

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月11日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360065

研究課題名（和文） ディスペンサと精密ステージを利用した能動制御微粒子整列

研究課題名（英文） Self-assembly of fine particles using combination of dispenser and stage control

研究代表者

諸貫 信行 (Moronuki Nobuyuki)

首都大学東京・システムデザイン学部・教授

研究者番号：90166463

研究成果の概要（和文）：

自己整列微粒子は機能デバイスや各種プロセスのマスクに適用できる多様性があるものの、微粒子を分散させた懸濁液から基板を引上げる従来の手法では限られた微粒子を狭い範囲にししか整列できてない。そこで、ディスペンサと精密ステージを組合せて基板上での懸濁液の濡れ広がりを制御し、多様な微粒子を大面積にマスクレスで整列するための方法を提案するとともに、樹脂を用いた反転転写による固定法と研磨工具への応用を検討した。

研究成果の概要（英文）：

Self-assembly of fine particles is one of the potential processes for nano-/microstructuring. It has versatility because it can be used as etching mask as well as functional devices. However, traditional dip-coating has limitation of both of substrate size and particle size. This study proposes a new process which utilizes a combination of dispenser and motored stage. Applying control of dispenser and stage, various particles were assembled on a substrate along arbitrary pattern without any mask. Then, fixation of the particles was discussed where the particles were transferred to another substrate using UV curing resin. In this process, the structure becomes upside-down and the top particles aligned at same height. Thus, an application to polishing tool was also discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，生産工学・加工学

キーワード：ディスペンサ，微粒子，自己整列，制御，位置決め，研磨工具，転写

1. 研究開始当初の背景

固体表面に微粒子を単層・最密整列させることで各種機能を付与することができる。応用はガスセンサや光学機能に関連したものが多いが、大面積への処理が可能になれば応用範囲はさらに広がると期待できる。

微粒子を一括で整列させる方法として、電

場／磁場を用いた泳動法，微粒子を含む懸濁液を型に流し込むマイクロモールド法，懸濁液から基板を引上げる移流集積法等がこれまで検討されてきたが，所望の場所に効率良く単層で微粒子を並べることはできていない。インクジェット技術の適用も考えられるが，微粒子直径によってはノズル部で詰まり

やすいという課題がある。

研究代表者らはこれまで、親水部/疎水部からなる濡れ性パターンと移流集積法を組み合わせることで所望の場所に微粒子を整列させる技術について検討してきている。親水部に濡れ広がった懸濁液が乾燥する際にメニカスカで互いに引き付け合って自己整列させることができ、例えば直径 $1\ \mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子を $20\ \mu\text{m}$ 程度の幅で整列させたり、また直径 $300\ \text{nm}$ のシリカ微粒子整列をマスクとした無反射面製作などができている。

しかし、多様な機能が期待されるチタニアや他の金属酸化物等の整列はできていない。その理由は、基板との間の濡れ広がり（接触角）や親和性を制御できていないためと考えられる。また、微粒子を分散させた懸濁液に基板を浸漬させる現手法では、整列させる量に比べて大量の懸濁液を準備しなければならない。リソグラフィを含めたプロセスでは応用範囲も限られ、寸法的制約（例えば $100\ \text{mm}$ 程度）の打破とともにマスクレスパターニングの確立が望まれている。さらには応用を踏まえた微粒子構造の固定法の検討も必要である。

2. 研究の目的

本研究では、ディスペンサと精密ステージを組合せて懸濁液を局所供給する大面積・汎用微粒子整列技術の確立を目指し、下記を明らかにする。

- (1) 所望の構造を得るための基礎実験と整列機構のモデル化
- (2) 多様なパターンのマスクレス自己整列
- (3) 応用を踏まえた固定化の検討

図1にディスペンサを用いた懸濁液塗布と自己整列の概念図を示す。微粒子は懸濁液の乾燥に伴い、微粒子間および微粒子と基板間にできる液架橋に起因するメニカスカによって相互に引き付けあつて理想的には単層の最密構造を作る。しかし、吐出された懸濁液の濡れ広がりには基板の濡れ性などの影響を受ける。そこで、図中のゴシック体で示した操作パラメータを適切に制御する必要がある。

図2にはマスクレスでパターニングを行う概念図を示す。ディスペンサと基板の相対運動に伴い、濡れ広がり前方では前進接触角が、また後方では後退接触角が現れ、接触角そのものが動的なものとなる。濡れ広がり乾燥、ひいては微粒子構造を安定的にするためには、ディスペンサの吐出制御とパターンに沿ったステージ制御の同期も重要となる。濡れ広がり様子をリアルタイムで観察する必要もある。

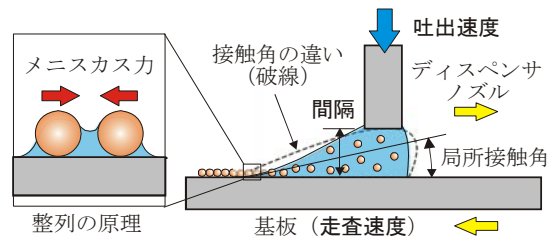


図1 ディスペンサを用いた微粒子整列 (ゴシック体は可変パラメータを示す)

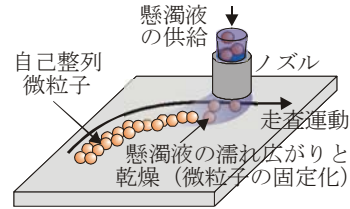


図2 制御によるパターン生成

3. 研究の方法

上記の概念を実現するために、図3のような装置を試作した。市販の電動ディスペンサとステージを1台のコンピュータで制御できるようにし、ノズル先端部をカメラで観察しつつ、基板との間隔を一定に保つように3軸ステージを制御できるようにしてある。カメラでは懸濁液の濡れ広がりも観察できるようになっている。

典型的な実験条件は表1に示すようなものであり、直径 $1\ \mu\text{m}$ のシリカ微粒子を整列の対象とし、シリコンウェハ上に整列を行った。

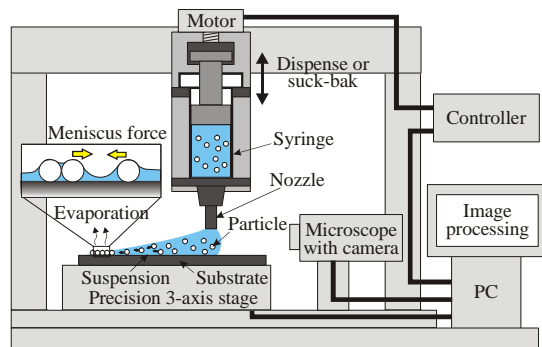


図3 実験装置

表1 実験条件

Dis-penser	Nozzle diameter	$100\ \mu\text{m}$
	Dispensing rate	Max. $0.7\ \mu\text{l/s}$
	Gap	$0.1\text{-}0.6\ \text{mm}$
Suspe-n-sion	Particle	SiO_2 ($1\ \mu\text{m}$ diameter), $1\ \text{vol}\%$
	Solvent	Pure water
	Surfactant	Sodium dodecyl sulfate
Sub-strate	Silicon wafer	

図4には研磨工具への応用を意図したパターン例を示す。整列する微粒子を例えばダイヤモンドに変えれば研磨工具に応用することも可能であり、しかも、図に示すようなスパイラルパターンを設けると切りくず排出のためのチップポケットの空間ができ、さらに回転運動に伴って中心部から外周方向に向けた流れが発生することから切りくずの排出も促されることになる。このようなパターンはこれまでも例はあるが、微粒子の自己整列を適用したものではない。

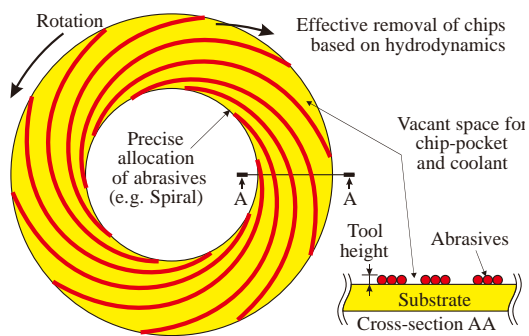


図4 研磨工具応用の概念図

4. 研究成果

(1) 微粒子の整列

図5には直線パターンに沿った整列例を示す。ノズル直径100 μmから濡れ広がった分、整列幅は広がり、300 μm程度の帯状の整列が得られた。拡大図(右)を見ると、単層整列にはなっているものの必ずしも最密構造が得られておらず、すきまが多く見られることがわかる。

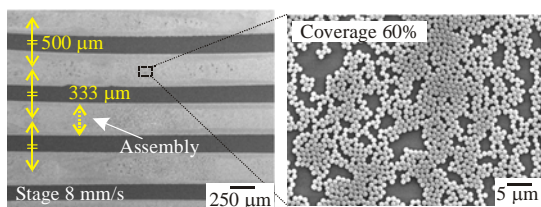


図5 シリカ微粒子の整列例

図6には懸濁液吐出速度が被覆率(微粒子が覆う面積割合)に及ぼす影響を示す。図5と同じシリカ微粒子ではあるものの、分散が良くないためか整列の端部で多層構造となった。吐出速度が低いと被覆率が低いものの、これを速めることで被覆率を上げることができる。懸濁液濃度を上げることも同様の効果をもつ。これらの結果より、適切な構造を作製するための条件を明らかにすることができた。

なお単層構造の場合、微粒子間に隙間が残るため被覆率は90%が上限であり、多層構造の場合のみ100%になる。

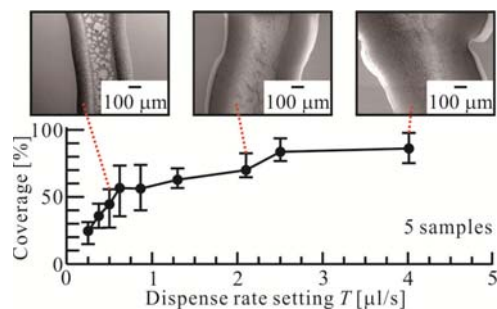


図6 吐出速度と被覆率の関係

図7には、コンピュータで軌跡を計算してスパイラルに沿って整列させた例の写真を示す。同図左側はシリコン基板を親水化した場合の結果であり、懸濁液が濡れ広がるため、ノズル直径100 μmであるにも拘わらず整列幅は1 mm程度まで広がった。一方、フッ酸処理をした場合は接触角が50度程度に大きくなるため濡れ広がりの幅が小さくなり、0.4 mm程度の整列幅となった。基板の濡れ性を調整することによって整列幅を調整する見込みを得た。

濡れ広がりとは吐出した懸濁液量およびその濃度から微粒子構造の被覆率を見積もるためのモデルについても別途検討を行った。

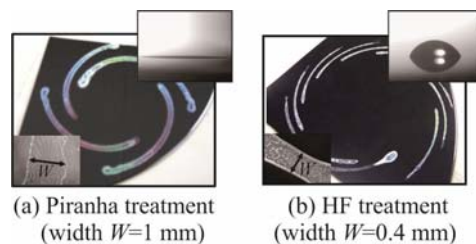


図7 パターン化整列例

図8にはダイヤモンド砥粒を自己整列させた結果を示す。所望の場所に砥粒を配置できているものの、凝集が生じてしまった。市販のスラリー(公称粒径1 μm)を純水で希釈して懸濁液としたが、超音波を照射するか、あるいは分散液のpHを調整することで凝集の度合いを調整できることが知られており、これらの調整を行うべきだったと考えられる。

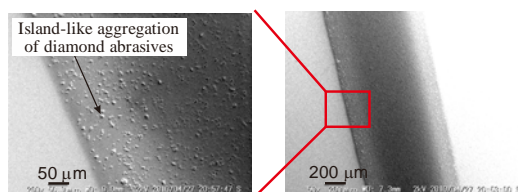


図8 ダイヤモンド粒子の整列例

(2) 微粒子の転写と固定化

微粒子を自己整列させただけで固定を行わない状態では応用が限定されるため、樹脂

を用いた固定を試みた(図9)。ここでは紫外線硬化樹脂を別基板にスピンコートし、整列基板に押し付けながら紫外線を照射し、別基板側に転写した。ここで重要な点は、転写後の微粒子高さが揃うことである。原理的には、整列に用いたシリコン基板(鏡面仕上げ)の平面度がそのまま転写されることになり、高い精度が容易に実現できると期待される。また、整列が多層であっても樹脂厚さがその高さを上回れば構造をすべて転写できるため、初期の整列を正確に単層にする必要はなくなる。

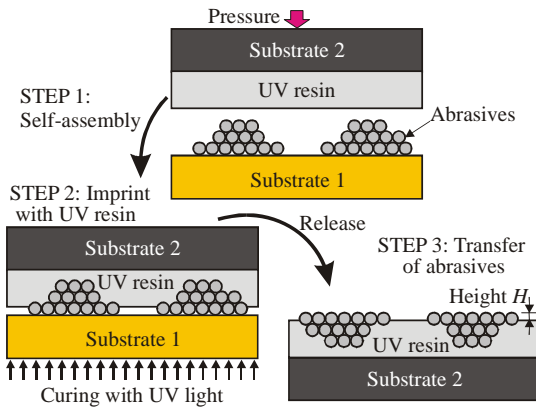


図9 樹脂を用いた反転転写

図10に転写結果の電子顕微鏡観察像を示す。同図上方の広範囲での観察結果より、転写面は一樣な構造を有することがわかる。同図下は断面部分の観察結果を示し、整列層数によらず樹脂に収まって固定化され、整列上部の高さは、やはり揃っていることがわかる。この例では微粒子がほとんど樹脂に埋まったようになっているが、転写前の樹脂粘度と転写圧を調整することで埋まり具合を調整することができる。また、微粒子と親和性の悪い樹脂を選ぶことによって転写を行わずに形状のみを転写することもできる。

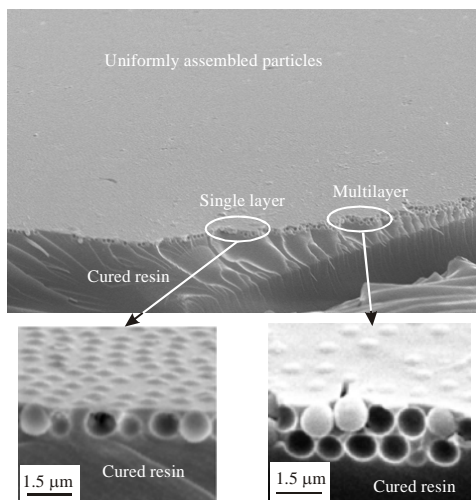


図10 整列層数によらず高さの揃った構造

(3) 製作した工具による加工実験

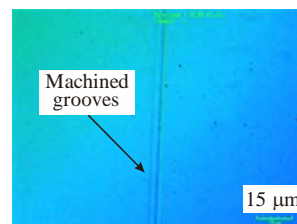
シリカ微粒子を整列・転写させたものを研磨工具とし、ガラス板を対象とした加工実験を行った結果を図11に示す。実験は、一定荷重をかけながら直線運動を与えるという簡単なものである。電動ステージを用いた実験であったため、同じ個所を複数回擦過した後の仕上げ面を光学顕微鏡で観察した。

同図(a)は1回目のパス後の仕上げ面観察結果を示す。砥粒が擦過した跡が明確に残っており、クラックが見えないことから延性モード的な加工が行えたと考えられる。しかし、微粒子が均一に並んだ工具であるにも拘らず明瞭な溝は少なく、片当たり状態であったことは明らかである。

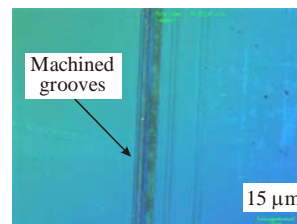
同図(b)には3回目のパス後の結果を示す。砥粒は正確に同じ個所を擦過したらしく、その加工痕は深さを増している。底面部分には脆性破壊の痕跡が観察される。各砥粒が樹脂から突き出ている高さは200nm程度であり、片当たり状態であることを考えると、樹脂が加工面に接触して複雑な加工形態になってしまったと考えられる。

図12には加工前後の工具を電子顕微鏡で観察した結果を示す。同図(a)の加工前の状態は、図10と対応した状態であり、微粒子(砥粒)が樹脂からわずかに突出した状態になっている。同図(b)の加工後の状態を見ると、砥粒を固定化していた樹脂膜が破れていることがわかる。ここでは紫外線硬化樹脂を用いたが、その硬化が十分でないか、あるいは強度が不足していたと考えられる。

以上の結果より、微粒子の自己整列と転写を用いて研磨工具を製作できる可能性を示すことはできたものの、実用性という意味では課題を残した。一般的なレジンボンド砥石ではフェノール樹脂で砥粒を固定しており、このような樹脂に変更する必要があると考えられる。

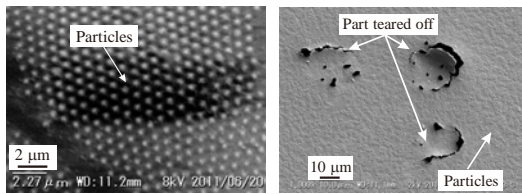


(a) 1st pass (depth 100 nm)



(b) 3rd pass (depth 250 nm)

図11 ガラス加工を行った結果



(a) Before machining (b) After machining
図 12 加工前後の工具表面

(4) まとめ

ディスペンサとステージ制御を組合せた微粒子自己整列手法の確立を目指し、所望のパターンに沿った構造製作を実験的に検討した。次いで、微粒子構造を樹脂で反転転写する方法を提案した。さらに、高さの揃った構造が容易にできることをから、研磨工具への応用について検討を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

N. Moronuki, A. Kaneko, and K. Takada, Patterned Self-Assembly of Fine Particles as a Proposal of Precisely Allocated Cutting-Edge Tool, Int. J. of Automation Technology, 査読有, Vol.5, No.3, 2011, pp.289-293.

M. Nishio, N. Moronuki, and A. Kaneko, Instability Phenomenon in Dip-Coating Process for Self-Assembly of Fine Particles and Design Countermeasures, Int. J. of Automation Technology, 査読有, Vol.5, No.5, 2011, pp.688-693

[学会発表] (計 10 件)

N. Moronuki, K. Takada, W.R. Zhang, A. Kaneko, Patterned Self-assembly of Fine Particles by the Combination of Dispenser and Positioning Stage, euspen, 2010.6.3, Delft.

張文儒, 諸貫 信行, 田中 靖紘, 金子 新, 微粒子自己整列の大面积化, 日本機械学会年次大会, 2010.9.8, 名古屋.

成田 行人, 諸貫 信行, 田中 靖紘, 金子 新, インプリントを用いた自己整列微粒子の材料転写/形状転写, 精密工学会秋季大会, 2010.9.27, 名古屋.

N. Moronuki, A. Kaneko And K. Takada, Patterned self-assembly of fine particles as a proposal of precisely allocated cutting-edge tool, CIRP International Conf. on High Performance Cutting, 2010.10.26, Gifu.

諸貫 信行, 張文儒, 微粒子の自己整列と研磨工具への応用, 日本機械学会生産加工・工作機械部門講演会, 2010.11.20, 岡山.

N. Moronuki, W. R. Zhang, and A. Kaneko, Combination of Mechatronics Control and Self-organizing process to Produce Large-scale/patterned Self-assembly of Fine Particles, 14th International Conference on Mechatronics Technology, 2010.11.25, Osaka.

成田 行人, 諸貫 信行, 田中 靖紘, 金子 新, インプリントを用いた自己整列微粒子の材料転写/形状転写 (第 2 報) —加圧条件が転写深さと転写面内における均質性に及ぼす影響—, 精密工学会春季大会, 2011.3.14, 東京.

N. Moronuki, K. Narita, and A. Kaneko, Patterned self-assembly of fine particles and their transfer/replication to produce complex microstructures, euspen, 2011.5.25, Como.

N. Moronuki and W. R. Zhang, Patterned Self-assembly of Fine Particles and Its Application to Polishing Tool, LEM2011.11.10, Omiya.

張文儒, 諸貫 信行, パターン化自己整列微粒子の研磨工具への応用, 精密工学会春季大会, 2012.3.15, 東京.

[図書] (計 1 件)

諸貫 信行編著, 微細構造から考える表面機能, 森北出版, 2011, 199 頁

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://www.comp.tmu.ac.jp/prost/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

諸貫 信行 (Moronuki Nobuyuki)
首都大学東京・システムデザイン学部・
教授
研究者番号：90166463

(2)研究分担者

金子 新 (Kaneko Arata)
首都大学東京・システムデザイン学部・
准教授
研究者番号：30347273

(3)研究分担者

田中 靖紘 (Tanaka Yasuhiro)
首都大学東京・システムデザイン学部・
特任助教
研究者番号：80568113