

令和 4 年 5 月 16 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04224

研究課題名(和文) 蒸発促進メカニズム解明のための屈折率調整されたモスアイ構造表面の可視化計測

研究課題名(英文) Visualization measurement for elucidation of evaporation enhancement mechanism on the surface of moth-eye structure matched by a refractive index

研究代表者

佐竹 信一 (Satake, Shin-ichi)

東京理科大学・先進工学部電子システム工学科・教授

研究者番号：90286667

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)：UVナノインプリント法によって作製されたナノステップにおいて、水で屈折率調整法を用いてナノサイズのステップ構造上でナノ粒子の3次元運動を理解するために、全反射蛍光顕微鏡の3次元化可視化を実行した。ナノステップはUV硬化樹脂で作られ、その屈折率が水と同じである。実験による水におけるステップの近くで蛍光ナノ粒子の運動によって得られる拡散係数は、光学ひずみなしに捕えられたことができた。ステップのエッジに沿った拡散係数は、ステップの上より大きい。同様の系で分子動力学シミュレーションも、ナノサイズのステップの近くで拡散係数を計算するために行った。計算結果は、実験的な観察と質的に類似している結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いる表面作製手法ではテーパ状の高アスペクト比の針状構造を容易に得ることができ、独創性が高く優位な技術であり、実在の蒸発を制御するために最適な伝熱デバイスの設計を見込むことができる。さらに計測手法も水中に限定しているため、生物医学系の計測が水を媒体する中で行われることに対して親和性が高い。UV硬化型樹脂を使用したナノインプリントリソグラフィを使うことで大面積・大量生産に向いていることから、シート状に印刷をするように作製が可能であり、低価格で大量生産できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We carried out 3-D visualization of total internal reflection fluorescence microscopy (TIRFM) to understand the three-dimensional motion of a nanoparticle on a nanosized step structure by using a refractive index-matching method with a water used as a working fluid, the step was made of an ultraviolet (UV)-curable resin, whose refractive index is the same as that of a water. Diffusion coefficient obtained by the motion of a fluorescent nanoparticle in the vicinity of the nanostep in water could be clearly captured without optical distortion. The measured diffusion coefficient along the edge of the step was larger than that across the step. Molecular dynamics simulations were also conducted to calculate the diffusion coefficients near nanosized step. The simulation results were qualitatively similar to the experimental observations.

研究分野：熱流体工学

キーワード：屈折率調整法 ナノインプリント法 全反射蛍光顕微鏡 UV硬化樹脂 分子動力学法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

流体 - 固体界面における相変化現象(蒸発, 沸騰)は, 高熱流束発生時におけるエネルギー機器や熱交換器でみられる基礎的な熱物質輸送現象であり, 相変化時の界面熱物質輸送の促進 (= 伝熱促進) は, 省エネルギー技術に直結する重要課題である。しかし, 相変化を伴う固体壁面近傍の熱輸送現象は現象自体に未解明な部分が多く, その一般的な制御方法は確立していない。一方で, 近年のナノテクノロジーや超微細加工技術の発展によって, 界面にナノメートルスケールの多孔質構造や柱構造などを垂直配向させた伝熱面を用いた伝熱促進が報告されており, 流体 - 固体界面における相変化現象やそれに伴う伝熱現象を, 界面微細構造によって促進することも, 抑制することもできるといえる。そのため界面近傍の挙動の詳細を3次元可視化することは重要である。一方, 全反射顕微鏡(TIRFM)を用いたLayerTIRF法というナノ3次元計測手法があり, 通常この計測では, PDMSなどで作製したマイクロ構造物を用い, 流動媒体を水とした場合回折が起こり, 壁近傍の粒子の取得が劣化することが知られている。我々はこのLayerTIRF法にMEXFLONを用いて構造物の回折を回避し構造物周りのブラウン運動の計測をした。一方, この水を用いる計測手段の利点は汎用性が高く, 生物実験での使用が可能である。近年この種の新しい屈折率調整樹脂としてMYPOLYMERを使った細胞の力の計測が行われている。このMYPOLYMERはMEXFLONと異なりUV硬化樹脂であるため, 成形性と将来大面積化の可能性と生産のスループット向上が期待できる材料である。

2. 研究の目的

本研究は, モスアイ構造上の液滴の蒸発過程において生じるナノ構造体周りの水の動きの3次元計測を目的とするが, ナノステップ周りの3次元可視化にインデックスマッチング法を適用する。ステップ構造体の回折をなくすために構造体の屈折率を水とほぼ同じにするUV硬化樹脂を適用する。樹脂であるためそのナノ構造物をインプリント技術で作製することが可能である。また, ステップ構造物上の水の動きをあらかじめ分子動力学法による3次元シミュレーションを行う。本研究では, 蒸発に伴う界面輸送現象において高い時空間分解能を有するシミュレーション法により形状が蒸発に及ぼす影響を直接的に評価できるようにすることで, それらの現象を最大限に促進または抑制するためのナノ構造を試行錯誤ではなく合理的に設計し, 実際に作製して光学実験で評価することにより, 高蒸発促進に最適なナノ構造を有するデバイス創製技術を確立する。本研究では, LayerTIRF法によるステップ界面近傍での流体の挙動の把握をするために水と同じ屈折率であるMYPOLYMERに転写して作製したサブマイクロメートルの微細構造を有する表面での拡散係数を求めることと, さらに同様の系で分子動力学シミュレーションも行い拡散係数を求める。両者を比較することによりステップ近傍の拡散現象を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

先述の研究目的の達成のために, 本研究の個別研究項目と役割分担を以下のように設定する。実験と作製項目として, (a)ステップ構造体表面上の液体内部流動計測, (b)インデックスマッチング樹脂による微細構造の創成。数値シミュレーション項目として, 分子動力学法によるナノステップ構造表面の拡散係数解析

3. 1 パターン作製方法

図1にMYPOLYMER製ナノステップ構造の作製方法を示す。

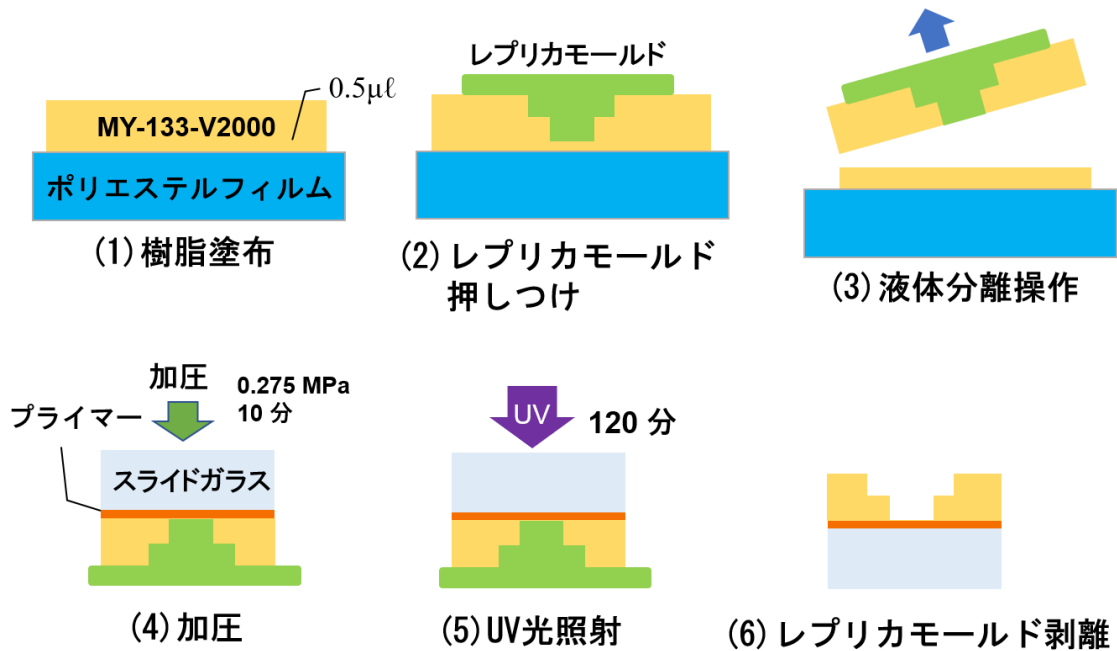


図1 ナノステップ構造の作製方法

はじめに、2段の凹形状のマスターモールドを電子ビームリソグラフィで作製した。このマスターモールドかUV硬化樹脂を用いたUVナノインプリントリソグラフィ（UV nanoimprint lithography: UV-NIL）によりポリエステルフィルム上へ転写しレプリカモールドを作製した。レプリカモールドの作製方法の詳細は、マスターモールド上にUV硬化樹脂（PARQUIT OEX-028-X433-3、オーテックス社製）を滴下し、ポリエステルフィルム（Cosmoshine A4300；東洋紡社製）を被せ、0.3 MPaの圧力で押し付けながらUV光を照射し硬化させた。硬化後にポリエステルフィルムをマスターモールドから剥がして、2段の凸形状のレプリカモールドが完成した。このレプリカモールドをホットプレート上で85℃、30分加熱することにより、PARQUIT OEX-028-X433-3のUV硬化樹脂表面に離型性が発現し、離型剤の処理無しでUV-NIL用のモールドとして使用可能となる。このレプリカモールドを用いてMYPOLYMER樹脂（MY-133-V2000、これ以降MY-133と記載；MY Polymers社製）へパターンを転写した。まずMY-133樹脂をポリエステルフィルム（Cosmoshine A4300）上に0.5 μL塗布した（図1(1)）。この上にレプリカモールドを押し付けた（図1(2)）。続いてレプリカモールドをポリエステルフィルムから剥がした（図1(3)）。MY-133は硬化前なので液体の状態であり、この操作により余分な樹脂が除去され、レプリカモールド上に薄くMY-133樹脂がコーティングされることになる。これを液体分離操作と呼び、この操作により残膜（基板と樹脂パターンとの樹脂膜厚のこと）を減らすことができる。残膜が0であれば、基板表面が露出しており、その後のドライエッチングなどに用いやすくなる。今回の実験ではエバネッセント光という短距離の照明光を用いるので、残膜を限りなく0に近づけることが必要のため、液体分離操作が必要である。次にカバーガラス（Micro cover glass No.1、松浪硝子社製）にMY-133樹脂を接着させやすくするためにプライマーを塗布した。このプライマーが無いとMY-133樹脂はカバーガラス上へ転写することはできない。プライマー塗布したカバーガラスをレプリカモールドへ0.27 MPaで10分間押し付けた（図1(4)）。その後、この加圧を維持したまま、カバーガラス側からUV光を120分間照射してMY-133樹脂を硬化させた（図1(5)）。UVドーズ量は10 J/cm²であった。最後にレプリカモールドを剥がして、カバーガラス上に2段のMY-133樹脂の構造が転写できた（図1(6)）。

3. 2可視化実験方法

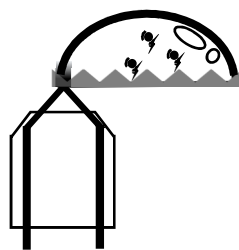


図2 転写構造上のTIRMを使っての可視化

全反射顕微鏡 Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy (TIRFM) を用いた
図2にグリーンレーザーで赤色発光の蛍光粒子の実験系を示す。実験系はTIRFM、グリーン

レーザ、高速度カメラ、ガラスプレートで構成される。全反射顕微鏡は Nikon Eclipse Ti-E を用いた。使用した高速度 EMCCD カメラ(Andor iXon3 860)の解画像度は 128×128 pixel で、CCD の素子サイズは $24 \mu\text{m}/\text{pixel}$ である。また、油浸形対物レンズは倍率が 100 倍のものを、開口数 $\text{NA} = 1.49$ である。計測に使用した粒子は粒径 200 nm の赤色蛍光粒子 (Thermo Sci R200) である。レーザの入射角度は約 62.08 度で設定しており、そのときのエバネッセント光の浸み出し深さは 250 nm である。ガラスプレートは厚み 0.17 mm である。

3.3 シミュレーション方法

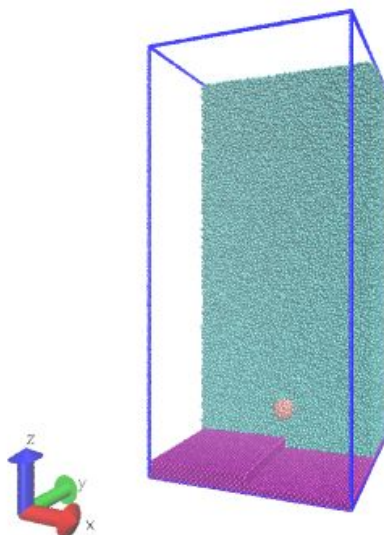


図3 分子動力学法によるナノステップ上部での拡散係数算出の計算系

コロイド状粒子のステップ近傍での拡散を計算機シミュレーションにより解析するために、Lennard-Jones 流体系の分子動力学 (MD) シミュレーションを実行した。図3は計算系のスナップショットを示す。ここでは、ピンクの粒子で構成されたものがコロイド粒子、紫の粒子で作られたステップ壁シアンで表された流動性の粒子 (系の半分の領域のみに表示) が示されている。コロイド粒子はステップ上部に拘束して MD 計算を行い、その拘束力から、Green-Kubo の式を介して異方的な拡散係数を算出する。

4. 研究成果

4.1 パターンの観察

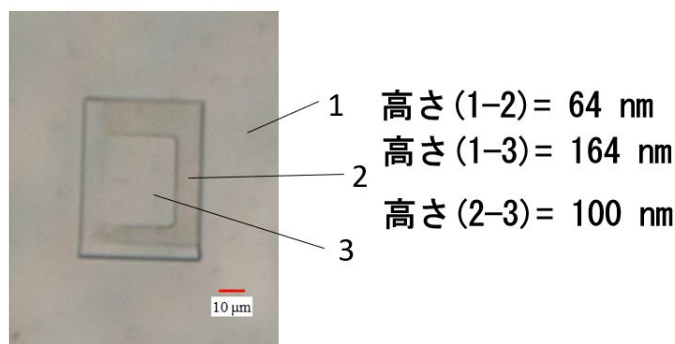


図4 ナノステップの写真図

レジストが 3 段構造になっている基板のハロゲンランプによる観察結果を図4に示した。レジストの形状は領域1から見て領域2、領域3がそれぞれ 64 nm , 164 nm 深くなっている。レジス

トの厚さは -ステップにより計測した値を示している。

4.2 実験結果

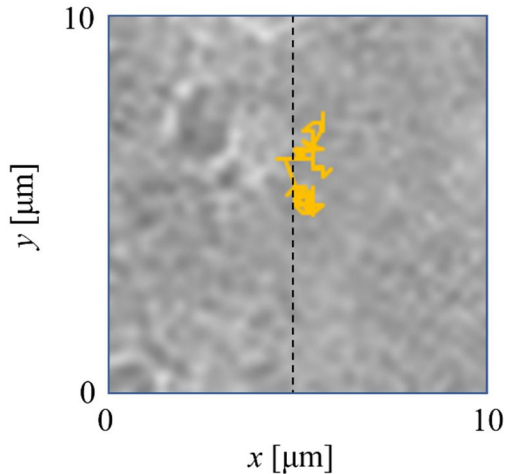


図5 LayerTIRF で観察されたナノステップ上の粒子の移動図

図4のMYPOLYMERパターンがあるプレート上で可視化を行った。トラッキングを始めた時間からの粒子のトラジェクトリー撮影画像を黄色で示した。このとき点線の部分がMYPOLYMER層の凹んでいる部分でありこの段差を横切っていることが分かる。

4.3 シミュレーション結果

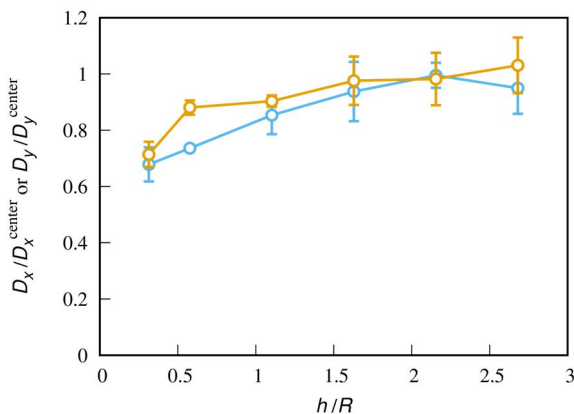


図6 計算機シミュレーションで得られたステップ上の粒子の拡散係数。横軸はステップの上部からコロイド粒子までの距離をコロイド粒子の半径で規格化した値。縦軸はx方向,y方向の拡散係数 (D_x , D_y) を系の中心での拡散係数で規格化した値。

段差近傍での粒子の拡散係数は、段差から離れるにつれx方向,y方向の拡散係数はおおよそ同じ値に収束するが、段差上部の極近傍においてはx方向,y方向の拡散係数に差があり、y方向の拡散係数の方が大きい値をとる傾向がある結果となった。この計算で求められた拡散係数の値と異方性の結果は、実験結果とも一致していた。

以上のように、数値計算と実験からナノ形状が拡散に及ぼす影響を調べた。ステップ近傍で拡散率に両者定性的な一致を得ることができた。また、拡散係数の異方性があることを示した。数値計算からの値と実験の値を比較できるレベルまでに可能にしたのは、実験において計測資料の作製にMYPOLYMERを用いたインデックスマッチング材料を用いたことにより、ステップ近傍の光の回折を回避して計測できたことが大きい。また樹脂の成型の精度も重要であり、特に転写の際のガラス面と樹脂の残膜を最小限に抑えることができたことが計測の精度に寄与している。残膜が厚いとエバネッセント光の有効範囲を超えてしまうので、これを最小にするのが重要であった。このような技術を駆使した計測試料とナノ計測技術が融合した実験測定結果は、分子動力学シミュレーションに得られた知見と照らし合わせて定性的に一貫性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 海野徳幸、佐竹信一	4. 巻 59
2. 論文標題 屈折率整合法を用いた微細構造体周りの流れ場の3次元可視化技術及び光触媒リアクターへの新展開	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 伝熱	6. 最初と最後の頁 52-58
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Kawauchi Junya, Taniguchi Jun	4. 巻 59
2. 論文標題 Transfer durability of high aspect ratio moth-eye structure on glassy carbon mold using release agent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S11J12～S11J12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab7b17	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Nakamura Masato, Kurihara Kazuma, Hokari Ryohei, Hiwasa Shin, Taniguchi Jun	4. 巻 59
2. 論文標題 Anti-fouling and optical characterization of micro-lens array with antireflection structure by UV-NIL	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S11J06～S11J06
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab79ee	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Matsuda Yasuhiro, Kigami Hiroshi, Unno Noriyuki, Satake Shin-ichi, Taniguchi Jun	4. 巻 33
2. 論文標題 Three-dimensional Flow Measurements around Micro-pillars Made by UV-NIL in Water via Micro-digital Holographic Particle Tracking Velocimetry (Micro-DHPTV)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 557～562
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.33.557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Uchida Hiroki, Imoto Ryosuke, Ando Tadashi, Okabe Takao, Taniguchi Jun	4. 巻 34
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation of the Resist Filling Process in UV-nanoimprint Lithography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 139 ~ 144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Daigo Kazuki, Akama Ryota, Unno Noriyuki, Satake Shin-ichi, Taniguchi Jun	4. 巻 34
2. 論文標題 Impact of Water Treatment Reactor using TiO ₂ -coated Micropillar Made by UV-NIL	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 127 ~ 132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yasuhiro Matsuda, Hiroshi Kigami, Noriyuki Unno, Jun Taniguchi and Shin-ichi Satake
2. 発表標題 Three-dimensional flow measurements around micro-pillars in water by micro-digital holographic particle tracking velocimetry
3. 学会等名 The 13th Japan-Finland Joint Symposium on Optics in Engineering (OIE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tadashi Ando, Yusei Honda, Tomoki Yanagawa, Noriyuki Unno, Jun Taniguchi, and Shin-ichi Satake
2. 発表標題 A 3D-Simulation and Experimental Study of the Fluid Flow Around a Nano-Step Structure Formed by UV-NIL
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology ((国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	谷口 淳 (Taniguchi Jun) (40318225)	東京理科大学・先進工学部電子システム工学科・教授 (32660)	
研究 分担者	安藤 格士 (Ando Tadashi) (30385546)	東京理科大学・先進工学部電子システム工学科・准教授 (32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------