

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301  
研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2017～2019  
課題番号：17K14848  
研究課題名（和文）マルチスケール位相シフト光学システム開発とナノフルイドの動的濡れ計測への展開  
  
研究課題名（英文）Development of multi-scale phase-shifting optical system and its application to measurement of dynamic wetting of nanofluids  
  
研究代表者  
庄司 衛太（Shoji, Eita）  
  
東北大学・工学研究科・助教  
  
研究者番号：20780430  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：金属や金属酸化物等のナノ粒子を溶媒に分散させたナノフルイドの濡れ挙動、特に微視的な濡れ挙動の解明を目的とし、マイクロスケールからナノスケールの液膜の膜厚分布を測定可能なマルチスケール位相シフト光学システムを開発した。開発した測定システムを用い、試料液滴がSi基板上を移動する際の微視的な濡れの動的挙動のその場観察を実施し、接触角や先行薄膜の拡張領域といった微視的な濡れ特性に及ぼすナノ粒子の影響を明らかにした。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノフルイドは、プリントドエレクトロニクス用ナノインクなどへの応用が期待される新たな機能性流体材料である。ナノフルイドをナノインクとして使用する印刷プロセスにおいて、作製するパターン形状などの高精度化にはナノフルイドの微視的な濡れ性の動的挙動の解明は不可避の課題である。本研究は、ナノフルイドの微視的な濡れ挙動に及ぼす各種因子の影響を実験的に明らかにするものである。

研究成果の概要（英文）：Nanofluids are suspensions of nanoparticles and recently have attracted attention because the nanofluids are expected as nano-ink for printed electronics technique. In the printing process, the dynamic behavior of microscopic wetting near the contact line is important. Therefore, we developed a multi-scale phase-shifting optical system, which allows us to measure the two-dimensional thickness distribution of thin films, to elucidate microscopic wetting behaviors of nanofluids in this study. Measurement of the microscopic wetting behavior using the optical system when the nanofluid droplets move on the silicon substrate was performed. The measurement results revealed that the effects of adding nanoparticles on the characteristics of microscopic wetting behavior, such as contact angle less than  $1^\circ$  and precursor film length.

研究分野：化学工学

キーワード：エリプソメータ 位相シフト技術 ナノフルイド ナノ液膜 可視化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

導電性インクとして無機ナノ粒子が高濃度に分散した懸濁液であるナノフルイドが注目を集めている。導電性インク塗布による燃料電池や太陽電池、屈曲可能なセンサやディスプレイ作製など多岐に渡る応用が提案され、基盤技術は革新的に発展している。このナノフルイドの塗布プロセスへの応用に関わる重要な現象の一つに、気/液/固三相接触線近傍の液膜挙動、すなわち動的濡れがある。動的濡れは、プリントエレクトロニクスにおけるパターン線幅やパターン形状の精度を決定する重要な因子であり、近年そのマイクロ挙動が益々重要となっている。しかしながら、ナノフルイドのマイクロ動的濡れに関わるデータは決定的に欠けている。これは、ナノフルイドによる微細な電子回路作製の実現に際して短絡等の致命的な欠陥をもたらす要因であり、ナノフルイドのマイクロ動的濡れと各種因子の相関の解明は不可避の課題である。

### 2. 研究の目的

本研究では、基板上のナノフルイドの nm から  $\mu\text{m}$  スケール二次元膜厚分布計測技術を確立し、ナノフルイドのマイクロ動的濡れ挙動を実験的に明らかにすることを目的とする。具体的には、(1) マルチスケール位相シフト光学システム開発による液滴のマイクロ動的濡れ挙動のその場観察技術の確立、(2) 純溶媒およびナノフルイドのマイクロ動的濡れのその場観察実験による接触角や先行薄膜長さといったマイクロ動的濡れ特性の評価、の2項目を実施する。

### 3. 研究の方法

#### (1) マルチスケール位相シフト光学システムの開発

基板上の試料液滴の気/液/固三相接触線近傍の nm から  $\mu\text{m}$  スケールの液膜の二次元膜厚分布を計測するために、マルチスケール位相シフト光学システムとして、既存の偏光解析法(エリプソメトリ)に位相シフト技術を導入した位相シフトエリプソメータを開発した。本研究では、特に測定の高速度化と新たな位相シフト技術のアルゴリズムの提案を行った。図1に位相シフトエリプソメータの概略図を示す。本光学系では、光源から出射されたレーザー光(He-Ne レーザー、波長: 632.8 nm)を ND フィルター、波長板、グラントムソンプリズムを用いて所定の偏光状態とし、試料に入射・反射させる。このとき、基板や液体の種類、液膜の厚さなど試料の状態に応じて光の偏光・位相状態が変化する。この反射光の偏光・位相状態を各種偏光素子で制御する。ここでは 1/4 波長板と直線偏光子、あるいは 1/4 波長板を除いた直線偏光子のみを配置した光学系によって、位相シフト技術に必要な情報を CCD カメラにより取得した。取得画像を位相シフト技術のアルゴリズムに従って画像処理することで、2次元の膜厚分布を得ることが出来る。本研究では、3枚の画像を使用する3ステップアルゴリズムおよび4枚の画像を使用する4ステップアルゴリズムを提案し、薄膜の膜厚分布測定を可能とした。また、偏光カメラの導入により、最大 70 fps までの高速化を行った。

開発した位相シフトエリプソメータの妥当性を評価するために、Si 基板上に約 1 nm から 85 nm の膜厚の  $\text{SiO}_2$  薄膜を製膜した試料を用意し、その膜厚分布を測定した。比較には、高精度な膜厚計測が可能な分光エリプソメータの市販製品 UVISEL (堀場製作所) を用いた。分光エリプソメータを用いた膜厚計測は点測定であるため、試料の中心付近4点の測定を行った。

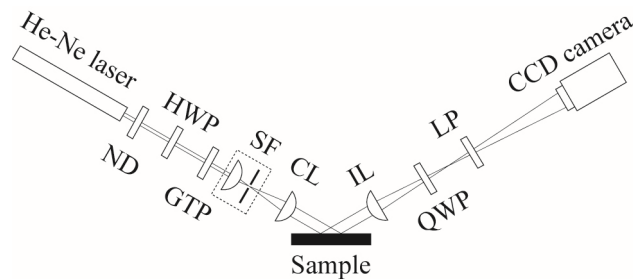
#### (2) 純溶媒およびナノフルイドの微視的濡れの測定

純溶媒およびナノフルイドの微視的濡れ挙動を明らかにするために、位相シフトエリプソメータを用い、固/気/液三相接触線近傍の液膜形状の測定を実施した。液滴試料には、先行研究で多く用いられてきたポリジメチルシロキサン(PDMS)、および PDMS で表面を修飾した  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子(一次粒径: 14 nm)を PDMS に 1 wt% 添加した懸濁液(以下、PDMS 懸濁液と呼ぶ)を用いた。基板には Si 基板を用い、トルエン、アセトン、エタノール、ピラニア溶液による洗浄および UV オゾン洗浄の後を使用した。実験では、本基板中心部に前述の試料を 0.5  $\mu\text{L}$  滴下し、その接触線近傍の膜厚分布を取得した。得られた膜厚分布を用いて、接触角および先行薄膜の長さを評価し、ナノ粒子添加の影響を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) マルチスケール位相シフト光学システムの開発

図2に位相シフトエリプソメータを用いて Si 基板上の  $\text{SiO}_2$  薄膜の膜厚分布を測定した結果を示す。図2には例として3ステップアルゴリズムの位相シフト技術を用いた際の膜厚 50 nm の試料の結果を示す。図2に示すように位相シフトエリプソメータを使用することで、厚さ nm スケールの薄膜の二次元膜厚分布が得られた。また、位相シフトエリプソメータおよび分光エリ



ND: neutral density filter      CL: collimator lens  
HWP: half wave plate          IL: imaging lens  
GTP: Glan-Thompson prism    QWP: quarter wave plate  
SF: spatial filter              RLP: linear polarizer

図1 開発した位相シフトエリプソメータ

プロメータで得られた平均膜厚は、それぞれ  $52.0 \text{ nm} \pm 1.05 \text{ nm}$  および  $51.6 \text{ nm} \pm 0.10 \text{ nm}$  であり、良い一致を示した。なお、位相シフトエリプソメータの測定結果は、分光エリプソメータの測定結果よりも大きな標準偏差を示したが、これは分光エリプソメータの測定精度が高いことも一因であるが、測定点数が大きく異なることに起因する。分光エリプソメータの測定点は4点であったのに対し、位相シフトエリプソメータでは  $700 \times 480$  点 ( $333600$  点) の測定点で膜厚が得られ、測定点数が大きく異なるためである。他の膜厚の試料においても同様に良い一致が得られたことから、位相シフトエリプソメータの妥当性が確認された。

(2) 純溶媒およびナノフルイドの微視的濡れの測定

図3に純PDMSおよびPDMS懸濁液の各液滴をSi基板上に滴下した後の各時間における接触線近傍の可視化画像を示す。ここで示す可視化画像は、偏光解析法における測定パラメータの一つであるs波とp波の位相差の分布である。可視化領域内の干渉縞を呈する領域(画像右側の領域)が液膜であり、もう一方(画像左側)の輝度が一樣な領域は基板を示している。また、基板上に滴下した液滴を基板上方から観察すると円形状となったが、エリプソメータでは光は試料に斜めに入射させるため(本実験における入射角は70度)、図3に示す可視化画像も液滴を斜めから観察した画像となっている。可視化画像を観察すると、PDMS懸濁液は純PDMSよりも拡張速度が遅くなり、また、膜厚分布や膜厚勾配に違いが表れた。具体的には、接触線付近における膜厚勾配は純PDMSよりもPDMS懸濁液は小さい一方、接触線から液滴中心に向かうにつれ、PDMS懸濁液の膜厚勾配は純PDMSよりも大きくなった様子が観察された。

図4に動的接触角とキャピラリ数  $Ca$  ( $Ca = \mu U / \gamma$ ,  $\mu$ : 粘度 [Pa·s],  $U$ : 接触線移動速度 [m/s],  $\gamma$ : 表面張力 [N/m]) の関係を示す。動的接触角は、測定した接触線近傍の膜厚分布に存在する変曲点における接線の傾きから求めた。純PDMS、懸濁液ともに  $1^\circ$  程度の動的接触角を示し、 $Ca$  の増加とともに動的接触角は増加した。同  $Ca$  で比較すると、懸濁液の動的接触角は純PDMSよりも大きく、また試料ごとのばらつきも増加した。この懸濁液のばらつきは液滴内部の粒子の影響と考える。一方、 $Ca$  に対する傾きは、純PDMSと懸濁液で同様の傾向を示した。

図5に測定した膜厚分布から算出した先行薄膜長さ  $L_p$  と  $Ca$  の関係を示す。ここで示す先行薄膜長さは、前述の変曲点から液膜先端までの拡張方向の長さ  $L_p$  を示している。図5よりPDMS懸濁液は純PDMSと同様の傾向があることが示された。これはナノ粒子がサブマイクロからマイクロメートルの凝集体を形成し(動的散乱法により測定)、nm厚さの先行薄膜領域には存在できなかったためと考えられる。よって、今後はnmサイズの分散ナノ粒子の影響を確認することが重要となる。

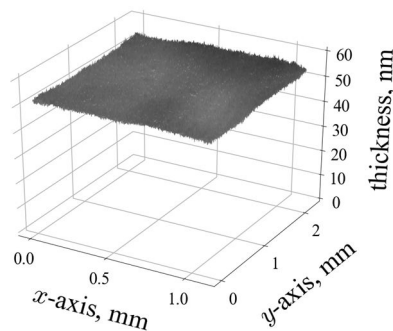


図2 Si基板上に製膜したSiO<sub>2</sub>薄膜の二次元膜厚分布の測定結果

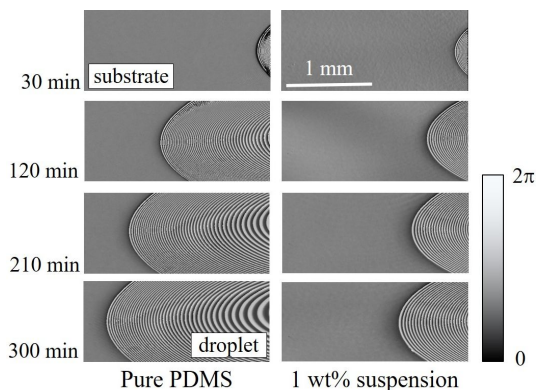


図3 Si基板上のPDMSおよびPDMS懸濁液のコンタクトライン近傍の観察結果

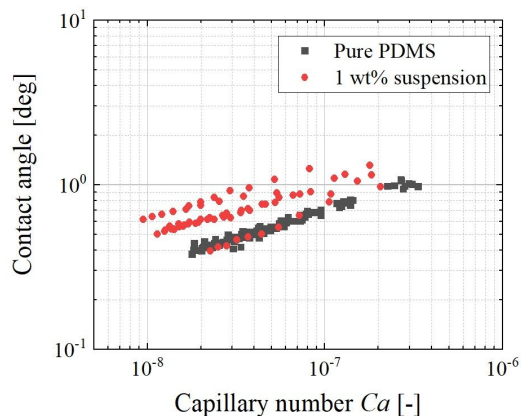


図4 Si基板上に滴下したPDMSおよびPDMS懸濁液の動的接触角

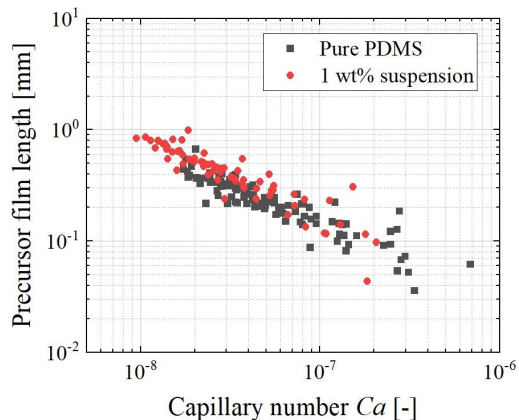


図5 Si基板上に滴下したPDMSおよびPDMS懸濁液の先行薄膜長さ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Eita Shoji, Atsuki Komiya, Junnosuke Okajima, Masaki Kubo, Takao Tsukada   | 4. 巻<br>112             |
| 2. 論文標題<br>Three-step phase-shifting imaging ellipsometry to measure nanofilm thickness profiles   | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Optics and Lasers in Engineering   | 6. 最初と最後の頁<br>145 ~ 150 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br><a href="https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2018.09.005">https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2018.09.005</a> | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Eita Shoji, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Atsuki Komiya, Gota Kikugawa                     |
| 2. 発表標題<br>A study on nano-scale interfacial phenomena of surface-modified nanoparticle suspensions |
| 3. 学会等名<br>16th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)                                    |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>庄司衛太, 米村建哉, 金子峻大, 久保正樹, 塚田隆夫, 小宮敦樹     |
| 2. 発表標題<br>位相シフトエリプソメータを用いた固体基板における懸濁液の微視的濡れ挙動の計測 |
| 3. 学会等名<br>日本マイクログラビティ応用学会第31回学術講演会               |
| 4. 発表年<br>2019年                                   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Eita Shoji, Tatsuya Yonemura, Takahiro Kaneko, Masaki Kubo, Takao Tsukada  |
| 2. 発表標題<br>Investigation of the effect of nanoparticles on microscopic wetting behavior of a nanoparticle suspension droplet on a substrate using phase-shifting ellipsometer |
| 3. 学会等名<br>18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>金子峻大, 米村建哉, 庄司衛太, 久保正樹, 塚田隆夫, 小宮敦樹  |
| 2. 発表標題<br>Investigation of microscopic wetting behavior of PDMS suspensions with surface-modified nanoparticles using a phase-shifting ellipsometer |
| 3. 学会等名<br>2019年度化学系学協会東北大会  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>庄司衛太  |
| 2. 発表標題<br>位相シフト技術を導入した新規光学計測手法の開発 - 熱物質輸送現象のマルチスケール計測 - |
| 3. 学会等名<br>第21回先端研究発表会・講演会（招待講演）                         |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>庄司衛太, 米村建哉, 金子峻大, 久保正樹, 塚田隆夫, 小宮敦樹      |
| 2. 発表標題<br>位相シフトエリプソメータによる固体基板上液滴のナノスケール濡れ挙動の可視化計測 |
| 3. 学会等名<br>化学工学会第84年会                              |
| 4. 発表年<br>2019年                                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>庄司衛太, 米村建哉, 小宮敦樹, 久保正樹, 塚田隆夫   |
| 2. 発表標題<br>位相シフトエリプソメータ開発とナノ薄膜の膜厚分布の可視化計測 |
| 3. 学会等名<br>化学工学会第83年会                     |
| 4. 発表年<br>2018年                           |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>米村建哉, 庄司衛太, 小宮敦樹, 久保正樹, 塚田隆夫           |
| 2. 発表標題<br>位相シフトエリブソメトリによる液滴コンタクトライン近傍のミクロスコピック計測 |
| 3. 学会等名<br>第19回先端研究発表会                            |
| 4. 発表年<br>2017年                                   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|  |                           |                       |    |