解 説

色材, 74 [3], 142-146 (2001)

マテリアルサイエンスにおけるミクロ構築技術の流れ

小石 眞純*

1. はじめに

物質の集合状態は一般的に気相・液相・固相に大別され、この各状態は与えられた環境の温度、体積、圧力などにより決まる。また、これらの状態量を変数として考える場合には、熱力学的変数である示量変数と示強変数により表示可能である。

たとえば、示量変数とは系の体積または質量に比例する状態変数のことである。全体積、全質量と内部エネルギー、エントロピー、全磁気モーメントなどが示量変数である。

他方、示強変数とは系の体積または質量に依存しない状態変数のことである。温度、圧力、化学ポテンシャル、系に作用している電場または磁場の強さなどである。

状態変数が一様な値をもつ系では、二つの示量変数の比は示強変数となる。

身近な物理化学としては、よく知られた水や二酸化炭素における固相—気相平衡、固相—液相平衡、液相—気相平衡にみられる「相律」の定義があるが、この場合には温度、圧力、そして成分数により平衡状態にある共存相数が決まる。

このようにマテリアルサイエンスでは、物質の集合（系）における評価、検討が大切である。

与えられた系においては、その構築された状態の解析とマテリアルとしての評価・判断が重要になると考えてよい。

ここでは、ミクロン・サブミクロン・ナノなどのサイズ次元におけるマテリアルの有効なミクロ構築技術の流れを、色材を対象に考察することを試みたい。

2. 自然に学ぶ美的サイエンスの世界

2.1 色彩における調和とサイエンス

色彩では測色・表色・色差などに関する諸議論が必要になるが、色の表示方法にはCIE（国際照明委員会）で1931年、1964年に定めたCIE-XYZ表色系による色の表示方法がよく知られている。これはスペクトル光の等色実験結果にもとづいている。すなわち、CIE-XYZ表色系は、スペクトル光に対す

るR（700nm、単色光）、G（546.1nm、単色光）、B（435.8nm、単色光）の等色実験結果を基礎としたRGB表色系を、実用的便宜さを考慮して座標変換して定めたものである。

三刺激値X、Y、Zの数値を利用して計算後に、色度座標をもちいて色度図を作成し活用されている。

他方、感覚的に等歩度な尺度を構成するように色票を配置した表色系があり、代表的なのはマンセル表色系である¹⁾。

これは色の心理的に独立した三つの属性である色相、明度、彩度を感覚的に等間隔尺度に配列したものである。

具体的には、赤い色、黄色い色、青い色などの色合いは色相、明るいか暗いは明度、また色味の強さ・鮮やかさの程度は彩度とよばれている。最近では修正マンセル表色系がある。

色における調和のサイエンスについては、多くの研究がなされているが、ここでは自然に学ぶ美的サイエンスをとりあげてみよう。

顔料は無機顔料と有機顔料（不溶性色素：色素顔料、レーキ顔料）に大別できるが、最近では複合顔料、機能顔料なども製造されており、多方面の用途が開発されている。この古来からの顔料の利用歴史に匹敵するのが、自然の空間である。

固体材料である顔料は身近に存在しており、簡単に利用することができるが、青空のような空間の現象は観察するだけで、推論の領域を越えられなかったのが過去の歴史である。しかしながら、空がなぜ青いのか、古くからそれは大きな謎であったのは事実である。不思議な世界と思うのが通例の考え方であろう。

青空は、古くから、空気中の塵や水滴による光の散乱と考えられてきた²⁾。事実、ガラス管に封じこめたこまかい粒子（小

〔氏名〕 こいし ますみ
〔現職〕 東京理科大学基礎工学部教授
〔趣味〕 草月流生花（師範）、琴古流尺八
〔経歴〕 1957年東京理科大学理学部 化学科卒
1957年菊池色素工業（現在、キクチカラー）技術部
1962年東京理科大学理学部 化学科助手
1976年東京理科大学薬学部教授
1987年東京理科大学基礎工学部教授（1987年4月～1995年3月教養部長）

平成13.1.11 受理

Advanced Flow of Microfabrication Technology in Materials Science

Masumi Koishi

* 東京理科大学 基礎工学部

北海道山越郡長万部町富野 102-1 (〒049-3514)

粒子径が条件) が白色光で照らされたときに青い光を散乱する実験があり, 19 世紀末までは疑う人はいなかった。しかし, 高山で見る澄みきった濃い青空はどのように照明すべきか疑問になる。理由は大気中の水蒸気の 99% は, 高度 1 万 m 以下の低層のなかに含まれているからである。

正しい答えは, 空気の分子自身が光を散乱しているレイリー散乱の理論で説明できる。

この空気の役割を発見したのが, イギリスの物理学者 J. W. S. レイリー (1842~1919) である。空気中の希ガスのアルゴンを発見して, ノーベル物理学賞を受賞した。

光は波の性質をもち, ごく小さい物体に当たると, これを中心に波が周囲に伝播, 広がっていく現象を示す。この光散乱の一つにレイリー散乱がある。

2.2 美的サイエンスとしての空, そして虹の世界

ここでは朝日, 夕日, 雲の色, オーロラ, 太陽コロナ, 稲妻などの多くの自然現象の中から, とくに虹 (主虹と副虹がある) について説明する。

虹の話題に入る前に, 現象の理論面からのレイリー散乱について, もう少しだけ説明しておきたい。

この散乱は, 散乱体 (粒子) の粒径が入射波の波長にくらべて十分に短く (約 10 分の 1 以下), 散乱粒子が無秩序に分布し, その密度に揺らぎがあるときにおこる現象である。

空気分子 (0.00001 mm) と太陽光の場合がこれに相当する。空気分子の定義は定かではないが, 酸素, 窒素の分子・原子は大気中では特有の色の光を放射している。地上から高度 85 km 以上という超高層の空気のなかでは, 分子や原子が昼間の太陽の紫外線を受けてエネルギー的に高い状態になり, それが夜間にもちこされて, 粒子同士の衝突や反応のさいに発光するとされている。この現象は大気光, 超高層大気光などと呼ばれている。

大気光の色には, 酸素原子による緑色と赤色, ナトリウム原子による黄色, 窒素分子による青色などがある。また, 水酸分子 (OH) の出す近赤外波長域の光 (肉眼には感じない) は, 薄明時に強度を増すことで注目されている。

なお, 上述の説明内容では空気分子の正確な定義にはならないが参考になるであろう。詳細はレイリー散乱の原著をしらべる必要がある。

さて, 空が青いのはレイリー散乱 (散乱の強さが入射光の波長の 4 乗に反比例) するためであり, 赤い光と青い光で波長の比は約 2 : 1 であるから, 散乱の強さは 1 : 16 となり, 青い光が強いことになる。

これに対して, 直接に夕日を見るとときに赤く見えるのは, 空気分子によって散乱されない残りの光を見ているからである。すなわち, 空気分子はずっと高い空までであるのに対して, 水滴 (前方散乱をおこす) は低層にしか存在しない。そのために地球の大気層の下層を斜めにさしこんでくる夕日の太陽の光は, 前述したレイリー散乱により青みを失うだけでなく, 比較的粒子の大きい空気層を通過するために, 太陽そのもの, また太陽周辺の空は前方散乱がきいて, とくに赤色が強調されると説

明されるのが通例である²⁾。

虹の架け橋は, 空気中に浮かんでいる多くの雨粒 (水滴) に太陽光があたり, その内部で屈折と反射をすることにより生じる。いま仮に太陽を背にして立ったとき, 後ろからの太陽光は自分の前方に通過する (この方向を対日点という)。この光方向と 42 度上向き角度の方向に主虹, また 51 度の上向き角度方向に副虹が観測されるであろう。

太陽の光は水滴に衝突すると, 水滴内で 1 度の屈折, あるいは 2 度の屈折をして水滴から外にでるが, 前者は人間の目に 42 度の角度, 後者は 51 度の角度で到達する。このときの色は赤色の虹に相当する。

具体的には, 対日点から 42 度と 51 度の空に虹の輪が見えることを意味している。

色の並び方は, 一番外側が赤色 (約 42 度) で, 橙色, 黄色と順に変わり, 一番内側が紫色 (約 40 度) である。これに対して, 副虹は逆の色並び方である (内側: 赤色)。

なお, 虹は空間のどこかに位置が決まった 1 個の物体が出す光ではなく, 空中に広く分布している無数の水滴の出す光を見ているのである。

水滴は球形をしているから, その表面に光があたるとき, プリズムとはことなるが, 光が水滴の内部に入るとは間違いのない事実である。その入射光は水滴内で屈折するが, 屈折の程度が光の色によりことなるため 7 色の虹色ができる。これは太陽の光が 7 色の光から構成されていることに起因する。

さて, これまでに説明してきた空気分子, 水滴, 塵などの粒子径は, 10 nm, 100 nm, および 1 μ m などに相当するが, これらの粒子径はナノ粒子, コロイド粒子 (超微粒子), 微粒子とよばれている粒子に対応している。

虹の現象の活用は, 実用的にはメイクアップ化粧品ファンデーション用素材としての利用例が知られている。

これは, 二酸化チタン, 酸化鉄, 雲母など 10~100 nm 径のナノ粒子を 5~20 μ m 径範囲のナイロン, ポリエチレン, ポリメチルメタクリレート, ラテックス粒子表面に, 高速気流中衝撃法により単粒子層被覆すると, 彩度あるいは明度の優れた複合微粒子に改変できる原理が活用されたことになる。

身近な例で説明すると, 電球あるいは蛍光灯などの照明器具を点灯すると, 球あるいは灯表面に塗布された白色の色合が, 明度と彩度の両面で変わるが, これに相当するのが上述の現象である。

すなわち, 太陽の光, または照明の光が, 複合微粒子にあたると, その光は被覆微粒子の間隙から内部の高分子球内に透過し, 屈折して, 再度外にでるのである。このことは虹における屈折現象と同じことである。球内部で 1 度の屈折 (主虹) と 2 度の屈折 (副虹) が可能であれば, 興味ある複合素材になるであろう。

この一例からさらに進展させた粒子効果を, 色材を対象にした場合の活用方法とその方策等について次に説明したい。

3. 臨界粒子径を活用したマイクロ構築技術

3.1 色材工学夏季ゼミナールにみるマイクロサイエンス

粒子が小さくなると、一般に粒子内部に存在する欠陥の数が減るために強度が増すことが知られている。ではどの程度の粒子について、そのようなことが定義できるのであろうか。

この解答は物質により異なるので明確には説明できない。しかし、ある臨界粒子径がそれに相当することは確かである。

臨界粒子径は第一臨界粒子径（数十～100 μm ）と第二臨界粒子径（1 μm ）、さらに現実には第三粒子径（100 nm）に分類できる。

顔料は、このいずれの大きさのものも市販されており、各分野の用途に応じた機能、特性を発揮している。すなわち、顔料の表面積・体積のどちらが有効利用されるかが、上述の臨界粒子径により異なるのである。

この問題は後述することにし、マテリアルサイエンスにおけるマイクロ構築技術の流れを、色材工学夏季ゼミナールの「講演題目」の傾向から考えてみよう³⁾。ただし、顔料に関してのみ主なものをピックアップしてある。

- ・1962年～1969年：顔料への吸着，顔料分散，塗膜の顔料効果，顔料電荷，粉体粒子の生成，メカノケミカルリアクション，表面处理とフラッシング，固体の湿潤熱，カーボンブラック表面における反応，固体表面と濡れ
 - ・1970年～1980年：結晶成長，顔料のヘテロ凝集，顔料ビヒクル相互作用と補強効果，顔料分散，顔料分散と吸着層，粉体混合の界面化学，マイクロカプセル，粉体表面处理，顔料表面改質，顔料分散の動力学，顔料の表面处理と物性，チタン無機顔料の表面特性，磁性塗料と顔料分散，化粧品用顔料，有機顔料の進歩，粉体／高分子複合系における界面
 - ・1981～1990年：顔料分散，分散系の評価，有機電子材料，プラズマによる高分子材料の表面处理，カップリング剤と表面，無機材料と顔料，顔料表面の帯電特性と分散，マイクロカプセル化顔料，顔料の触媒活性と表面改質，顔料分散と界面化学，顔料分散技術の変遷
 - ・1991年～1997年：顔料表面处理と顔料分散，パールマイカ，粘土鉱物の包接機能，顔料表面へのグラフト重合，顔料分散のレオロジー，顔料分散と高分子吸着，気／固界面－気体の吸着，気体による表面处理，固／液界面－高分子吸着と微粒子分散，固／液界面－高分子と金属の相互作用，液相凝集粒子の分散，粉体の表面改質，分散系のレオロジー，粉体塗料，微粒子の界面化学，無機高分子コーティング膜，顔料分散のレオロジー，機能性無機カプセル微粒子
- これらの顔料に関する「講演内容」から理解されるように、界面科学である「分散・吸着・濡れ・電荷・表面物性」などに関するものの多いことがわかる。

3.2 臨界粒子径を活用するマイクロ構築技術とは

一般に、粒子の集合体を扱うときには、凝集・付着・分散などの現象には、臨界粒子径が関与するので十分な配慮の必要がある。ただし、気相と液相中での粒子／粒子間の相互作用には

大きな違いがあるので留意すべきであろう。

気相中ではファンデルワールス引力、液相中では電氣的反発が主役をはたし、関与する。

ブラウン運動による粒子の凝集・合体は、1 μm 程度を境に大きく変わることが知られている。なお、粒子径の議論は通常、10 nm, 100 nm, 1 μm , 10 μm についてなされることが多く、これが臨界粒子径の一つの尺度になるであろう。最近の臨界粒子径の定義については、3.1節で説明したので参考にしていただきたい。

マイクロ構築技術は、粒子表面、界面物性の評価と同時に、複数粒子による複合効果を対象にした考え方である。

色材では、二酸化チタン、酸化鉄、銅フタロシアニン、キナクリドンなどの各系顔料において種々なされているが、この複合効果は「顔料特性に由来する効果と界面に由来する効果」が知られている。

なお、これらは最近の表面分析技術の進歩と電子顕微鏡技術の進歩によるところが多いが、基本的には「思考技法」に依存すべきであろう。分析と観察は、思考の補助手段であることに注意することが望ましい。

結論ではあるが、実験を基盤として成長してきた顔料関係の技術では、今後ともマイクロ構築技術に依存した思考を大切にする必要がある。

いま「顔料の表面改質技法」を中心に索引語を整理すると、その研究の方向性は数多くあることが理解される。

・ surface modification	・ surface improvement
・ surface polishing	・ surface finishing
・ surface treatment	・ surface grinding
・ surface melting	・ surface coating

これらの索引語は、それぞれに異なる表面改質技法であり、独自の技術として利用されているのが現状である。

マイクロ構築技術では、技法の組み合わせを大切に考えるのがキーポイントである。

「自己調和」に対応した「相互調和技術」とでも表現できるだろう。

3.3 動的マイクロ構築技術と花火技術

一見して無関係にみえる技術も、思考の段階では大切に扱うべきである。

色材工学の研究の流れは「色材と界面制御」を課題に展開されているが、これは「色材における複合技術」課題の展開でもある。調和のとれた製品を使用する立場で考えるとき、その製品の評価は大胆な近似ではあるが、〈花火の打ち上げと観客の評価〉に類似している。

花火の美的サイエンスには、光の世界に「音」の評価も加味することが大切であろう。視覚と聴覚にも訴える空間が望まれている。

花火製品は、商品として販売される段階では「静的マイクロ構築技術」の粋であり、打ち上げられた花火は「動的マイクロ構築技術」の成果に対応する。

花火には、割物（菊、牡丹、冠菊、小割浮模様）とボカ物、

半割物, その他(柳, 千輪菊, 昇り曲導)がある。これらの花火玉の断面図をみると, まさに複合粒子の組み合わせに相当している。自己調和のとれた相似構造が活用されており, その成果が打ち上げ花火の美サイエンスとして聴衆に理解されることになる。大いに参考にすべきであろう。

3.4 色材における機能構築微粒子のサイエンス

微粒子に複数の機能を付与して高機能化する考えを, 複合構築と定義する。この手法で調製された微粒子は, 機能構築微粒子と呼ぶことができる。

ここでは, 微粒子の表面(または界面)物性の有効活用(界面の制御)が大切な基礎的事項になる⁴⁾。

なお, 「複合構築」は微粒子の表面に二つ以上の効果的機能を付与する考え方である。また, 「界面制御」は微粒子本来の物性を効率よく発揮させる条件を整備する技術である。

今後の技術展開を予測すると, 乾式系または湿式系での機能構築にかかわらず, (1) 単粒子または(2)複数粒子の活用の方向性が指摘できる。また, 粒子の形成の場としては, (1) 細分化, (2) 構築化に大別される。

単粒子については, 顔料, 触媒, セラミックス, 電磁気材料, 感光材料, 粉末冶金などに用いられる機能構築微粒子が多数開発され, 実用化されている。粒子径・形態を界面制御する微粒子の合成は幅広くなされている^{5)~6)}。

他方, 複数粒子の機能構築微粒子についても, 高分子微粒子, 顔料, 感光材料, 触媒, セラミックス, 医薬品原料, 薬物粒子, 農業粒子など多数の開発と応用がある。

機能構築に関連した技術には, 気相法・液相法・固相法などが知られている。また, 関連技法としてはマイクロカプセル化技法⁷⁾, 表面改質技法, 重合技法などがあり, 化学的・物理化学的・機械的・物理的方法に分類できる。

これまでの研究では, 粒子自体と粒子表面の機能構築が多数なされており, ほとんどの技法が開発されている。通常圧と真空条件下での精密加工は, 目的により使い分けられている。

最近の新しい概念では, ナノハイブリッドパーティクルおよびマイクロハイブリッドパーティクルなどが知られており, 触媒, 感光材料, 電磁気材料方面での粒子調製が進展している。

今後とも, このような混血, 混成概念の微粒子の開発が進展するであろう。また, ナノ粒子の表面改質(正電荷付与)後に, 負電荷の染料分子を吸着させることにより, カラーフィルター用微粒子の開発もなされている。

物理的・機械的な機能構築微粒子の予測

混合とか造粒, 粉碎などの技術が, 課題の微粒子調製の基礎技術である。これまでに多くの基礎研究と応用研究がなされて展開してきたが, 最近ではドライプロセスでの機能構築微粒子設計が話題になっている。

複数の粉体(有機・無機・金属/微粒子, 超微粒子, ナノ粒子など)を組み合わせると, 各種の機能構築微粒子が設計可能である。

図-1には座標軸を用いて「乾式混合における機能構築プロセス概略」が示してある。図に記載してあるように, 座標の設定が考え方のポイントである。

相互作用軸(横軸)~調和軸(縦軸)を利用してあり, 単粒子での複合化は自己調和(self-harmonization), 複合粒子は相互調和(mutual-harmonization)の概念で説明してある。

全体像は「調和制御技術と工学」の概念で整理でき, 有機・無機・金属素材の組み合わせにより各種の機能構築微粒子が製造可能である。

なお, 図中の付着限界粒子径, 臨界粒子径などを配慮した素材設計を行うと, 凝集集合体(コロイド次元あるいは微粒子次元)は, 「自己複合化の凝集体」, または「相互作用複合化材料」を経由して, 「ハイブリッドマテリアル(複合微粒子, カプセル微粒子)」に改変することができる。

上述の微粒子設計には, 奈良ハイブリダイゼーションシステム装置が使用される。その主要部分を図-2に示す。

原理は高速回転する回転盤・羽根と循環回路での微粒子混合

図-1 調和一相互作用座標軸を用いた乾式混合における機能構築プロセス

図-2 奈良ハイブリダイゼーションシステム装置（主要部分）の概略図

花粉の表面状態

単層粒子被覆粉体

図-3 花粉の表面状態とシリカ単粒子層被覆ポリエチレン球

物の処理にある。機構から想像すると、通常の粉碎機を用いても同様な処理が可能と連想するが、現実には不可能である。

微粒子の装置内での滞留時間がポイントである。すなわち、

複合微粒子のような精密加工には、装置内滞留時間を中心にする必要がある。精密加工の必須条件でもある。

最近の実用的な検討から、グラファイト、セメント、トナー、金属粉などの物性改変には、好適な技法として認識されてきた。図-3には、花粉の表面状態とシリカ単粒子層被覆ポリエチレン球の写真を示してある。チゴユリ、ツバメオモト花粉の表面構造に類似の複合微粒子が観察できる。なお、ミツマタ花粉のような表面構造の調製は今後の課題であろう。

シリカとポリエチレンは共に負帯電性を有しており、通常の処理では、不十分なシリカ被覆ポリエチレン球の複合微粒子しか調製できない。高速気流中での衝撃が有効なことについては、粒子間の相互摩擦の程度とポリエチレン球表面のメカノフュージョン現象が加味されていると考えてよい。

あとがき

マイクロ構築技術は、今後とも幅広い分野での展開が期待されている。要するに、微粒子になればなるほど、その粒子表面の特性が有効な機能を発現するのである。

微粒子と超微粒子の境界領域は、とくに研究対象にする必要がある。色材は、従来より微粒子あるいは超微粒子の有効利用の中心分野、場であるから、今後多くの優れた研究と製品化が期待されてもよいと考えている（2000年度色材研究発表会「茂木記念講演」講演内容を中心に加筆した）。

文 献

- 1) (社)色材協会編：“色材工学ハンドブック”，p.190，朝倉書店（1989）
- 2) 斎藤文一，武田康男：“空の色と光の図鑑”，p.13，29，草思社（1995）
- 3) (社)色材協会編：“色材協会70年のあゆみ”，色材，70，133（1997）
- 4) 牧野昇・江崎玲於奈編著：“総予測 21世紀の技術革新”，p.237，工業調査会（2000）
- 5) 小石眞純編著：“微粒子設計”，p.158，工業調査会（1987）；松野昂士，渡辺健一，小野憲次，小石眞純：J. Ceramic Soc. Japan, 104 (10), 945 (1996)；I. Tanaka and M. Koishi: Construction and Building Materials, 13, 285 (1999)；H. Honda, M. Kimura, F. Honda, T. Matsuno, M. Koishi: Colloids Surface A: Physicochemical Engineering Aspects, 82, 117 (1994)；M. Otani, H. Minoshima, T. Ura, K. Shinohara: Advanced Powder Technol., 7, 291 (1996)；伊藤征司郎総編集：“顔料の事典”，p.435，朝倉書店（2000）
- 6) Masumi Koishi: “Fine Particles-synthesis, characterization, and mechanisms of growth”，edited by Tadao Sugimoto, p. 699, Marcel Dekker, Inc., (2000)
- 7) 小石眞純：工業材料，48，70（2000）