

微粒子のパターン化自己整列と転写を用いた粒子構造製作と 研磨工具への適用検討*

諸貫 信行^{*1}, 高田 健一郎^{*2}, 張 文儒^{*3}

Fine Particle Structure Produced by Patterned Self-assembly and Replication Aiming for Structured Abrasive Tool

Nobuyuki MORONUKI^{*1}, Ken'ichiro TAKADA, and WenRu ZHANG

^{*1} Faculty of System Design, Tokyo Metropolitan University
6-6 Asahigaoka, Hino-shi, Tokyo, 191-0065 Japan

Close-packed structures of fine particles can be self-assembled along specified path by dispensing suspension that contains particles on a substrate and drying it. By using imprinting process, the assembled particles can be transferred to another substrate coated with resin while keeping same edge height of the particles. This study aims to make clear the factors affecting on the assembly width of such patterning process in which spreading and shrinkage of the suspension fluctuates the width and location, including the subsequent replication process. Based on experiments and model analysis, the appropriate conditions were made clear for these processes. Then, the transferred structure was applied to polishing tool as trial where silica particles of 1 μm diameter were assembled along spiral pattern and then transferred on a glass plate using phenolic resin. The tool was pressed against another glass plate while applying rotational motion to carry out machining test. Smooth grooves were obtained on the workpiece though uniform or even engagement was not accomplished.

Key Words : Self-Assembly, Particles, Replication, Polishing Tool

1. 緒 言

切削加工が工具形状やその運動軌跡を工作物に転写することを原理とするトップダウンアプローチと呼ばれるのに対し、マイクロナノ構造製作には自己組織化を原理とするプロセスが用いられる場合があり、ボトムアップアプローチと呼ばれる。原理的な特長として並列性等のメリットが期待され、筆者らもディップコート法によってシリコン基板上の所望の位置に微粒子の自己整列構造製作に関する基礎的検討を進めるとともに⁽¹⁾、別基板に設けた樹脂層によって整列構造を転写・固定化する方法も提案してきた⁽²⁾。

ところで研磨工具は砥粒を所定の空間位置に固定したものと考えることができ、その性能向上を目指してこれまで多くの検討が行われてきた^(3,4)。一般砥石のように結合剤と調合して焼結する方法に加えて自己組織的な凝集を用いる考え方も既に多く提案され、その加工性能の評価も進められた⁽⁵⁻⁷⁾。砥粒(切れ刃)位置をランダムに配置した場合は、ツルッキングやドレッシングを行って予め切れ刃位置を揃えてから加工が行われるが、高精度に切れ刃位置を管理した工具ができれば、これらの工程作業を軽減することができると考えられる。

シリコン基板上にディスペンサを用いて所定のパターンに沿った自己整列構造を製作する方法も筆者らは検討しており、例えば砥粒をらせんパターンに沿って整列させ、回転研磨工具に適用することも期待できる⁽²⁾。この際、パターン位置や幅が種々の要因で劣化するが、その精度阻害要因は明らかにできていない。そこで本研究で

* 原稿受付 0000年00月00日

^{*1} 正員, 首都大学東京 (〒191-0065 東京都日野市旭が丘6-6)

^{*2} 非会員, 首都大学東京大学院 (現 凸版印刷)

^{*3} 非会員, 首都大学東京大学院 (現 いすゞ自動車)

E-mail: moronuki@tmu.ac.jp

は、(1)マスクを用いない懸濁液塗布による微粒子自己整列法、および、(2)樹脂を用いた転写法について、それぞれ精度阻害要因や実現精度を明らかにするとともに、(3)加工に関する基礎的な性能確認を行うことを目的とする。

2. 自己整列原理と実験装置

図1左はディスペンサを用いた自己整列の原理を示す。微粒子を含む懸濁液をディスペンサノズルから吐出すると、基板上に一度広がった後に分散剤(水)の蒸発に伴って収縮を始める。この時の吐出速度と相対移動速度、基板上での懸濁液接触角等が濡れ広がりに対する影響因子となり、懸濁液濃度と蒸発速度等が整列幅に対する影響因子となる。ここで基板表面の濡れ性が一様でない場合には懸濁液の濡れ広がりが不均一となり、微粒子整列位置の誤差要因となる。

また、微粒子の間に残った水は液架橋力で微粒子同士を引き付けて最密構造を自律的に形成する原動力となる。一方、微粒子と基板の間に残った水は構造を基板表面に引き付ける役割を果たす。分散液を純水のみとして十分乾燥させた後にも微量の水分が架橋部に残るらしく、直径1 μm 程度の微粒子を整列させただけの構造は、こすするようなことをしなければ崩れない。分散剤に接着剤成分を含めることができればその乾燥に伴って微粒子構造を固定化でき、軽負荷の研磨加工の負荷には耐えられると考えられる。化学結合や溶解を用いる固定法も考えられるが⁸⁾、本研究ではさらに高い負荷に耐えられるように微粒子を樹脂に深く埋め込むことを想定している。

図2は実験装置構成を示す。3軸電動ステージ上に鏡面仕上げしたシリコン基板を置き、その上方に電動ディスペンサを配置してある。これらは1台のPCで同期制御される。ディスペンサから吐出される懸濁液はディップコート等で用いられる条件¹⁾を参考に、表1に示すような仕様とし、乾燥後に残る直径1 μm のシリカ微粒子を転写して研磨工具の切れ刃とする。

ディスペンサノズルと基板との間隔は側方に設置されたカメラ画像に基づいて定量化され、0.1mmで一定に保つようにした。ディスペンサの吐出速度やステージの走査速度は制御コンピュータからの指示で変更できるようになっている。適切な吐出条件を経験的に調べ、表2に示すようなもので実験を進めた。

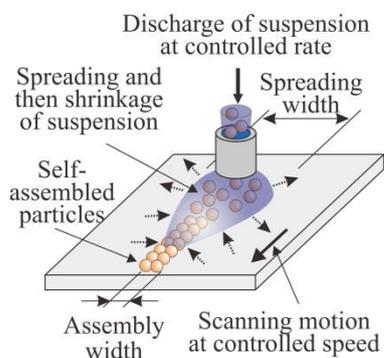


Fig. 1 Principle of patterned self-assembly

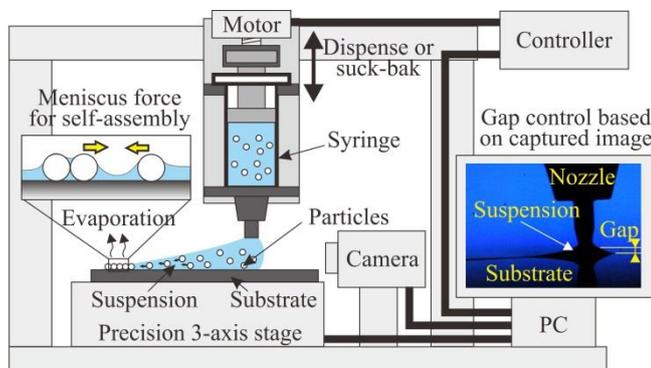


Fig. 2 Setup with an example of captured image

Table 1 Specification of suspension

Particles	Silica, $\phi 1 \mu\text{m}$
Concentration	1, 5 wt% (0.5, 2.5 vol%)
Solvent	Pure water
Additive	Sodium dodecyl sulfate

Table 2 Dispensing condition

Nozzle diameter	$\phi 100 \mu\text{m}$
Dispensing rate u	Typ. $0.05 \mu\text{l/s}$
Gap	0.1 mm
Scan speed v	2-10 mm/s
Substrate	Mirror-polished silicon wafer

3. パターン化自己整列の基礎特性

3.1 懸濁液の濡れ広がり幅とその予測

微粒子を所定の場所に自己整列させる方法として親水部と疎水部からなる濡れ性パターンを設ける方法があり、微粒子を含む懸濁液は親水部のみに濡れ広がった後に自己整列する¹⁾。これに対し、一様な濡れ性を持つ基板上

にディスペンサで懸濁液を吐出する場合、懸濁液の濡れ広がりには様々な要因の影響を受けて複雑なものとなる。微粒子の自己整列幅は濡れ広がり幅の影響を受けるため、まず、濡れ広がり幅の基礎特性を明らかにする。

図3は濡れ広がりに関する幾何モデルを示す。時間 t にわたって懸濁液の吐出とステージ移動が定速で行われ、固有の接触角をもって円筒状に濡れ広がると仮定すると、幾何学的関係から濡れ広がり幅 $W_s(\text{mm})$ は以下のように予測・定式化することができる。

$$W_s = 2 \sin \theta \sqrt{\frac{2u}{v(2\theta - \sin 2\theta)}} \quad (1)$$

ここで、 u はディスペンサの吐出速度($\mu\text{l/s}$)、 v はステージ移動速度(mm/s)、 θ は接触角(rad)をそれぞれ示す。

図4は濡れ広がった懸濁液が分散剤の蒸発に伴って収縮する際の課題を示す。表面の性状が均質であれば接触角は一定のまま接触線が移動するため、懸濁液の断面は相似を保ったまま収縮する(同図(a))。一方、表面に傷や性状の不均一があると、ピンニング(ピン止め)が発生して接触線は動かずに接触角のみが小さくなる場合がある(同図(b))。このような収縮の様子の違いは微粒子の自己整列幅にも影響し、ピンニングが起こる場合には周辺部のみで微粒子が残って中央部に何も無い、いわゆるコーヒーリング現象のような結果となりやすい。

図5は、吐出速度 $0.05 \mu\text{l/s}$ で濃度の異なる懸濁液を吐出しつつステージ速度を変えた時の懸濁液濡れ広がり幅測定結果とモデルにより推定した結果を示す。ステージ速度の増加に伴って懸濁液が長く伸ばされるため濡れ広がり幅は狭くなり、幾何学的関係から予測される式と比較的一致することがわかる。微粒子濃度が 1 wt\% と 5 wt\% で幅が異なるのは接触角 θ が 20 度、 15 度とそれぞれ異なるためである。濃度変化によって界面張力等が変化するためこのようなことが起こると考えられる。さらに、実際には図3に示すような自由な濡れ広がりではなく、ノズル先端部で懸濁液を引き上げるような状況が起こっていることも予測誤差要因の一つと考えられる。

3・2 微粒子整列幅とその予測

次いで微粒子整列幅 W_A の予測を次のように行う。まず、シリカの密度 (2 g/cm^3) を用いて微粒子の重量%から体積% (c) を求め、時間 t にわたって吐出した懸濁液に含まれる微粒子(半径 r) 総体積を1つの微粒子体積で除すことで微粒子の個数 N を $3uct/(4\pi r^3)$ と定式化する。次いで、六方最密に単層整列した微粒子 N 個が占める面積を幾何学的に $3\sqrt{3}uct/(2\pi)$ と求め、これを図3中の $L (=vt)$ で除すことで整列幅を以下のように求めた。影響因子として懸濁液吐出速度、微粒子濃度と微粒子径およびステージ速度がある。

$$W_A = \frac{3\sqrt{3}uc}{2\pi r v} \quad (2)$$

図6は分散剤が蒸発した後の微粒子構造の幅を測定した結果と予測結果の対応を示す。懸濁液の濡れ広がり幅と同様に、ステージ速度の増加に伴って整列幅は小さくなり、その幅も比較的精度よく予測できることがわかる。モデルに基づいて推定した幅よりも大幅に大きい結果は、図4(b)に示すように隙間があいたような整列構造ができたためと考えられ、逆に小さい場合は微粒子が多層になったためと考えられる。

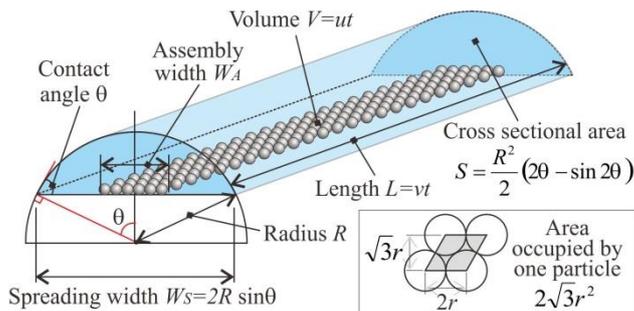


Fig. 3 Estimation of spreading and assembly width based on geometrical model

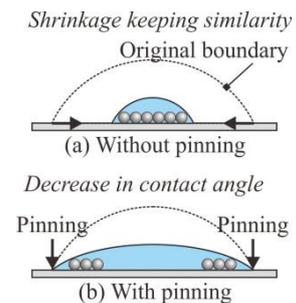


Fig. 4 Droplet cross-section

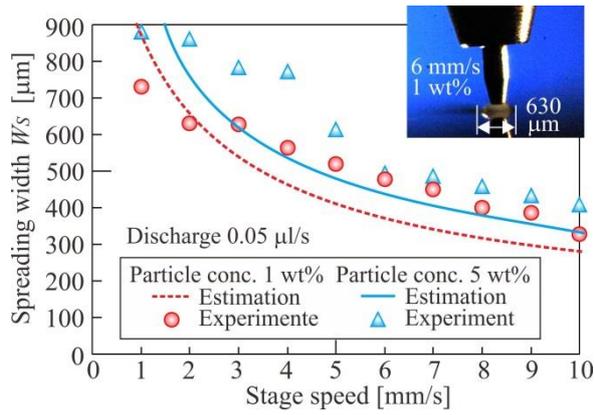


Fig. 5 Effect of dispensing condition on spreading width

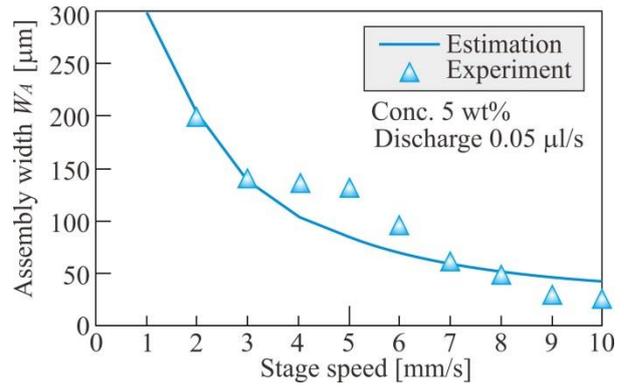


Fig. 6 Effect of dispensing condition on the assembly width

3・3 整列結果の観察

図7は整列結果の電子顕微鏡観察写真を示す。ステージ速度が遅い場合（同図(a)）には大きく濡れ広がった後の懸濁液収縮が十分ではなくピンギングのような現象が起こったためか、整列構造の中央部分に微粒子がない領域が多くみられる。あたかも網目のような構造が定常的にできることがわかる。工具への応用を考えた場合には、この部分もチップポケットになると期待できる。拡大像（同図右側）を見るときれいな単層構造になっていることがわかる。同図(b)にはステージ速度を速くした結果を示しており、懸濁液が移動方向に引き伸ばされて濡れ広がり幅が小さくなり、ほぼ全領域が単層微粒子で充填された構造が得られた。拡大観察結果からは、やはりきれいな単層構造を見ることができる。

図8は、吐出速度 $0.05 \mu\text{l/s}$ 、ステージ速度 8 mm/s に設定して細い整列構造を等間隔に並べた結果を示す。ノズル直径の $1/5$ 程度の幅約 $17 \mu\text{m}$ の単層構造が $500 \mu\text{m}$ 間隔で並んでいる様子が見える。しかし、整列幅に数 μm 、整列位置が直線から数 $10 \mu\text{m}$ ばらつく結果となった。これはステージの真直度より悪く、基板の濡れ性の不均一に起因する濡れ広がりばらつき、あるいは乾燥速度の局所的なばらつき等によるものと考えられる。

以上の結果より、適切な条件設定を行うことで単層の微粒子構造を自己組織的に製作できることがわかった。また、乾燥に伴う濡れ広がり収縮を利用することでディスペンサノズル ($\phi 100 \mu\text{m}$) よりも細いパターンニングも可能であることがわかった。

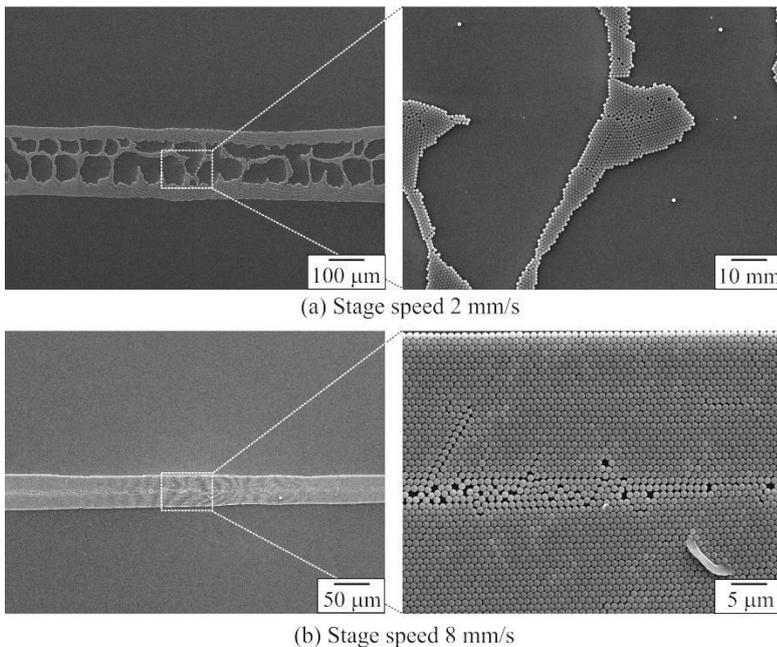


Fig. 7 SEM photos of the assembly with different conditions

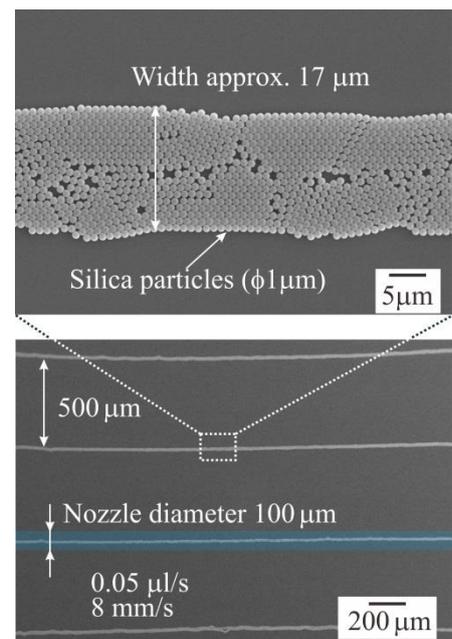


Fig 8 Equally spaced fine width assembly

4. 微粒子構造の転写

4.1 原理と基礎特性

整列させた微粒子を砥粒とした工具とするためには、微粒子をしっかり保持する必要がある。図9は整列させた構造を、樹脂層を塗布した別基板に反転転写する考え方を示す。微粒子構造全体を反転転写するため、単層と多層の微粒子構造が混在しても樹脂層の厚みが高さの違いを吸収できる限り、転写後の微粒子高さは同一となる。微粒子高さの平面度には、自己整列を行った基板の平面度がそのまま転写されることになり、精度の高い平面を準備しておけば、それを繰り返し利用することも可能となる。

なお、微粒子を転写・固定化する樹脂の制約は弱いものの基板には条件が求められる場合もある。例えば光硬化性樹脂を用いる場合の基板には透過性が必要であり、フェノール樹脂を用いる場合にはその硬化温度に耐えられるものが必要となる。

実験での転写にはフォトリソグラフィ用のマスクアライナを用い、密着露光用の吹上げ機構を活用した。これは、フォトマスクと基板を可変の一定ガス圧で押付けつつ球面軸受による自動調芯機構によって基板の傾き等によらず一様な接触を保って露光を行えるようにしたものである。微粒子固定化のための樹脂が紫外線硬化型の場合はこの状態で露光を行って硬化させ、また、フェノール樹脂の場合には転写後にホットプレートで加熱して硬化処理を行った。

図10は、硬化前のフェノール樹脂に微粒子構造を転写する際の転写圧力と転写深さの関係を示す。転写深さは微粒子直径の何%が樹脂に埋まっているかを示すパラメータであり、転写後に上面から観察した輪郭直径と微粒子直径の比から計算により求めた。転写圧を変えることで転写深さを70%程度から100%近くまで調整することが可能であり、ほとんど埋まったような構造まで製作できることがわかる。転写深さをさらに下げるためには、圧力を下げるだけでなく溶媒分の調整で樹脂の粘度を上げる方法が容易となる。なお、樹脂の種類を変えると微粒子と樹脂の親和性を調整することができ、これを悪くすると微粒子は転写せずその形状だけを転写して凹部形状をつくることもできる⁹⁾。

図11は、広領域に作製した多層部分を含む微粒子構造を転写したものを電子顕微鏡で観察した結果を示す。低倍率の観察結果から、広い部分で均一な構造が得られて微粒子が表面に露出していることがわかる。破面の断面観察した結果(同図右)には単層の部分と多層の部分の両方が見られることから、1-2層であれば容易に樹脂構造の中にこれらを取り込み、表面には同一高さの構造を製作できることがわかる。なお、この例は光硬化性樹脂であるが、フェノール樹脂でも同様の結果が得られると考えられる。

4.2 スパイラル配置工具の検討

図12はスパイラル(らせん)に沿って砥粒を配置した工具のイメージ図を示す。工具の回転に伴ってその内側から外側に向けた研磨液の流れが生じ、加工部分からの切りくずや加工熱の排出性を増すように意図している。複数の構造の隙間はチップポケットや研磨剤を保持する領域となる。原理的に、整列のためのシリコン基板の平面度のレベルで切れ刃高さが揃った構造が転写されると期待できる。

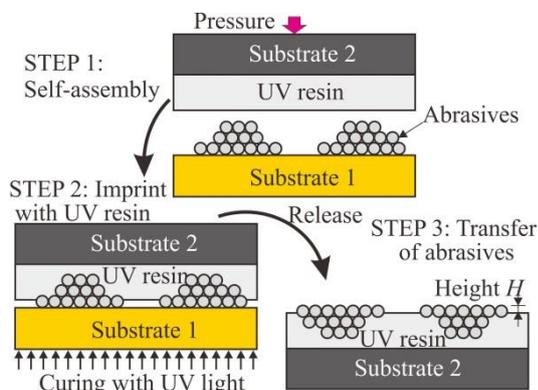


Fig. 9 Replication process for the assembly transfer

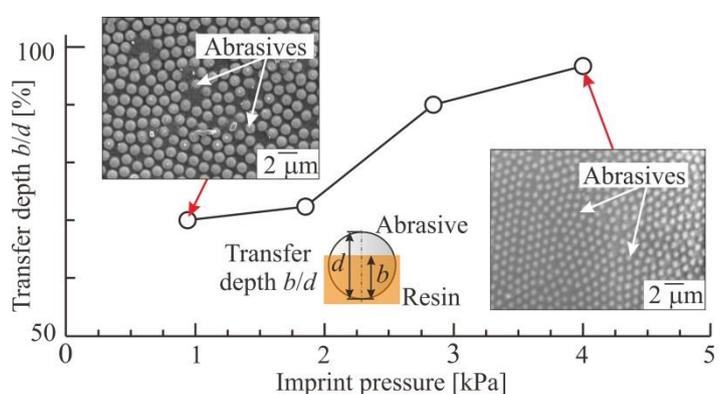


Fig. 10 Effect of imprint pressure on transfer characteristic

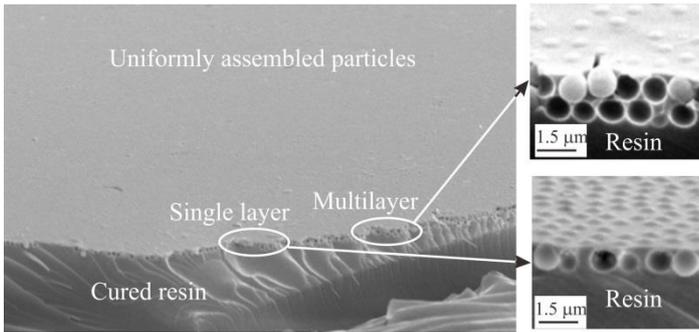


Fig. 11 SEM photo of resin structure embedding multilayered particles

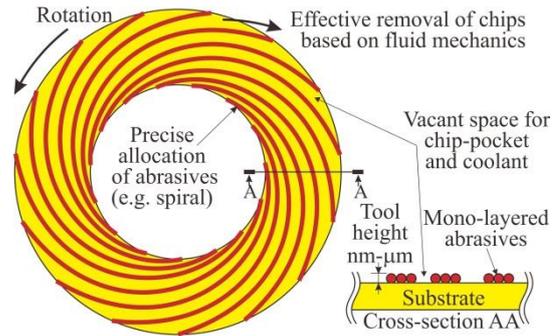


Fig. 12 Concept of spiral-structured polishing tool

図 13 はシリカ微粒子 ($\phi 1\mu\text{m}$) をシリコン基板上にスパイラル状に整列させた結果の写真を示す. 外形 40 mm, 内径 20 mm の対数らせんを描くように制御用 PC で座標を計算し, 電動ステージを制御しつつディスペンサから懸濁液を塗布することで所望のパターンを製作した. ただし, 全体寸法に合わせて整列幅を大きくしたところ多層構造となった. さらに, 濡れ広がり幅が大きい場合には構造を近接させて配置しようとするが微粒子構造が乾燥する前に隣のパターンの懸濁液濡れ広がりが重なり合ってしまうと密な構造を製作できず, 同図(a)の場合は 4 条程度の構造しかできなかった. 隣り合う構造を順次塗布するのではなく, 近接しないパターンの順に塗布する等の工夫が必要と考えられる.

この実験では基板の前処理を 2 種類異なるようにし, いわゆるピラニア処理で酸化膜を設けた超親水的 (接触角 < 1 度) なものと, フッ酸処理で酸化膜を除去してやや疎水的 (接触角 > 40 度) なものを準備した. 接触角が大きく異なることから濡れ広がりの幅も大きく異なり, 結果的に整列幅も変えられることがわかる. ただし, 各パターンの開始・終了時に太くなった部分が見られた. これはシリンジの動きが滑らかでないか, あるいはシリンジ内に気泡が入って滑らかな吐出が行われずに懸濁液が大きく濡れ広がったためと考えられる.

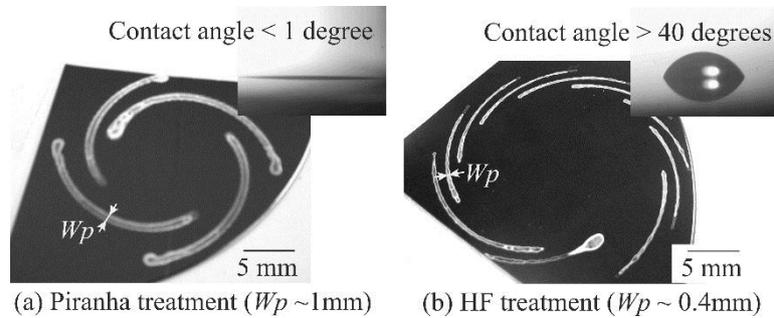


Fig. 13 Effect of contact angle of the substrate on the assembly width

4・3 製作結果と加工実験

5 mm 厚のガラス板に微粒子構造を転写して研磨工具とした実験を行った. 電動回転ステージと直動ステージを組合せた簡易研磨装置を製作し, 加工実験を行った. 加工対象は研磨工具の基板と同じソーダライムガラス板とし, 50 N の垂直荷重を加えながら 100 rpm の回転速度で 10 分間, 水を介した湿式加工を行った.

図 14 は試作した工具の全体写真と白色干渉計を用いて測定した砥粒周辺の断面曲線を示す. 整列部とそうでない部分に数 $10\mu\text{m}$ の段差ができたことがわかる. 原理的にこれほど大きな段差はできないはずであるが, 想定以上のチップポケットスペースがあることがわかる. 凸部の高さはほぼそろって見えるものの, 5 mm 程度の範囲で数 μm の高低差ができてしまった. マスクアライナを用いた転写時にシリコン基板 (厚さ 0.5 mm) に局所的な変形が生じたか, あるいはホットプレートによる硬化前に樹脂の流動が起こったものとみられる.

図 15 は光学顕微鏡による仕上げ面観察写真を示す. 明らかな片当りを起こしており, 一様な研磨痕というよりは条痕が残ってしまった. しかし, 脆性的な破壊というよりは延性モードに近い加工が行われたことを示唆している. 顕著な砥粒の脱落も見られなかったこと, および図 11 の SEM 観察結果からわかるように樹脂が砥粒の間

に入り込んで周囲から保持する状況が推察できることから、その幾何学的な拘束と砥粒と樹脂の親和力によって十分な保持強度も有していると考えられる。

工具と工作物の間に感圧紙を間に挟んで圧力分布（当たり具合）を調べたところ、一様ではなかったことから工具の精度に加え研磨装置への取付けの段階でも誤差が生じた可能性がある。今後、これらの誤差要因に対する対策が必要と考えられる。

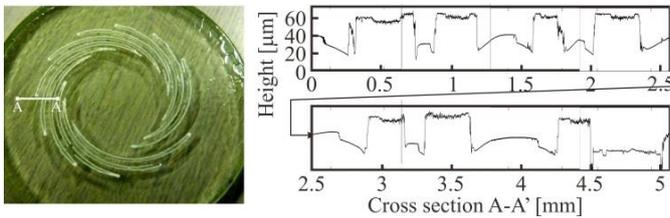


Fig. 14 Photo of the tool and edge height distribution

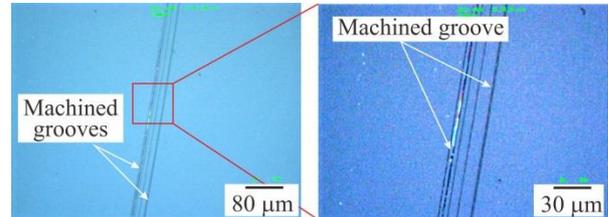


Fig. 15. Machined grooves on a glass plate

5. 結 言

微粒子を含む懸濁液をパターンに沿って基板上に塗布・乾燥する自己整列法および整列構造を樹脂で別基板に転写する方法のそれぞれについて、精度阻害要因を明らかにするとともに精度向上のための指針等を明らかにした。次いで、スパイラル状にパターン整列させた工具製作と加工を試みた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) パターン化自己整列において懸濁液の濡れ広がり幅や最終整列幅を予測できるものの、接触角が一樣になるように基板の前処理をする必要がある。
- (2) 樹脂を用いた転写において、整列層数が1-2層の範囲ならばこれを樹脂層に吸収することで一樣な高さの微粒子（砥粒）構造を製作できる。しかし、転写の際の各部変形等の精度劣化要因がある。
- (3) スパイラル状に整列させた研磨工具による加工は行えたものの、切れ刃高さにばらつきがみられたため一樣な加工は行えなかった。

今後の課題として、引き続き微粒子整列の配置精度向上を図るとともに、ダイヤモンド砥粒等への展開を図る必要もある。なお、本研究は科学研究費補助金（基盤(B)21360065）の一部を受けて実施したことを付記し、謝意を表す。

文 献

- (1) 諸貫信行, 小木曾淳一, 金子新, “濡れ性パターンを用いた微粒子の自己整列（第1報）”, 精密工学会誌, Vol. 72, No. 9 (2006), pp.1113-1117.
- (2) Moronuki N., Zhang W. R., “Patterned Self-Assembly of Fine Particles and Its Application to Polishing Tool”, *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, Vol. 6, No. 6 (2012), pp. 792-799.
- (3) Koshy P., Iwasald A., Elbestawl M. A., “Surface Generation with Engineered Diamond Grinding Wheels: Insights from Simulation”, *CIRP Annals*, Vol. 52, No. 1 (2003), pp.271-274.
- (4) 例えば特開 2010-076091.
- (5) 榎本俊之, 張軍, 遠藤弘之, “凝集砥粒を用いた研磨フィルムによる光学ガラスの仕上げ加工”, 日本機械学会論文集 C 編, Vol. 69, No. 684 (2003), pp.2174-2179.
- (6) 榎本俊之, 藤田努, 富永茂, 鈴木眞, “構造制御形固定砥粒研磨パッドの開発（光学ガラス研磨への適用）”, 日本機械学会論文集 C 編, Vol. 73, No. 726 (2007), pp.277-282.
- (7) 李承福, 谷泰弘, 榎本俊之, 柳原聖, 彭偉, “紫外線硬化樹脂を用いた極薄切断ブレードの開発”, 日本機械学会論文集 C 編, Vol. 69, No. 684 (2003), pp.2180-2185.

- (8) Nishio M., Moronuki N., and Kaneko A., "Instability Phenomenon in Dip-Coating Process for Self-Assembly of Fine Particles and Design Countermeasures", *International Journal of Automation Technology*, Vol.5, No.5 (2011), pp.688-693.
- (9) Moronuki N., Narita K., and Kaneko A., "Patterned self-assembly of fine particles and their transfer/replication to produce complex microstructures", *Proceedings of euspen International Conference* (2011), pp.349-352.