

**中テーマ名：2-1：微粒子集積・配列化技術の開発**

**中テーマリーダー(所属、役職、氏名)**

同志社大学、教授、土屋活美

**研究従事者(所属、役職、氏名)**

コア研究室 Rachid Belkada、京都大学 宮原 稔、渡邊 哲、同志社大学 森 康維、白川善幸、土屋活美、久保喬之、林 哲也

**研究の概要、新規性及び目標**

**①研究の概要**

微粒子の特徴を生かした機能性材料の開発において、微粒子を集積・配列化して新しい機能を付与するための基盤技術を開拓することは極めて重要である。本中テーマでは、この新しい研究分野に注目し、**1)微粒子配列を司る溶媒蒸発現象の適切な制御による2次元集積化法の確立、2)コロイド系の2次元/3次元シミュレーション手法の開発ならびに秩序構造形成メカニズムの解明、3)ナノサイズ構造を精密制御した材料組織形成に向けたコンパクトな3次元集積化プロセスの確立およびシミュレーションによる材料特性の評価・設計用フィードバックシステムの構築、4)優れた光学・電氣的機能を発現可能な金属ナノ粒子含有薄膜形成コーティング材料の開発、5)第一原理計算に基づく有機半導体-金属接触面電子状態の計算法の確立および有機デバイス開発への応用、6)微粒子生成から集積化までを一貫する微粒子分散輸送のダイナミック制御技術の確立、等**を目指した。

**②研究の独自性・新規性**

学術的に大いに興味を持たれる一方、産業界に与える影響については未知な部分が多い微粒子集積・配列化に関する本研究の特徴は、その基礎的学理の発見と技術化への発展性にある。特に、手探りによる開発から脱皮するために、現象解析と理論的設計を可能にするシミュレーション技術の開発にも注力し、**1)集積化した微粒子構造の表面増強ラマン散乱基板への利用、2)光センサーやフォトニック結晶など光学デバイスの新規工業的製造、3)次世代(超LSIをさらに進展させた)インテリジェントマテリアルの開発に不可欠な3次元材料(回路)組織の形成、4)導電性・光導波性を発現し耐光・耐水安定性に優れた電子材料のプラズモニクス分野への応用、5)有機ELデバイスの寿命向上を狙った第一原理計算、6)微粒子分級型複合マイクロ流路の詳細設計等を究極の目的とする。**

**③研究の目標(フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)**

**フェーズ I :**

溶媒蒸発法による微粒子集積化の操作因子の抽出、メゾ粒子吸着系の2次元秩序構造形成過程の定量的モデル化、直流・交流電場を利用した導電性ナノ粒子集積化の最適条件の検討、薄膜形成用コーティング材料のコンセプト形成と要素手段の確保、金属ブレード表面に吸着した有機分子の極性と吸着強度との関係の検討、マイクロ流路システム解析用リアルタイム(PIV・PTV)計測評価法の開発およびCFDシミュレーション・モデルの構築、等の基礎的研究を行う。

**フェーズ II :**

2成分微粒子2次元規則配列の規則性向上・大型化、3次元秩序構造形成メカニズムの解明・モデル化、3次元電極開発に向けた粒子集積装置の試作と固体電解質薄膜の作製、プラズモニクス電子材料分野適用のための性能チューニング、有機-金属界面におけるバンド計算に基づく電子構造評価アプローチの開発、重力場以外の駆動力場を伴う複合マイクロ流路微粒子分級・集積システムの設計開発、等に展開する。

**研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)**

液相中で合成した微粒子の集積・配列化に必要な要素技術のうち、上述6テーマの研究を個別に遂行し、各研究分野における基礎的学理の発見と技術化への展開を狙う。各小テーマで必要となる実験手法の構築や操作条件の検討ならびにシミュレーションの構築やモデルの展開は主にフェーズ I で行い、技術化への橋渡しとなる集積・配列化のメカニズム解明やモデル予測ないしは配列材料の作製や集積化装置/システムの試作/開発はフェーズ II で目処をつける。進捗状況は小テーマ毎に異なるが、当初目標の本質的なところはフェーズ II までに概ねクリアしている。

**主な成果**

具体的な成果内容：

- 1) 溶媒蒸発による微粒子2次元規則配列法として、操作が簡単な塗布(移流集積)法を提案し、基板の接触角や水溶液のイオン強度の影響等を明らかにすることにより、その技術を確立した。また、小粒子流れによる大粒子規則配列の促進や適切な配合比で塗布を行うことの重要性(2成分系の利点)に加え、雰囲気湿度の上昇、振動・溶媒流れの付与等が規則性向上に有効なことを見出すと共に、コロイド溶液を連続供給できる塗布装置を開発して配列の大型(大面積)化に展開した。
- 2) メゾ粒子吸着系のBrown動力学シミュレーション手法を構築し、基板上吸着粒子の2次元的秩序構造形成メカニズムを定性的に解明すると共に、その定量的モデル化に成功した。
  - ・3次元系にも適用可能で対象系の次元を超えた統一的なメゾ粒子秩序化原理に基づくモデル化への拡張に成功し、さらに移流集積法による3次元メゾ粒子膜の構造形成メカニズムを解明した。
- 3) 金属アルコキッドを用いたゾルーゲル法により得られたサブミクロンサイズのSiO<sub>2</sub>単分散微粒子をコアにして、電解質層を被覆した複合微粒子を作製し、電極材質・電場強度・電場印加時間に対する粒子の規則配列度と層厚の依存性を明らかにした。また、シミュレーションにより電極形状の影響を検討すると共に、規則配列を崩さない適切な溶媒の乾燥条件を実験的に見出した。
  - ・直流から交流電場に変え、3次元集積化電極開発に向けた複合粒子の集積条件を明確化し、粒子集積装置の試作品を完成させた。さらに、固体電解質の応用において重要な電解質-金属界面の電荷移動についてシミュレーションし、実用化のための指針を得た。
- 4) 銀を中心とする貴金属ナノ粒子濃厚ペーストから、スプレーやインクジェットコーティングに適用可能な薄膜形成用コーティング材料を設計し、基材密着性・耐久性の確保手段を得た。また、プラズモニクス電子材料に対する耐硫化性・耐湿性・基材密着性に加え、銀ナノ粒子を主体とする皮膜の耐光安定化(キセノン試験750 MJ)をほぼ実現するオーバーコートクリアを開発した。
- 5) トナー材料の基材として使われる有機物質(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)-金属(Al)界面における電子状態を高精度で計算し、C-H極性結合による表面誘起双極子の吸着方向依存性、*n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>の金属表面に対する電荷再配置による弱双極子の誘起、C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>/Al界面での分子から金属への電荷移動等を明らかにした。また、有機デバイス材料-金属界面における電子状態を計算し、ペンタセン/Au界面では最小のエネルギー吸着サイトが界面から0.26 nmの距離にあり、ペンタセン/AuとAlq<sub>3</sub>/Al界面では電子特性と有機デバイスのライフタイム・効率が強く相関することを明らかにした。
- 6) 様々な形状の複合化要素を組み合わせた微粒子分級型マイクロ流路システム内の高解像度・高速度リアルタイム計測評価法(時系列マイクロPIV・PTV計測システム)を開発すると同時に、複合マイクロ流路システムに対応可能なCFD数値シミュレーションを構築して比較的高精度で計算負荷の小さいモデル化手法を開拓した。CFD解析とPIV・PTV計測を融合したプロトタイプ設計手法をほぼ確立し、異なるサイズ(1, 3, 10 μm)の微粒子の分級に成功した。また、CFD・PTV解析を利用して設計/改良/試作した低圧損分級型チャンネルを通じて高分級性能(圧損は1/7に低減、総処理流量は20倍に増大、1, 3 μm粒子分級精度95%以上)を達成した。電気泳動場を加えたY字分岐流路で分級に必要な押付け液量比(圧力場の最適操作条件1:200から)1:10への削減に成功した。高濃度下微粒子相互作用の解析が可能なDEM-DNS練成シミュレーションを新たに構築すると共に、これまでに構築したCFD解析とリンクすることで計算効率の向上を達成した。

特許件数：4件

論文数：12件

口頭発表件数：59件

**研究成果に関する評価**

## 1 国内外における水準との対比

微粒子を集積・配列化して新しい機能を付与する検討は始まったところであり、国内外でも学術的興味は高いものの産業界に与える影響については未知な部分が多く、特に本事業のような大規模な産学連携の枠組み内で研究を進めている例は少ない。機能性材料の構成要素である微粒子個々の合成(複合化構造制御)法に関する研究(プロダクトイノベーション)が進む中、生成(複合化)した微粒子の配列集積体を制御して新規の機能性材料製造技術の実現を目指す研究は、微粒子利用技術の限界を決め得るプロセスイノベーションとも言え、本中テーマのように一つのプロジェクト内で、多様な関連要素技術を多角的に攻めた例は他に見当たらない。

## 2 実用化に向けた波及効果

各テーマにおける実用化への橋渡しの要素技術の展開として、1)2成分系粒子配列を利用した高性能表面増強ラマン散乱用基質、2)粒子間隔を制御した2次元粒子配列膜、ストライプ状周期構造、膜厚ないし積層数を制御した3次元粒子配列膜等作成時の製品・操作設計に関する技術者の意志決定サポート用シミュ

ュレーション手法および物理モデル、3)開発した集積装置の汎用化、集積条件の最適化によるイオン伝導のより高い燃料電池用固体電解質の作製、4)非金属物品に金属調の外観を工業的に付与する代替(簡便な工程で環境にやさしい塗装としての発展が期待できる)手段として、金属ナノ粒子を主体とする塗料ならびにアンダー・オーバーコートからなる塗装システム、5)第一原理計算に基づき、異なるバイアス下で効率を制御して有機ELデバイスの寿命を予測可能な新規で強健なシミュレーション・アプローチベース、6)複合マイクロチャンネルの特徴(溶液接触・混合の多パターン化・精密制御性、晶析等による微粒子合成に重要な核生成・滞留時間制御等)を生かした連続微粒子調製マイクロリアクターの性能評価・設計支援システム、等の波及が期待される。

#### 残された課題と対応方針について

小テーマ毎に設定した当初目標、特にフェーズⅡ終了時点で想定していた技術化への展開の観点から、1)2次元あるいは3次元配列が適用できる分野を探索すると共に、配列に及ぼす粒子の均一性や形状について調べ、提案の(単分散球形粒子に対して構築した)集積法が実際の系に適用可能かを検討する。2)脱塩や外部電場を印加した条件下で(主にフェーズⅡで発見した)秩序化原理の適用可能性・拡張性を検証する。移流集積過程については、ストライプ構造の周期幅や層数を予測しうるモデルの構築を目指す。3)固体電解質に限らず、様々な複合粒子を規則配列させ、3次元的に配列・集積させた集積素子の機能化を目指す。4)メッキ調塗料やカラークリアー塗料へ適用し、さらなる長期安定性確保のための技術開発を継続する。5)開発した計算手法を基に有機ELのライフタイム向上と高度化を実現できるデバイス設計のための支援シミュレーションを開発する。6)実操作において問題となる流路壁面への粒子付着の回避に加えて、押付け液のリサイクルによる循環システムの構築、および複合マイクロ流路システムの実操作(高濃度の微粒子輸送と分級)に対応可能なDEM-DNS練成シミュレーションに基づくモデル化手法の開拓を目指す。

	J S T負担分 (百万円)							地域負担分 (百万円)							合 計
	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	
人件費															
設備費															
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)															
旅費															
その他															
小 計															

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T負担による設備：

- ①Blade型クラスタ並列コンピュータシステム、②Myrinet高速ネットワークシステム、③画像解析・計測システム

地域負担による設備：

- ①回転リングディスク装置、②ポテンショスタット