

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-153738
(P2002-153738A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 D	71/02	B 0 1 D 71/02	4 D 0 0 6
B 0 1 J	13/00	B 0 1 J 13/00	Z 4 G 0 6 5
	19/00	19/00	K 4 G 0 7 5
C 2 3 C	20/04	C 2 3 C 20/04	4 K 0 1 8
	20/06	20/06	4 K 0 2 2

審査請求 有 請求項の数18 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-352766(P2000-352766)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000. 11. 20)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年11月13日~15日 科学技術振興事業団開催の「第4回新磁気科学シンポジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 391012338

埼玉大学長

埼玉県さいたま市下大久保255

(72) 発明者 中林 誠一郎

東京都豊島区西巢鴨4丁目11番2号

(74) 代理人 100110607

弁理士 間山 進也 (外2名)

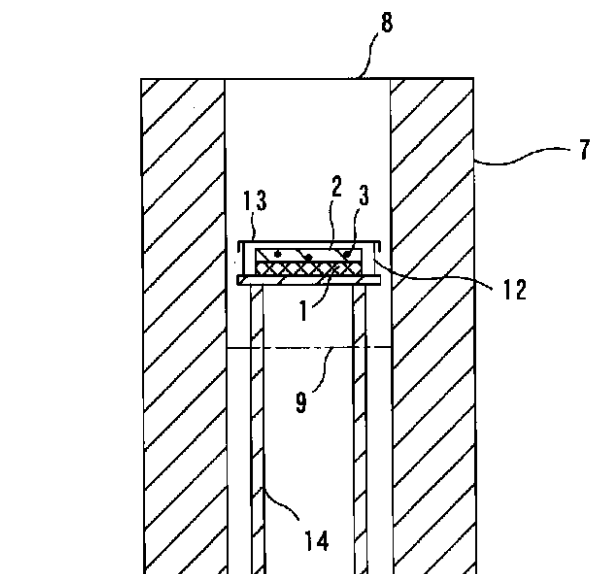
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子位置の制御方法およびその制御方法を用いた粒子膜の製造方法および粒子膜

(57) 【要約】

【課題】 鉛直方向に磁場を作用させ、磁場の強度および方向を変えて粒子の見かけの重力および浮力を制御する方法を提供するとともに、ナノメータ域の粒子を二次元に集積させた粒子膜を製造することが可能な粒子膜の製造方法および該方法により製造される粒子膜を提供する。

【解決手段】 粒子を分散させた溶媒に磁場を加え、磁場の強度および方向により溶媒における粒子位置を制御する粒子位置の制御方法を用いるとともに、粒子を分散させた溶媒を基板上に塗布し、磁場の強度および方向により溶媒の液面に対する粒子位置を制御する粒子位置の制御方法を用いて溶媒を蒸発させ、粒子を二次元に集積させることを特徴とする粒子膜の製造方法を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子を分散させた溶媒に磁場を加え、前記磁場の強度および方向により前記溶媒における粒子位置を制御する、粒子位置の制御方法。

【請求項 2】 前記粒子は、反磁性体粒子または常磁性体粒子または強磁性体粒子である、請求項 1 に記載の粒子位置の制御方法。

【請求項 3】 前記磁場は、磁束密度が 0.5 ~ 2.0 T である、請求項 1 または 2 に記載の粒子位置の制御方法。

【請求項 4】 前記粒子は、1 ~ 100 nm の粒子径である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の粒子位置の制御方法。

【請求項 5】 前記粒子は、硫黄を含む有機化合物により保護されたコロイド粒子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の粒子位置の制御方法。

【請求項 6】 粒子を溶媒に分散させ、前記粒子を分散させた溶媒を基板上に塗布し、磁場の強度および方向により前記溶媒の液面に対する粒子位置を制御して前記溶媒を蒸発させ、前記粒子を二次元に集積させることを特徴とする、粒子膜の製造方法。

【請求項 7】 前記粒子は、反磁性体粒子または常磁性体粒子または強磁性体粒子である、請求項 6 に記載の粒子膜の製造方法。

【請求項 8】 前記磁場は、磁束密度が 0.5 ~ 2.0 T である、請求項 6 または 7 に記載の粒子膜の製造方法。

【請求項 9】 前記粒子は、1 ~ 100 nm の粒子径である、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の粒子膜の製造方法。

【請求項 10】 前記粒子は、硫黄を含む有機化合物により保護されたコロイド粒子である、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の粒子膜の製造方法。

【請求項 11】 前記硫黄を含む有機化合物は、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオールである、請求項 10 に記載の粒子膜の製造方法。

【請求項 12】 前記粒子は、Ag、Au、Cu、Pb、Zn、Sn、Bi、Pt、Ti、Pd、Cr、Mn、Al、Fe、Co、Ni を含む群から選択される金属のコロイド粒子である、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の粒子膜の製造方法。

【請求項 13】 粒子を溶媒に分散させ、前記粒子を分散させた溶媒を基板上に塗布し、磁場の強度および方向により前記溶媒の液面に対する粒子位置を制御して前記溶媒を蒸発させ、前記粒子を二次元に集積させた、粒子膜。

【請求項 14】 前記粒子は、反磁性体粒子または常磁性体粒子または強磁性体粒子である、請求項 13 に記載の粒子膜。

【請求項 15】 前記粒子膜の膜厚は、1 ~ 100 nm である、請求項 13 または 14 に記載の粒子膜。

【請求項 16】 前記粒子は、硫黄を含む有機化合物により保護されたコロイド粒子である、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の粒子膜。

【請求項 17】 前記硫黄を含む有機化合物は、炭素数 2 ~ 20 のアルキルチオールである、請求項 16 に記載の粒子膜。

【請求項 18】 前記粒子は、Ag、Au、Cu、Pb、Zn、Sn、Bi、Pt、Ti、Pd、Cr、Mn、Al、Fe、Co、Ni を含む群から選択される金属のコロイド粒子である、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の粒子膜。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、粒子位置の制御方法、その制御方法を用いた粒子膜の製造方法および粒子膜に関し、より詳細には磁場の強度および方向により溶媒に分散させた粒子位置を制御する方法、磁場の強度および方向により粒子の位置を制御して粒子を二次元に集積させた粒子膜の製造方法、および粒子膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、粒子を二次元に集積させて粒子膜を製造する方法として、移流集積法が用いられている。図 1 を用いて、移流集積法による粒子膜の製造方法を説明する。図 1 (a) は、基板 1 上に塗布された溶媒 3 を蒸発させているところを示した図である。有機溶媒または無機溶媒との混合溶液などといった溶媒 2 に、粒子 3 を分散させた溶液が基板 1 に滴下するなどして塗布されている。また、基板 1 を図示しない加熱装置または減圧装置などに入れ、基板 1 上に塗布された溶媒 2 を蒸発させている。溶媒 2 の蒸発速度は、図示しない加熱装置の温度または減圧装置の圧力を調節することによって行われる。また、図示しない加熱装置または減圧装置を用いないで、自然蒸発により溶媒 2 を蒸発させることもでき、また容器に蓋をするなどして溶媒 2 の蒸発速度を減少させて行うこともできる。

【0003】図 1 (b) は、溶媒 2 の蒸発が進み、粒子 3 が溶媒 1 の界面 4 から現れてきたところを示す図である。溶媒 2 と雰囲気を取り巻く気体 5 との界面 4 は、粒子 3 の存在によって変形され、変形により増大した界面エネルギーが最小となるように粒子 3 が移流する。溶媒 2 の蒸発が進むと、図 1 (b) に示すように粒子 3 が溶媒 2 から界面 4 を分断して突き出し、溶媒 2 と、雰囲気を取り巻く気体 5 とにより形成される界面 4 において作用する横毛管力により、粒子 3 が集積するように移流すると考えられている。

【0004】図 1 (c) は、粒子 3 が二次元に集積した粒子膜を示す図である。溶媒 2 の蒸発速度を制御して図 1 (b) に示す溶媒 2 の蒸発を行うと、溶媒 2 と、雰囲気を取り巻く気体 5 との界面 4 に横毛管力が作用し、粒子 3 が移流して二次元的に集積される。集積した粒子 3

から溶媒2がすべて蒸発すると、図1(c)に示す粒子膜が形成される。

【0005】上述した移流集積法における粒子位置は、溶媒の蒸発速度の制御により、横毛管力といった粒子の水平方向への制御が行われている。移流集積法では、この溶媒の蒸発速度を制御することにより、マイクロメータ域までの粒子径の粒子を二次元に集積させた粒子膜が製造されている。

【0006】粒子に対して鉛直方向に作用する力については、重力と、溶媒中において粒子が排除する体積により見かけ重量を軽くするように作用する浮力とがある。しかしながら、重力および浮力は、粒子の質量および密度によって一義的に定まるため、移流集積法では鉛直方向に作用する力を制御することはできず、従って液面に対する鉛直方向の粒子位置を制御することができなかった。また、鉛直方向の粒子位置を制御することができないため、マイクロメータ域以下の、例えばナノメータ域といった粒子径を持つ粒子を二次元に集積させて粒子膜を製造することはできなかった。

【0007】また、反磁性物体に対して強磁場を加えることにより、物体を浮上させる、いわゆる磁気アルキメデス浮上が知られている(たとえば、東京大学工学部北沢ら、「磁気アルキメデス浮上法を利用した反・常磁性物質の磁気浮上」、SNMS'98(Symposium on New Magneto-Science'98)Proceeding of The Second Meeting Nov. 25-27 '98 Japan p27-31)。しかしながら、これまでの磁気アルキメデス浮上は、木片や生物などを水中または空気中において浮上させるといった現象を観測するのに適用されているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上述の問題点を鑑み、鉛直方向に磁場を作用させ、磁場の強度および方向により溶媒における粒子位置を制御する方法を提供し、その制御方法を用いてナノメータ域の粒子を二次元に集積させた粒子膜を製造することが可能な粒子膜の製造方法、および該方法により製造される粒子膜を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、溶液中に分散させた粒子に対して強磁場を加えることにより、特に気液界面における粒子位置を制御することが可能であることを見出すことによりなされたものである。気体と液体の界面においては、液体の表面自由エネルギーにより表面積が最も小さくなるように作用する表面張力と、粒子間に発生する横毛管力とが存在する。この横毛管力は、液面に対する粒子位置、すなわち粒子間の距離に依存する。本発明は、上述した磁気アルキメデス浮上を用いて気液界面における粒子位置を制御することにより、粒子

に加えらる横毛管力を制御することが可能であることを見出すことによりなされたものである。すなわち、本発明の上記目的は、本発明の粒子位置の制御方法およびその制御方法を用いた粒子膜の製造方法および粒子膜を提供することによって解決される。

【0010】本発明の請求項1の発明によれば、粒子を分散させた溶媒に磁場を加え、磁場の強度および方向により溶媒における粒子位置を制御する粒子位置の制御方法が提供される。

【0011】本発明の請求項2の発明によれば、上記粒子は、反磁性体粒子または常磁性体粒子または強磁性体粒子である粒子位置の制御方法が提供される。

【0012】本発明の請求項3の発明によれば、上記磁場は、磁束密度が0.5~20Tである粒子位置の制御方法が提供される。

【0013】本発明の請求項4の発明によれば、上記粒子は、1~100nmの粒子径である粒子位置の制御方法が提供される。

【0014】本発明の請求項5の発明によれば、上記粒子は、硫黄を含む有機化合物により保護されたコロイド粒子である粒子位置の制御方法が提供される。

【0015】本発明の請求項6の発明によれば、粒子を溶媒に分散させ、粒子を分散させた溶媒を基板上に塗布し、磁場の強度および方向により溶媒の液面に対する粒子位置を制御して溶媒を蒸発させ、粒子を二次元に集積させることを特徴とする粒子膜の製造方法が提供される。

【0016】本発明の請求項7の発明によれば、上記粒子は、反磁性体粒子または常磁性体粒子または強磁性体粒子である粒子膜の製造方法が提供される。

【0017】本発明の請求項8の発明によれば、上記磁場は、磁束密度が0.5~20Tである粒子膜の製造方法が提供される。

【0018】本発明の請求項9の発明によれば、上記粒子は、1~100nmの粒子径である粒子膜の製造方法が提供される。

【0019】本発明の請求項10の発明によれば、上記粒子は、硫黄を含む有機化合物により保護されたコロイド粒子である粒子膜の製造方法が提供される。

【0020】本発明の請求項11の発明によれば、上記硫黄を含む有機化合物は、炭素数2~20のアルキルチオールである粒子膜の製造方法が提供される。

【0021】本発明の請求項12の発明によれば、上記粒子は、Ag、Au、Cu、Pb、Zn、Sn、Bi、Pt、Ti、Pd、Cr、Mn、Al、Fe、Co、Niを含む群から選択される金属のコロイド粒子である粒子膜の製造方法が提供される。

【0022】本発明の請求項13の発明によれば、粒子を溶媒に分散させ、粒子を分散させた溶媒を基板上に塗布し、磁場の強度および方向により溶媒の液面に対する

粒子位置を制御して溶媒を蒸発させ、粒子を二次元に集積させた粒子膜が提供される。

【0023】本発明の請求項14の発明によれば、上記粒子は、反磁性体粒子または常磁性体粒子または強磁性体粒子である、粒子膜が提供される。

【0024】本発明の請求項15の発明によれば、上記粒子膜の膜厚は、1～100nmである粒子膜が提供される。

【0025】本発明の請求項16の発明によれば、上記粒子は、硫黄を含む有機化合物により保護されたコロイド粒子である粒子膜が提供される。

【0026】本発明の請求項17の発明によれば、上記硫黄を含む有機化合物は、炭素数2～20のアルキルチオールである粒子膜が提供される。

【0027】本発明の請求項18の発明によれば、上記粒子は、Ag、Au、Cu、Pb、Zn、Sn、Bi、Pt、Ti、Pd、Cr、Mn、Al、Fe、Co、Niを含む群から選択される金属のコロイド粒子である粒子膜が提供される。

【0028】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明するが、本発明は後述する実施の形態に限定されるわけではない。本発明の磁場により溶媒における粒子位置を制御する方法について図2および図3を用いて説明する。

【0029】図2は、本発明の粒子位置の制御方法に用いる装置の構成および磁場により位置制御される粒子6a、6bを示した図である。本発明においては、磁場を発生させるためにいかなる磁場発生手段でも用いることができる。このような磁場発生手段としては、電磁石、超電導磁石、永久磁石などいかなるものでも用いることができる。また、本発明の実施の形態では、磁場発生手段として超電導磁石7を用いるものとして説明する。

【0030】図2に示すように中心にボア8をもつ円筒形の超電導磁石7の内部には、磁場中心9が形成されている。ここで磁場中心9とは、磁場勾配 dB_z/dz が0となる位置のことをいう。 B_z は磁束密度を示し、 z は磁場中心9を0として図2中の z で示される方向への距離を示す。また、超電導磁石7のボア8内には、粒子6a、6bを分散させた図示しない溶媒を収容した容器が配置されていて、溶媒中に分散された粒子6a、6bに対して磁場が加えられるようになされている。図2には、磁場中心9より上側に粒子6aが、下側に粒子6bが示され、さらに粒子6a、6bに作用する磁場により加えられる力の向きが示されている。

【0031】粒子6a、6bが反磁性体粒子である場合には、磁場を図2中の z 方向に加えると、超電導磁石7の磁場中心9よりも上側に存在する粒子6aには、 z 方向に磁束密度 B_z が減少するような磁場が加えられる。また、磁場中心9よりも下側に存在する粒子6bには、 z 方向に磁束密度 B_z が増加するような磁場が加えられ

る。反磁性体は、外部磁場に対して反対向きに磁化されるので、磁場が減少する方向への力を受けるようになる。このような反磁性体としては、Ag、Au、Cu、Pb、Zn、Sn、Biなどを挙げることができ、本発明においては、これら金属から形成される粒子を用いることができる。

【0032】また、本発明においては、常磁性または強磁性の材料から形成される粒子を用いることもできる。常磁性体または強磁性体は、磁場と同一方向に磁化される材料であり、この材料としては、Pt、Ti、Pd、Cr、Mn、Al、Fe、Co、Niなどを挙げることができる。本発明において、粒子6a、6bとして常磁性体または強磁性体を用いる場合には、図2に示した z 方向に磁場が形成された場合には、粒子6a、6bに対して破線で示した向きに力が加えられることとなる。

【0033】本発明において用いることができる上述した金属粒子、セラミック粒子、ポリマー粒子は、気相法、沈降法、溶媒蒸発法、ゾル-ゲル法、有機金属からの分解法、抵抗加熱法、プラズマ加熱法、溶融プール蒸発法、粉末蒸発法、活性プラズマアーク蒸発法、高周波誘導加熱法、電子ビーム加熱法、レーザービーム加熱法、スパッタリング法などにより製造することができる。このような超微粒子または粒子の製造方法としては、例えば、化学総説、「超微粒子-化学と応用」、No.48、1985年、学会出版センターおよび「湿式プロセスハンドブック」、1996年、3月初版発行、財団法人新世代研究所編、日刊工業新聞社発行に記載されている方法を挙げることができる。また、本発明においては粒子3は、溶液中で製造されたものをそのまま分散溶液として用いることもできるし、粒子3を別途後述する溶媒中に分散させたものを分散溶液として用いることもできる。本発明において用いる粒子3は、分散液としていかなる濃度で存在していても良い。

【0034】超電導磁石7の内部に配置された粒子3には、反磁性、常磁性および強磁性といった磁気的特性に応じて以下で示される力 F が加えられる。

【0035】

【数1】

$$F = C \times B_z \times \frac{dB_z}{dz} \quad (1)$$

【0036】式(1)中、 F は z 方向に作用する磁場の力であり、 C は粒子3を形成する材料の磁気モーメントを含む係数、 B_z は z 方向の磁束密度、 dB_z/dz は磁場勾配を示す。 C は反磁性体粒子の場合には負、常磁性および強磁性体粒子の場合には正となる係数である。上述したように、反磁性体粒子を用いる本発明の実施の形態においては、磁場中心9を境として z 方向に上側において磁場勾配 dB_z/dz が負、かつ C も負となるため、 z 方向への力 F が発生する。一方、磁場中心9よりも z 方向に下側では C が負、磁場勾配 dB_z/dz が正

となるため、z方向とは反対向きの力Fが加えられることになる。

【0037】図3には、図2に示した超電導磁石7のポア8内の磁場中心9の上下に、反磁性体粒子から形成した粒子6a、6bを分散させた溶媒10a、10bを基板11a、11bに塗布したものを配置し、磁場をz方向に加えた場合の溶媒10a、10bの液面に対する粒子6a、6bの位置を示す。図3(a)は、基板11aを図2に示す磁場中心9より上側に配置した場合の、粒子6aの液面に対する位置を示した図である。図3(a)に示すように、上向きに力Fが作用することによって、粒子6aは磁気アルキメデス浮上による効果で、溶媒10aの液面に浮かぶように、上向きに見かけの浮力を受ける。

【0038】また、粒子6aに対して上向きの力Fが加えられることにより粒子6a、6a'の間の相対距離が減少するため、粒子6a、6a'に加えられる横毛管力は大きくなり、粒子6aと6a'とは互いに引き寄せられる。この横毛管力は、溶媒10aの蒸発速度にも依存するため、溶媒10aの蒸発速度を制御することによって制御できることが見出された。本発明においては、磁場による力Fによって粒子6aに見かけの浮力を与え、横毛管力で集積させることにより、粒子6aをより密に集積させることができることが見出された。

【0039】図3(b)は、基板11bを図2に示す磁場中心9より下側に配置した場合の、粒子6bの液面に対する位置を示した図である。図3(b)に示す下向きの力Fが作用することによって、粒子6bは基板11bに押しつけられるように、下向きの力Fが加えられる。また、粒子6bは、横毛管力を受けて粒子6bと6b'とが互いに引き寄せられるが、磁場により加えられる力Fにより粒子6bは基板11bに押しつけられて、粒子6bと6b'との相対的間隔が粗となり、横毛管力が小さくなって粒子6b、6b'は粗に集積される。従って、基板11a、11bを配置する位置を変えることにより、磁場の強度および方向を変えることができ、かつ粒子6a、6bの集積密度を制御することが可能となる。

【0040】また、粒子6a、6bを常磁性体粒子または強磁性体粒子とすると、磁場中心9より上側では、粒子6aに下向きの力Fが作用することによって、図3(b)に示すように基板11aに押しつけられるように、下向きの力Fが加えられることになる。また、粒子6bは磁場中心より下側では、上向きの力Fが作用することによって、図3(a)に示すように溶媒10bの液面に浮かぶように、見かけの浮力が加えられることとなる。

【0041】次に、上述した本発明の磁場により溶媒の液面に対する粒子位置を制御する方法を用いて、粒子膜を製造する方法について説明する。図4に、本発明の粒

子膜を製造するための装置断面図を示す。粒子3を分散させた溶媒2は、基板1に滴下、スピンコート、ワイヤーコート、スプレー塗布など適切な方法により塗布することができる。図4に示した実施の形態においては、溶媒2を塗布した基板1を容器12に収容して蓋13をし、この容器12は鉛直方向にポア8をもつ円筒形の超電導磁石7のポア8内に設けられた台14の上に配置される。本発明において、溶媒2の蒸発速度を調節するためには、容器12に温度調節装置を設けて容器12内の温度を制御することもできるし、また図4に示す装置全体を加熱装置に入れるなどして温度を制御することもできる。また、容器12に圧力調節装置を設けて容器12内の圧力を調節することで、溶媒2の蒸発速度を制御することもできるし、図4に示す装置全体を減圧装置に入れるなどして圧力を制御しても良い。

【0042】また、本発明における基板1としては、粒子3を二次元に集積した粒子膜を製造するため、平滑な平板を用いるのが好ましい。しかしながら、本発明に用いる基板1は、適切に溶媒2を保持できるものであれば、球面、円筒面、双曲面など、またはこれら以外のさらに複雑な、いかなる曲面を有するものでも用いることができる。さらに、本発明に用いる基板1には、有機物あるいは無機物でコーティングしたものをを用いても良い。

【0043】本発明の図4に示した実施の形態において、本発明に用いる容器12としては、基板1を収容でき、かつ超電導磁石7のポア8内に配置できるものであればいかなる形状のものでも用いることができる。また、蓋13には、超電導磁石7のポア8内に配置でき、容器12の上部から蒸発していく溶媒2の蒸気を抑制できるものであれば、いかなるものでも用いることができる。また、台14は基板1を鉛直方向の磁場に対して水平に保てるものであれば、水平な台のほか、かごといった上部から釣り下げ可能なものでも良い。さらに、本発明に用いる容器12および蓋13には、図4に示す装置全体を収容できるものをを用いても良い。本発明に用いる基板1、容器12、蓋13および台14には、ガラス製、アルミニウム製、高分子樹脂製などのものをを用いることができる。

【0044】本発明に用いることができる粒子3として反磁性体粒子を用いる場合には、反磁性体粒子としてAg、Au、Cu、Pb、Zn、Sn、Mg、Biなどの金属粒子やビニルポリマー類、ポリオレフィン類、ポリジエン類、ポリアミドポリエステル類、ポリウレタン類、付加縮合ポリマー類、開環重合ポリマー類、ポリペプチド類などのポリマー粒子、GeO₂、PbOなどのセラミック粒子などを挙げる事ができる。同様に、常磁性体粒子としては、Pt、Ti、Pd、Cr、Al、Mnなど、強磁性体粒子としては、Fe、Co、Ni、鉄酸化物などを挙げる事ができる。

【0045】本発明において粒子3を分散させる溶媒2としては、種々の有機溶媒を用いることができ、このような有機溶媒としては、具体的には例えば、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、オクタン、ガソリン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセン、シクロペンタン、ジペンテン、ジメチルナフタレン、シメン類、樟脳油、スチレン、石油エーテル、石油ベンジン、ソルベントナフサ、デカリン、デカン、テトラリン、テレピン油、灯油、ドデカン、ドデシルベンゼン、トルエン、ナフタレン、ノナン、パインオイル、ピネン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、ペンタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、p-メンタン、イグロインといった炭化水素系溶剤を挙げることができる。

【0046】上記有機溶媒としてはさらに、アリルクロライド、2-エチルヘキシルクロリド、塩化アミル、塩化イソプロピル、塩化エチル、塩化ブチル、塩化ナフタレン、塩化ヘキシル、塩化メチレン、o-クロロトルエン、p-クロロトルエン、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、ジクロロトルエン、ジクロロブタン、ジクロロプロパン、ジクロロベンゼン、ジブromoエタン、ジブromoブタン、ジブromoプロパン、ジブromoベンゼン、ジブromoペンタン、臭化アリル、臭化イソプロピル、臭化エチル、臭化オクチル、臭化ブチル、臭化メチル、臭化ラウリル、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、テトラブromoエタン、テトラメチレンクロロプロミド、トリクロロエタン、トリクロロベンゼン、ブromoクロロエタン、1-ブromo-3-クロロプロパン、ブromoナフタレン、ブromoベンゼン、ヘキサクロロエタン、ペンタメチレンクロロプロミド等のハロゲン化炭化水素系溶剤を用いることが可能である。

【0047】また、上記有機溶媒としては、アミルアルコール、アリルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、エタノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、n-オクタノール、グリシドール、シクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、n-デカノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、-テルピネオール、ネオペンチルアルコール、ノナノール、フーゼル油、ブタノール、フルフリルアルコール、プロパギルアルコール、プロパノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ベンジルアルコール、ペンタノール、メタノール、メチルシクロヘキサノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-1-ペンチン-3-オールといったアルコール類も挙げることができる。

【0048】上記有機溶媒としては、さらにアニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシブタン、クラウンエーテル類、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、酸化プロピレン、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルアセタール、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、1,8-シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、トリオキサン、ビス(2-クロロエチル)エーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルメチルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、フラン、フルフラール、メチラール、メチル-t-ブチルエーテル、2-メチルフラン、モノクロロジエチルエーテルといったエーテル・アセタール系溶剤も挙げることができる。

【0049】上述の有機溶媒としては、アクロレイン、アセチルアセトン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、アセトン、イソホロン、エチル-n-ブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、ジ-n-プロピルケトン、ホロン、メチルオキシド、メチル-n-アミルケトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ヘブチルケトンといったケトン・アルデヒド系溶剤も同様に用いることができる。

【0050】本発明に用いることができる溶媒としては、さらにアジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸メチル、アビエチン酸メチル、安息香酸イソアミル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、安息香酸メチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、ギ酸イソアミル、ギ酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、ギ酸ヘキシル、ギ酸ベンジル、クエン酸トリブチル、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ケイ皮酸エステル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、酢酸アミル、酢酸アリル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、酢酸-2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、酢酸メチル、酢酸メチルシクロヘキシル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、蔞酸ジアミル、蔞酸ジエチル、蔞酸ジブチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジ

ブチル、炭酸ジフェニル、炭酸ジメチル、乳酸イソアミル、乳酸エチル、乳酸メチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、 γ -ブチロラクトン、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、プロピオン酸メチル、ホウ酸エステル類、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、酪酸イソアミル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、燐酸エステル類といったエステル系溶剤も挙げることができる。

【0051】上述の溶媒としては、エチレンカルボナート、エチレングリコール、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジアセタート、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノメトキシメチルエーテル、エチレンクロロヒドリン、1,3-オクチレングリコール、グリセリン、グリセリン1,3-ジアセタート、グリセリンジアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、グリセリントリアセタート、グリセリントリラウラート、グリセリンモノアセタート、2-クロロ-1,3-プロパンジオール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ポリプロピレングリコールといった多価アルコール及びそれらの誘導体を挙げることができる。

【0052】さらに上述の溶媒としては、イソ吉草酸、イソ酪酸、イタコン酸、2-エチルヘキサ酸、2-エチル酢酸、オレイン酸、カプリル酸、カプロン酸、吉草酸、酢酸、乳酸、ピバリン酸、プロピオン酸、といったカルボン酸誘導体、エチルフェノール、オクチルフェノール、グアヤコール、キシレノール、p-クミルフェノール、クレゾール、ドデシルフェノール、ナフトール、ノニルフェノール、フェノール、ベンジルフェノール、p-メトキシエチルフェノールといったフェノール類、アセトアミド、アセトニトリル、アセトンシアノヒドリン、アニリン、アリルアミン、イソキノリン、イソブチルアミン、イソプロパノールアミン類、イミダゾール、N-エチルエタノールアミン、2-エチルヘキシルアミン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、カプロラクタム、キノリン、クロロアニリン、シアノ酢酸エチ

ル、ジエチルアミン、イソブチルアミン、ジエタノールアミン、N,N-ジエチルアニリン、ジエチルベンジルアミン、ジエチレントリアミン、ジオクチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、トリアミルアミン、トリオクチルアミン、トリエタノールアミン、トリオクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリプロピルアミン、トルイジン、ニトロアニソール、ピコリン、ピペラジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-フェニルモルホリン、モルホリン、ブチルアミン、ヘブチルアミン、ルチジンといった含窒素化合物、これらの溶媒の他、含硫黄化合物系溶剤、フッ素系溶剤等も挙げることができる。

【0053】さらに、上記した有機溶媒の混合溶媒を用いることもできる。また、有機溶媒のほか、無機溶媒として水なども用いることができる。

【0054】図5には、粒子3に硫黄を含む有機化合物15で保護したコロイド粒子を示す。図5では、粒子3がAg粒子であり、粒子3は硫黄を含む有機化合物15としてドデカンチオールでまわりを保護されている。本発明においては、硫黄を含む有機化合物15であればいかなるものでも用いることができる。しかしながら、本発明においては、粒子3にAu、Agといった金属コロイドを用いる場合には、ドデカンチオールなど、炭素数2~20のアルキルチオールを用いることが好ましい。また、本発明で用いることができる粒子3としては、粒子径が1~100nmの範囲のものを用いることができる。このような粒子3としては、上記した金属粒子、ポリマー粒子、セラミック粒子のほか、硫黄を含む有機化合物で上記した金属粒子、ポリマー粒子およびセラミック粒子を保護したコロイド粒子などを混合して用いることができる。このように反磁性体粒子、常磁性体粒子を混合した粒子混合系に対して本発明を適用することにより、粒子膜の構造を制御することも可能である。また、本発明の粒子3の位置の制御方法は、反磁性体粒子、常磁性体粒子および強磁性体粒子の分離にも適用することができる。

【0055】本発明において用いることのできる粒子3を製造する方法においては、今まで知られているいかなる方法でも用いることができる。また、本発明に用いることのできる粒子3またはコロイドの粒子径は、レーザー光散乱法、電子顕微鏡法、沈降法などを用いて測定することができる。

【0056】上述した粒子3またはコロイドに対しては、溶液中における粒子3またはコロイドの安定性を向上させるために、これまで知られているいかなる疎水性基-親水性基を併せ持つ化合物、界面活性剤および分散剤でも用いることができる。本発明において用いることのできる上述した化合物、界面活性剤および分散剤としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オ

レイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルピタンモノステアレート、アンヒドロソルピタンジステアレート、アンヒドロソルピタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールがあげられる。

【0057】また、上述した化合物、界面活性剤および分散剤としては、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、また、より具体的には日本油脂社製、NAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミンL-201、ナイミンL-202、ナイミンS-202、ノニオンE-208、ノニオンP-208、ノニオンS-207、ノニオンK-204、ノニオンNS-202、ノニオンNS-210、ノニオンHS-206、ノニオンL-2、ノニオンS-2、ノニオンS-4、ノニオンO-2、ノニオンLP-20R、ノニオンPP-40R、ノニオンSP-60R、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、ノニオンLT-221、ノニオンST-221、ノニオンOT-221、モノグリMB、ノニオンDS-60、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205、FAL-123、新日本理化社製、エヌジェルPL0、エヌジョルブIPM、サンソサイザーE4030、信越化学社製、TA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-22-980、KF-101、KF-102、KF-103、X-22-3710、X-22-3715、KF-910、KF-3935、ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アームスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000イオネットDO-200などの、ノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活

性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型の両性界面活性剤等を挙げることができる。

【0058】本発明の粒子膜の製造方法について再度図4を用いてさらに説明すると、粒子3に反磁性体粒子を用いて、磁場中心9より上側に、容器12に收容された基板1を配置する。磁場中心9で磁束密度で20Tを作用させることのできる超電導磁石7を用いて、容器12の位置を磁場中心9より上方へ移動させることで、容器12内の粒子3に加えられる磁場の強度である磁束密度を0.5~20Tまで変えることができる。また、粒子3に磁性体粒子または強磁性体粒子を用いる場合には、磁場中心9より下側に容器12に收容された基板1を配置し、容器12の位置を磁場中心9より下方へ移動させることによって、容器12内の粒子3に加えられる磁束密度を0.5~20Tまで変えることができる。超電導磁石7には、鉛直方向に磁場を加えることのできるものであれば、鉛直方向にボア8をもつもの以外の、例えば板状、円柱状などといったものでも用いることができる。また、超電導磁石7以外にも本発明においては、磁場中心9で磁束密度で20Tを作用させることのできるもの以外に、磁場中心9において0.5~20Tの磁束密度を作用させるものであればいかなるものでも用いることができる。

【0059】本発明の粒子膜の製造方法において、1~100nmの粒子径の粒子膜を製造するためには、溶媒2の蒸気圧を高くして溶媒2の蒸発速度を抑制するなどして、制御しても良い。本発明の実施の形態においては、図4に示すように基板1を容器12に收容して蓋13をし、溶媒2の蒸気圧を高くすることで溶媒2の蒸発速度を抑制させることができる。容器12内の溶媒2は、蓋13の隙間を通して蒸発が行われる。溶媒2がすべて蒸発した後は粒子3のみが基板1上に残され、粒子膜が製造される。

【0060】容器12内に、上部の開いたビーカなどの容器を別に設けて溶媒2を満たしておくなどして、溶媒2の蒸気圧をさらに高め、溶媒2の蒸発速度を抑制させることもできる。また、容器12に密閉できるものを用い、弁などを設けて、容器12内の溶媒2の蒸発速度を制御させることも可能である。その他、上述したように加熱装置を設けて温度制御させたり、減圧装置を設けて圧力制御させることによって溶媒2の蒸発速度を制御することも可能である。

【0061】図6に、本発明の粒子膜の製造方法により製造された粒子膜の概略図を示す。図4に示す装置を用いて磁場の強度および方向により溶媒2の液面に対する粒子3の位置制御を行い、さらに容器12に收容するなどして溶媒2の蒸発速度を抑制させることにより、図6

に示すように基板 1 に粒子 3 を二次元に集積させた粒子膜を製造することができる。また、本発明は、基板 1 上に粒子 3 が単一層を形成する粒子膜ばかりではなく、複数の層が重畳された積層膜を形成することもできる。

【0062】

【実施例】以下本発明について、実施例を用いてより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

(実施例 1) 本発明の粒子膜を図 4 に示す装置を用いて製造した。超電導磁石 7 には、ポア 8 の径が 150 mm、磁場中心 9 に 10 T の磁場を加えることができる超電導磁石 (神戸製鋼 (株) 社製 10 T 150 径) を用いた。また、粒子 3 には、ドデカンチオールによって保護された粒子径 10 nm の Ag 粒子を用いた。また、粒子 3 を分散させる溶媒 2 としては、トルエンを用いた。さらに、容器 12 として、蓋 13 の外径が 120 mm のガラス製の蓋付きシャーレを用いた。基板 1 には、スライドガラスにコロジオン膜を貼付したものに、炭素を蒸着させた炭素蒸着膜で、幅 26 mm、長さ 76 mm、厚さ 1 mm のものを用いた。また、容器 12 は、水平に配置できる台 14 に載せて、超電導磁石 7 のポア 8 内に配置した。

【0063】次いで、トルエンに Ag 粒子が分散した液体を、平滑な基板 1 に 1 滴滴下して円状に展開させた後、この基板 1 をシャーレに収容して蓋 13 をした。超電導磁石 7 のポア 8 内に台 14 を設置してシャーレを磁場中心 9 より上側 0.15 m の位置に配置した。その後、超電導磁石 7 に電流を通じ、磁場中心 9 に 10 T の磁場を鉛直上向きに発生させて粒子膜を製造した。

【0064】(実施例 2) 超電導磁石 7 のポア 8 の中に台 14 の高さを変えて磁場中心 9 にシャーレを配置したことを除き、実施例 1 と同様に、磁場中心 9 に 10 T の磁場を鉛直上向きに発生させて粒子膜を製造した。

【0065】(実施例 3) 超電導磁石 7 のポア 8 の中に台 14 の高さを変えて磁場中心 9 より下側 0.15 m の位置に容器 12 のシャーレを配置したことを除き、実施例 1 と同様に、磁場中心 9 には 10 T の磁場を鉛直上向きに発生させて粒子膜を製造した。

【0066】(超電導磁石のポア内の磁場勾配) 図 4 に示す超電導磁石 7 の磁場中心 9 に 10 T の磁場を鉛直方向の上向きに加えると、図 7 に示すように磁場勾配を生じた。図 7 の縦軸 z は、磁場中心 9 を 0 とし、磁場中心 9 から鉛直方向への距離を示し、図 7 の下部に示す横軸 B_z は、磁場の強度である磁束密度を示す。また、図 7 の上部に示す横軸 $B_z \cdot d B_z / d z$ は、磁場により加えられる力のうちの磁場に起因する値で、磁場と磁場勾配との積の値を示す。図 7 中の実線は、鉛直方向への距離 z と、磁束密度 B_z との関係を示す。また、破線は、鉛直方向への距離 z と、磁場勾配との積 $B_z \cdot d B_z / d z$ との関係を示す。図 7 に示す磁場では、磁場中心 9 では

磁場勾配が 0 となり、磁場中心 9 から上下に 0.15 m の位置に変極点を生じ、本発明において説明する実施例では、ドデカンチオールに保護された Ag 粒子は、反磁性体粒子であるために、実施例 1 の磁場中心 9 より上側、図 7 では 0.15 m の位置において磁場と磁場勾配との積が最小値 $-300 \text{ T}^2 / \text{m}$ であり、磁場により加えられる力が上向き (浮力として作用する方向) に最大であった。実施例 3 の磁場中心 9 の下側、図 7 では -0.15 m の位置において磁場と磁場勾配との積が最大値 $300 \text{ T}^2 / \text{m}$ であり、磁場により加えられる力が下向き (重力の方向) に最大であった。なお、磁場により加えられる力の正・負は、本発明においては重力の方向を正、浮力として作用する方向、すなわち重力とは反対方向を負として定義するものである。また、実施例 2 の磁場中心 9 においては、磁場により加えられる力が 0 であった。

【0067】(粒子膜の磁場効果) 図 8 (a)、(b)、(c) は、実施例 1、2、3 で製造された粒子膜を透過型電子顕微鏡 (日立製作所 (株) 製 HITACHI H-7500) で観測した図である。図 8 (a) に示すように、磁場により加えられる力が最大となる位置に基板 1 を収容した容器 12 を配置することによって、Ag 粒子が密に集積した粒子膜が製造されることが見出された。また、図 8 (a)、図 8 (b)、図 8 (c) の順に粒子 3 に浮力を与えるように磁場により加えられる力が低下するに従い、Ag 粒子が粗に集積して粒子膜が製造されることが見出された。従って、本発明の粒子位置の制御方法を用いた粒子膜の製造方法を用いることで、粒子を集積させる横毛管力を有効に利用して、粒子の配列規則性を著しく向上させることが見出された。

【0068】

【発明の効果】上述したように本発明は、粒子を分散させた溶媒に磁場を加え、磁場の強度および方向により溶媒の液面に対する粒子位置を制御する粒子位置の制御方法が提供できるとともに、粒子を分散させた溶媒を基板上に塗布し、磁場の強度および方向により溶媒の液面に対する粒子位置を制御する粒子位置の制御方法を用いて溶媒を蒸発させ、粒子を二次元に集積させることを特徴とする粒子膜の製造方法が提供できる。

【0069】従って、本発明の粒子位置の制御方法およびその制御方法を用いた粒子膜の製造方法を用いることで、粒子を集積させる横毛管力を有効に利用して粒子の配列規則性を著しく向上させることが可能となり、マイクロメータ域以下の、ナノメータ域といった粒子径をもつ粒子を二次元に集積させて粒子膜を製造することが可能となる。

【0070】また、本発明により製造された粒子膜は、単電子デバイス、光デバイス、触媒、磁気記録媒体、電極あるいはセンサーのほか、磁氣的、電氣的および光学

的に用いられるものにはいかなるものにも利用が可能であり、本発明は、電気、電子、半導体、触媒、分析、分離、化学、記憶、記録の各分野に対して有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 移流集積法による粒子膜の製造段階を示した図。

【図 2】 超電導磁石のボア内で粒子に作用する磁場の力の方向を示した図。

【図 3】 本発明の磁場による力の方向による溶媒の液面に対する粒子の位置を示した図。

【図 4】 本発明の粒子膜を製造するための装置断面図。

【図 5】 本発明に用いる硫黄を含む有機化合物で保護したコロイド粒子を示した図。

【図 6】 本発明の粒子膜の製造方法により製造された粒子膜を示した図。

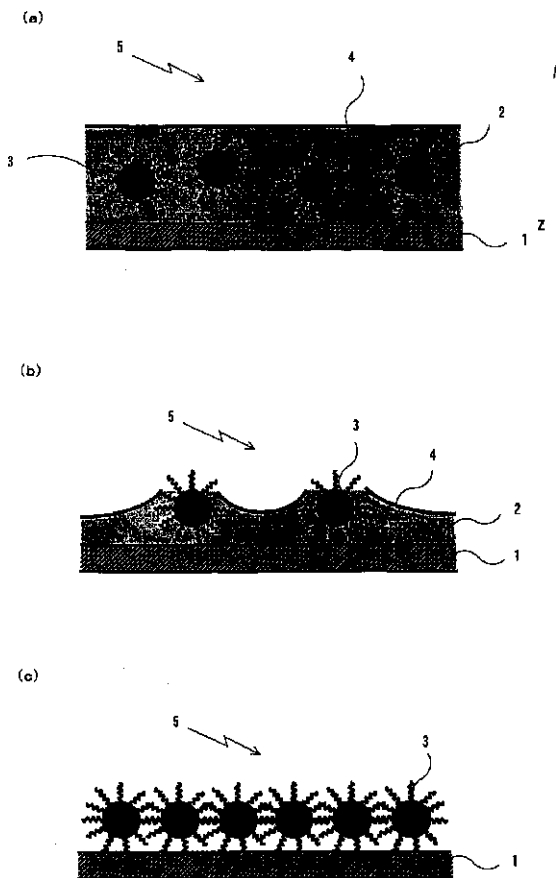
【図 7】 本発明の実施例で用いた超電導磁石の磁場勾配を示した図。

【図 8】 本発明の実施例 1、2、3 で製造された粒子膜を示した図。

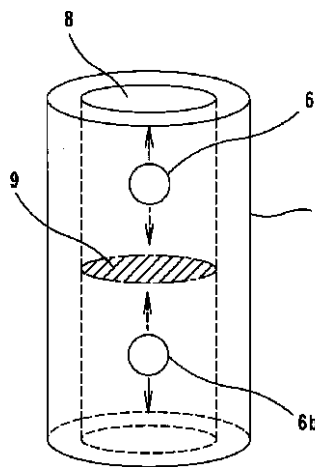
【符号の説明】

- 1...基板
- 2...溶媒
- 3...粒子
- 4...界面
- 5...気体
- 6 a、6 a'、6 b、6 b'...粒子
- 7...超電導磁石
- 8...ボア
- 9...磁場中心
- 10 a、10 b...溶媒
- 11 a、11 b...基板
- 12...容器
- 13...蓋
- 14...台
- 15...硫黄を含む有機化合物

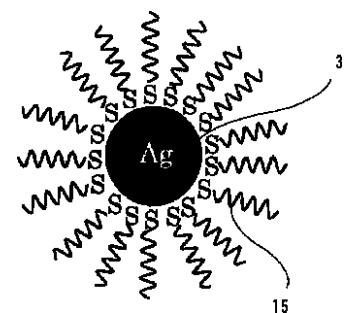
【図 1】



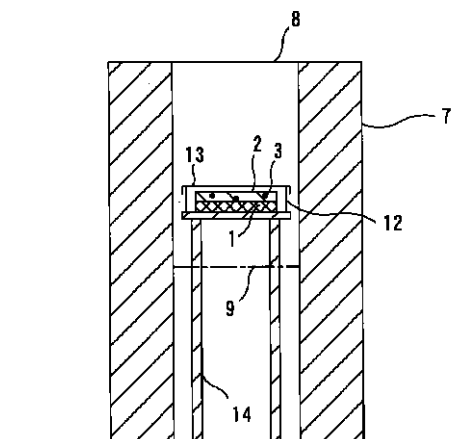
【図 2】



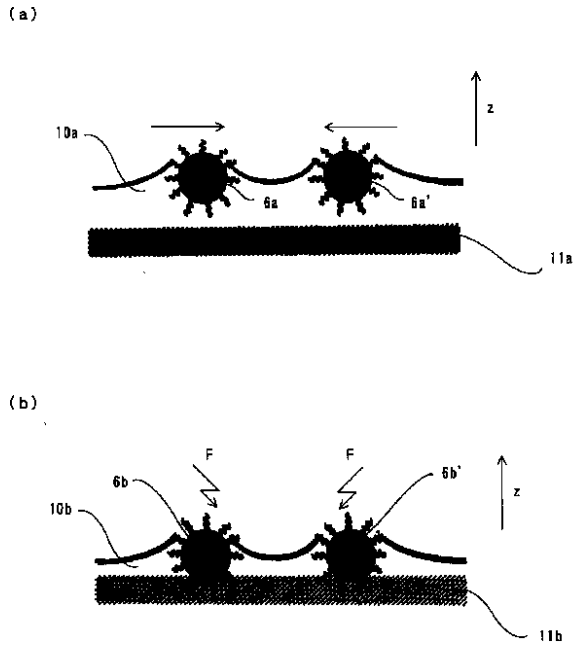
【図 5】



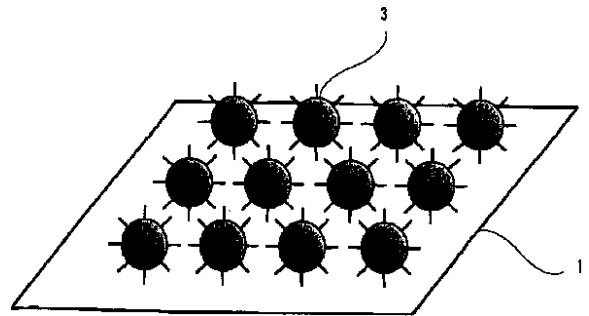
【図 4】



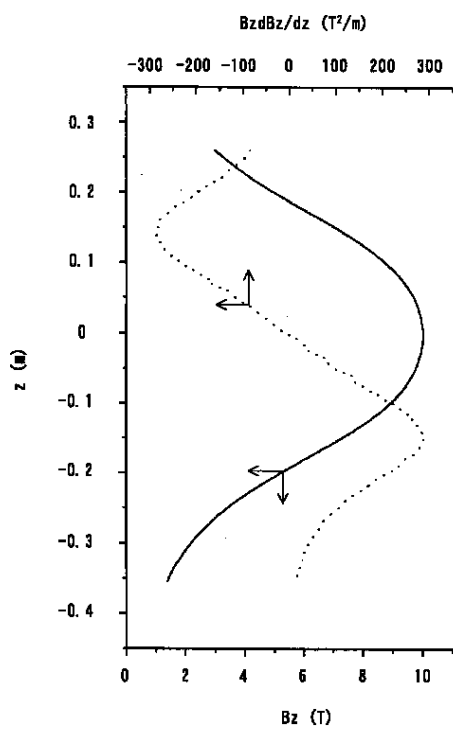
【図3】



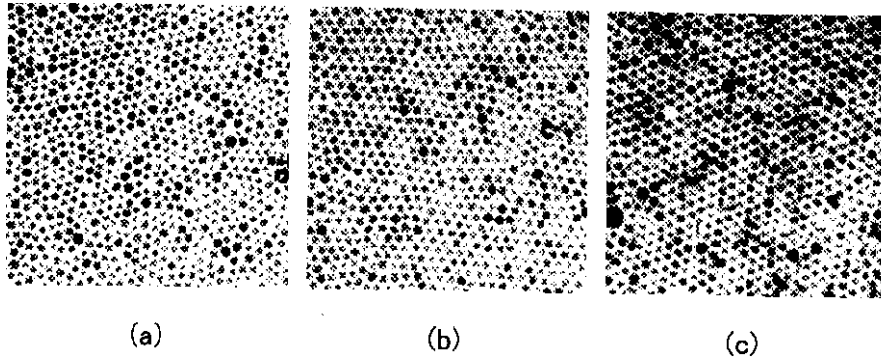
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 F 41/16		H 0 1 F 41/16	5 E 0 4 9
// B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	C

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA41 MA03 MC02X
 NA46 NA50 NA51 NA64
 4G065 AA04 AB21X BA07 BB01
 BB06 CA01 DA02 DA06 DA09
 DA10 EA03 FA03
 4G075 AA24 AA35 AA61 BB02 BB05
 BD16 BD17 CA42 CA51 FB02
 4K018 BA01 BA02 BA04 BA08 BA10
 BA13 BA20 BC23 BC29 BD02
 BD10
 4K022 AA02 AA03 AA13 BA01 BA03
 BA08 BA17 BA21 BA25 BA27
 BA28 BA31 DA09 DB12 DB19
 EA01 EA04
 5E049 AC08 BA06 EB01 FC10