

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 松下 祥子

本論文は4章より構成されており、毛管力と表面張力により集積される微粒子アレイの工学的応用を二つの視点から検討している。一つはアレイそのものを修飾して回折現象の研究材料として提供したもの、一つは微粒子アレイの欠点を克服し更なる発展を促すものである。

第一章では材料の紹介と研究の方向づけとが成され、それに続く二つの章で具体的な研究成果が示されている。最後の章では、全体の総括と研究に関する将来展望が述べられている。

第一章は、序論である。微粒子アレイが粒径数十 nm から数十 $\mu\text{m}$  まで幅広い粒径で作製されること、新しい作製方法では層数の制御が出来ることを示している。また、従来は生物分野で人工蛋白集積のモデルとして用いられていたことについて述べ、本論文での工学的応用の広がり示している。

第二章では微粒子アレイを「空気と粒子の周期構造体」とみなし、回折現象の基礎研究材料、特にフォトニック結晶としての提案を試みている。微粒子アレイを用いたフォトニック結晶研究について、応用物理の分野で行われていた歴史に触れたあと、その時点での問題であった材料の質の向上が解決されたことが記されている。また、今まで行われていたスペクトルなどのマクロスコピックな評価法に対し、本論文ではアレイ内の光の伝播状態を観察することで、現象をマイクロスコピックに検討する試みが行われている。すなわち、マイクロ光源を導入したアレイの作製ならびに現象の観察である。

まず、微粒子アレイの原料となるサスペンションの pH を変化させることでアレイ内に高い分散性で蛍光微粒子を埋め込み、微粒子の配列が pH により制御できることを示した。この蛍光微粒子をマイクロ光源として用い、様々な現象が観察されている。

一般に、回折現象は格子の周期と波長によって決まる規格周波数に依存するが、本系では微粒子の粒径と蛍光微粒子にドーブされた蛍光色素により規格周波数を変えることができる。本論文では、単層ならびに三層での規格周波数に依存する光の伝播状態が報告されている。また、フォトニック結晶の特性が関与する格子周期において、隣接する粒子による近接場の散乱が確認されたことから、本材料が近接場の関与する様々な理論のモデルになることを示している。ここで観察されたマイクロスコピックな現象は、透過スペクトルによるマクロ

スコピックな評価法ならびに近接場強度に対する理論計算と検討されている。なお、本論文の過程において光の伝播を蛍光顕微鏡で観察する際に through-focusing 技術を考案し、多層部での各ドメインのパッキング情報を初めて得たことも報告している。これらの結果は、回折現象のモデルとしての微粒子アレイ研究だけでなく、コロイド材料としての微粒子アレイの基礎研究としても重要な意味を持つ。

第三章では微粒子アレイの欠点を二つ上げ、それぞれについて解決策を示している。欠点の一つは、微粒子アレイを構成するためには単分散で球状なものが必要なため、材料がポリスチレン・シリカ・タンパク質に限られていることである。そこで、微粒子アレイをマスクならびにテンプレートとして用い、アレイの持つメゾスコピックな規則性を他の機能性材料へ移行する試みについて述べている。この試みにより、エレクトロクロミック反応を示すプルシアンブルーメゾスコピック構造体、光触媒能を持つ酸化チタンメゾスコピック構造体、ならびにダイヤモンドバルブ・シリンダーなどの機能性構造体が、電気化学的析出、ゾル-ゲル法、Chemical Vapor Deposition 法など多岐にわたる手法を組み合わせることで作製されたことを報告している。

また、微粒子アレイのもう一つの欠点である液中での不安定性についても克服している。気液界面の毛管力と表面張力を利用して作製される微粒子アレイは液中に浸すと構造が破壊してしまう。これを防ぐために粒子-粒子間、粒子-基板間を接着する必要がある。本論文では表面にアミノ基を持った微粒子と、紫外光でアミノ基同士を接続する光反応試薬 Sulfo-SANPAH を用いて接着を試みている。この際、アレイの原料であるサスペンション内で微粒子間が結合するとアレイは作製できず、また、アレイが生成したあとでは反応場が欠如してしまう。そこでアレイ生成直後の濡れ膜のみに紫外光を照射することで、液中安定な微粒子アレイを得ることが出来た。また、本手法で粒子-粒子間のみ接着することで、フリースタンディングなアレイも作製された。これらの技術は、前述したメゾスコピック構造体の基材としての微粒子アレイの幅が広がったことを意味する。

第四章では本論文でオリジナルに成されたことをまとめ、今後の展望について述べている。

以上のように、本論文では新規材料の作製と応用について多くの提案が成されており、材料化学を始め、それに関連する様々な学際領域の発展に寄与するものと認められる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。