エアロゾル法によるハニカム型多孔質体細孔内への粒子沈着

Insertion of Presynthesized Particles in the Pores of
a Honeycomb Structure by an Aerosol ProcessK. Kusdianto^a, 玄 大雄^a, 塚田 まゆみ^b, I. W. Lenggoro^{a,b*}

K. Kusdianto, Masao Gen, Mayumi Tsukada, I. Wuled Lenggoro

Received 18 August 2014; Accepted 31 August 2014

A gas-phase method for spraying charged aerosols was proposed to insert presynthesized particles in a honeycomb structure. The fabricated structure, based on anodic aluminum oxide, had pores with an average diameter of 5.5 μm . When the fabricated structure was conductively coated and connected with a negative voltage, the positively charged ($\sim 1 \mu\text{m}$) particles were located deep inside the pore canal (with a depth up to 130 μm) of the structure. These insertions were observed by scanning electron microscopy and confirmed by fluorescence microscopy. Numerical simulations also showed that the electrostatic effect is the main driving force for inserting the particles.

Keywords: Coating, Porous solid, Surface structure, Spray, Anodic aluminum oxide

1. 緒 言

機能性粒子を多孔質体の細孔に担持すると粒子固有の性質を発現することが期待される。このため、ナノサイズやマイクロサイズの粒子を基板などのマトリックス（母材）に固定する方法の確立は高品位機能材料を製造する際に重要である。電気化学的陽極酸化法で作成されたアルミナ（anodic aluminum oxide, AAO と略す）基板は多様な多孔質体を形成できるため、そのマトリックスとして幅広く用いられている¹⁾。AAO はセルと呼ばれるアスペクト比（細孔の直径に対する長さの比）の高い精細な直線状の円筒形細孔をもつアルミナが最密充填したハニカム状の構造を持つことが特徴である。

これまで、AAO をベースとする多孔質体への粒子の担持には、主として液相法（電気泳動法やディップコーティングなど）が用いられてきた²⁾。一方、気相法では、CVD 法³⁾、マグネトロンスパッタリング法⁴⁾、原子層堆積法⁵⁾、プラズマ析出法⁶⁾ のような気相析出に基づいた方法が報告されている。これらの気相法ではガスから膜（または、粒子膜）を多孔質体に析出させる手法が取られ、予め気相に分散した粒子を多孔質体の細孔内部に沈着させた報告はない。気相法では高品位の粒子状材料の合成が可能であることから予め合成した粒子を多孔質体のマトリックスの細孔に侵入・沈着させる気相法を開発することは非常に有効なものと考えられる。さらに、合成粒子を液中に分散させれば、粒子の気相分散に噴霧法も適用できる。

本研究では、予め生成した粒子を液中に分散後、静電噴霧システムにより帯電エアロゾル粒子を発生させ、陽極酸化アルミナ（AAO）多孔質体に担持させる方法に着目した。これまで、帯電エアロゾル粒子が多孔質体細孔内部へ侵入し、粒子沈着するメカニズムについて調べた研究はなく、これを明らかにすることにより、アスペクト比が高い細孔内への気相粒子の沈着の可能性について検討する。

a 東京農工大学 大学院生物システム応用科学府
(〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)
Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology
(2-24-16 Nakacho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

b 東京農工大学 工学部 化学システム工学科
(〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)
Department of Chemical Engineering, Tokyo University of
Agriculture and Technology
(2-24-16 Nakacho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

* 責任著者連絡先 wuled@cc.tuat.ac.jp

Fig. 1 Aerosol process (chamber) for inserting particles in the pore structures
Two kinds of substrate conditions, case 1 and 2, were used as a target deposition.

2. 実 験

作成した静電噴霧装置を **Fig. 1** に示す。ステンレス (SUS 304) 製の内径 0.1 mm のキャピラリーに、直流電源から 3.2 kV 正に印加した⁷⁾。コロイド粒子懸濁液はポンプでキャピラリーに供給し、エアロゾル化して帯電粒子を発生させた。この際、シースガスとして二酸化炭素を 1 L/min 導入した。噴霧チャンバ内に発生した液滴 (エアロゾル) は 373 K の加熱部を経由することで乾燥し、コロイド粒子凝集体を形成する。

ここでは、この凝集体を噴霧法で生成した「粒子」と称する。このコロイド粒子には Lee and Meisel⁸⁾ の方法で合成した銀コロイドを用いた。また、生成した粒子を蛍光顕微鏡観察するために、蛍光物質であるローダミン 6G (和光純薬製) をトレーサとして銀ナノ粒子に混合した⁹⁾。また、噴霧チャンバ内には、液滴の帯電を抑制して過剰な分裂を防ぐため⁷⁾、荷電中和器 (Am-241) を設置した。この位置を調節することにより、安定な数十 μm 程度の液滴を噴霧させるのに必要な正電荷を適量残すようにした。このようにして得られたコロイド液滴から生成した粒子は正に帯電していることがこれまでの知見より得られている¹⁰⁾。

噴霧乾燥により生成した粒子は噴霧用のキャピラリー先端から 100 mm 離して垂直に配置した AAO 基板に、沈着時間を $1, 10, 60\text{ min}$ と変化させて沈着させた。AAO 基板は、アルミニウム板 (99.99%, (株) ニラコ) の陽極酸化で電気化学的に作成した。陽極酸

化ではアルミニウム板を脱脂後、酸化被膜を除き¹¹⁾、窒素ガス中で乾燥した後、約 283 K の冷却槽においた自製のセルに設置した。アルミニウム板にリン酸水溶液中で 120 mA の定電流を 200 min 流し、細孔を作成した後、細孔径を増加させるために、 303 K のリン酸溶液に 10 min 間浸漬した¹²⁾。こうして作成した多孔質基板から、(i) 非導電性 AAO (後処理無し)、および、(ii) 導電性 AAO (膜厚 10 nm 程度の白金をコーティング) の二種類の基板を作成した。(ii) 導電性 AAO の作成にはイオンコータ (日本電子製, JFC-1100) を用い、白金を 1 min ずつ 3 回コーティングした。なお、粒子の沈着では (ii) 導電性 AAO、および、比較のためのシリコンウェハ (ドーパのない高純度単結晶シリコン (100), ミヨシ有限会社製) を基板として用いた場合には、**Fig. 1** に示したように負の電源 (-1.0 kV) を導電性部分に接続した¹³⁾。

沈着粒子の観察には蛍光顕微鏡 (オリンパス製 BX 53 を用い、対物レンズ 10 倍にて、赤色蛍光プロテイン (RFP) フィルタでローダミン 6G の吸収波長 ($\sim 550\text{ nm}$) を除いて観察した。蛍光を発する粒子は光学顕微鏡で 1 atm 下で検出できるが、像の大きさは実際とは異なることがよく知られている^{14, 15)}。そこで比較のため走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JSM 6520)、および、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子製, JSM-6330 FS) による観察も行った。なお、観察面は基板をスプレーノズル側から見たもの (以下、上部表面像とよぶ)、ならびに、スプレー

Fig. 2 SEM images of AAO substrate before used for deposition
Top surface with (a) low and (b) high magnification, and (c) cross section (pore canal)

ノズルと平行な面で機械的に切断したもの（断面像とよぶ）とした。

3. 結果および考察

作成し粒子沈着実験に用いる前の AAO 基板の SEM 写真を **Fig. 2** に示す。(a), (b) は上部表面像, (c) は断面像である。直径数 μm 程度の細孔が表面の広い範囲にわたって一様に作成され, 開口部の平均細孔径は約 $5.5 \mu\text{m}$ であった。Fig. 2 c から, 細孔の深さは $150 \mu\text{m}$ を上まわっていた。

エアロゾル粒子の沈着は, まず平坦な基板（シリコンウェハ）を用いて行った。**Fig. 3** に沈着時間 60 min, 負電圧（ -1 kV ）を印可して粒子を噴霧した基板の SEM と蛍光顕微鏡像を示す。個数密度, すなわ

Fig. 3 (a) SEM and (b) fluorescence images of particles (Rhodamine 6G-Ag particles) deposited on the flat (Si) surface after particle deposition (60 min) The substrate was connected to -1 kV during deposition.

ち, 蛍光顕微鏡画像単位面積当たりの明点の個数は, SEM 像の単位面積当たりの粒子個数と同程度であった。このことより本研究で基板への沈着に用いた粒子は, 両観察手法で検出できていた。SEM 像には噴霧乾燥法で作成した粒子によく見られる皺のある粒子 (**Fig. 3 a**) が観察され, 噴霧された懸濁液は気相で乾燥して粒子化した後に基板に到達していると考えられる。

Fig. 4 に沈着時間 1 min で導電性 AAO に沈着した粒子の蛍光顕微鏡と SEM 像を示す。蛍光顕微鏡では, 上部表面 (**Fig. 4 a**), 多孔質部 (**Fig. 4 b**) の双方に粒子の沈着が見られた。細孔内部への粒子の侵入は深さ $130 \mu\text{m}$ 程度まで観察された。Fig. 2 d の SEM 像でも細孔内に侵入した粒子が観察され, 左図の破線の円が示すような蛍光顕微鏡と同等な低倍率では粒子の判別がしづらい領域にも, 像を拡大すると右図のように $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子の存在が多数認められた。

Fig. 4 Fluorescence and SEM images of conductive AAO substrate after particle deposition (1 min)

Fig. 5 (a) Fluorescence images of top surface and SEM images of (b) top surface and (c) cross section (pore canal), after particle deposition (10 min.) on conductive AAO substrates. Arrows show particles.

細孔内まで粒子が到達した理由には、正に帯電した粒子が負電圧を印可した基板に静電気力で引き寄せられたことが考えられる。そこで、粒子が静電気力で動く速度と拡散で動く速度を計算¹⁶⁾した。その結果、拡散による沈着速度が 10^{-6} m/s オーダーであるのに対し、静電気力による沈着速度が 10^{-1} m/s オーダーと桁違いに大きく、静電気が沈着を支配していることがわかる。なお、本研究のように細孔径が数ミクロンの場合、導電性をもつ白金は、スパッタリングにより多孔質体の細孔の壁を覆うことができる⁵⁾。このように作成した多孔質基板に負の電圧を印加すると、帯電粒子と強い電場をもつ基板間の静電気力が増す。正に帯電した粒子が負電圧をかけた基板にクーロン力の増加により引き寄せられ、基板の帯電のパターンを調整すると、帯電粒子を任意の位置に選択的に沈着させることも可能である^{10, 17)}。**Fig. 5** に導電性 AAO に 10 min 粒子を沈着させた場合の結果を示す。沈着時間を増加させると沈着した粒子の個数密度は増加した。シリコンウェハ上に沈着した粒子 (**Fig. 3**) と導電性 AAO の表面に沈着した粒子 (**Fig. 5**) の上部表面像において粒子部分が占める面積の割合を沈着時間 60 min あたりの値で求めると、前者では 3.25×10^{-2} 、後者では平均 2.20×10^{-4} と大きく違っていた。

導電性コーティング層が帯電エアロゾルの沈着に及ぼす影響についても調べた。**Fig. 6** は非導電性 AAO 基板を用いて 60 min 沈着させた場合の構造体の上部表面と断面の蛍光顕微鏡像である。非導電性基板の細孔溝 (断面像) には、60 min 沈着させても粒子は観察されなかった (**Fig. 6 b**)。一方、上部表面に沈着した粒子の個数も導電性基板の場合に比べて少なかった。

Fig. 6 Fluorescence images of (a) top surface and (b) cross section (pore canal), after particle deposition (60 min) on non-conductive AAO substrate

た。非導電性基板の場合、負の電圧も印加していなく、基板まわりの電界が導電性基板を用いた場合と違い有効ではない。そのため、正に帯電した粒子と基板表面の間に静電引力が働かなかったものと考えられる。

基板まわりの電界分布から粒子の細孔内への侵入の可能性を調べるために、チャンバおよび細孔周辺の電界分布を、有限要素法に基づいた数値計算ソフト (COMSOL Multiphysics Ver. 4.3, Stockholm, Sweden) を用いて計算した。まず、**Fig. 7 (a)** に示すチャンバ全体の電界分布を、導電性 AAO を用いた沈着実験と同じ条件で計算した。用いた境界条件は図中に示す。この結果より、基板表面に粒子が到達する直前の電場は 2.2×10^4 V/m であり、基板表面 (-1 kV) と基板から $200 \mu\text{m}$ 程度 (スプレーノズルに近い地点) までの電位差は、約 4.4 V と求められる。この値を、単一細孔を含むように切り出した計算領域 (幅 $9.5 \mu\text{m}$ 、高さ $210 \mu\text{m}$ 、細孔部は深さ $140 \mu\text{m}$ 、直径 $5.5 \mu\text{m}$ 、**Fig. 7 a** 右に切り出した様子、**Fig. 7 b** 左にその実際の縦横比の図を示す) の入口 (上部) と下端の電位差とした。細孔の入口付近の電界と電気力線の計算結果を **Fig. 7 b** 右に示す。電界中の粒子速度は粒子の荷電数と電界に比例するので、帯電粒子は電気力線に沿って、クーロン力に従い動くと考えられる。例えば、A-A', B-B', や C-C' が、帯電粒子の移動経路で、発生させた粒子の一部は電界のパターンに沿って細孔深部まで達するものと考えられる。

4. 結 言

気中に浮遊した粒子の多孔質体細孔内の固定化に成功した。数ミクロンの径の細孔をもつ多孔質体表面に導電性を付与すると、 $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子を深さ $130 \mu\text{m}$ 程度まで細孔の内部に侵入させ、沈着させることができた。一方、導電性を付与しないとこのような沈着粒

Fig. 7 Numerical simulation of electric field distribution in (a) deposition chamber and (b) single pore model part; calculation region (left) and simulation results with lines of electric force (right side)

子は観察されなかった。エアロゾル法を用いた本手法は、液相を経由する場合のような複雑な後工程を必要としない。また、粒子の種類の制約を受けにくい、半導体や金属、金属酸化物、高分子などの広範な材料製造への適用可能性が高い。

[謝辞] 本研究遂行にあたり、滝山博志教授（東京

農工大学大学院工学研究院）の協力をいただいた。本研究は日本学術振興会・科学研究費補助金・基盤研究(C) (KAKENHI, No. 10304403), 文部科学省・科学研究費補助金・新学術領域研究“ASEPH” (No. 20120010), および、インドネシア共和国国費博士留学生制度の援助を受けた。記して謝意を表す。

References

- 1) Shimizu, T., Y. Sumita, F. Inoue, T. Minokuchi, S. Shingubara, S. Otsuka and K. Takase: “Fabrication of an array of Ni/NiO nanowire-ReRAM using AAO template on Si”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **10**, 476-479 (2012)
- 2) Kusdianto, K., M. N. Naim, K. Sasaki, and I. W. Lenggono: “Immobilization of colloidal particles into

- sub-100 nm porous structures by electrophoretic methods in aqueous media”, *Colloids Surf., A.*, **459**, 142-150 (2014)
- 3) Ortega-Cervantez, G., G. Rueda-Morales and J. Ortiz-Lopez : “Cold-wall CVD carbon nanotube synthesis on porous alumina substrates”, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **20**, 403-407 (2009)
 - 4) Wong-ek, K., P. Eiamchai, M. Horprathum, V. Patthanasettakul, P. Limnonthakul, P. Chindaudom and N. Nuntawong : “Silver nanoparticles deposited on anodic aluminum oxide template using magnetron sputtering for surface-enhanced Raman scattering substrate”, *Thin Solid Films*, **518**, 7128-7132 (2010)
 - 5) Martinson, A. B. F., J. W. Elam, J. T. Hupp and M. J. Pellin : “ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells”, *Nano Lett.*, **7**, 2183-2187 (2007)
 - 6) Losic, D., M. A. Cole, B. Dollmann, K. Vasilev and H. J. Griesser : “Surface modification of nanoporous alumina membranes by plasma polymerization”, *Nanotechnology*, **19**, 245704 (2008)
 - 7) Lenggoro, I. W., K. Okuyama, J. F. de la Mora and N. Tohge : “Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis”, *J. Aeros. Sci.*, **31**, 121-136 (2000)
 - 8) Lee, P. C. and D. Meisel : “Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols”, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3391-3395 (1982)
 - 9) Chen, Y., K. Munechika and D. S. Ginger : “Dependence of fluorescence intensity on the spectral overlap between fluorophores and plasmon resonant single silver nanoparticles”, *Nano Lett.*, **7**, 690-696 (2007)
 - 10) Lenggoro, I. W., H. M. Lee and K. Okuyama : “Nanoparticle assembly on patterned “plus/minus” surfaces from electrospray of colloidal dispersion”, *J. Colloid Interface Sci.*, **303**, 124-130 (2006)
 - 11) Proenca, M. P., C. T. Sousa, D. C. Leitao, J. Ventura, J. B. Sousa and J. P. Araujo : “Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization”, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 5238-5240 (2008)
 - 12) Li, A. P., F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gosele : “Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina”, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023-6026 (1998)
 - 13) Gen, M., S. Ikawa, S. Sagawa and I. W. Lenggoro : “Simultaneous deposition of submicron aerosols onto both surfaces of a plate substrate by electrostatic forces”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **12**, 238-241 (2014)
 - 14) Hiraga, T., Y. Iketaki, T. Watanabe, H. Ohyi, K. Kobayashi, N. Yamamoto, T. Mizokuro and M. Fujii : “Nanometer scale marker for fluorescent microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 073701 (2005)
 - 15) Wei, Q., H. Qi, W. Luo, D. Tseng, S. J. Ki, Z. Wan, Z. Gorocs, L. A. Bentolila, T. T. Wu, R. Sun and A. Ozcan : “Fluorescent Imaging of Single Nanoparticles and Viruses on a Smart Phone”, *ACS Nano*, **7**, 9147-9155 (2013)
 - 16) Hinds, W. C. : “Aerosol technology : Properties, behavior, and measurement of airborne particles”, John Wiley & Sons, New York (1999)
 - 17) Krinke, T. J., H. Fissan, K. Deppert, M. H. Magnusson and L. Samuelson : “Positioning of nanometer-sized particles on flat surfaces by direct deposition from the gas phase”, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3708-3710 (2001)