

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：32663

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820068

研究課題名(和文)任意形状磁性粒子分散系によって形成されるクラスター構造とその熱特性解析

研究課題名(英文) Analysis of cluster structures formed by magnetic particles of arbitrary shapes and their thermal property

研究代表者

長岡 豊 (Nagaoka, Yutaka)

東洋大学・パイオ・ナノエレクトロニクス研究センター・研究助手

研究者番号：90531880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：円状、三角形および四角形状の均一な磁性粒子を微細加工技術と電気メッキにより作製し、外部磁場中のそれらの粒子によって形成されるクラスター構造解析を行った。形成されたクラスター構造は粒子の形状や構成粒子数に依存して変化することが明らかとなった。また、これらのクラスター構造が形成される理由を明らかにするため、数値計算を行った。その結果、三角形および四角形状粒子は頂点同士が結合しやすいことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, uniform magnetic disks of circular, triangular and square shapes were fabricated by the lithography and electroplating method, and the cluster structures formed by the disks under an external magnetic field were investigated. It was found that the cluster structures were changed depending on the number of disks and the disks' shapes. In order to make clear the cluster structures formed by the disks, a numerical simulation was carried out. As a result, it was clarified that the disks of triangular and square shapes were tended to form clusters via tip-to-tip aggregations.

研究分野：工学

キーワード：磁性粒子 クラスター構造 微細加工技術 外部磁場 磁性ディスク

1. 研究開始当初の背景

磁性ナノ・マイクロコロイド粒子分散系によって形成されるクラスター構造は、光学・高密度メモリ・マイクロ機械・熱交換デバイスなど多岐にわたる応用が期待されている。このクラスター構造は、印加する磁場の種類、系の大きさなど様々なパラメータに起因し、その構造が劇的に変化することが知られている。従来の研究では、系の大きさ、磁性粒子の充填率、印加する外部磁場の強さや種類、粒子間相互作用などを変化させた際に形成されるクラスター構造に関する研究が数多く報告されている。しかし、従来の研究対象となるコロイド粒子の形状は、ほぼ球形のもののみが対象であり、クラスター構造の粒子形状依存性に関する研究例は乏しい。

一方、近年では球状の粒子のみでは無く、様々な形状の粒子の作製に関する研究が報告されている。その作製手法も、半導体製造技術、マイクロ流体デバイス、化学合成など、数多くの手法が確立されつつある。上記のような任意形状ナノ・マイクロ粒子の自己組織化現象によるクラスター構造は潜在的な利用価値を有する。まず、非球形粒子は粒子単体が球状の物と比較し、光学異方性がある。従って、これらによって形成される構造物はフォトニック結晶や光センサーなどへの応用が可能である。次に、非球形の任意形状ナノ・マイクロ粒子は表面へのパターンニングや、材料合成の際のテンプレートなどへも有用である。これらの応用例は一例であるが、任意形状ナノ・マイクロ粒子を用いた応用研究は、萌芽研究の段階であり、今後の発展が大きく期待できる重要な課題であると考えられる。

また、金属ナノ・マイクロ粒子が分散した溶液を熱交換流体として応用する先行研究がある。溶液中の粒子充填率や分散させる金属の違いにより、溶液の熱伝導特性が変化することが報告されている。また、磁性ナノ粒子分散溶液に外部磁場を印加した際に形成されるクラスターにより、溶媒の熱伝達を促進させる研究例もある。しかし、これらの研究においても、使用している粒子は球状の物であり、熱伝導特性の粒子形状依存性については詳細に解析されていない。

2. 研究の目的

本研究では、微細加工技術を用いた任意形状磁性ディスクの作製方法を確立し、外部磁場中におけるクラスター構造の粒子形状依存性を明らかにすることを目的とする。また、クラスター構造解析で得られた知見を元に、外部磁場中における溶液の熱伝導とクラスター構造の依存性を明らかにする。

3. 研究の方法

図1に任意形状磁性ディスクの作製手順を示す。まず、シリコン基板上にチタンおよび銅をスパッタにより堆積させた(図1(a))。

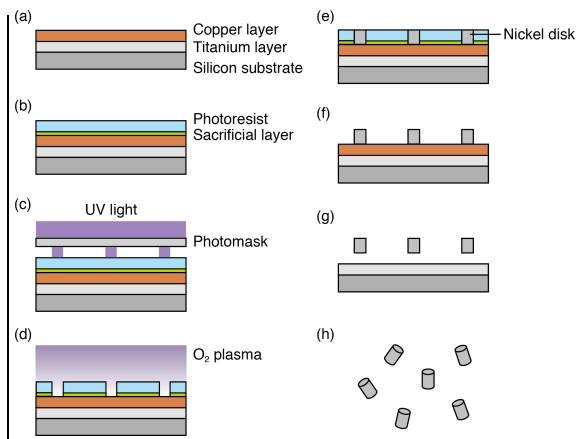
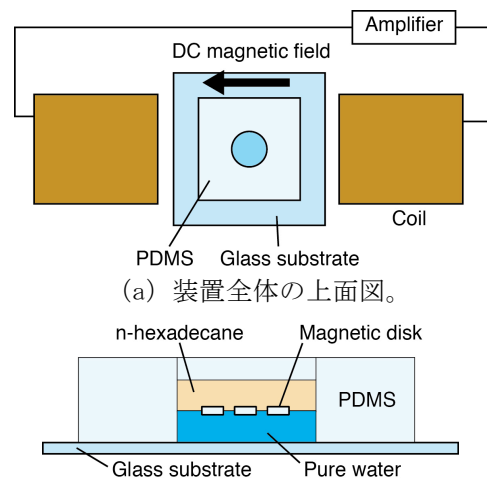


図1 任意形状磁性ディスクの作製手順。

その後、Omnicoat、レジストをスピンドクターにより塗布した(図1(b))。Omnicoatは後の工程でレジストを剥がれやすくするために必要となる。そして、あらかじめ円、三角および四角形のパターンをおよそ100万個配置したフォトマスクを設置し、紫外線を照射し、現像を行った(図1(c))。これにより、パターン部分のみのレジストが除去される。酸素プラズマを照射し、基板上の親水化処理とOmnicoatのエッチングを行った(図1(d))。その後、ニッケルメッキ液を用いて電気メッキを行った(図1(e))。最後に、レジスト、銅部分を除去することにより、基板からニッケル粒子を剥離して回収した(図1(f)-(h))。ディスクの形状は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、画像から大きさを調べた。また、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計(MPMS3, Quantum design)を用いて、磁性ディスクの磁気特性を評価した。

クラスター構造の評価で用いた実験装置の概略図を図2に示す。15 mm角に切ったシリコンゴム(PDMS)の中央に、直径6 mmの穴を開け、スライドガラスに貼り合わせた物を実験セルとした。二次元的なクラスター構造のみに着目するため、液-液界面にディ



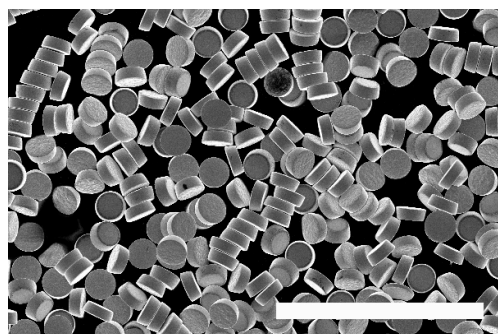
(a) 装置全体の上面図。
(b) 実験セル断面図。
図2 実験装置概略図。

スクを分散させた。実験セルに純水 30 μl と、n-ヘキサデカン 15 μl を入れ、さらに 15 μl の磁性ディスク混合溶液を滴下した。水と n-ヘキサデカン界面の磁性ディスクを実験セルの下部より倒立顕微鏡で観察した。外部磁場は、界面と平行な方向に、コイルを用いて直流磁場を強度 9.55 kA/m で印加した。その後、任意形状磁性ディスクによって形成されたクラスター構造を観察し、その結合パターンを解析した。

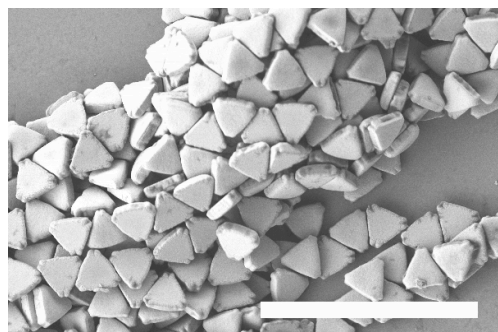
数値計算は有限要素法ベースのシミュレーションソフトである COMSOL Multiphysics 4.1 を使用した。

4. 研究成果

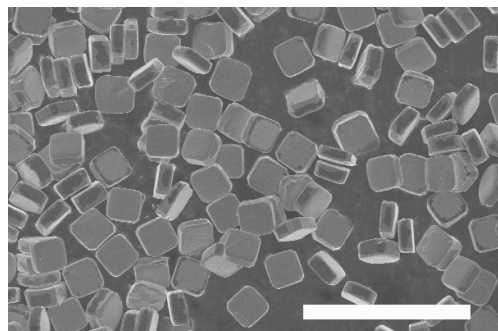
作製した磁性ディスクの SEM 画像を図 3 に示す。それぞれの形状において均一な磁性ディスクの作製に成功した。また、SEM 画像からディスクの大きさを計測したところ、円状ディスクの直径および厚みはそれぞれ 7.72 \pm 0.47 μm 、2.58 \pm 0.41 μm であり、三角



(a) 円状ディスク



(b) 三角形状ディスク



(c) 四角形状ディスク

図 3 任意形状磁性ディスクの走査型電子顕微鏡像。スケールバー: 50 μm 。

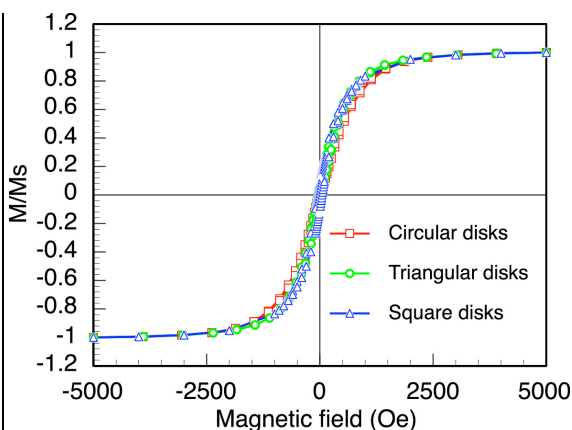
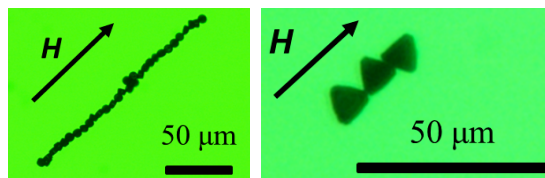


図 4 任意形状磁性ディスクの磁気特性。

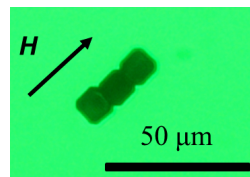
形状ディスクの一辺の長さとはそれぞれ 8.20 \pm 0.34 μm 、2.85 \pm 0.28 μm 、また四角形状ディスクの一辺の長さとはそれぞれ 6.93 \pm 0.72 μm 、4.36 \pm 0.55 μm であった。また、SEM によるエネルギー分散型 X 線分析で、ディスクの構成元素を調べた。その結果、ニッケルおよび銅を検出した。銅はディスク作製の際、基板に堆積させて使用している。ディスクを基板から外す際、銅膜をエッチングにより除去している (図 1 (f) 参照)。そのため、溶液に溶出した銅がディスクに吸着したと考えられる。

次に、300 K において SQUID 磁束計で測定したディスクの磁化曲線を図 4 に示す。この結果から、本研究で作製した磁性ディスクは常温において強磁性を示すことがわかった。また、円状磁性ディスクより、三角形状および四角形状磁性ディスクの方が、保持力および残留磁化の値が大きいことが明らかとなった。これはディスクの形状に起因していると推測される。

外部磁場中における円、三角形および四角形状磁性ディスクによって形成される典型的なクラスター構造を図 5 に示す。各種磁性ディスクに外部磁場を印加すると、磁気的相互作用によりディスク同士が結合し、クラス



(a) 円状ディスク (b) 三角形状ディスク



(c) 四角形状ディスク

図 5 外部磁場中における円、三角形および四角形状磁性ディスクによって形成されるクラスター構造。

ターが形成された。このクラスターは、磁場の印加を止めた後も構造が維持された。本実験で作製した磁性ディスクは常温において強磁性を示すため、無磁場中でもクラスター構造が維持されたと考えられる。円状磁性ディスクが二次元的に液面に配置されている場合、ディスクは等方的な形状をしている。そのため、球状粒子と同様に結合することから特徴のある構造は観察されなかった。一方、三角形および四角形状ディスクは異方的があるため、円状ディスクとは異なるクラスター構造が観察された。そのクラスターの結合パターンは、頂点同士、頂点と辺および辺同士の3種類の結合パターンに分類することができた。そこで、三角形および四角形状磁性ディスクが形成する2および3粒子から成るクラスター構造に着目し、クラスターの結合方向の割合を解析した。この結果を図6に示す。三角形磁性ディスクの場合、2粒子から成るクラスター構造では、頂点同士の結合割合が最も多く、次いで頂点と辺、辺同士という結果となった。また、3粒子から成るクラスター構造においては、頂点と辺の結合割合が最も高く、次いで頂点同士の割合となった。一方、四角形状磁性ディスクの場合では、クラスターの構成粒子数に依らず、辺同士の結合割合が最も多く、次いで頂点と辺、頂点同士という結果を示した。このようなクラスター構造が形成される理由を明らかにする

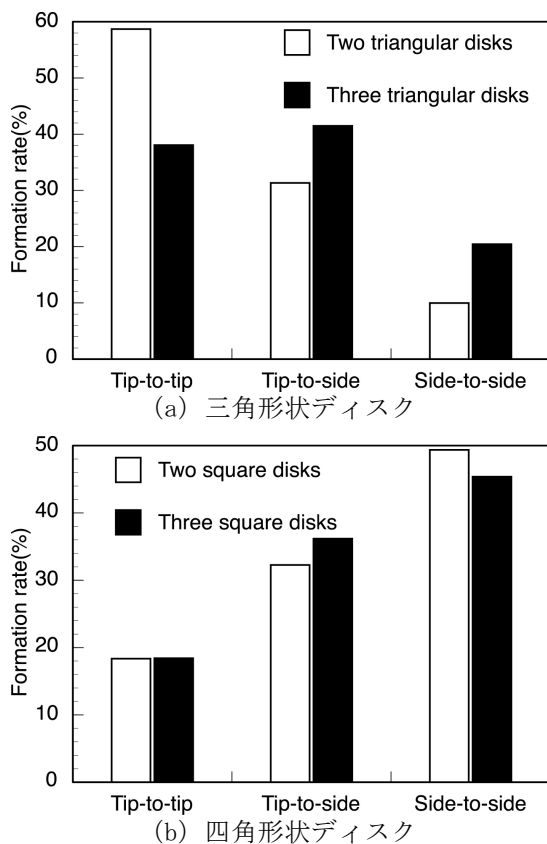


図6 三角形および四角形状磁性ディスクによって形成される2粒子および3粒子から成るクラスター構造形成率。

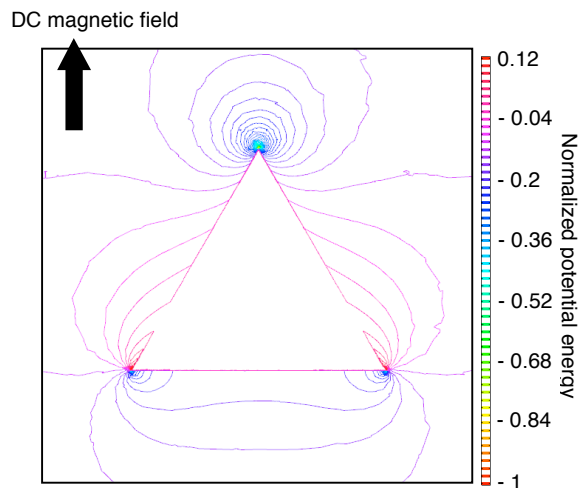


図7 三角形磁性ディスクまわりのポテンシャルエネルギーの等高線図。

ため、磁場中の三角形および四角形状磁性ディスクによって作られる磁場と、点双極子間のポテンシャルエネルギー E を計算した。 E は、

$$E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

と記載できる。ここで $\text{div } \mathbf{B} = 0$ 、 $\mathbf{H} = -\text{grad } \phi$ であり、 \mathbf{B} 、 \mathbf{H} 、 ϕ および \mathbf{m} はそれぞれ、磁束密度、磁場、スカラーポテンシャル、磁気双極子モーメントである。この計算結果の一例を図7に示す。この結果から、頂点におけるポテンシャルエネルギーが最も低くなっていることがわかる。これは三角形の向きに依らないことから、三角形磁性ディスクにおいては頂点同士が結合しやすいことがわかる。従って、計算結果と実験結果が定性的に一致することを確認した。また、四角形状磁性ディスクの場合は、辺同士の結合が多かったが、こちらも頂点部のポテンシャルエネルギーが低かった。よって、四角形状磁性ディスクの場合、まず頂点部分が結合し、その後には辺同士が連結した構造に変化したと考えられる。

以上のように、本研究では、微細加工技術と電気メッキ法により、ニッケルから成る円、三角形および四角形状磁性ディスクの作製に成功した。その形状は均一であり、常温において強磁性を示した。また、外部磁場を印加すると、三角形および四角形状磁性ディスクにおいて、その形状により、形成されるクラスター構造と、その過程が変化することがわかった。この結果から、三角形および四角形状磁性ディスクのクラスター構造形成のメカニズムの一端が明らかとなった。これは、非球形磁性粒子によって形成されるクラスター構造を用いた表面コーティングやナノ・マイクロ材料合成の際のテンプレートなどへの応用技術の開発に大きく寄与すると考えられる。

一方で、磁性ディスクの分散性に関する課題が残る。磁性粒子表面に金でコーティングし、分散性を高めようと試みたが十分な効果

が得られなかった。そのため、本研究で作製した磁性ディスクが溶液の熱伝導にどのような影響を与えるか詳細な検証が行えなかった。今後、ディスク表面をシリカや高分子などでコーティングし、分散性の改善を行う必要がある。

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)

[学会発表] (計 4 件)

1. S. Aoki, Y. Nagaoka, T. Ukai, H. Morimoto and T. Maekawa, Fabrication of micrometre sized magnetic discs of arbitrary shapes, The 12th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, November 14-15, 2014, 東洋大学 (埼玉・川越).
2. Y. Nagaoka, S. Aoki, T. Ukai, H. Morimoto and T. Maekawa, Fabrication of micrometer sized magnetic discs of circular and triangular shapes, 9th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, September 8-11, 2014, Dublin (Ireland).
3. S. Aoki, Y. Nagaoka, T. Ukai, H. Morimoto and T. Maekawa, Fabrication of circular magnetic discs, The 11th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, November 15, 2014, 東洋大学 (東京).
4. S. Aoki, Y. Nagaoka, T. Ukai, H. Morimoto and T. Maekawa, Fabrication of circular and triangular magnetic discs, September 15-19, 2013, Rome (Italy).

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/g0000210066/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長岡 豊 (NAGAOKA YUTAKA)

東洋大学・バイオ・ナノエレクトロニクス
研究センター・研究助手

研究者番号：90531880