

氏名	きしもと あきら 岸 本章
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成11年9月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）地球工学専攻
学位論文題目	球状および多面体 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 交互層積層磁性粒子の調製とその光学特性に関する研究
指導教官	東北大学教授 中塚 勝人
論文審査委員	主査 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 千田 侑 東北大学教授 杉本 忠夫

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

近年「インターネット」、「モバイル」などといった言葉が飛び交うなど、電子通信機器による文字・画像データの通信が盛んとなっている。それに伴い、画像データ等を出力するプリンターの高画質化・ダウンサイジングが切に求められているが、この2つの要素を共に満足する乾式カラープリンターは実用化されていない。乾式プリンターには1成分系トナーを用いた方式と2成分系トナーを用いた方式があり、いずれ方式においても、色材粒子は磁性を持ったキャリア粒子とともに、磁気力によって、画像パターンの描かれた感光体付近へ運搬される。1成分系トナーは、色材微粒子が磁性を持ち、キャリアの役を兼ねたものであり、白黒プリンターでは既に用いられている。粒子サイズを小さくすることによって、高画質化、ダウンサイジングを実現している。しかし、1成分系トナーは現在のところ、黒もしくはセピア色しかなく、青・赤・黄色等の色を有した1成分系トナー粒子の開発が求められている。

そこで、著者らは、粒子サイズの小さな磁気カラートナーの開発を目的とし、光干渉交互層を磁性粒子等の黒色粒子に積層することによって、粒子の波長選択的な光反射の増大、すなわち光干渉反射型着色磁性粒子（以下、積層粒子と呼ぶ。）の開発を試みてきた。

平板上に  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  交互層を積層すると、層内の光干渉効果により、光の波長選択的な反射が実現される。この反射率は積層部の各層の膜厚により制御され、既に平板（マクロな球面を含む）積層部の干渉反射を用いた熱線反射硝子や光学フィルター等が実用化されている。積層粒子の光反射（着色）制御は、屈折率の異なる数種類の金属酸化物層のみからなる積層部の、各層の膜厚・層数によって行うことが期待でき、この

ことから、核粒子の選択によって色と他の物性を合わせ持った着色粒子を得ることができると考えられる。しかし、膜厚・層数のみによって光反射制御を行うことから、膜厚の厳密な制御を必要とする。例えば、膜厚 100nm を目標として設計した際、膜厚が 1nm (膜厚の 1%) 変化すると、分光スペクトルの極大波長位置が膜厚 100nm の時に比べ 10nm 前後する。すなわち色調に明らかな変化が現れてしまう。

筆者らは、まず、所望の色調を有する積層粒子を得るため、金属アルコキシドの不均一反応を用いた積層粒子の作成についての検討を行った。反射率の向上ためには、積層粒子の性状の改良を行うと同時に、膜厚最適化の基礎計算式を与え、積極的に干渉効果を引き出し、計算モデルと実験値との比較から、任意の色調を持つ積層粒子の調製を目指す必要があった。

筆者は基礎計算式に「球モデル」計算を導入することにより、積極的に干渉効果を引き出すとともに、実膜厚を測定することから、膜厚と分光反射特性についての検討を行った。

また、カラートナー等への応用を考えた場合、アルコールを溶媒として用いるアルコキシド法は明らかに製造コストの面で不利であり、水溶液中反応による積層粒子の調製が望まれた。筆者は水溶液中反応によって、粒度・形状の揃った核粒子を生成し、また、核粒子への SiO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> の平滑な積層を行った。

本論文は以上から得られた成果をまとめたものであり、全編 6 章より構成されている。本論文の要旨を各章ごとに大別して列挙すると以下ようになる。

## 第 2 章 球モデル計算による膜厚設計に基づく青色系 4 層積層粒子の調製

フレネルの理論を拡張した、球モデル計算による膜厚設計を行い、これに基づいた青色系積層球状鉄粒子の調製を行った。その結果次に挙げることが明らかとなった。

- ・ SiO<sub>2</sub> 層は、核粒子との界面の凹凸を埋めており、組織は均一であった。TiO<sub>2</sub> 層については、膜厚と同等な (数十 nm オーダーの) 粗大粒子から構成されるグラニュラーな層であった。これに伴い、SiO<sub>2</sub> 層との界面には空隙が存在し、また TiO<sub>2</sub> 層そのものもポーラスな層であったが、2 層積層粒子に比べると、4 層積層粒子においてはある程度改善された。
- ・ 4 層積層試料からの反射については、3 層目積層後および 4 層目積層後の曲線を球モデル計算値にあわせることに伴い、反射率は増大した。したがって、球モデル計算による膜厚設計は有効な手段であるといえる。しかし、1 層目積層後のバレー波長は計算値よりも高波長側にしたほうが反射率は増大した。

## 第 3 章 積層粒子の実膜厚と光学特性との関係

従来困難であった、 $\mu\text{m}$  オーダーの粒径を有し、かつ多層積層された粒子の膜厚の測定を、FIB 加工により積層粒子の赤道面での断面薄片を作成し、この TEM 像を観察することによって可能とした。そして、従来推論の域にあった、積層粒子の実膜厚と分光反射特性との関係を把握することを試みた。その結果次に挙げることが明らかとなった。

- ・ 膜厚約 60nm を有する SiO<sub>2</sub> 積層粒子の分光相対反射率 (積層後の試料反射率を核粒子の反射率で除した値) 曲線のバレー波長の実測値は、計算値よりも約 70nm 大きく、膜厚の増大とともに計算値と実測値との差は減少した。

・  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  層積層粒子の、 $\text{TiO}_2$  層膜厚の増加に対する分光相対反射率（積層後の試料反射率を 1 層積層後の反射率で除した値）曲線のバレー波長の増加においては、 $\text{SiO}_2$  層の膜厚が約 60nm の場合には実測値の方が計算値よりも多少小さく、 $\text{SiO}_2$  層の膜厚が約 100nm の場合は実測値と計算値が一致した。

・  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  層積層粒子の膜厚に対する分光相対反射（積層後の試料反射率を 1 層前の積層後の反射率で除した値）曲線のピーク・バレー波長は、3 層積層後、4 層積層後ともに一致した。

以上のことから、1 層目  $\text{SiO}_2$  層の積層についてのみ、バレー波長を計算値より大きくすれば、膜厚設計は最適化されると考えられる。

#### 第 4 章 水溶液中反応による $\text{SiO}_2$ および $\text{TiO}_2$ 積層粒子の調製

工業的応用に有利な、水溶液中反応による  $\text{SiO}_2$  および  $\text{TiO}_2$  積層粒子の調製についての検討を行った。そして、緩衝溶液によって pH を安定化した粒子懸濁液にケイ酸ナトリウムもしくは硫酸チタン溶液を添加することにより、核粒子への  $\text{SiO}_2$  もしくは  $\text{TiO}_2$  の積層を試みた。その結果次に挙げる事が明らかとなった。

・  $\text{SiO}_2$  積層条件について、溶液組成を初期 pH とイオン強度によってまとめた場合、初期 pH がおよそ 9~9.5 の範囲であり、イオン強度が 0.2~0.5 の範囲である条件で、積層粒子の表面は平滑となった。また、滴下条件を滴下後 pH と核粒子単位表面積あたりの Si モル供給速度によってまとめた場合、Si モル供給速度がおよそ  $30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  以下で平滑な積層がなされ、Si モル供給速度が低ければ、より広い範囲の滴下後 pH 値で平滑になった。滴下後 pH が 9.4~9.5 の場合に平滑な積層粒子を得られる Si モル供給速度の上限が増大した。膜厚は核粒子単位表面積あたりの Si モル供給量の増大に比例して増大し、繰り返し積層においても、核粒子単位表面積あたりの総 Si モル供給量に比例して増大した。

・  $\text{TiO}_2$  積層条件について、溶液組成を初期 pH とイオン強度によってまとめた場合、イオン強度が 0.74 の場合、初期 pH が 5.1 では粒子表面は平滑となったが、4.8 以下では凹凸であった。この境界は、イオン強度が小さくなれば低 pH 側にシフトした。また、初期 pH が 5.1 でもイオン強度が小さくなれば、表面は凹凸となった。表面が平滑となる条件は横軸に pH、縦軸にイオン強度をとった図中、右上がりの帯状の範囲であった。またイオン強度と液温との関係については、イオン強度が 0.7 の場合、表面が平滑になった液温は  $50^\circ\text{C} \sim 58^\circ\text{C}$  の範囲であった。イオン強度の増大に従いこの平滑になった液温条件の範囲は高温側にシフトした。積層後の熱処理温度条件は  $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  の範囲であることが必要であった。

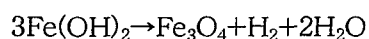
・ 波長 400nm にピークを持つ球状マグネタイト上  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  層積層粒子の調製をおこない、粒子の凝結があるものの、 $\text{SiO}_2$  層、 $\text{TiO}_2$  層ともに平滑な積層がなされた粒子を得た。



図：球状マグネタイト上  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  層積層粒子試料の断面 TEM 像

## 第5章 水熱反応による $\mu\text{m}$ オーダーの粒径を有する磁鉄鉱粒子の調製と $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 積層

粒度・形状の揃った、 $\mu\text{m}$ オーダーの粒径を有する単結晶磁鉄鉱粒子の調製を試み、水酸化鉄(II)懸濁液を水熱条件下で加熱処理し、水素とともに磁鉄鉱粒子が生成するシッコール反応



を用い、系内に pH 緩衝能をもつ還元剤である、亜硫酸を添加することによる、粒度、形状のそろった単結晶磁鉄鉱粒子の調製を試みた。積層粒子の磁化は、核粒子の磁化から積層物の重量の増大に反比例して減少する。しかし、光干渉を起こすためには、積層物は核粒子の粒径によらず一定以上の膜厚を有しなければならない。したがって、核粒子の粒径は大きい方が望ましい。しかしながら、磁性トナー等への応用を考えた場合、積層粒子の粒径は $6\sim 8\mu\text{m}$ が限界である。よって、核粒子の粒径は $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。当然粒度・形状が揃っていることが必要である。粒度・形状が揃っていれば積層時の凝集も小さくなり、光反射特性も向上すると考えられる。また、磁性を考慮すると粒子は単結晶であることも望まれる。試行の結果次に挙げることが明らかとなった。

- ・亜硫酸を添加し、過剰  $\text{OH}^-$  (原試料溶液作成の際、 $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  の当量数の和に対して、過剰に添加したアルカリ) 濃度をほぼ 0 にした条件で形状、粒度の揃ったマグネタイト単相の粒子試料が得られた。そして、亜硫酸濃度によって形状がポリヘドラル (擬似球) ~ウルツ型に変化した。粒径は Fe 濃度の増加に比例して増加した。

- ・調製したマグネタイト粒子に  $\text{SiO}_2$  積層を試みた場合、どの試料も平滑な積層を得、光干渉効果が増大した。さらに  $\text{TiO}_2$  積層を試みた場合、積層表面が  $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  微粒子で覆われ、干渉効果は低いものの、 $\text{TiO}_2$  微粒子層による Mie 散乱のため反射率は増大した。

## 第6章 結論

本論文の要旨を総括して結論とした。

## 審査結果の要旨

多層光干渉薄膜の設計に関しては艶消し膜、分光膜への応用につながる多くの研究があるが、粒子についての積層膜光反射制御については新子(1996)により著が開かれた段階である。本研究は、径約  $1 \mu\text{m}$  の磁性粒子表面に屈折率の異なる2種類の無機酸化物を積層し、交互層による波長選択的光反射によって粒子の着色をはかる研究をまとめたもので、全文6章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と概要を述べている。

第2章では、粉体への光入射では入射角に分布があることを考慮し、球モデルを用いてフレネルの理論を拡張した波長選択的な反射率向上のための膜厚設計法を考案し、これに基づいてアルコキンド法により作成した  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  交互膜を有する磁性鉄粉の反射分光特性の実測値との比較を行い、第一層目の反射スペクトルは設計より長波長側にシフトするが2層目以後4層までは設計の予測に従うことを確認している。

第3章では、数  $10 \text{ nm}$  厚さの積層粒子断面薄片試料を FIB 加工により作成し、TEM 観察による積層膜の厚さと分光反射率の関係を検討している。その結果、 $\text{SiO}_2$  層の膜厚さが小さいと相対光反射率曲線が計算値よりも長波長側にシフトするが、膜圧が増大すると計算値に近づくことを認め、その原因を論ずるとともに、膜厚設計においては最初の  $\text{SiO}_2$  層のみに補正を加えればよいことが明らかにしている。

第4章ではケイ酸ナトリウムおよび硫酸チタンを用いた水溶液中反応による  $\text{SiO}_2$  および  $\text{TiO}_2$  の新しい被膜調整法を検討している。その結果、 $\text{SiO}_2$  はアルカリ性水溶液中モノケイ酸の過飽和度とイオン強度が限定された範囲の条件下で、また  $\text{TiO}_2$  は酸性溶液中同じくチタン酸の過飽和度とイオン強度が限定された範囲の条件下でマグネタイト粒子表面に平滑な膜を形成することを見出し、それぞれの膜厚さの制御法を明らかににして  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  4層積層試料を調整し、これが平滑な積層であることを FIB 加工薄片試料の TEM 観察により確かめている。これは実用に向けて重要な成果である。

第5章では、本技術の適用の対象となるサイズと粒子径の揃った磁性粒子を得るために、硫酸第2鉄溶液からの schikorr 反応によるマグネタイトの合成を検討し、水熱系  $250^\circ\text{C}$  において亜硫酸塩の共存により形状と粒子サイズのきわめて均一な粉体を得られること、同粒子にたいして既述の多層膜被服が行えることを示している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、多層誘電体薄膜による粒子被服により粉体の色特性を制御する新しい粉体修飾技術を開発し、着色磁性トナーの実現に向けて基盤技術を整備したもので、素材機能工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。