粒子アセンブルを目指した技術開発

Development of New Handling Techniques for Particle Assemblage

小 林 幹 彦*, 檀 武 弘*, 不動寺 浩*, 新 谷 紀 雄*

Mikihiko KOBAYASHI, Takehiro DAN, Hiroshi FUDOUZI, Norio SHINYA

Key Words : Particle Assemblage, Ordered Mixture, Particle Arrangement, Electrification

1. はじめに

近年、急速な発展を遂げたエレクトロニクス技術の根幹をなす思想は「集積化」および「高機能化」の2つのキーワードで表現できるであろう。IC（集積回路）を例にとると、1個のICの中に総計が1億個にも及ぶ整流器、増幅器、抵抗、コンデンサー等の素子が集積化されて、IC自身が1つの装置に相当する高度な機能を持っている。

この思想を材料分野に移植し、ICにおけるようにいろいろな機能を持つ素材を集積化し、素材の機能をうまく連動させる技術を開発できたならば、材料自身に機械部品や電子部品、さらには装置に相当するような高度な機能を発現させることも不可能ではないであろう^{1, 2)}。

本記事の「粒子アセンブルを目指した技術開発」は、このような考えに基づいて、より高機能な材料を創製する手段として提案するものである。

ICにおける個々の素子に相当するものとして、粉体粒子を考えている。いろいろな機能を持つ素材の粉体化は比較的容易であり、ある特定の機能を発現する素材を粒子として入手することは、ほとんどの場合、可能である。また、リソグラフィ技術に相当する技術は、粒子アセンブル技術である。

基本的な粒子アセンブル技術として、粒子への機能付与や多機能化技術、およびそれらの粒子を精密に集積しデバイスや材料とする技術がまず考えられる。そこで、われわれは、粒子への機能付与・多機能化のために、親粒子に子粒子が付着したオーダードミクスチャーの作製技術^{3, 4)}を、また粒子の集積化のためにビームを利用した粒子の配列技術⁵⁾を、それぞれ開発している。以下でその成果を順に述べる。

2. 粒子への機能付与、多機能化に関する研究

2.1 オーダードミクスチャー作製技術の概要

粒子アセンブルでは、ある場合には親粒子1個と子粒子5個からなるオーダードミクスチャー、別の場合には親粒子1個に対して子粒子10個のオーダードミクスチャーというように、粒子の混合比を自由に制御できることが望ましい。このようなことが可能な方法として、親粒子と子粒子をそれぞれ逆極性に帯電させ、両者を静電気力で複合化させようとする強制帯電法を開発した^{6, 7)}。本法は粒子の種類によらずに適用可能なこと、帯電量を制御することにより混合比を調節できること、さらに子粒子同士が同極反発のために、親粒子に均一に分散して付着するというメリットがある。

2種類の粒子の単なる混合でも、両粒子の接触電位差が大きい場合には、それぞれ逆極性の帯電が生じ、静電気力によるオーダードミクスチャーが形成される⁸⁾。しかし、この場合には粒子の組合せに大きな制約があり、普遍的なオーダードミクスチャー製造法とは言い難い。

オーダードミクスチャー作製のための強制帯電処理装置の模式図を図1に示す。試料を帯電させる帯電室は、一端封じの真鍮製円筒容器で、それぞれ親粒子および子粒子の帯電のために2室ある。それぞれに試料

1997年12月2日受付

*金属材料技術研究所 第5研究グループ

(〒305-0047 つくば市千現1-2-1) TEL. 0298-59-2425

National Research Institute for Metals

(1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, 305-0047)

(著者紹介)

小林幹彦

昭和56年京都大学工学研究科修了、科学技術庁金属材料技術研究所入所、現在同所第5研究グループ第1サブグループリーダー、工学博士。

専門：液相プロセス、現在液相法を適用した粒子配列技術とその応用について研究している

図1 粒子強制帯電装置によるオーダードミクスチャー作製の模式図

図2 ファラデーケージ中の電荷量の変化の例

粒子を装入し、開口部を蓋で閉じた後、帯電室に正及び負の直流高電圧を印加する。この際、帯電室に圧電素子で振動を加え、試料粉末の転動を促した。所定時間後に、2つの帯電室の蓋を同時に取ると、帯電室内の試料粉末は同極に帯電しているので反発しあって、開口部より飛び出す。その際に親粒子及び子粒子が同一空間を通るように帯電室を配置すると、その領域内を通過する時に静電引力でオーダードミクスチャーが生成する。

2.2 粒子の帯電量

図1に示した装置で実際に粒子を帯電させることができるのか、また混合比を決定する最も重要なパラメータである粒子の帯電量を制御できるかを調べるために、次のようにして1個当りの帯電量を求めた。

図3 粒子帯電量と印加電圧の関係
実線：誘導荷電による導体粒子の最大帯電量(式(1)および本文参照)

図1の装置で1つの帯電室だけを使って粒子を帯電させ、飛び出した粒子が落下する位置にファラデーケージを置き、ファラデーケージ中の電荷量をモニターする。例えば直径400 μ mの金粒子を使うと、ファラデーケージ中の電荷量は、図2のように変化する。測定電荷量は周囲の雑音によりほぼ一定の速度で増加している。しかし、測定中に粒子が飛来すると電荷量が大きくジャンプする。これは飛来した粒子が帯電していたため、ジャンプ幅は粒子の帯電電荷に相当すると考えられる。ジャンプした電荷量の総和を、測定終了後に数えたファラデーケージ中の粒子数で割り、粒子1個当りの平均帯電量を計算した。

帯電室への印加電圧を変えて測定を行った結果を、図3に白丸で示した。ばらつきは大きいですが、全体としては正の相関が認められ、印加電圧が高くなるほど帯電量が大きくなる。従って、印加電圧で粒子の帯電量が制御できるといえる。

なお、印加電圧を0にして帯電室に振動を加えるだけでも、粒子はやや負に帯電する。これは粒子(Au)と帯電室(真鍮)との接触電位差による帯電と考え、仕事関数の大きい粒子が負に帯電する筈であり、実験結果と一致する。

誘導荷電による導体粒子の最大帯電量 q (C)と印加電界強度 E (V/m)の関係は、式(1)で表される⁹⁾。

$$q = 1.65 \times 4\pi\epsilon_0 r^2 E \quad (1)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率(8.8541 $\times 10^{-12}$ F/m)、 r は粒子の半径(m)である。

帯電室と対向接地電極がそれぞれ平行平板電極とした場合の、 q と印加電圧の関係を式より求め、結果

図4 半導体化BaTiO₃粒子の走査電子顕微鏡写真
(a) 強制帯電処理によるInとの複合化後、(b) 強制帯電処理前

を図3に実線で示した。図3の結果は、実線の最大帯電量をはるかに越えて粒子が帯電することを意味する。これは帯電室出口で電界集中がおり、平行平板の場合よりも高い電界が粒子に印加されたためである。電界解析を行うと、最大で平行平板とした場合の10倍以上の電界となり、しかも帯電室の出口付近で、電界強度が大きく変化していることがわかった。従って、図3のデータがばらついているのは、粒子が帯電室の出口のどの部分を通るかによって粒子に印加される最大電界強度が変わり、従って帯電量も変わるためと考えられる。

半導体化BaTiO₃粒子や、直径400μmのジルコニア粒子についても同様の結果が得られており、本帯電装置によりさまざまな粒子に対して、極性と帯電量の制御が可能と思われる。

2.3 オーダードミクスチャーの作製

直径約400μmの半導体化BaTiO₃粒子を親粒子、直径約20μmのIn粒子を子粒子にして、作製したオーダードミクスチャーの写真を図4(a)に示す。また、図4(b)は親粒子の半導体化BaTiO₃粒子の写真である。図4(a)、(b)から、オーダードミクスチャーではIn粒子が多数表面に付着していることがわかるが、さらに表面を拡大すると、In粒子は同極反発により分散して付着していることが確認された。

In粒子はBaTiO₃粒子表面に、静電気力で付着してオーダードミクスチャーとなるが、時間と共に電荷は中和して失われていく。従って、最終的には通常の粒子間の付着と同様にファンデルワールス力で付着することになる。ただしこの場合、Inの粒子径が20μmと大きく、また金属で比重が大きいこともあり、取扱中の衝撃で一部のIn粒子は離れてしまった。今回作製した粒子は静かに取り扱うことで、複合化状態は保たれるが、熱処理や接着剤等による付着力の強化は今後

図5 半導体化BaTiO₃の抵抗の温度依存性
(a) 粒子充填層、(b) 焼結体ディスク、
(c) Inとのオーダードミクスチャーの充填層

の検討課題である。

2.4 オーダードミクスチャー作製技術の応用

2.4.1 PTC粒子集合体の低抵抗化^{10, 11)}

半導体化BaTiO₃粒子充填層の抵抗の温度依存性、およびその焼結体ディスクの抵抗の温度依存性を、図5にそれぞれ(a)、(b)で示した。粒子充填層の場合は、透明石英管に詰めて、棒状の電極で両端から一定荷重を掛けながら測定を行っている。ディスクは充填層を作ったのと同じ組成の粒子をプレスして成形した後、熱処理して作製している。それぞれ試料と電極の間にはIn箔を入れて測定を行った。なお、ディスク試料は、充填層と同じ形状に成形したので、充填層との電気抵抗の比較においては、測定値をそのまま使っている。

図に見られるように、半導体化BaTiO₃はある温度範囲で、温度の上昇と共に電気抵抗が急激に上昇する、いわゆるPTC特性を持つ。この特性は結晶粒界

の性質に起因しており、多結晶の粒子、あるいはその充填層もPTCの機能を発現する。

図5では粒子充填層は、確かにPTC特性を示し、抵抗変化の割合は変わらない。しかし、抵抗の絶対値は充填層の方が2桁以上高くなる。これは充填層の場合、粒子接触面での抵抗が大きいと考えられる。

そこで2.3項で作製した半導体化BaTiO₃とInのオーダードミクスチャーを用いることとした。このオーダードミクスチャーで充填層を作ると、半導体化BaTiO₃粒子同士は必ずInを介して接触する筈である。Inはセラミクスとの接合界面でショットキーバリアを形成せずオーミックな抵抗を示すと言われており、界面での抵抗を下げると考えられる。オーダードミクスチャー充填層の抵抗の温度依存性を測定した結果は、図5中に実線(c)で示されるように、PTC特性を損なわずに抵抗値を焼結体の抵抗値に近づけることができた。

Inが互いに接触してローカルな電導性のネットワークを作ると、ネットワーク内部の半導体化BaTiO₃粒子の寄与がなくなり、全体としてPTC特性が劣化する。ここで述べた強制帯電を利用した方法では、先にも述べたようにIn粒子が反発し合い、分散して付着するのでInがネットワークを作ることは考えられない。

一般にセラミクスは高温で粉末を焼結して成形体を作る。しかし、機械的強度を必要としない場合には、粒子を適当な溶媒に分散させ、簡単にPTC特性を示す塗・被膜を作るといったことが考えられる。その際に、オーダードミクスチャーを用いると、粒子間の接触界面の悪影響を避けることができる。

塗・被膜の比抵抗が焼結体の比抵抗と同じ程度まで下がると、成形が自在なヒーターとして用いるような応用が考えられる。また、成形時の熱処理が不要であることから、デバイスとの集積を行えるといった利点もあり、さまざまな応用が開けると期待される。

2.4.2 PTC特性とNTC特性の複合化^{4,12)}

電気抵抗の温度依存性がV字型となるような材料は、電源投入時の突入電流の抑制、回路異常時の過電流防止、スイッチング機能等広い範囲に応用が期待される。V型の電気抵抗の温度特性は、PTC特性とNTC特性を加算したものと考えられる。そこで、PTC粒子とNTC粒子の複合化により上記の特性を得ることを試みた。

PTC粒子とNTC粒子の単なる複合化では、接触面での抵抗値が高くなることは明かである。これを避け

図6 PTC粒子、NTC粒子及びIn粒子の階層的オーダードミクスチャー

図7 PTC-NTC-Inの階層的オーダードミクスチャー充填層の抵抗の温度依存性

るためには、PTC粒子とNTC粒子の間に、必ずIn粒子を挟むようにする工夫が必要である。そこでまず、NTC粒子とIn粒子のオーダードミクスチャーを作製し、さらにこのオーダードミクスチャーをPTC粒子と複合化させたと、親粒子の周囲に、孫粒子のInを周囲に配置した子粒子のNTC粒子が配置されるという、階層的なオーダードミクスチャーを作製した¹³⁾。その概念図を図6に示した。

このオーダードミクスチャー充填層の抵抗の温度依存性を図7に示す。図7は、電気抵抗がV型の温度依存性を示し、2つの粒子の機能を加算できることがわかった。ただし、PTCの焼結体ディスクとNTCの焼結体ディスクを重ねて測定した結果と比較すると、V

型の極小部分の抵抗値がかなり高くなる。これは NTC-In のオーダードミクスチャーと PTC 粒子との強制帯電処理の際、NTC-In のオーダードミクスチャーからの In 粒子の脱落が観察されており、PTC 粒子と NTC 粒子との間に介在すべき In 粒子がかなり脱落したためと考えられる。

図 6 の階層的オーダードミクスチャーは、PTC 特性と NTC 特性を加算した多機能粒子といえる。これらの例で示されるように、強制帯電処理によるオーダードミクスチャー作製技術は、粒子の組合せに制約を受けることのない、粒子への機能付与および多機能化の有力な手法である。

3. ビームを利用した粒子の集積化に関する研究

3.1 粒子配列技術の概要

前章で述べたように粒子を複合化すると、粒子への機能の付与や多機能化が可能となり、さまざまな応用が期待される。さらに進んで、多種の粒子を集積し、それらの機能を連動させた、高度な機能の材料やデバイスを創製するには、粒子を精密にかつ大規模に集積することが求められる。すなわち、特定種類の粒子を特定の位置に配置する精密さと、ある程度の大きさになるまで集積させる効率性・量産性が必要となる。

そこで、われわれは電子ビーム、イオンビームを利用して粒子を配列する位置を決め、静電気力により粒子を帯電位置に誘導する方法を開発している¹⁴⁻¹⁹⁾。ミクロンオーダーの粒子サイズでは、静電気力はファンデルワールス力や重力に匹敵する大きさであり、また力の作用範囲が広いので、粒子の誘導は十分に可能である。

電子ビームやイオンビームによるパターンニングは、微細加工技術と関連して発展しており、微細なパターンの粒子配列にも適用可能と考えられる。

電子ビームやイオンビームを用いた粒子の集積による材料創製を、図 8 に模式的に示す。基板上を電子ビームまたはイオンビームで、あるパターンに沿って走査すると、基板に負または正の帯電パターンが作られる（描画）。粒子をパターンの近傍に持ってくると、粒子は静電気力でパターンに引き寄せられ、パターン上に吸着する（配列）。吸着した粒子はなんらかの方法で動かないようにし（固定）、再び描画、配列を繰り返す。その際、近傍に持ってくる粒子の種類を変えてやると、複数種類の粒子で配列体を作ることができ、さらに積層して立体構造を作ることができる。

図 8 ビームを用いた粒子の集積による材料の創製

ビームによる粒子配列では描画、配列、固定の3つの要素技術が必要であり、それぞれ開発を行っている。ここではモデル粒子として直径 $5\mu\text{m}$ の真球 SiO_2 を、平滑で高絶縁性の多結晶 CaTiO_3 基板に並べた結果について、描画、配列、固定及び積層の順に述べる。なお、粒子としては SiO_2 のような絶縁体だけではなく、金属粒子や半導体粒子も配列可能であることは確認している。

3.2 粒子配列結果

3.2.1 描画^{14, 15, 16)}

帯電像形成のために、電子ビームおよびガリウムイオンビーム両方が使えるデュアルビーム装置を試作した。図 9 に示すように電子ビーム用鏡筒とガリウムイオンビーム用鏡筒を備えており、コンピュータ制御により、どちらのビームでも、任意の帯電パターンを作ることができる。

図 10 (a), (b) はそれぞれ電子ビームおよびイオンビームで描画した結果である。電位コントラスト法では、正に帯電した領域は黒く、負に帯電した領域は白く見える。図よりわかるように、電子ビーム描画では描画領域は負に帯電すると推定される。一方、イオンビーム描画の場合は黒いパターンとなり、正の帯電パターンが形成されるようである。これらは表面電位計による直接測定でも裏付けられた。帯電パターンの

図9 帯電描画のためのデュアルビーム装置
(a) 電子ビーム用銃筒, (b) イオンビーム用銃筒,
(c) 試料室

図10 電位コントラスト法で観察した帯電描画像
(a) 電子ビーム描画, (b) イオンビーム描画

正負を制御できるので、コロナ放電や摩擦を利用して帯電させた粒子を配列する場合には、粒子の帯電電荷の正負に応じた帯電パターンを選ぶことができる。

電子ビームおよびイオンビームのスポット径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるが、基板に照射した際の散乱および帯電後の電荷の拡散により、帯電領域はスポット径以上にまで広がる。帯電領域の広がりには主としてドーズ量により決まり、ドーズ量が多いほど大きくなる。例えば、電子ビーム描画を行う場合、後述の配列結果を

図11 線状に配列した粒子像

考慮にいと、最適な加速電圧は $10\sim 20\text{ kV}$ 、最適ドーズ量は $1\text{ pC}/\mu\text{m}^2$ 以下と思われる。イオンの方が電子より重く動き難いので、一般にイオンビーム描画の方が電子ビーム描画の場合よりも帯電領域の広がりが少なく、最適条件での帯電幅はイオンビームの場合約 $7\text{ }\mu\text{m}$ 、電子ビームの場合約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。

基板は高絶縁性であるが、それでも帯電電荷は時間と共に拡散し、さらには消失していく。しかし、描画後にすぐ後述の配列処理と同じ操作（液に浸漬）をしてから帯電像を観察すると、線幅がやや広がっているが帯電像はそのまま残っていることがわかった。また、表面電位計による測定でも配列操作の時間（最大数分）程度では、電荷は殆ど減衰しないことが示された。従って、本プロセスにおいては帯電像の時間経過による劣化は問題にならないと思われる。

3. 2. 2 配 列^{17, 18)}

帯電パターンの近傍に粒子を持ってくるために、描画した基板を粒子分散液に浸漬した。帯電を保持するために、溶媒は不活性で非極性のものでなければならず、フッ素系の溶媒を用いている。

予備実験で最適な粒子分散濃度および浸漬時間を決めた。分散濃度が $10^5/\text{ml}$ 以下ではパターン上に粒子は殆ど付着せず、 $10^7/\text{ml}$ 以上では、ノイズ粒子と呼ばれるパターン以外の部分に付着する粒子が多数現れる。また、付着粒子数は浸漬時間に対してほぼ直線的に増加するが、特に浸漬初期の数秒間は急増し、以後は漸増する。

図11は、線状の帯電パターンを描いた基板を、分散濃度 $3\times 10^6/\text{ml}$ の液に30秒間浸漬して得られた粒子像である。粒子が10列分程度に広がり、また重なりあって直線上に配列していることがわかる。浸漬時間を短くすると、線幅は狭くなり、粒子の重なりも無くなるが、線上に粒子の欠損がみられるようになる。

すなわち、連続的な線とならない。

直線状に配列した粒子の光学顕微鏡像をデジタル画像化し、画像解析ソフトを使い、粒子の付着位置分布を調べた。その結果、線に平行な方向には均一分布、垂直な方向には正規分布していることがわかった。均一分布のパラメータである粒子数の線密度は粒子像の強度、正規分布のパラメータである標準偏差は粒子像の鮮明度に、それぞれ対応するものと考えられる。従って、線密度が高いほど、また標準偏差が小さいほど良い配列像であるといえる。

配列条件と、粒子数の線密度および標準偏差の関係を定量的に調べたが、全体としては粒子数の線密度が大きくなると標準偏差も大きくなっていくことがわかる。

粒子への帯電や、分散液の供給方法の改善等で、線密度を大きくして標準偏差を小さくすることは可能であろうが、それでも本方法では粒子位置のばらつきはある程度は避け難いと思われる。粒子を構成要素として材料を作るという観点からは、粒子の位置制御が多少悪くなくても、複数種類の粒子を配置できる方が重要である。

配列操作の際に、溶媒中で粒子が帯電パターン上に吸着する様子を光学顕微鏡で観察すると、粒子は溶媒の流れに乗ってランダムに移動しており、粒子が帯電パターンから20 μm 程度の距離に近づいたときに、急に進路や速度が変わり、帯電パターンに引き寄せられて付着する。一方ノイズ粒子の場合は、粒子の速度がゆっくりと遅くなり、軟着陸するように基板の上に付着する。

基板上の電荷は静電場を形成し、近傍の物体にさまざまな力を及ぼす。その中で粒子を引き寄せる可能性があるのは、グラディエント力およびクーロン力である。グラディエント力は不均一電場中の物体が分極して、電気力線が集中する方向に引き寄せられる力で、クーロン力は帯電した物体が逆極性の電荷に引き寄せられる力である。溶媒中の粒子に電荷を付与することはしていないが、液との摩擦により帯電していることは十分に考えられる。一方の力のみが粒子に作用しているとして、簡単なモデルからそれぞれの力の大きさを概算したが、どちらの場合も観察結果とは一致しなかった。現在のところは、いずれの力が主として作用しているかは不明である。

3. 2. 3 固定および積層¹⁹⁾

基板上に配列した粒子は、静電気力のみでなくファンデルワールス力でも付着している。付着力は、電荷

が消失した後でも、通常の間接では動かない程度に強い。しかし、電子ビームやイオンビームが付着粒子の近傍を走査すると、粒子がビームに引きずられるように移動することが観察されている。

例えば複数の種類の粒子を配列して、基板に粒子膜を作るといった場合、2回目の描画は、最初に配列した粒子に隣接して行われる。従って、最初に配列した粒子を固定してから描画を行わなければ、描画中に配列粒子が動く。

固定に際しては、配列している粒子が移動しないこと、繰り返して行う描画や配列に影響しないことといった条件が課せられる。固定する方法は、熱処理や機械的プレス、被膜の形成といったことが考えられ、それぞれ粒子の種類や特性に応じて選択することになる。モデル粒子として SiO_2 を用いた実験では、被膜形成による固定および熱処理による固定の2通りを行った。

前者は、粒子を配列した基板に市販のコーティング液を塗布し、熱処理を加えて、フッ素系被膜を形成する方法である。被膜のある基板に繰り返して描画、配列を行ったが、配列している粒子の移動や剥離はなく、また描画プロセスや配列プロセスに対する影響も認められなかった。一方後者の方法では、大気中で1150 $^{\circ}\text{C}$ 、30分の熱処理により、固定できることを確認した。

帯電領域は深さ方向にも数十 μm 程度広がるので、例えば厚さ数 μm の単粒子膜の上に粒子配列ができたとしても、単粒子膜の下の方の基板が影響していると考えられる。そこで粒子配列を基板とは無関係に何回でも繰り返せることを実証するために、厚さ約200 μm の SiO_2 粒子積層膜を作り、その上にこれまで述べてきた方法で粒子配列を行った。その際には、配列した粒子を積層膜の粒子と区別するために黒色の SiO_2 粒子を用いた。積層膜が平滑でないために、配列粒子像は鮮明ではなかったが、ほぼ指定の位置に粒子が付着することが確認された。従って、原理的には描画、配列、固定を繰り返すことにより、立体的な粒子配列構造体ができることがわかった。

ただし、実際に3次元構造体を作り、材料やデバイスとするためには、ノイズ粒子の除去や粒子付着位置の精度をもっと高くするとともに、 SiO_2 以外の粒子の配列条件を調べる、等の検討が今後必要である。

3. 3 粒子配列技術の応用

ビームを利用した粒子配列技術を用いれば、複数種類の粒子を基板上の任意の位置に配列できる。粒子の

図12 ガスセンサーの原理図
(a) 可燃性ガスがない状態、
(b) 可燃性ガスがある状態

大きさは結晶粒に匹敵する大きさであるので、立体的な積層が実現できれば、結晶粒径の揃った材料や、規則的に第2相が分散した材料を設計し、設計図通りに作製することができるようになる。現在のところは積層が可能であるとの見通しが得られた段階である。そこで2次元的な配列でできるガスセンサーおよび光学デバイスへの応用を検討した。

代表的な可燃性ガスセンサーの原理図を図12に示す。ガスの検知は SnO_2 のようなn型半導体粒子同士の接触面で行われる。すなわち、可燃性ガスの存在の有無により、粒子の表面の酸素の吸着状態が変化し、それによる粒子間の電気抵抗の変化からガス濃度を検出し得る²⁰⁾。

市販のセンサーでは、このガス感受部は粒子焼結体であるが、これは線状に配列した粒子で置き換えられる。粒子が連続的に並べば、線幅に多少のむらがあっても感受部としての機能を果たすが、図11からわかるように、現在の開発段階で充分に実現できるだろう。粒子配列により感受部を作製すると、小型化が可能となり感度が増すことが期待される。また、複数種類の粒子を並べることが可能な本法の特長を活かして、ガス吸着特性が異なる粒子を平行に並べると、同時に複数のガスを測定できるマルチセンサーとなる。

図13 スポット帯電上に配列した粒子

このようなセンサーは現在検討段階であるが、充分に実現可能である。また同様に、粒子の吸着特性を利用したイオンセンサーや湿度センサーへの応用も可能と思われる。

ミクロン～サブミクロンの粒子で、非常に精密な粒子の周期的な構造を作ることができれば、光フィルター、光スイッチ等の光学的なデバイスとなる²¹⁾。このような光学的応用の可能性を探るために、基板上の格子点の位置にスポットの帯電像を作り、粒子を1つずつ格子点位置に配置することを試みた。結果を図13に示す。ほぼ描画スポットに対応した位置に粒子が付着したが、わずかではあるが粒子の欠損があり、また1つのスポットに1個以上の粒子が存在する場合がある。プロセスの工夫により帯電パターンの広がりを抑えることを検討しているが、もし帯電スポットの広がりを $1\mu\text{m}$ 程度に抑えることができれば、各スポットに粒子を1つずつ配置することが可能となり、上記のような光学的応用が開けるとと思われる。

4. 粒子アセンブルの展望

機械部品や電子部品を代替するような高度な機能を発現する材料は、電子機器やメカトロニクスといった分野での応用が期待される。そのような材料の創製を可能にするプロセス技術として、粒子アセンブルの概念を提唱し²²⁾、粒子アセンブルを実現するための具体的な技術として、ここではオーダードミクスチャー作製技術及びビームを利用した粒子の集積技術について述べた。

図14は、粒子アセンブルでキーとなる粒子の位置制御技術についてまとめた図である。位置制御にはさまざまな方法があるが、Ⅰ粒子を1つずつ操作する、Ⅱ粒子群として操作する、Ⅲ自己組織化を利用する、の3つに分類した。

図14 粒子の位置制御技術

図15 粒子アセンブルによる、デバイスの作製の概念図

ここで述べたオーダードミクスチャー作製技術はⅢ、ビームを利用した粒子配列技術はⅡに分類されるであろう。ここでは述べなかったが、われわれの研究グループではⅠに分類されるプロブ（探針）による粒子の操作技術の研究も行っており、粒子の位置を決めての接合を行い²³⁾、アクチュエーターを試作して

いる²⁴⁾。現在は、それぞれの個別技術を高めて応用を目指す研究を行っているが、最終的な目標は粒子アセンブルであり、図15に示すように、それぞれの技術を結合して、粒子からセンサーやアクチュエーター等の複数の機能を集積した新しい材料やデバイスを作ることである。

図14の位置制御を含め、粒子の操作技術研究の現状を概観してみると、研究対象はナノ粒子に集中しているといえる。これは観察技術の進展が急速ですでに原子レベルまでの観察が可能になっているのに対応し、ナノ粒子が新たに操作可能な対象となったのが大きな誘因と思われる。しかしサブミクロン以上の粒子に対する操作技術の高精度化といった研究は少なく、むしろわれわれが必要とする粒子アセンブル技術は未踏領域となっている。

今後、集積化、高機能化を軸にした新材料創製のためには、粒子アセンブルのような技術が要求されるようになるであろう。その際、われわれが研究しているような方法は、粒子から材料へ至る1つの道と考えている。

References

- 1) 新谷紀雄：“インテリジェント材料の研究開発動向”，油圧と空気圧，**24**，65-73（1993）
- 2) 新谷紀雄：“インテリジェント（スマート）材料開発の背景と展望”，素形材，**37**，16-21（1996）
- 3) 檀武弘，江頭満，京野純郎，不動寺浩，新谷紀雄：“強制帯電処理による半導体化BaTiO₃-In複合粒子の作製とそのPTC特性”，粉体工学会誌，**33**，848-854，（1996）
- 4) 檀武弘，江頭満，京野純郎，不動寺浩，新谷紀雄：“V型電気抵抗温度特性をもつ複合粒子の作製”，1996年度粉体工学会秋期研究発表会講演論文集，pp. 141-143，東京（1996）
- 5) 小林幹彦，不動寺浩，長谷正司，新谷紀雄：“電子・イオンビームによる粒子アセンブル”，固体物理，**32**，755-761（1997）
- 6) 新谷紀雄，江頭満，京野純郎，岸本哲：“帯電処理による複合粒子を利用した材料製造法”，特許第2005311号，

1996. 1. 11
- 7) 檀武弘, 江頭満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: “帯電処理による温度特性機能複合粒子の製造法”, 特許第2694895号, 1997. 9. 12
- 8) 小石眞純: “微粒子設計”, p. 155, 工業調査会 (1987)
- 9) 静電気学会編: “静電気ハンドブック”, p. 99, オーム社 (1992)
- 10) Dan T., M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: “Preparation of new PTCR material by particle electrification processing”, *Proc. 5th Symp. on Intelligent Materials & UK-Japan Seminar on Intelligent Materials*, 47-49 (1996)
- 11) Shinya N., T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, and H. Fudouzi: “Preparation of new PTCR material by particle electrification processing”, *Proc. SPIE Smart Structures and Materials 1997 (Smart Materials Technology)*, pp. 41-50, San Diego (1997)
- 12) 檀武弘, 江頭満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: “強制帯電処理複合粒子によるV型電気抵抗温度特性材料の試作”, 第6回インテリジェント材料シンポジウム講演概要集, pp. 34-36, 東京 (1997)
- 13) 檀武弘, 江頭満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: “V型電気抵抗温度特性材料”, 特願平8-313884, 1996. 11. 25
- 14) 新谷紀雄, 岸本哲, 江頭満, 京野純郎: “部品の製造法”, 特許第2600097号, 1997. 1. 29
- 15) 不動寺浩, 江頭満, 新谷紀雄: “電子ビームを用いたセラミックス基板上への帯電像の形成とその観察”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **104**, 556-561 (1996)
- 16) 不動寺浩, 江頭満, 新谷紀雄: “集束イオンビームによるセラミックス基板上への帯電の形成”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **105**, 611-615 (1997)
- 17) 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭満, 新谷紀雄: “CaTiO₃基板上へのSiO₂粒子の配列プロセス”, 資源と素材, **112**, 481-486 (1996)
- 18) Kobayashi M., H. Fudouzi M. Egashira and N. Shinya: “Particles arrangement on dielectric substrates using electron beam”, *Proc. Int. Symp. on Microsystems Intelligent Materials and Robot*, pp. 205-208, Sendai (1995)
- 19) 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭満, 新谷紀雄: “配列粒子の被膜形成による基板上への固定”, 資源と素材, **114**, (1998) No. 2に掲載予定
- 20) 清山哲郎: “化学センサー”, 共立出版 (1985)
- 21) Joannopoulos, J. D., R. D. Meade and J. N. Winn: “Photonic Crystals”, Princeton Univ. Press (1995)
- 22) Shinya, N., M. Egashira and H. Fudouzi: “Powder particles assembly using electron beam for creation of multi-functional materials”, *Proc. of 2nd Int. Conf. on Intelligent Materials*, pp. 1142-1151, Williamsberg (1994)
- 23) Konno T., M. Egashira and N. Shinya: “Powder particle manipulation using micro-probe and assemblage of micro-structure”, *Proc. Int. Symp. on Microsystems Intelligent Materials and Robot*, pp. 447-450, Sendai (1995)
- 24) Shinya, N., T. Konno and M. Egashira: “Micro-scale structure fabrication using micro-probe”, *Proc. SPIE Smart Structures and Materials 1996 (Smart Electronics and MEMS)*, pp. 36-44, San Diego (1996)