電気泳動法による微粒子集積体の作製

—コロイド結晶のマイクロドットとマイクロパターンの形成—

Fabrication of Particle Assembly by Using Electrophoretic Deposition Process

— Microdots and Micropatterns Consisting of Colloidal Crystal —

濱上 寿一

Jun-ichi Hamagami

Microfabrication processes for particle arrangement is very important in developing micrometer-scaled materials or devices with a high performance. It is especially well known that a three-dimensional ordering of monodisperse microspheres gives optical characteristics for future photonic application such as optical waveguide, laser oscillation, and sensor. Microdots and micropatterns consisting of three-dimensionally ordered monodisperse microspheres of polymer or ceramics were fabricated by using electrophoretic deposition process with a microelectrode or a patterned electrode.

Keywords : Monodisperse microsphere, Electrophoretic deposition process, Colloidal crystal, Microdot, Micropattern, Optical property

1. はじめに

サブミクロンサイズの単分散コロイド粒子を規則配列化したコロイド結晶や、微粒子集積マイクロパターニングに関する研究開発が精力的に行われている。粉体工学会においても、2007年8月に不動寺浩博士（物質・材料研究機構）と宮原稔博士（京都大学）のお世話で第43回夏期シンポジウムにて「微粒子集積体の配列構造・自己組織化：ボトムアップテクノロジーとしての可能性を探る」というテーマで討論会が

開催された¹⁾。また、科学技術の進歩にともない、サブミクロンスケールの粒子サイズがそろった真球状の微粒子を合成するプロセス技術が確立されてきた。現在では、セラミックスを代表するシリカ（SiO₂）や、高分子であるポリスチレンやポリメチルメタクリレート（PMMA）などの単分散球状粒子が大量合成できる微粒子として知られている。このような微粒子を電場などの外部場を利用して集積化することができれば、微粒子の高度機能化が可能になると考えられる。外部場のなかでも、電場を用いた材料プロセッシングの代表的なものに電気泳動法が知られている^{2~10)}。電場は比較的容易に入手することができる外部場である。分析化学の分野においては電気泳動を利用した分析手法が既に確立し、実用化されている。このような電場をマテリアルプロセッシングとして用いることは可能である。

ナノからマイクロメートルスケールで材料の微構造や組織を精密に制御することにより、新たな付加価値をもつ材料やデバイスを創製するための要素技術の研究開発が精力的に推進されている¹¹⁾。その一例として、単分散性の高いセラミックス、高分子、または金属からなる球状粒子を1次元、2次元、3次元的に規則集積化させるためのプロセス技術の開発が国内外において遂行されている。例えば、可視光の波長程度の

2008年1月16日受付

(独) 国立高等専門学校機構 久留米工業高等専門学校 材料工学科
(〒830-8555 福岡県久留米市小森野1-1-1) TEL 0942-35-9417
Kurume National College of Technology
(1-1-1 Komorino, Kurume, Fukuoka 830-8555, Japan)

<著者紹介>

平成8年3月長岡技術科学大学大学院 工学研究科 材料工学専攻博士後期課程修了、平成5年4月～平成8年3月日本学術振興会特別研究員（DC1）、平成8年4月東京都立大学 工学部工業化学科助手、平成9年4月改組により東京都立大学大学院 工学研究科応用化学専攻助手、平成17年4月法人化により首都大学東京 都市環境学部都市環境学科材料化学コース助手、平成18年4月久留米工業高等専門学校材料工学科助教授、平成19年4月同校准教授。博士（工学）。
専門：セラミック材料科学、電気泳動法を用いた機能性材料の創製に関する研究

粒子サイズがそろった単分散球状粒子を3次的に規則配列化した構造体は、その周期的な屈折率変化からユニークな光学特性を示すことが知られている^{12~13)}。そのようなコロイド粒子から構成される粒子集積体は、原子から構成される一般的な結晶との類似性からコロイド結晶と呼ばれている。その身近な例として、自然界において、生成されたシリカの単分散球状粒子の自己組織化により3次的に規則配列化した微構造をもつ宝石のオパールがあげられる。オパールは微粒子と空気の周期構造に起因した光のブラッグの回折により虹色の遊色効果を呈することから、日本人が好む宝石の一つでもある。コロイド結晶の光学特性の詳細については参考文献を参照頂きたい^{11~14)}。

ユニークな光学特性を示すコロイド結晶は次世代の光学材料やデバイスとしての応用が期待されており、粒子を集積化させるためのプロセス技術に関する研究開発が数多く報告されている。物質・材料研究機構の宮崎らは、走査型電子顕微鏡観察下でのマニピュレーション技術を駆使して単分散球状粒子からなる微細構造物の創製を行っている¹⁵⁾。名古屋大学の河本・増田らは、分子集合体の表面局所場として自己組織化単分子膜をテンプレートに用いた微粒子の精密配列・配置・パターニングに関する研究を精力的に行っている¹⁶⁾。物質・材料研究機構の不動寺らは、集束荷電ビーム走査による帯電パターン描画を利用して、ナノからマイクロスケールの粒子集積パターニングのプロセス技術を開発している¹⁷⁾。ワシントン大学のXiaと不動寺らは、最密充填させたポリスチレン球状粒子の隙間にシリコンジェルを挿入した構造体を溶媒に浸漬させることで、そのジェルの膨潤収縮を利用して粒子間隔を変化させ、構造色の変化を新しい表示媒体への応用へとつなげる提案をしている¹⁸⁾。さらに、物材機構の古海らは、ポリスチレン単分散球状粒子からなるコロイド結晶膜を利用してレーザー発振をさせることに成功し、この成果はオールプラスチックレーザーデバイスの可能性を広げるものとして注目されている¹⁹⁾。

我々の研究グループでは、局所電場を利用した新規な粒子集積化技術として、マイクロ電気泳動法を用いたマテリアルプロセッシングに関する研究開発を行っている。本稿では、電気泳動プロセスの基礎概念を述べた後に、電気泳動法を用いたマイクロサイズのコロイド結晶の作製技術と、コロイド結晶からなるマイクロパターンの形成技術に関する研究成果について紹介させていただく。

Fig. 1 Schematic illustration of typical electrophoretic deposition cell

2. 電気泳動法の基礎

電気泳動プロセスは、コロイド粒子を水系または非水系溶媒に分散させた懸濁液 (suspension) 中に一対の電極を挿入し、外部電源より電圧を印加することで帯電粒子を一方の電極表面に移動 (電気泳動) させ、粒子をランダムまたは規則的に堆積させるプロセスである^{2~10)}。電気泳動法は“Electrophoretic Deposition Process”の和訳であり、しばしばEPD法と略されている。厳密な和訳としては、“電気泳動堆積法”という呼び方が妥当なのかもしれないが、本稿では電気泳動法と表記させていただく。Fig. 1に、一般的な平行平板電極を用いた2極式電気泳動セルと電気泳動プロセスの概略図を示す。電気泳動法による粒子の堆積過程は、①懸濁液中におけるコロイド粒子の帯電、②電場 (電位勾配) による帯電粒子の電気泳動、③電極基板表面における粒子の表面電荷の中和・凝集の三つのステップからなる。電気泳動法により良好な堆積試料を得るためには安定なコロイド懸濁液を調製することがキーとなるため、微粒子分散系における固体粒子の分散・凝集を十分に考慮する必要がある。粒子の分散状態を制御するためには、溶液中における粒子間の相互作用について正しく理解することが重要である。通常、懸濁液中の粒子の分散状態を定量的に評価する物理量としてゼータ電位²⁰⁾が用いられている。ゼータ電位の絶対値が高いほど粒子間の静電反発ポテンシャルは高く懸濁粒子の分散性は高い、すなわち安定な懸濁液であると言える。懸濁液中に電場を印加す

Fig. 2 Schematic illustration of micro-electrophoretic deposition cell using (a) Pt-microelectrode, (b) monodispersed microspheres, and (c) ITO-coated glass

ると、コロイド粒子はゼータ電位が正であれば負極側に、ゼータ電位が負であれば正極側に電位勾配によって泳動し電極表面に堆積する。電気泳動法のプロセス技術としての特長は、複雑形状の基材に均一かつ短時間に粒子を堆積（コーティング）させることができ、さらに分散溶液を水系にできれば低コストで、かつ環境低負荷型なプロセスとして工業化・産業化につなげることも比較的容易と考えられる。

これまでの材料プロセスにおける電気泳動法の適用例の多くは、目的とする電極基材全面にマクロスケールで均一に粒子を堆積させる手法であった^{2~10)}。我々は、マイクロスケールの粒子集積体を作製するために、マイクロ電極やマイクロパターン電極を用いた新規なマイクロ電気泳動法を、コロイド結晶からなるマイクロドットやマイクロパターンの形成技術の一つとして提案している^{21~27)}。以下に具体的な実験結果を示しながら、本プロセスについて簡単に述べさせていた

3. マイクロ電極を用いた電気泳動法によるマイクロドットの形成

マイクロサイズの微粒子集積体を基板の目的とする

位置に形成させるためにマイクロ電気泳動法を適用した実施例について紹介する^{21~24, 27)}。**Fig. 2**に、マイクロ電気泳動法の概略図と、本実験で用いたマイクロ電極の断面、粒子のSEM写真、および基板表面のAFM像を示す。マイクロサイズの微粒子集積体を基板の所定の位置に形成させるために、マイクロ電極を電気泳動プロセスの対極に用いた。ここでは、**Fig. 2** (a)に示すような直径50 μmの白金マイクロ電極を用いている。このマイクロ電極の直径は、ヒトの髪の毛程度の太さを有している。マイクロ電極の端面のみから優先的に電場を発生させるために、白金線の側面は絶縁性高分子チューブにて被覆した。そのようなマイクロ電極を、懸濁液中の帯電粒子の極性と同じ極性になるように外部電源に接続している。良質なコロイド結晶を作製するためには、プロセスに用いる粒子の形状が真球状でかつ粒度分布がシャープであることが要求される。**Fig. 2** (b)に、実験に用いたシリカ粒子とポリスチレン粒子のSEM写真を示す。SEM写真の観察結果から、シリカ粒子とポリスチレン粒子の形状はいずれも真球状で、かつ粒子サイズが均一にそろっていることが分かる。これらの単分散コロイド粒子から良質なコロイド結晶を作製するためには、電気泳

Fig. 3 Scanning electron micrographs and optical transmittance spectra of micro-dots constructed from polystyrene particles

動プロセスパラメータの最適化と、懸濁液から試料を引き上げる際の乾燥条件を制御する必要がある。とくに、前者は粒子の泳動速度を、後者はコロイド粒子を分散させる溶液の表面張力と蒸発速度を考慮する必要がある。コロイド結晶を形成させる電極基板としては、その表面がフラットであることが望ましい。そこで、単分散コロイド粒子が堆積する電極基板には、インジウム・スズ酸化物 (ITO) が被覆された導電性ガラス板を用いた。Fig. 2 (c) に、ITO ガラス基板の AFM 像を示す。肉眼では平滑に見える ITO ガラスでも、AFM で観察すると 40nm 程度の凹凸が存在していることが確認できた。この凹凸は、本実験で用いた単分散球状粒子のサイズ (200nm~320nm) よりかなり小さいため、基板表面の凹凸がコロイド粒子の結晶性に与える影響は少ないものと考えて実験を行った。

最適化されたプロセス条件において、マイクロ電気泳動法により作製されたポリスチレン単分散球状粒子からなるマイクロドットの結果について紹介する。Fig. 3 に、マイクロ電極を用いた電気泳動法により作製された粒子集積体の電子顕微鏡写真と、その光透過率スペクトルを示す。ポリスチレンの粒子サイズは 200nm, 290nm, 320nm の 3 種類のものを用いた。堆積物はいずれも 10 μm 以下のサイズであり、マイ

クロ電極が対向した基板上に選択的にコロイド粒子が堆積していた。ちなみに、懸濁液から ITO ガラス基板を引き上げたプロセス (引き上げ法) では、粒子がランダムに堆積している様子が確認された。このことから、Fig. 3 に示すマイクロドットは、マイクロ電極による局所的な電場の制御により形成されたことが理解できる。さらに、粒子集積体の形成位置は、マイクロ電極の空間的な位置を変化させることで制御できる。マイクロ電気泳動法により形成された粒子集積体は、ポリスチレン球状粒子が 3 次元的に最密充填したコロイド結晶であることが分かった。Fig. 3 に、粒子径の異なる 3 種類のポリスチレンコロイド結晶の可視光領域における光透過率スペクトルを示す。すべてのスペクトルにおいて、コロイド結晶に光が入射した際のブラッグ回折に起因する光透過率の吸収ピークが検出された。粒径が 200, 290, 320nm からなるポリスチレンコロイド結晶の吸収ピークの波長位置は、それぞれ 460, 675, 760nm であった。これらの値は、Bragg の式から計算されたストップバンドの波長 ($d=200\text{nm}$: 488nm, $d=290\text{nm}$: 675nm, $d=320\text{nm}$: 766nm) とよい一致を示した。

参考までに、コロイド結晶に光を垂直入射させたときのストップバンドの波長位置 λ は、次の Bragg の

Fig. 4 Schematic illustration of micro-electrophoretic deposition process using patterned electrode : (a) - (c) electrode configurations, (d) patterned electrode, (e) microlines constructed from 320nm-polystyrene spheres

式により算出される¹¹⁾。

$$\lambda = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} d \sqrt{V_f n_p^2 + (1 - V_f) n_v^2}$$

ここで、 d は球状粒子の直径、 V_f は粒子の充填率、 n_p と n_v はそれぞれ粒子と空隙の屈折率である。ちなみに粒子が最密充填構造 (fcc) をとった場合の充填率 V_f は 0.74 となる。

4. パターン電極を用いた電気泳動法によるマイクロパターンの形成

電気泳動法をリソグラフなどの微細加工技術と融合させると、低コストかつ短時間に種々のマイクロデバイスを創製することが期待される。たとえば、電子リソグラフ技術を用いればナノメートルオーダーまでの制御が可能となる。このような技術で作製された電極を電気泳動法に適用することにより、単分散コロイド粒子をパターン電極上に選択的に堆積させることができる。リソグラフ技術により電極のパターンさえ描くことができれば、電気泳動法と組み合わせることで、いかなるコロイド粒子のマイクロパターン化も可能となる。そこで、リソグラフ技術を用いて絶縁性基板上

にマイクロメートルスケールのライン電極が形成されたパターン電極を電気泳動プロセスに採用することで、コロイド粒子のマイクロパターンニング技術への応用展開を図った^{25~27)}。具体的には、パターン電極を利用してマイクロスコピックで電場分布が精密に制御されたマイクロ電気泳動法を用いて、コロイド結晶のマイクロパターンの形成を試みた。微細なパターン電極を用いて電気泳動法を行う場合、いくつかの問題が生じる。それは、パターンがより緻密になるにしたがって、より精密な電場の調整が必要となることである。われわれが用いたパターン電極（電極ライン幅：10 μm、電極間隔：5 μm）(Fig. 4 (d) 参照) の電極配置図を Fig. 4 (a) - (c) に示す。Fig. 4 (a) の電極配置を用いてパターン電極上だけに粒子を選択的に堆積させようとしても、実際にはパターン電極全面に粒子が堆積した。これは、電気泳動プロセスによる粒子の堆積現象が、電気化学的なめっきの現象とは異なるため、必然的に起こりうる現象である。また、パターン電極上のライン電極間隔と対極-パターン電極間距離の比で粒子の堆積条件は決定されるが、対極をパターン電極から 1mm 以下の距離に配置することは技術的に困難である。Fig. 4 (b) の電極配置で電圧を印

加した場合には、懸濁液中の帯電粒子とくし形電極の極性ととの静電相互作用により、一方のライン電極表面（帯電粒子の極性とは逆）に粒子が選択的に堆積した。他方の電極表面（帯電粒子の極性と同じ）にはまったく粒子は堆積しなかった。この電極配置を用いた電気泳動プロセスにおいて、粒子のマイクロパターン化は可能であったが、堆積する粒子層が単層であることからコロイド粒子が3次元に堆積したコロイド結晶を形成するまでには至らなかった。これらの実験結果を踏まえて、パターン電極と対向する位置に新たに補助電極として平板電極を配置させた3電極式の電極配置（Fig. 4 (c)）を採用した電気泳動法により、コロイド結晶のマイクロパターンの形成を試みた。三つの電極の極性とその空間的配置を制御した結果、Fig. 4 (e)のSEM写真に示すようなコロイド粒子のマイクロパターンの作製に成功した。SEM観察の結果から、このマイクロラインは粒子サイズが320nmのポリスチレン単分散粒子が3次元的に最密充填した構造を持つことが分かった。電気泳動プロセスにおいて、懸濁液中の帯電粒子は電極間の最短距離を直線的に泳動するわけではなく、溶液で満たされた空間を電気力線に沿うように泳動する。そのため、電極の形状や極性、電極の空間的配置を創意工夫し、ミクロスコピックに電場分布を高度に制御することにより、溶液中で帯電したコロイド粒子を特定の場所に導き堆積させることが

可能となる。このことは、電気泳動プロセスの大きなメリットでもある。

5. おわりに

単分散球状粒子からなるコロイド結晶のマイクロドットとマイクロラインのプロセス技術として、マイクロ電気泳動法を適用した成果について紹介させていただいた。ここでは、局所電場を制御するために、マイクロ電極とパターン電極を用いて電極の極性と空間的配置をマイクロスケールで制御することで、単分散球状粒子が3次元的に規則配列化したコロイド結晶からなるマイクロドットとマイクロパターンを短時間で形成できることを示した。材料プロセッシングに積極的に外部場を導入することで、ナノからマイクロメートルスケールの微細構造が高度に制御された高性能材料やデバイスの創製技術が確立され、次世代のもの作りの現場で実用化されることを期待したい。

〔謝辞〕本研究の成果は首都大学東京 都市環境学部 金村研究室において実施されたものである。本研究の遂行にあたり、ご指導・ご鞭撻いただきました金村聖志教授に厚くお礼申しあげます。また、本解説を執筆する機会をいただきました物質・材料研究機構の不動寺浩博士にこの場を借りて深くお礼申しあげます。

References

- 1) Reprints of 43rd Summer Symposium, Soc. of Powder Technol., Japan (2007)
- 2) Sarkar, P. and P. S. Nicholson: "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics, and Application to Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987-2002 (1996)
- 3) Yamashita, K. and J. Hamagami: "Electrophoretic Fabrication Method of Ceramic Composite Films", *New Ceramics*, **10**, 15-22 (1997)
- 4) Matsuda, A. and M. Tatsumisago: "Electrophoretic Sol-Gel Deposition", *Hand Book of Sol-Gel Science and Technology* (Kluwer Academic Publishers), Chapter 14, pp. 309-329 (2004)
- 5) Van der Biest, O. O. and L. J. Vandeperre: "Electrophoretic Deposition of Materials", *Annual Review of Materials Science*, **29**, 327-352 (1999)
- 6) Zhitomirsky, I.: "Cathodic Electrodeposition of Ceramic and Organoceramic Materials. Fundamental Aspects", *Advances in Colloid and Interface Science*, **97**, 279-317 (2002)
- 7) Boccaccini, A. R., J. A. Roether, B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll and E. J. Minay: "The Electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials", *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 1-14 (2006)
- 8) Uchikoshi, T.: "Foaming and Lamination of Ceramics by Electrophoretic deposition Process", *Material Integration*, **13**, 18-24 (2000)
- 9) Hamagami, J. and K. Kanamura: "Innovation of Material Processing by Using Electrophoretic Deposition Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **39**, 587-594 (2002)
- 10) Kanamura, K. and J. Hamagami: "Innovation of Novel Functional Material Processing Technique by Using Electrophoretic Deposition Process", *Solid State Ionics*, **172**, 303-308 (2004)
- 11) Caruso, F. (Ed.): "Colloids and Colloid Assemblies", Wiley-VCH (2004)
- 12) Yablonovitch, E.: "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059-2062 (1987)
- 13) John, S.: "Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486-2489 (1987)
- 14) Busch, K., S. Lolkes, R. B. Wehrspohn and H. Foll (Eds): "Photonic Crystals: Advances in Design, Fab-

- rication, and Characterization", Wiley-VCH (2004)
- 15) Miyazaki, H. T. : "Optical Phenomena Observed in Microparticle Clusters", *Ceramics Japan*, **41**, 342-345 (2006)
 - 16) Masuda, Y. : "Self-assembly Patterning of Nano/microparticles Using Functional Templates", *Ceramics Japan*, **41**, 342-345 (2006)
 - 17) Fudouzi, H. : "Structural Color of Artificial Opal and Its Applications", *Ceramics Japan*, **41**, 362-366 (2006)
 - 18) Fudouzi, H. and Y. Xia : "Colloidal Crystals with Tunable Colors and Their Use as Photonic Papers", *Langmuir*, **19**, 9653-9660 (2003)
 - 19) Furumi, S., H. Fudouzi, H. T. Miyazaki and Y. Sakka : "Flexible Polymer Colloidal-Crystal Lasers with a Light-Emitting Planar Defect", *Adv. Mater.*, **19**, 2067-72 (2007)
 - 20) Kitahara, A., K. Furusawa, M. Ozaki and H. Oshima : Zeta potential, Scientist Inc.(1995)
 - 21) Hamagami, J., K. Hasegawa and K. Kanamura : "Development of Particle Assembling Technology by Using Micro-Electrophoretic Deposition Process", *Key Engineering Materials*, **248**, 195-198 (2003)
 - 22) Hamagami, J., K. Hasegawa and K. Kanamura : "Creation and Optical Property of Microphotonic Crystals by Electrophoretic Deposition Method Using Micro-counter Electrode", *Material Research Society Symposium Proceedings*, **797**, 151-156 (2004)
 - 23) Hamagami, J., K. Hasegawa and K. Kanamura : "Assembly of Monodisperse Silica Spheres by Micro-Electrophoretic Deposition Process", *Key Engineering Materials*, **269**, 169-172 (2004)
 - 24) Hamagami, J., K. Hasegawa and K. Kanamura : "3D Particle Assembly in Micro-Scale by Using Electrophoretic Micro-Fabrication Technique", *Key Engineering Materials*, **314**, 7-12 (2006)
 - 25) Hamagami, J., K. Hasegawa and K. Kanamura : "Micropatterning of Monodisperse Spherical Particles by Electrophoretic Deposition Process Using Interdigitated Microarray Electrode", *Key Engineering Materials*, **301**, 243-246 (2006)
 - 26) Hamagami, J., K. Hasegawa and K. Kanamura : "Micropattern of Colloidal Crystal by Using Electrophoretic Deposition Process with Three-Electrodes System", *Key Engineering Materials*, **320**, 171-174 (2006)
 - 27) Hamagami, J. and K. Kanamura : "Material Processing by Using Electrophoretic Deposition Method", *Ceramics Japan*, **40**, 150-157 (2005)