

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13845

研究課題名(和文)メタマテリアル構造体の創製をめざした自己組織化援用インクジェット法の基礎的研究

研究課題名(英文)Fundamental investigation of self-organization assisted inkjet printing method for fabrication of periodic metamaterial structures

研究代表者

溝尻 瑞枝 (Mizoshiri, Mizue)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70586594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大面積微細周期構造形成を目的とし、微小パーツの作製とそれ含有する懸濁液を調製し、その滴下時の微小パーツの自己配列特性を評価した。微小パーツ材料にはポリジメチルシロキサンを用い、直径20 $\mu\text{m}$ 、高さ10 $\mu\text{m}$ の六角柱微小パーツを作製した。作製した微小パーツは脱イオン水に分散し、懸濁液を調製した。ガラス基板表面の濡れ性を制御して、微小パーツ懸濁液を滴下したときの自己配列特性を評価した。微小パーツ懸濁液を10 $\mu\text{L}$ 滴下したとき、親水化処理基板上では液滴が広がり、一部のみで自己配列が生じた。一方、疎水化処理基板上では、液滴が広がることなく揮発し、比較的大面積において最密充填配列に成功した。

研究成果の概要(英文)：We prepared a slurry which consisted arbitrary-shaped microparts and deionized (DI) water, and evaluated the self-arrangement properties of the microparts, to fabricate periodic structures on a relatively large area. Hexagonal cylinder-shaped microparts were fabricated using polydimethylsiloxane. The diameter and height of the hexagonal cylinder-shaped microparts were 20  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ , respectively. The slurry was prepared by dispersing the microparts into DI water. The self-arrangement properties were evaluated on both hydrophilic and hydrophobic treated glass substrates. When the 10  $\mu\text{L}$  of the slurry was fallen in drops on the hydrophilic substrates, the microparts were partially self-arranged to form close-packed structures. In contrast, the microparts were successfully self-arranged on the hydrophobic substrates to form close-packed structures on larger area.

研究分野：微細加工

キーワード：微細加工 微細周期構造 自己配列 自己組織化 反射防止構造

### 1. 研究開始当初の背景

金属と誘電体からなる3次元微細周期構造(複合マイクロ構造)を大面積に作製するプロセスは、メタマテリアルの実現のために重要な技術である。複合マイクロ構造の大面積化のためには、現在のトップダウンプロセスではなく、自己組織化を利用したボトムアッププロセスが有効であると考えられ、多くの研究がなされている。しかしながら、自己配列される微小パーツには、従来自己組織的に多量作製が容易な、サブミクロン直径の球状ナノ粒子が用いられてきた。そのため、金属を内包した微小パーツや、球状以外の微小パーツを作製することは困難であった。もし、微小パーツ自体を任意形状で作製し、更には誘電体パーツ内部へ金属パターンを内包することが可能であれば、これらを自己配列させることで、高機能な複合マイクロ構造の作製が可能になると期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、インクジェットプロセスと自己組織化プロセスをハイブリッド化することで、3次元微細周期構造を大面積に実現できるプロセスを創出することにある。具体的には、下記4点について取り組んだ。

- (1) 微小パーツ分散のための界面活性剤の検討
- (2) 任意形状の微小パーツの作製と、微小パーツを含有する懸濁液の調製
- (3) 懸濁液の微小液滴滴下時の、微小パーツの自己配列特性評価
- (4) 微細周期構造の自己配列を利用したデバイスへの応用検討

### 3. 研究の方法

本研究では、微小パーツの作製とその配列について評価する。具体的には、リソグラフィプロセスを用いて、ポリジメチルシロキサン(Polydimethylsiloxane, PDMS)微小パーツを作製し、懸濁液の調製を行う。次に、懸濁液を滴下し、自己配列特性を評価する。

微小パーツの作製には、リソグラフィプロセスを用いてレジストモールドを作製し、PDMSを充填させて微小パーツ形状を形成する。自己配列評価については、ガラス基板上にレジストパターンを配列用テンプレートとして作製し、更にはその表面濡れ性を制御する。

### 4. 研究成果

#### (1) 界面活性剤の検討

界面活性剤として、非イオン性の界面活性剤であるPluronic F-127を用いた。初めに、脱イオン(DI)水への分散時の濃度を検討するため、直径200 nmのSiO<sub>2</sub>微小球をDI水に分散させ、F-127の濃度を調整した。その結果、SiO<sub>2</sub>微小球:DI水:F-127の重量比が3:50:1の割合の時、凝集のないSiO<sub>2</sub>微小球の懸濁液を調製できた。

図1に調製した懸濁液を用いて、ガラス基板上にディップコートした際のFE-SEM像を示す。図1(a), 1(b), 1(c), 1(d)は、それぞれディップ速度を50, 30, 2.0, 1.0 μm/sとして塗布したものである。速度が速すぎる場合には、SiO<sub>2</sub>微小球が基板に付着せずに疎な配列がなされ、速度が遅すぎる場合には、多層にSiO<sub>2</sub>微小球が塗布された。この結果から、粒子の配列には、分散液面の蒸発速度が重要であることを明らかにした。

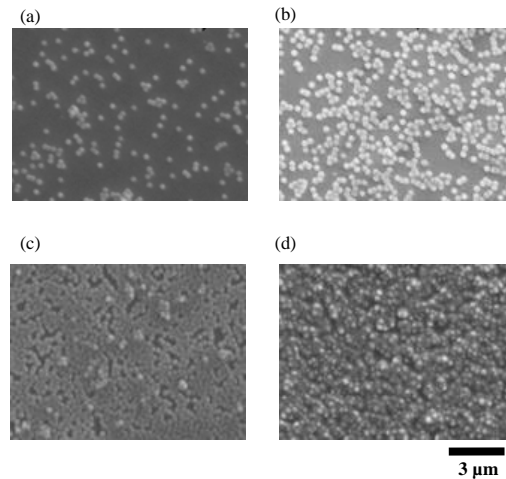


図1 SiO<sub>2</sub>微小球のFE-SEM像。ディップ速度はそれぞれ(a)50 μm/s, (b)30 μm/s, (c)20 μm/s, (d)1.0 μm/s。

#### (2) 微小パーツの作製

微小パーツは、PDMSを用いて作製した。図2に作製プロセスを示す。初めに、リソグラフィプロセスを用いて、モールドとなるレジストパターンをガラス基板上に作製した。次に、レジストモールドにPDMSを流し込んだ。PDMSはベース樹脂のシリコンと架橋剤を10:1の重量比で混合し、流し込んだ後、脱泡した。次に、充填したPDMS表面をナイフエッジで摺り切った後、80°Cで1時間加熱し、重合を促進させた。重合後、エキシマランプ光源によりPDMS表面を改質した。これは、30分間3回に分けて照射した。最後に、フォトリソストをアセトンで除去し、超音波処理により上部のPDMS薄膜を除去した。

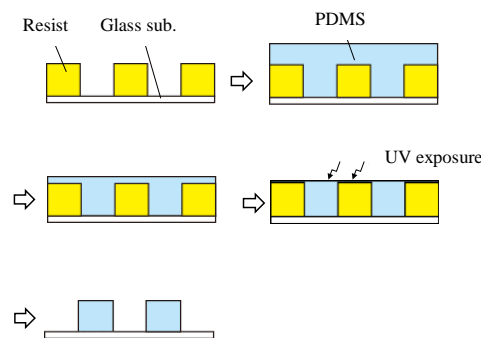


図2 PDMS微小パーツの作製プロセス

図3にガラス基板上に作製したPDMS微小パーツのFE-SEM像を示す。直径20 $\mu\text{m}$ 、高さ約10 $\mu\text{m}$ の正六角柱の微小パーツが作製できた。

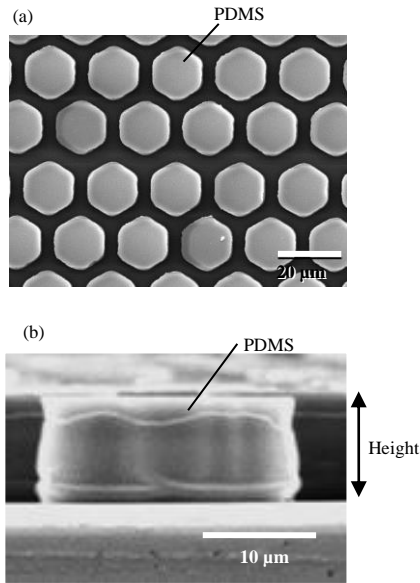


図3 ガラス基板上に形成したPDMS微小パーツのFE-SEM像。(a)上面図と(b)側面図。

ガラス基板上に作製した微小パーツを剥離し、懸濁液を調製した。初めに、微小パーツの付与したガラス基板をアセトン中で超音波処理し、基板から剥離してアセトン内に分散させた。次に、DI水を加えた後、70°Cで120分加熱し、アセトンを揮発させた。続いて、界面活性剤F-127を添加し、凝集を抑制した。続いて、2通りのメッシュ(#42 $\mu\text{m}$ と#11 $\mu\text{m}$ )を用いて、ろ過を行い、微小パーツ以外のPDMS片を除去した。最後に、分離した微小パーツをDI水中に分散させ、微小パーツ懸濁液を調製した。

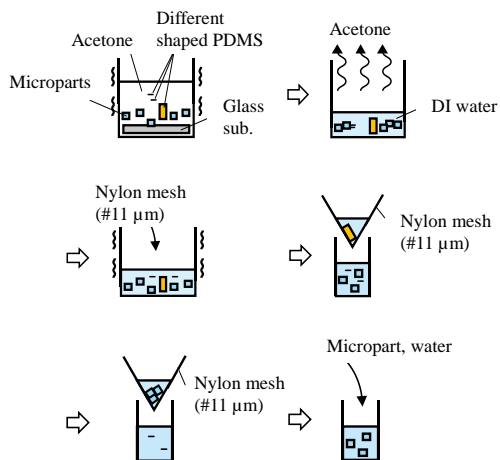


図4 微小パーツの基板からの分離と懸濁液の調製。

### (3) 微小パーツの配列

作製した微小パーツをガラス基板上に滴下し、その配列特性について評価を行った。図5に自己配列検討方法を示す。予め、リソグラフィプロセスを用いてガラス基板上にレジストパターンを作製し、基板のテンプレートとした。次に、微小パーツ懸濁液を10 $\mu\text{L}$ 滴下した。その後、DI水の揮発により液面がシフトし、毛管力により微小パーツの配列が進行し、微小パーツの最密充填配列が完了した。ガラス基板表面の濡れ性は、レジストパターンを形成後、フッ素コート及び紫外線照射により疎水性、親水性の制御を行った。

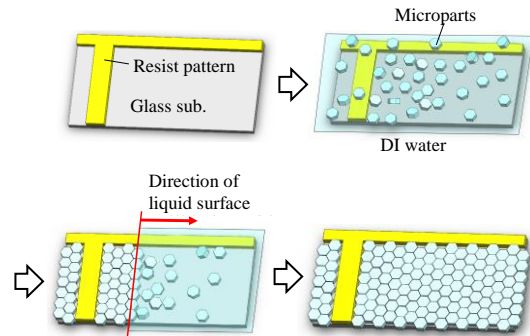


図5 微小パーツの基板からの分離と懸濁液の調製。

配列後の微小パーツをFE-SEMにより観察した。図6に示すように親水化処理を行ったガラス基板上へ懸濁液10 $\mu\text{L}$ を滴下した場合、ガラス基板上に薄く広がった。その結果、微小パーツもガラス基板表面へ分散し、一部の微小パーツのみが単層かつ最密充填配列された。

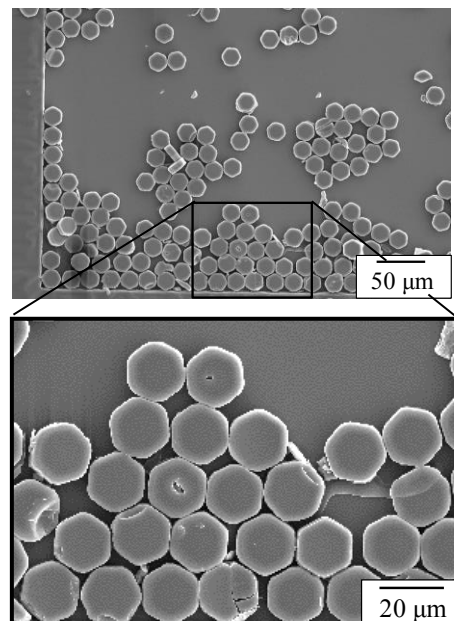


図6 親水化ガラス基板上への、微小パーツの自己配列結果。

一方、図7に示すように、疎水化処理を行った基板の上に懸濁液 10  $\mu\text{L}$  を滴下した場合、液滴は大きく広がることなく蒸発し、比較的大面積で単層の最密充填配列に成功した。

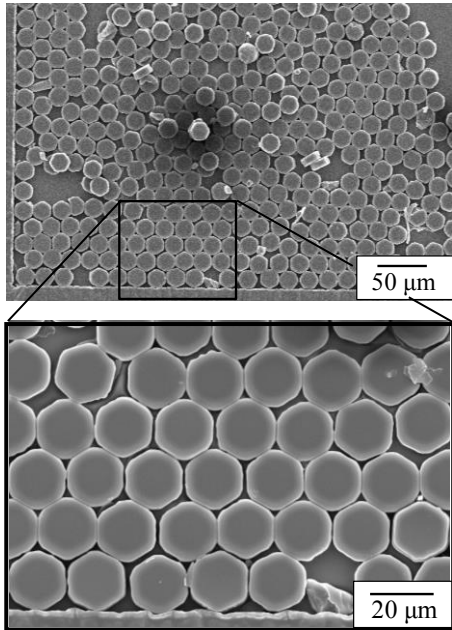


図7 疎水化ガラス基板上への、微小パーツの自己配列結果。

(4) 自己配列により作製した微細周期構造の応用

自己配列のデバイス応用の一例として、図1で示したシリカ微小球の自己配列を利用して反射防止構造 (Anti-reflection structures, ARSs) を作製し、薄膜熱電発電デバイスの発電特性向上を目指した。図8に反射防止構造を高温部 pn 接合表面に形成し、太陽光を照射したときの発電特性を示す。CuO フラット面と比較して、反射防止構造を付与したデバイスの方が、高い電圧、電力が発電され、優れた発電特性を示した。このように自己配列を利用し、デバイスの必要なところに、微細周期構造を付与することが可能である。

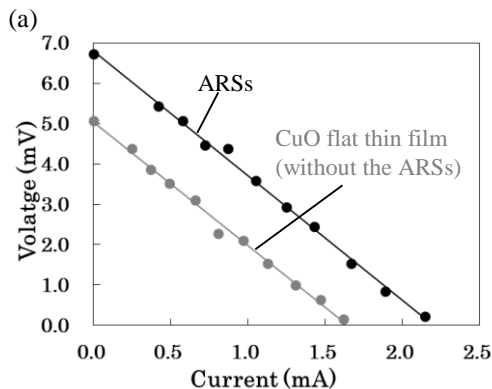


図8 薄膜熱電発電デバイス表面上へ選択的に形成した微細周期構造の反射防止効果。(a)電流-電圧特性と(b)電流-電力特性。

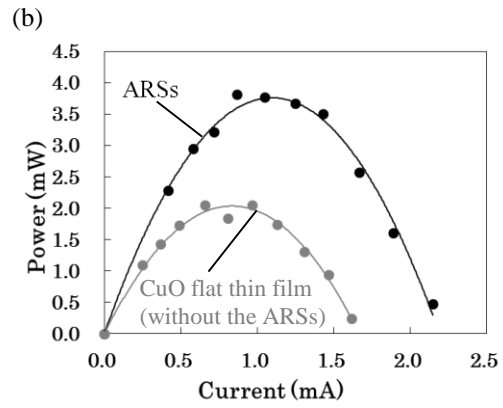


図8 続き。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① Y. Ito, M. Mizoshiri, M. Mikami, J. Sakurai, S. Hata, "Fabrication of thin-film thermoelectric generators with ball lenses for conversion of near-infrared solar light", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, art.no. 06GN06.
- ② T. Kondo, M. Mizoshiri, M. Mikami, J. Sakurai, S. Hata, "Fabrication of CuO-based antireflection structures using self-arranged submicron SiO<sub>2</sub> spheres for thermoelectric solar generation", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 2016, art. no. 06GP07.

[学会発表] (計2件)

- ① 飯嶋勇樹, 溝尻瑞枝, 櫻井淳平, 秦誠一, 微細周期構造形成のためのPDMS微小パーツ作製, Innovation from JSME 2016 (iJSME2016) 第2回日本機械学会イノベーション講演会, 2016/11/25, 早稲田大学 (東京都新宿区).
- ② 飯嶋勇樹, 溝尻瑞枝, 櫻井淳平, 秦誠一, 自己組織化による3次元微細周期構造形成のための微小パーツの作製, 日本機械学会2016年度年次大会, 2016/9/13, 九州大学 (福岡市).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

溝尻 瑞枝 (MIZOSHIRI, Mizue)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70586594