

機関番号：23903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 年度～2010 年度

課題番号：20550165

研究課題名（和文）熱アニーリングによる高品質コロイド結晶材料の作成

研究課題名（英文）Fabrications of high-quality colloidal crystals by thermal annealing

研究代表者 山中 淳平 (YAMANAKA JUMPEI)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・教授

研究者番号 80220424

研究成果の概要（和文）：

光学材料への応用を目指した高品質コロイド結晶の構築が、過去 10 年間にわたって世界的な注目を集めてきた。本研究は、代表研究者らが最近見出した「温度変化による荷電コロイドの結晶化」技術にもとづき、金属・半導体材料の単結晶化/高純度化に用いられる熱アニール法および帯域融解（ゾーンメルト）法をコロイド結晶に適用した。微細な結晶の集合体から大型単結晶を作製し、また種々の結晶格子欠陥を除去する原理を確立した。得られた大型・高品質の結晶を高分子ゲルで固定し、自立した材料を作製できた。

研究成果の概要（英文）：

Colloidal crystals have attracted considerable attentions as photonic materials. In the present study, we applied thermal annealing and zone-melting methods, which have been used for fabrications of single crystals and removing crystal defects in crystalline materials, to the colloidal crystals. We found that both sizes and optical quality of the crystals are improved by the present methods. The resulted colloidal crystals could be immobilized in polymer gels.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：(1) コロイド結晶 (2) 荷電コロイド (3) フォトニック結晶
 (4) シリカコロイド (5) 帯域融解 (6) ゾーンメルト
 (7) 単結晶 (8) 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

荷電したコロイド粒子の水分散系において、粒子間に働く静電相互作用が十分大きいとき、粒子は距離を隔てて規則正しく配列し、「コロイド結晶」構造を形成する（図 1 に模式的に示す）。コロイド結晶の Bragg 回折波長は、実験条件（粒子濃度および粒

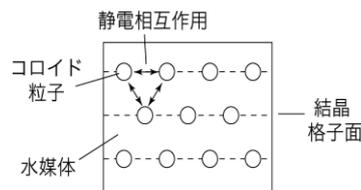


図 1. コロイド結晶の模式図

径)を選ぶことで、可視光領域に設定できるため、フォトニック結晶などの光学素子への応用展開が、現在、世界的な注目を集めている。

結晶の用途は、単結晶サイズと品質の二つにより著しく制限される。通常、コロイド結晶は1mm程度の微結晶からなる多結晶体であるが、素子応用にはcmサイズの単結晶がしばしば必要となり、これまでに様々な大型のコロイド結晶構築が報告されている。

一方、本研究者は、最近、温度勾配を用いた、新規な結晶成長法を報告している。一般に、コロイド系の相挙動に対する温度効果は非常に小さいが、昇温により解離度が増加する弱塩基(ピリジンPy)をシリカコロイド系に共存することにより、加熱による結晶化が可能である。結晶成長の模式図を図2(a)に示す。図2(b)に示すように、およそ十分間で、3cm×1cm×1mmの、ほぼ単一の結晶ドメインからなる大型結晶が作成できる。結晶はBCC構造を持ち、その{110}面はセル壁面に平行に配向している(観察する角度により色調が変化する(図2(c))ことから良好な配向性が分かる)。また、光学的な観点からは、Bragg波長(ストップバンド波長)における透過率は0.5%以下、Bragg波長の空間不均一性は0.1%以下と、従来報告されている薄膜型結晶の最高値に匹敵する。

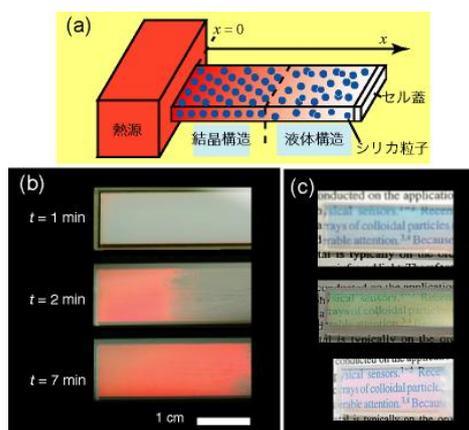


図2. 加熱によるコロイド結晶の一方向成長 (a)装置の模式図 (b)成長過程 (c)結晶の外観の角度依存性

2. 研究の目的

(1) 本研究では、代表研究者らが最近見出した、温度変化による荷電コロイドの結晶化技術にもとづき、金属・半導体材料の単結晶

化/高純度化に用いられる熱アニール法および帯域融解(ゾーンメルト)法を荷電コロイド結晶に対して適用する。これにより、結晶グレイン境界・転移構造等の、種々の結晶格子欠陥を除去する手法を確立することを目的とする。

(2) また、得られた大型(数cm×数cm×1mm)・高品質の結晶を固定して、自立した耐久性のある材料を作製することを目標とする。

3. 研究の方法

(1) Py共存シリカコロイド(直径100nm)を用い、局所的な冷却による融解挙動、および冷却停止後の再結晶化挙動を顕微鏡観察により検討する。薄型セル(内寸:1mm(高さ方向)×1cm×4.5cm、石英製)中に10μMオーダーのPy添加により得たコロイド結晶(微小グレイン含有)を封入する。試料の初期温度および外部環境温度を、空気恒温槽により室温付近の温度に保ち、ペルチェ冷却素子を備えた局所冷却装置により試料の微小グレイン部分を局所的に冷却融解させる。また、融解の後、冷却素子を取り除いて再結晶化させる。

(2) 電動X軸ステージおよびペルチェ冷却素子を用い、図3に示す帯域移動装置を、作成する。冷却素子を一方方向に移動させ、結晶格子欠陥の除去を検討する。結晶グレインや格子欠陥の除去を観察する。さらに、位置による回折波長の均一性を、光ファイバーを用いたスポット反射分光およびレーザー回折測定(コッセル線回折)により検討する。温度条件に加え、冷却融解域の移動速度も変化させて、高品質の大型の結晶を得る。

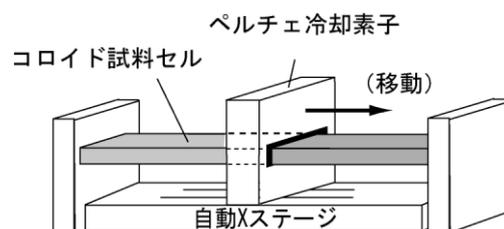


図3. コロイド結晶用ゾーンメルト装置の模式図

(3) 本研究室でこれまでに用いている手法を活用し、結晶構造を高分子ゲルによって固定化する。ゲル化剤(ゲルモノマー: N-メチロールアクリルアミド、架橋剤: N,N'-メチレンビスアクリルアミド、光重合開始

剤:ジアゾ系の水溶性ラジカル重合開始剤)を添加した系でコロイド結晶を作成する。結晶試料にモノマーを含浸させた後、さらに重合・樹脂化して、高分子マトリクスからなる強固な自立材料とする。結晶構造を乱さず、光学特性を保持したまま固化できる条件を探る。

4. 研究成果

(1) 融解/再結晶化プロセスの顕微鏡観察

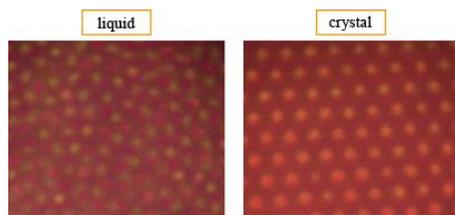


図 4. コロイドの結晶 (左) および非結晶 (右) 構造の光学顕微鏡写真

直径 500nm 程度の粒子を用いて、結晶融解過程の顕微鏡観察を行った。図 4 に一例を示す。温度変化により粒子配列が時間とともに乱れる様子が観察され、融解現象が一粒子レベルで確認できた。

また、ハイスピードカメラを備えた反射顕微鏡により、結晶成長ダイナミクスを一粒子単位で観察することに成功した。結晶成長時の点欠陥や双晶欠陥の形成過程を、その場・実時間観察することができた。今後、運動の軌跡の解析を実施予定である。

(2) コロイド結晶の帯域融解 (ゾーンメルト) 装置の作製と結晶大型化検討

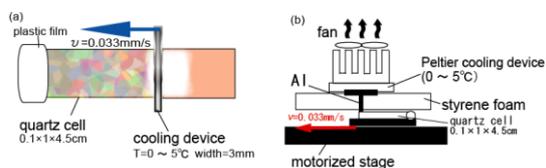


図 5. ゾーンメルト装置の模式図

石英製 0.1×1×4.5cm セルに 50 μM ピリジンを添加したシリカコロイド分散液 (5.0vol%) を取り、室温下 (20°C) で微結晶を形成した。その後 3×10 mm の冷却帯 (アルミ製, 0~5°C) をセルに接触させ、速度 $v =$

0.033mm/s でセルの全域を移動させた。同時に非接触で 2 次元温度分布を測定可能なサーモレーサー (TH6300, NEC) を用い、結晶成長過程の温度分布を測定した。図 5 (a) に帯域融解法での結晶の様子の模式図を、図 5 (b) に装置図を示す。

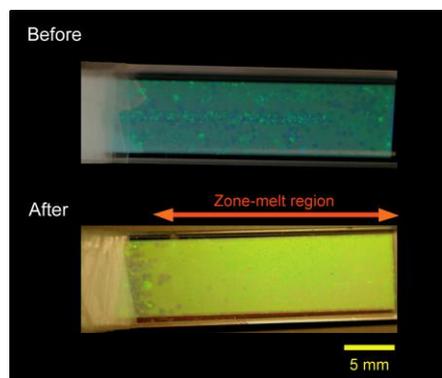


図 6. コロイド微結晶 (上) およびゾーンメルトにより得た大型単結晶 (下)

各素子の温度、周囲温度、および試料の結晶化温度を系統的に変化させることで、結晶成長条件の最適化を行った。1mm 程度のコロイド微結晶の集合体を出発物質とし、再結晶化による単結晶成長を見出した。結晶化相図をもとに、室温で作成した結晶の一部 (幅 1mm 程度) を 0~5°C 程度に冷却して融解し、この融解領域を十分ゆるやかに移動させることで、1cm×1cm×1mm 程度の大型結晶を再現性よく得ることができた。図 6 に一例を示す。ゾーンメルトを利用したコロイド結晶の高品質化は世界にも例がなく、国際学会発表において、関係分野の研究者から幸い高い評価を受けることができた。

なお、条件設定にあたっては、サーモグラフィによる温度分布を詳細に実施している。図 7 に一例を示す (内法 1 cm×0.1cm×4.5cm の石英セル、室温=24.6°C、ペルチェ温度 3°C、移動速度 100 μm/s。表示は 20.0°C から 1.0°C おき。上から、t = 100, 180, 260, 340, 420 秒)

(3) コロイド結晶のゲル固定化

本研究者がすでに確立している手法を用い、結晶構造を高分子ゲルによって固定化した。ゲル化剤 (ゲルモノマー: *N*-メチロールアクリルアミド、架橋剤: *N,N'*-メチレン

ビスアクリルアミド、光重合開始剤:ジアゾ系の水溶性ラジカル重合開始剤)を添加した系で、紫外線照射により媒体をゲル化し、結晶構造を固定できた。図8に一例を示す。

さらに、高輝度放射光施設(Spring-8)の小角および超小角 x 線散乱測定装置を用いてゲル固定結晶の結晶構造を測定した。結果の結晶構造はBCCであり、またよく配向した単結晶構造を持つことが確認できた。

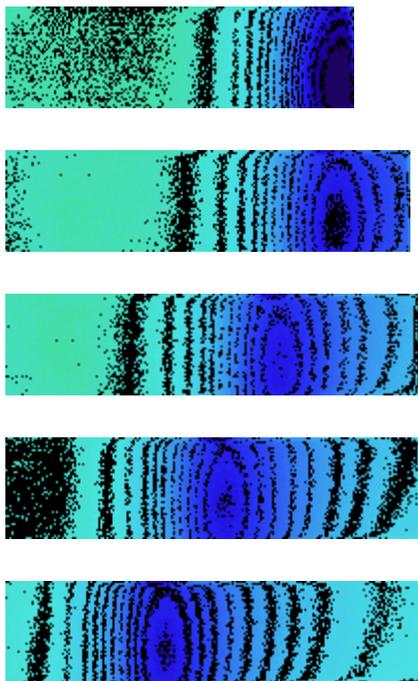


図7. ゾーンメルト時のセルの温度変化

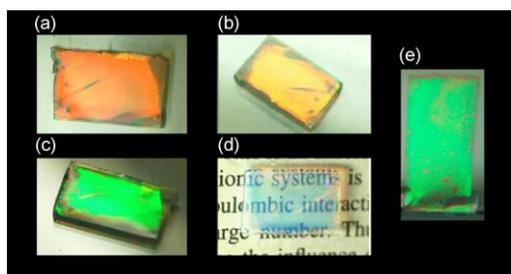


図8 熱成長法により得たゲル固定コロイド結晶。(a)~(d)は粒子濃度3%、種々の角度から撮影。(e)は5%

以上述べたように、本研究によりコロイド結晶の高品質化手法の原理が確立できた。ただ

し現状はもとより基礎研究段階であり、実用化展開にむけて、より一層安定的な手法への改善が今後の課題である。

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2件)

① A. Toyotama and J. Yamanaka

Heating-induced freezing and melting transitions in charged colloids.
Langmuir **27** (2011) 1569-1572.

② A. Toyotama, J. Yamanaka,

M. Shinohara, M. Yonese, T. Sawada, and F. Uchida
Gel immobilization of centimeter-size And uniform colloidal crystals formed Under temperature gradient.
Langmuir **25** (2009) 589-593.

[学会発表] (計14件)

① Fabrication of Large Colloidal Crystals by Zone-melting Method

篠原真里子, 豊玉彰子, 米勢政勝
山中淳平

Pacificchem

2010年12月18日 ホノルル, ハワイ

② Unidirectional Crystallization of Charged Colloids

山中淳平, 豊玉彰子

International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter
2010年8月18日 奈良

③ Unidirectional Crystallization of Charged Colloids

山中淳平, 豊玉彰子, 恩田佐智子
吉澤幸樹, 菅生行紘, 谷地知大

CECAM workshop 'Crystallization: from colloids to pharmaceuticals'
2010年7月22日~24日

ローザンヌ, スイス

④ Fabrication of Large Colloidal Crystals By Zone-melting Method

山中淳平

International Symposium on Colloid and Surface
2010年5月26日~28日 横浜

⑤ Controlled Crystallization of Charged Colloids

山中淳平

華東工科大学セミナー (招待講演)

2010年4月21日～24日 上海, 中国

⑥ 荷電コロイドの結晶化に対する温度の影響(1) 電荷数依存性

豊玉彰子・山中淳平

第62回コロイドおよび界面化学討論会

2009年9月19日 岡山理科大学

(岡山市)

⑦ 荷電コロイドの結晶化に対する温度の影響(2) 粒径依存性

永野亮太・豊玉彰子・山中淳平

第62回コロイドおよび界面化学討論会

2009年9月19日 岡山理科大学

(岡山市)

⑧ シリカコロイドの温度誘起結晶化に対する温度の影響

恩田佐智子・豊玉彰子・山中淳平

第62回コロイドおよび界面化学討論会

2009年9月19日 岡山理科大学

(岡山市)

⑨ ゴンメルト法による大型コロイド結晶の作成

篠原真里子・豊玉彰子・米勢政勝

山中淳平・内田文生

62回コロイドおよび界面化学討論会

2009年9月19日 岡山理科大学

(岡山市)

⑩ 宇宙におけるコロイド研究

山中淳平他

第53回宇宙科学技術連合講演会

(招待講演)

2009年9月10日 京都大学 (京都市)

⑪ 荷電コロイドの結晶化

山中淳平

日本物理学会2008年秋季年会シンポジウム

2008年9月21日 盛岡市

⑫ 荷電コロイド系の結晶成長

山中淳平

日本結晶成長学会 第33回結晶成長討論会

2008年9月12日 仙台市

⑬ 帯域融解法によるシリカコロイド結晶のアニーリング

篠原真里子・豊玉彰子・山中淳平

米勢政勝

第61回コロイドおよび界面化学討論会

2008年9月9日 福岡市

⑭ 一方向冷却によるシリカコロイド結晶の融解

篠原真里子・豊玉彰子・山中淳平

米勢政勝

第57回高分子学会年次大会

2008年5月28日 横浜市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中淳平 (YAMANAKA JUMPEI)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科
教授

研究者番号：80220424

(2) 研究分担者

米勢政勝 (YONESE MASAKATSU)

(2009年度)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科
教授

研究者番号：00080218

豊玉彰子 (TOYOTAMA AKIKO)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科
助教

研究者番号：50453072

(3) 研究協力者

(すべて名古屋市立大学大学院薬学研究科
大学院生)

篠原真里子

永野亮太

鈴木美紗記

菅生行紘