Coating ($16 \mu m/s$) と表記した。

また、図中に FDTD の理論値も記載し、結晶性の評価指標で比較している。なお、コロイド結晶の膜厚はほぼ同程度に調整した。また、塗工速度の違いは約 53,000 倍以上である。グラフで両者を比較するとブラッグ回折のピーク波長位置に少し違いが見られる。これは (111) 面の周期に違いがあることを意味している。一方、ピーク強度及び FWHM は両者ともほぼ同じであっ

た。FDTD の理論値を基準にして比較すると高速成膜で形成したコロイド結晶は 0.56 で移流集 積の 0.67 であった。若干、結晶性は低いもののコロイド結晶の品質は一定レベルに達している。 このように FDTD 計算値で規格化し、コロイド結晶を評価する指標として使えると結論できる。

(4) R-to-R 塗工プロセスへの応用

図2の小型装置を導入し、4.3 の高速成膜で調整された懸濁液を R-to-R 塗工プロセスにも適用した。塗工条件の最適化や系統だって説明できる段階まで至っていないが、連続成膜は可能であるという一定の成果は得られた。 図8 に2 つの成膜結果を紹介する。写真 A はブラッグ回折ピークに起因する赤色の構造色を呈するコロイド結晶薄膜で C の SEM 像より(111)面に配向したコロイド結晶薄膜であった。一方、別条件で塗工したコロイド結晶では鮮明な構造色は発色しなかった(写真 B)。また、反射スペクトルを計測しても薄膜干渉に起因する周期的な弱いピークは観察されるが、想定する FCC(111)面からのブラッグ回折ピークは観察されなかった。当初、塗工されたシリカ粒子は規則性のないアモルファス構造だと思われたが、走査電子顕微鏡観察の結果、写真 D に示すよう、シリカ粒子は正方格子に配列しており、FCC(100)面に配向していると思われる。R-to-R 塗工プロセスについては、高速成膜でコロイド結晶が形成可能であることは実証できた。量産化プロセスの基盤技術になりうることは分かったが、プロセスを十分に理解できたとは言えず更なる基礎研究を積み上げる必要があろう。今後、懸濁液や塗工装置の成膜条件がシリカ粒子のコロイド結晶の形成過程に与える影響を結晶化時の回折ピーク強度の経時変化などをその場測定することで配列面が(111)面と(100)面のどちらを優先配向できるかなど、アルダー相転移の結晶過程のメカニズム解明を引き続き続けていくことが必要であろう。

(1) ~ (4) について本研究の成果と展望を以下に総括する。配向面など解決すべき課題はあるが、高速成膜で既存の移流集積と同等の結晶品質を有する成膜が可能である。また、R-to-R 連続成膜を組み合わせることで量産化に適したコロイド結晶の製造方法が期待される。新材料として工業化するのに材料コストの課題は避けることができない。本格的にコロイド結晶を新材料として活用していく上で、いかに製造コストを大幅に削減できるかが実用化のボトルネックになるであろう。今後、R-to-R プロセスを改良することで結晶性の優れたコロイド結晶薄膜の量産化を可能とする工業化に適した成膜プロセスの実現を期待している。

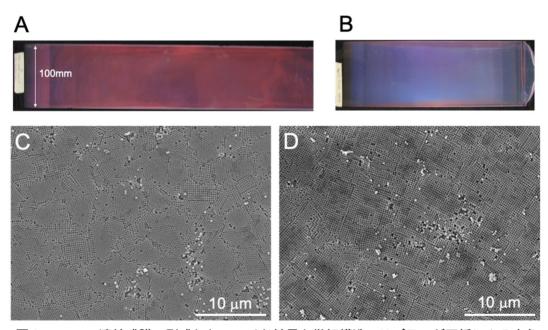


図 8 R-to-R 連続成膜で形成したコロイド結晶と微細構造、A)ブラッグ回折による赤色構造色の発色するケース、B)反射スペクトルに回折ピークが観察されないケース、C)写真 A のシリカ粒子の配列状態 (111)、一部 (100)配向、D)ほぼ全体が (100)配向。

引用文献

- 1) H. Fudouzi "Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area" *J Colloid Inter. Sci.* **275** (2004) 277-283
- 2) 小池 雅樹 *et al.* "電気泳動体積法によるコロイド結晶膜の高速作製および揮発性液体や歪みの検出センサーへの応用" *J Society Powder Tech.*, *Jpn.* 56 (2019) 339-346
- 3) G. Berteloot et al. "Dip coating with colloids and evaporation" Chem. Engin. Proc. 68 (2013) 69-73

5 . 主な発表論文等

「雑誌論文 〕 計7件(うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件)

〔雑誌論文〕 計7件(うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件)	
1. 著者名 Urase Mai、Maejima Yui、Watanabe Taku、Kishikawa Keiki、Fudouzi Hiroshi、Kohri Michinari	4.巻 39
2.論文標題 Crack-Free Structural Color Materials Prepared without Disrupting the Particle Arrangement by Controlling the Internal Stress Relaxation and Interactions of the Melanin Particles	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 Langmuir	6.最初と最後の頁 8725~8736
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.3c00720	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1 . 著者名 Komatsu Kenta、Hayakawa Tomokatsu、Fudouzi Hiroshi	4.巻 33
2.論文標題 Introduction of a planar defect into colloidal photonic-crystal films and their optical properties	5.発行年 2022年
3.雑誌名 Advanced Powder Technology	6 . 最初と最後の頁 103594~103594
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1016/j.apt.2022.103594	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 不動寺 浩、澤田 勉	4 . 巻 60
2.論文標題 変形により色の変わる弾性構造色材料「フォトニックラバー」	5.発行年 2021年
3.雑誌名 日本画像学会誌	6.最初と最後の頁 511~519
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.11370/isj.60.511	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1 . 著者名 Giang T.H.Tran, Masaki Koike,Tetsuo Uchikoshi Hiroshi Fudouzi	4.巻 36
2.論文標題 Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Langmuir	6 . 最初と最後の頁 10683~10689
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c01048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著

1 . 著者名 Tran Giang T.H.、Koike Masaki、Uchikoshi Tetsuo、Fudouzi Hiroshi	4.巻 31
2.論文標題 Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition	5.発行年 2020年
3.雑誌名 Advanced Powder Technology	6.最初と最後の頁 3085~3092
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apt.2020.05.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1.著者名 FUDOUZI Hiroshi	4.巻 63
2 . 論文標題 Colloidal Crystal Films via the Liquid-phase Process and Their Structural Color Applications and Smart Surface Functions	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Vacuum and Surface Science	6.最初と最後の頁 586~591
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.63.586	査読の有無無無
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1 . 著者名 FUDOUZI Hiroshi、HARIYAMA Takahiko	4.巻 93
2.論文標題 Reproduction of Structural Color of a Jewel Beetle by Biomimetics and its Application	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6.最初と最後の頁 149~153
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.93.149	 査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
〔学会発表〕 計9件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)	
1. 発表者名 不動寺 浩, 打越 哲郎, 久保祥一	
2 . 発表標題 シリカコロイド結晶薄膜のグラビア塗工法による R-to-R 連続成膜	

3 . 学会等名

4 . 発表年 2023年

第 74 回コロイドおよび界面化学討論会

1.発表者名 FUDOUZI, Hiroshi
2 . 発表標題 Structural color change of ordered nano-architecture films for infrastructure damage assessment.
3 . 学会等名 10th Nagoya Biomimetics International Symposium (NaBIS)(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2023年
1.発表者名 不動寺浩,打越哲朗
2.発表標題 Landau-Levichレジメにおける シリカコロイド結晶薄膜の高速成膜
3 . 学会等名 2023年年会公益社団法人日本セラミックス協会
4.発表年 2023年
1.発表者名
不動寺 浩
2 . 発表標題 構造色シートを利用した構造物の検査技術を目指して
3 . 学会等名 ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI) バイオミメティクス 分科会(招待講演)
4 . 発表年 2022年
1.発表者名
FUDOUZI, Hiroshi, Lucien N. Brush, SAWADA, Tsutomu
2.発表標題
Colloidal crystal film formation under silicone liquid layer in a vertical film coating process
3 . 学会等名 第73 回コロイドおよび界面化学討論会
4 . 発表年 2022年

1.発表者名 不動寺 浩, 打越 哲郎, 久保 祥一
小到寸 冶,打越 省即,入床 作一
2、艾士·振昭
2 . 発表標題 コロイド結晶薄膜の反射スペクトルによる品質評価
3.学会等名
第73 回コロイドおよび界面化学討論会
4 . 発表年 2022年
1.発表者名
不動寺 浩
2 . 発表標題
コロイド結晶薄膜の可能性~フォトニック結晶及び構造色材料としての~
3 . 学会等名 粉体技術協会 2020 年度 粒子積層技術分科会
4 . 発表年
2021年
1.発表者名
小松 憲太, 早川 知克, 不動寺 浩
2.発表標題
コロイドフォトニック結晶への 面欠陥層導入と光学特性
3 . 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4 . 発表年
2021年
1.発表者名
NGUYEN, Thi Kim Ngan, UCHIKOSHI, Tetsuo, MATSUYAMA, Sheri, Takamasa Ishigaki, FUDOUZI, Hiroshi
2 . 発表標題
Rapid Fabrication of Polystyrene Colloidal Crystal Assisted by Electrophoretic Force.
3 . 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021 (MRM2021)(国際学会)
4.発表年
2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕	
NUMBER OF THE STATE OF THE STAT	F

IMS研究者総覧(SAMURAI) ttps://samurai.nims.go.jp/profiles/fudouzi_hiroshi?locale=ja			
TH CTS ALL Adily			

6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考		
	久保 祥一	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授			
研究分担者					
	(20514863)	(12608)			
	打越 哲郎	国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・NIMS特別研究員			
研究分担者	(Uchikoshi Tetsuo)				
	(90354216)	(82108)			

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者		国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・NIMS特別研究員	
		(82108)	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

米国	ワシントン大学		