力学刺激による大面積微粒子 2 次元規則集積体の作製

Fabrication of Two-Dimensional Particle Aggregate under Mechanical Loading

武藤 浩行, 木股 幸司, 大幸 裕介, 松田 厚範, 逆井 基次

Hiroyuki Muto, Koji Kimata, Yusuke Daiko, Atsunori Matsuda, Mototsugu Sakai

Received 31 August 2007 ; Accepted 13 November 2007

The microscopic processes and mechanisms were examined for the formation of two-dimensional close-packed arrays of SiO_2 -microparticles in its colloidal suspension. An experimental device was designed to make two-dimensional arrays of colloidal particles by sandwiching the particles under various compressive loads between two of solid bars. It was found that a specific loading configuration yielded the most sufficient result for successfully forming a closest packed array over its large area. The experimental technique proposed in this study provides an efficient tool for eliminating several types of defects, i. e., line and point defects, undesirably induced and included in the processes for forming particulate aggregates with close-packed structures.

Keywords : Microparticle, Two-dimensional array, Discrete element method

1. 緒 言

単分散微粒子を 2 次元, または, 3 次元的に規則配列させた粒子集積体は, フォトニック結晶として知られており, 光学, 光電子デバイス, センサー材料, 等の様々な分野における応用が期待されている^{1~3)}。これに関連した集積体プロセス技術は, 新規デバイスの創製のみにとどまらず, 既存の材料開発へも影響を与える次世代材料科学におけるキーテクノロジーになりえると考えられる。これまで粒子集積体の作製プロセスとして, 粒子の自然沈降, 遠心沈降, 電気泳動, 等の様々な手法が提案されている^{4,5)}。特に, サスペンション中に分散させた微粒子を溶媒の液架橋力⁶⁾, また, 濃度勾配をうまく利用して平面のみならず, 立体的に配列させる技術等, 画期的な試みが行われ成功をおさめている⁷⁾。しかしながら, 欠陥の少ない大寸法の集積体を短時間に作製する技術が確立されているとは言いがたい。特に, 粒子配列中に形成する欠陥がド

メイン構造として集積体中に残留しており, これを効果的に除去することは困難であり, 更なる精力的な研究の継続が必要である。

既往の研究の多くは, 物理化学的な発想に基づき行われており, 力学場を積極的に利用した周期構造体の作製に関する研究は少ない。集積過程で一度導入された線, 面欠陥は物理化学的手法では除去することは困難であり, 効果的にこれら欠陥を除去するために, 力学的刺激が有効であることが知られている。従って, 粒子集合体に力学場が作用した際の粒子の運動を熟知し, これを効果的に応用することができれば更なる大寸法集積体の作製が可能である。微粒子が規則的に配列していく機構を明らかにすることが作製プロセスを検討するために重要になる。

本研究では, 粒子集積過程において力学場を作用させ効率よく規則配列体を作製する手法の提案, 及び, 配列過程における個々の微粒子の運動を定量的に考察することを目的とする。

2. 実 験

サスペンション中に分散させた微粒子を平面基板上に展開した後, 乾燥させる過程において発生する横毛管力を駆動力とした周期配列手法が提案されている。

豊橋技術科学大学 物質工学系

(〒441-8580 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1) TEL 0532-44-6791

Toyohashi University of Technology

(1-1 Hibariga-oka, Tenpaku-cho, Toyohashi, Aichi

441-8580, Japan)

Fig. 1 Side view of experimental setup for two-dimensional particle arrangement :
(a) : Top view of three kinds of barrier configurations, (b) : Type I, (c) : Type II and (d) : Type III

しかしこの手法では、横毛管力はサスペンションが展開された面全てに均等に作用する程の力が維持されるわけではないため、周期配列が達成される面積は制限されてしまう。この際にできる界面は、その後の溶媒蒸発においても決して除去されるものではなく、欠陥として残存してしまう。

本研究では、溶媒の乾燥過程において粒子群が自己組織化的に集合する際に、外部から圧縮応力を付加することができる装置を開発した (Fig. 1)⁸⁾。微粒子を分散させたサスペンションを市販のガラス基板上に滴下し、その後、一対のシリコンゴム製粒子集積バリアを一定速度で移動させることで、サスペンションを挟み込み、粒子集合体に圧縮応力を付与する。溶媒としてエタノール、蒸留水の混合溶媒 (体積比で、エタノール : 蒸留水 = 5 : 1) を用い、単分散シリカ粒子 (宇部日東化成製ハイプレシカ) を超音波洗浄器を用いて良く分散させた。混合溶媒中の微粒子の濃度を 2wt % としてサスペンションとした。用いた単分散シリカ粒子の直径は $15.3\mu\text{m}$ であり、単分散性が極めて高い粒子である。基板上に一定量のサスペンションを滴下した後、粒子集積バリアを $0.1\text{mm}/\text{min}$ の一定速度で移動させサスペンションを挟み込み、この際の外部応力付加に伴う個々の粒子、並びに粒子群の動きを基板に垂直に設置した CCD カメラにより観察し動画として記録した。基板の縁にはサスペンションが基板上から漏れ出さないように、撥水処理を施した。ここで荷重を付加する際に、3種類の粒子集積バリア角度を検討した。Fig. 1 (b) ~ (d) に示すように、荷重付加方向に対して、(I) : 垂直、(II) : 平行に 60° 傾けたもの、および、(III) : V字型にそれぞれ 60° の傾きを有する配置とした。

Fig. 2 In-situ observation of particle motions for Type III barrier configuration

3. 結果と考察

3.1 配列過程の観察

最も効率よく配列した粒子集積バリア配置 (III) において得られた粒子配列の詳細をスナップショットとして Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) を基準に、それぞれ、100 秒ごとの粒子配列の様子を示している。全て、サスペンションを滴下した基板の中央を観察しており、横、縦方向がそれぞれ約 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ の領域を記録している。粒子集積バリアの移動 (移動方向は紙面水平方向であり、Fig. 1 (d) の向きに対応している) に伴い、画面両端から粒子が集積されながら集積バリア中央に集められていく様子が観察できる (Fig. 2 (a) ~ (c))。この際、粒子は広い領域で最密充填配置に近づきながら粒子集団を形成し剛体移動している。更に、バリアの移動が進むにつれて、観察面が全て粒子で覆われていくが、規則配列は観察面全体にわたり形成されてはならず (Fig. 2 (d))、局所領域での最密充填粒子集団とその界面が多数観察できる (Fig. 2 (d) ~ (g))。更に粒子集積バリアの移動が進むにつれて、非常に興味深い粒子集合体の運動が観察された。この後に議論する粒子集積バリア配置 (I) で観察

されるような、粒子が基板上で複数層に積みあがる粒子の乗り上げが起こることはなく、最密充填されている「粒子の集団の形成」が起こり、この界面において「すべり」が繰り返し起こる。この粒子運動に伴い、Fig. 2 (d), (e)に見られるような、異なる方向を有していた粒子クラスターの回転が起こり、徐々に観察面全体で最密充填配列が形成されていく。その後も、Fig. 2 (f), (g)に見られるような、局所的な「乱れ」である、点、線欠陥が除去されるように粒子集団界面のすべりが幾度となく繰り返され、最終的に観察面全体にわたり最密充填が起こった (Fig. 2 (h))。この状態においては、混合溶媒の多くが水であるため、基板上は完全に乾燥していない。従って、稠密状態でサンプルを得るためには、バリア位置を固定したまま乾燥させる必要があるが、用いる混合溶媒の水-エタノール比を変化させることで乾燥時間を短縮することが可能であり、バリア速度 (規則配列作製時間) との関係で適宜調整する必要がある。

これまでに、筆者等は、この粒子運動に類似した粒子集合体の変形機構に関して多くの知見を得て報告してきた^{9~11)}。最密充填した粒子集合体に圧縮応力が付加された際、規則的な正三角形の粒子集団が形成され、その後、その界面において粒子集団の協調的なすべりが生じることを見出した。このような界面のすべり変形は、正三角形粒子集団の寸法を小さくしながら最終的には直鎖状になるまで規則的に変形していく⁹⁾。この変形機構は、今回のような周期配列形成過程においても多数観察された。Fig. 2 (f), (g)に示すように、粒子がほぼ最密に配列した際、点、線欠陥を除去するために粒子の移動が必要となるが、移動の自由度が極端に制限されている場合、上述のような変形に要するエネルギーが極めて小さい粒子集団による協調運動が支配的に発現する。この運動は、あたかも単結晶材料の塑性変形に見られるような転位の移動に酷似しており、外部からの付加応力を緩和させるために集積体内で頻繁に起こる。これら協調運動の際に、点、線欠陥が効果的に除去され、効率よく規則周期配列が達成されたと考えられる。

粒子集団における協調的な運動 (回転、並びに、界面すべり) の模式図を Fig. 3 (a), (b) に、それぞれ示す。Fig. 3 (a) では、はじめに、異なる方向を持つ三つの粒子集団が存在しており、水平方向への圧縮変位に誘起され、方向を揃えるように個々の集団が回転運動を起こす。その後、矢印方向へのすべりが発生することで周期配列が進んでいく。このように、粒子集

Fig. 3 Typical cooperative grain motions ;
(a) rotation of grain groups and
(b) cooperative grain group sliding

団の方向が揃えば、残存している線欠陥を除去することは容易であり、Fig. 3 (b) に示すような単純な、協調すべりを繰り返すことで完全な周期配列が達成される。

また、この手法では、高速に非常に広い面積に対して周期配列を作製することができる利点がある。Fig. 2 の例では、観察面以外においても同様な周期配列が得られており、その面積は 100mm^2 以上であった。また、最密充填になるまでに約 700 秒程度の時間がかかっているが、集積バリアの移動速度が、Fig. 2 よりも速い場合においても、Fig. 2 に示した同様な粒子運動をしながら配列が進むことが確認されており、他の手法と比較して大面積の 2 次元規則集積体を作製する方法として魅力的である。また、ここでは、粒子配列を直接観察するために、直径の大きな粒子 ($15.3\mu\text{m}$) を用いているが、粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 程度の微粒子を用いた場合でも十分な面積の規則配列集積体を作製できることが示されている。

3. 2 粒子集積バリアの影響

先に示したように、粒子集積バリア配置 (III) が最も効率よく大面積の規則配列を得ることが出来た。また、定性的な比較としてバリア配置 (II) はバリア配置 (I) よりも、より大面積な規則配列を作製することができることが分かった。ここでは、各バリア配置と

Fig. 4 (a) : Top view of in-situ observations of particle arrangement and
(b) : schematic illustrations of details for the motion of particles in
Type I barrier configuration

規則配列の形成機構に関して考察する。バリア配置 (I), (II) においてもバリア配置 (III) と同様に粒子集団の形成と協調的な運動が発現するものの、左右のバリアによって、それぞれ集められた微粒子が、基板中央で接触する際に粒子の乗り上げが生じ、単層構造ではなくなってしまう。特に、バリア配置 (I) で顕著にこの様子が観察され、目的とする最密充填構造を作製することができなかった。実際の観察結果、および、模式図として **Fig. 4** に示す。Fig. 4 (a) 中の破線で示した部分を模式的に図示した様子を Fig. 4 (b) に示す。左右から接触した粒子集団が、さらに、バリアによる圧縮変位を受けることによって、基板厚み方向に対してパイルアップを起こしていく様子が、Fig. 4 (a)、右図の円で囲んだ領域で観察できる。また、バリア配置 (II) に関しては、バリア配置 (I) ほど顕著な粒子の乗り上げは観察できないが、バリア配置 (I) と同様に、バリア変位を与えても粒子集団界面を除去することはできなかった。バリア配置 (III) との決定的な違いとして、粒子集団の回転運動が挙げられる。バリア配置 (III) では、界面を介して異なる方向を有する粒子集団が接触した際に、効果的に回転運動を伴いながら協調運動を起こす。Fig. 2 に示すように、バリア間距離が短い領域 (写真上部) での粒子の接触が起こり、この際の接触応力を緩和させるために、自由表面が残されているバリア間隔の広い領域 (写真下部) へ粒子移動が起こる。これが駆動力となり粒子集団の回転が発生し効率よく規則配列が達成される。しかしながら、バリア配置 (I), (II) では、協調運動は起こるものの回転運動が制限されており、粒子集団は、お互い並進運動を起こすだけで界面は残存してし

まう。このように、クラスター構造の界面を除去するためには、粒子集団の回転運動が積極的に発生するような力学刺激が有効であることが示唆される。

3. 3 個別要素法による配列シミュレーション

粒子集合体における力学的な相互作用を計算する手法として個別要素法が知られている。本研究では3次元個別要素法コード (PFC3D, ITASCA Consulting Group, Inc) を用いて数値計算を行った。Fig. 1 (a) ~ (c) に示したバリア配置に対して、それぞれ個別要素法による集積過程シミュレーションを行い実験結果と比較した。本研究での配列手法では、粒子は基板上のサスペンション中に分散し沈降しており、バリアが一定の速度で移動して圧縮変位を付加するだけであるため、溶媒の乾燥、粒子間の相互作用等の複雑な要因を考慮する必要がないと判断し、基板上にある粒子を左右から単純にバリアで中央に集めていく単純な計算を行った。計算では直径 $1.0\mu\text{m}$ の粒子 650 個を基板上の $1000\mu\text{m}^2$ のエリアに作製し、 $1 \times 10^{-3}\mu\text{m}/\text{cycle}$ の速度で左右のバリアを、基板中央に移動させる際の粒子の動きを計算した。バリア配置 (I), (III) に対して、各計算サイクルで得られた配列過程の結果をスナップショットとして **Fig. 5** (a) ~ (d), および (e) ~ (h) に、それぞれ示す。ここで粒子集積バリアは Fig. 1 (b), (d) に、それぞれ対応している。どちらの結果も実験で観察された粒子運動を良く再現していた。Fig. 5 (a) ~ (d) に示す、バリア配置 (I) では、3540 サイクル (Fig. 5 (d)) まで変位を与えても、いまだクラスター界面が存在しており完全な周期配列は得られていない。また、これ以上の変位を与えた場合、実験で見られたような粒子同士の乗り上げが

Fig. 5 Snap shots at 0, 1150, 2300 and 3450 cycles of DEM analysis for Type I and Type III configurations

生じてしまう。一方、バリア配置 (III) では、粒子集団の局所的な回転と協調運動が観察され、バリア配置 (I) と同様な変位 (3450 サイクル) を与えた際には既

に規則配列が得られており (Fig. 5 (h)), 実験結果を良く再現している。

4. 結 言

短時間で且つ効果的に、大面積の2次元微粒子集積体を作製するための新規な手法を提案した。基板上に展開した微粒子を含むサスペンションを一对の粒子集積バリアで挟み込むことで、目的とする大面積の2次元微粒子集積体を作製できることを示した。V字型粒子集積バリア配置による圧縮応力は、粒子クラスターの回転を誘起し、これに重畳してクラスター内の粒子集団の協調的な「すべり」運動により規則配列が進行していく過程を示すことができた。また、個別要素法を用いたシミュレーションから、実験においては見積もりが困難な複雑な因子を考慮することなく、実験結果を再現することができることを示した。

本研究で提案した手法は、ナノ粒子への適用限界の調査等の課題は残されているものの、液架橋力を利用した集積プロセスで問題となる乾燥速度の制御などの技術的に困難な要因を一切考慮する必要がなく、短時間で大面積の集積体を得ることができる、優れた手法であると結論した。

[謝辞] 本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 (若手 (B) #18760505)、および、村田学術財団助成金、トヨタ車体研究助成金の助成により行われたものである。

References

- 1) Xia, Y. and G. M. Whitesides: "Soft Lithography", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550-575 (1998)
- 2) Shibata, S., Y. Yamane, K. Kamada, K. Ohta, K. Sasaki and Masuhara: "Laser-Emission from Dye-Doped Organic-Inorganic Particle of Microcavity Structure", *J. Soli-Gel Sci. Technol.*, **8**, 959-964 (1997)
- 3) Weissman, J. M., H. B. Sunkara and S. A. Asher: "Dynamical Instabilities and the Formation of Extrasolar Planetary Systems", *Science*, **247**, 954-956 (1996)
- 4) Miguez, H., F. Meseguer, C. Lopez, A. Blanco, J. S. Mayo, J. Requena, A. Mifsud and V. Fornes: "Control of the Photonic Crystal Properties of fcc-Packed Submicrometer SiO₂ Spheres by Sintering", *Adv. Mater.*, **10**, 480-483 (1998)
- 5) Rogach, A. L., N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander and G. A. Ragoisha: "Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals", *Chem. Mater.*, **12**, 2721-2726 (2000)
- 6) Masuda, Y., K. Tomimoto and K. Koumoto: "Two-Dimensional self Assembly of Spherical Particles Using a Liquid Mold and Its Drying Process", *Langmuir*, **19**, 5179-5183 (2003)
- 7) Masuda, Y., T. Ito and K. Koumoto: "Self-Assembly and Micropatterning of Spherical-Particle Assemblies", *Adv. Mater.*, **17**, 841-845 (2005)
- 8) Muto, H., K. Kimata, A. Matsuda and M. Sakai: "Experimental Study and Simulation on the Formation of Two-Dimensional Particle Arrangements", *Mater. Sci. Eng. B*, in printing
- 9) Muto, H. and M. Sakai: "The Large-Scale Deformation of Polycrystalline Aggregates: Cooperative Grain-Boundary Sliding", *Acta Mater.*, **48**, 4161-4167 (2000)
- 10) Muto, H., Y. Takahashi T. Futami and M. Sakai: "Cooperative Grain-Boundary Sliding in Polycrystalline Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2437-2442 (2002)
- 11) Muto, H. and M. Sakai: "Deformation Mechanism of Superplastic Ceramics-Development of Novel Deformation Process and Its Experimental Examination-", *Ceramics*, **38**, 129-131 (2003)