

新たな表面加工手法の開発に成功！ ～インクジェット描画を光であぶりだす～

名古屋大学大学院工学研究科の 関 隆広 教授、永野 修作 准教授、北村 一晟 博士 後期課程 1 年らの研究グループは、超微細なインクジェットで描画した高分子の膜へ光を照射して、描画どおりの形状にマランゴニ流^{注1)}を発生させ、溝を作るといった新たな表面加工手法を開発しました。

半導体を製造する際、フォトリソグラフィ^{注2)}などの表面形状加工は、産業上、極めて重要な技術です。これまでは、フォトマスク^{注3)}などで局所的にパターン露光^{注4)}して高分子の特性を変え、溶媒で現像する手法がとられています。本研究では、溝を作りたい部分に微細インクジェットで描画しておき、膜全体に紫外光を当てただけでインクジェット描画した部分が割れるように自発的に膜物質が大きく移動して溝ができる現象を発見しました。高分子膜には光応答性の液晶高分子を用いており、紫外光照射によって著しく粘性が低下してマランゴニ効果による物質移動が開始されます。マランゴニ効果は、塗装過程でわずかな異物があると穴が開いてしまうなど技術的に厄介な現象ですが、本成果は、工学的に有用な表面加工技術応用への道を拓くものです。例えば、マイクロ流路^{注5)}はパターン露光と現像が必要なフォトリソグラフィの手法で作成されていますが、本手法では、インクジェット描画するだけで溶媒現像^{注6)}が不要なため、思いどおりの形状の流路を作成できる新しい表面加工技術への応用が期待されます。

この研究成果は、平成 31 年 2 月 22 日付（日本時間午前 9 時）英国科学雑誌「Scientific Reports」のオンライン版に掲載されました。

この研究は、日本学術振興会科学研究費補助事業(16H06355)の支援のもとでおこなわれたものです。

【ポイント】

温かい味噌汁を静置しておくとも様ができてくることをよく経験します。これは、流体(味噌汁)の表面張力が場所によって差が生じて(表面温度の不均衡が表面張力差を生む)対流が発生するもので、これをマランゴニ対流(効果)と呼びます。このような対流は、シリコン結晶を作成する際に均一な結晶を得ることを難しくし、塗装の際に、ごくわずかな異物があると表面に大きな凹凸ができてしまい、平滑な塗装ができないなど、技術的に厄介な問題を生じさせます。

本研究では、この厄介な現象を、設計どおりの高分子膜の表面微細加工法へ利用する方法を提案しました。アゾベンゼン^{注7)}を側鎖^{注8)}にもつ液晶高分子膜に超微細インクジェットで局所的に印刷しておく、印刷した場所で表面張力差が生じます。この状態では対流は起きず、紫外光を照射することで素早く膜が軟化してマランゴニ対流が生じて溝ができ、溝が高分子膜の底に達するほど物質が移動し、その結果、変形します。なお、紫外光照射をやめればそこで動きが止まります。フォトリソグラフィはパターン露光と溶媒現像で表面形態を加工しますが、今回の方法では、パターン露光の代わりにインクジェット描画を行うため溶媒現像は不要となり、光を照射するだけの単純な方法で表面形状を加工できる新しい原理の表面微細加工手法となります。マランゴニ効果を光のオンオフで制御し、技術応用への道筋をつけた研究成果です。

【研究背景と内容】

高分子膜表面の微細加工は半導体プロセスなど産業において、様々な用途に用いられています。フォトリソグラフィがその中心ですが、パターン露光した後、溶液で現像するプロセスを経ます。スタンプとして表面鑄型を加圧して形状を転写して剥がすインプリント法^{注9)}も重要な手法ですが、鑄型の作成などに手間がかかります。

本研究では、インクジェットというごく一般的な印刷法を用いて、印刷した場所での表面張力の違いで光を使って任意のタイミングでマランゴニ対流を生じさせ、この自発的な物質移動で設計どおりの溝を作る新たな加工手法を提案しました。手法のスキームを図1に示します。

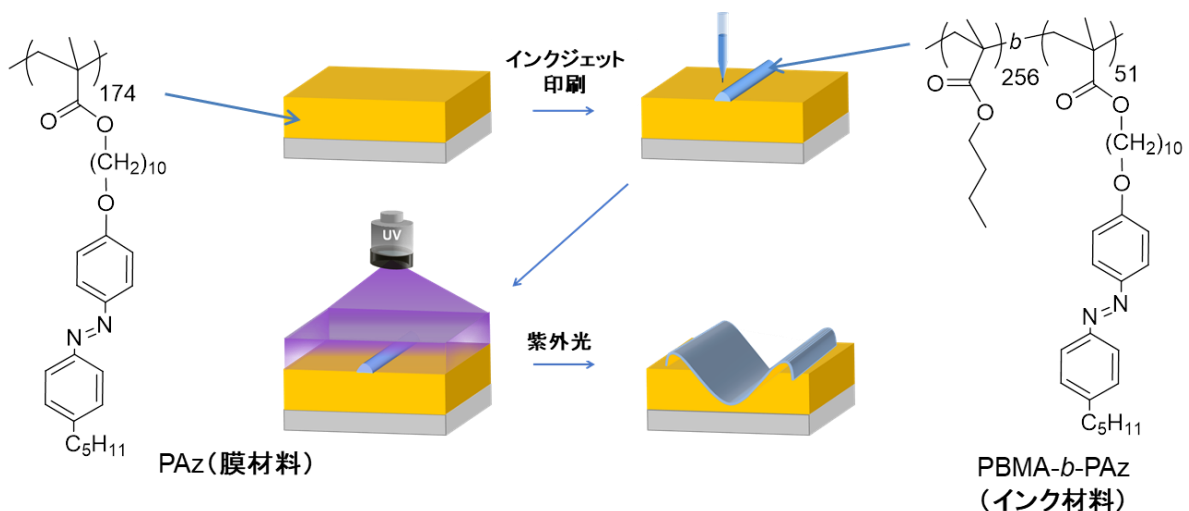


図1 本研究で提案の表面加工プロセス。アゾベンゼンを側鎖にもつ液晶高分子(PAz)の薄膜に、表面張力の異なるブロック共重合体(PBMA-b-PAz)を微細インクジェットにて描画する。365 nmの紫外光を照射することによりマランゴニ効果で物質移動が生じ、自発的に溝が形成される。

インクジェット印刷には、SIJ テクノロジー社製の超微細インクジェット塗布装置を用います。この装置を用いるとフェムトリットル¹⁰⁾以下の量の液滴を塗布でき、高分子膜表面に着弾する前にほとんどのインクの溶媒が蒸発するために、高分子膜の表面を荒らすことなくインク塗布ができます。

例として、**図2A**のような描画を施しておきます。**B**は紫外光を照射する前の表面の凹凸を敏感に測定できる白色干渉顕微鏡¹¹⁾の像と表面高さプロファイル、**C**は紫外光照射後のものです。インクジェット塗布した線を起点として、大きな物質移動が生じ、溝が形成されることが分かります。PAz膜(図1中の橙色の膜)のトランス型アゾベンゼン¹²⁾は光照射前ではスメクチック液晶相¹²⁾であり、十分に高い粘性を持つため膜は変形しませんが、紫外光照射によって多くシス型(図3参照)が含まれるようになるため、スメクチック液晶相→等方相¹³⁾の光相転移¹⁴⁾が起こり、粘性が一気に低下するために(図3)、マランゴニ流による物質移動が開始されます。インクジェット描画により付与された“潜像¹⁵⁾”が紫外光照射により、乾式現像¹⁶⁾されたクリアな像ができたとみなすこともできます。インク材料の量と比較すると、数十から数百倍もの量の膜材料が動く増幅運動システムともいえます。

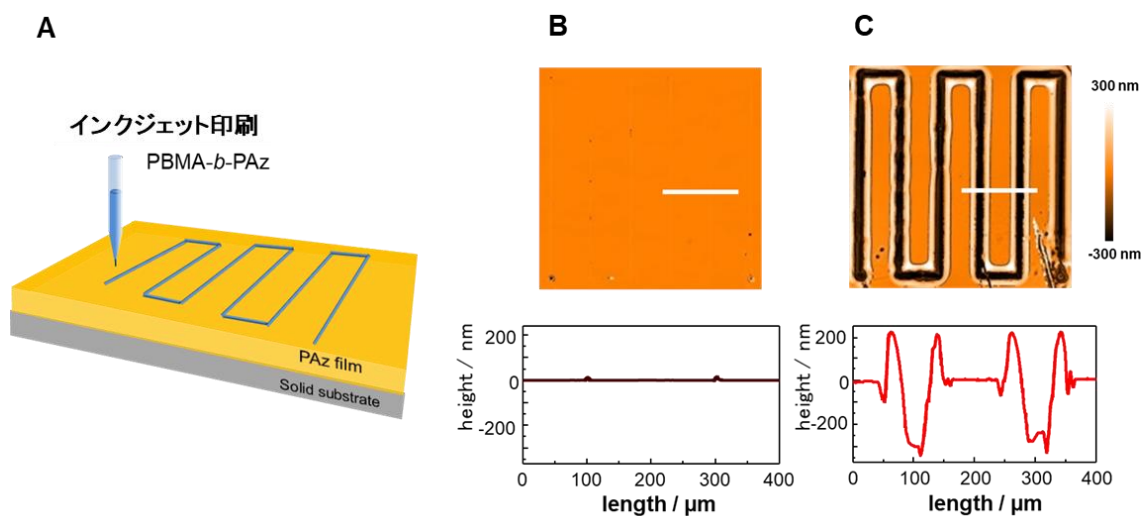


図2 紫外光で開始されるマランゴニ流で溝が形成される様子。(A) 塗布描画の模式図、(B) 紫外光照射前の白色干渉顕微鏡像(下図は断面プロファイル、2か所の小さな突起がプリント部分)、(C) 紫外光 20 秒照射後の顕微鏡像と B と同じ個所の断面プロファイル。

マランゴニ対流は、表面張力の小さい部分から大きい部分へ向かって対流が起こります。膜材料の PAz とインク材料の PBMA-*b*-PAz では、インク材料の方が表面張力が小さいため、溝が形成されるように物質移動が起こります。表面張力の大きなポリマーとすると塗布した部分が逆に盛り上がるように動きます。このこともマランゴニ対流が膜物質移動の原因であることの証拠といえます。

図 2 は直線ですが、インクジェット印刷を使えば、自由な描画ができます。その例を図 4 の A に示しています。任意な描画あるいは曲線でも全く同様に溝が形成されます。図4の B

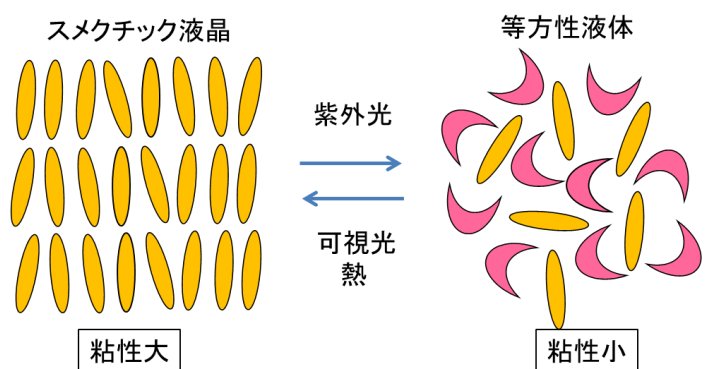
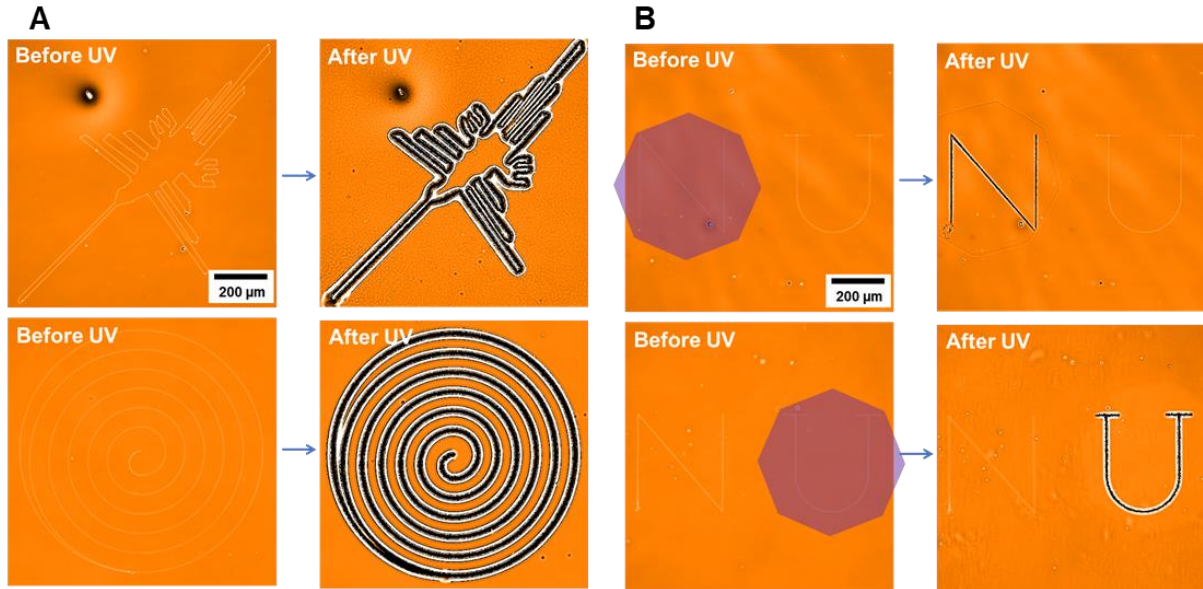


図3 紫外光照射前の PAz 液晶高分子の変化の模式図。光照射前はアゾベンゼンは棒状形状で液晶構造をとる(黄色い棒)。紫外光照射によってシス型のアゾベンゼンが生じ(ピンクの星型)、液晶構造が消失して粘性が大きく低下する。可視光照射ではほぼトランス型に戻る。

の左側には、NとUの文字がインクジェット印刷されています。このうちNだけ、あるいはUの文字だけを紫外光照射すると、右側のように照射した文字の部分だけ溝が形成されて浮き出てきます。光の操作では、こうした目的の部分だけをリモートで操作することができ、光で制御することの大きなメリットと言えます。熱をかけると膜が軟化するので、熱でマランゴニ流を開始させることもできますが、このように狙った部分だけを動かすことは困難です。光を用いた制御の大きな特徴とメリットであるといえます。

図4 (A) 様々なインクジェット描画による溝の形成(白色干渉顕微鏡像、左:紫外光照射前、右:紫外光照射



射後)。(B)インクジェット印刷で描いた“N”と“U”に各々部分的に紫外光を照射したときに形成される選択的な溝形成。八角形の紫色で示した部分のみに紫外光を照射しており、その部分に印刷されたところだけに溝が形成される。

紫外光照射で溝の形成が進みますが、任意のタイミングで止めることもできます。可視光を照射するとトランス体(図3参照)のアゾベンゼンが多く生成されるので、粘性の高い液晶構造に戻ることで物質の動きが止まり、溝の形成が止まります。図5に紫外光と可視光を交互に照射した際の溝の幅の変化を示しています。紫外光と可視光の照射で、物質移動のオン/オフが制御できることが分かりました。光によってマランゴニ効果を人為的に制御した初めての例です。

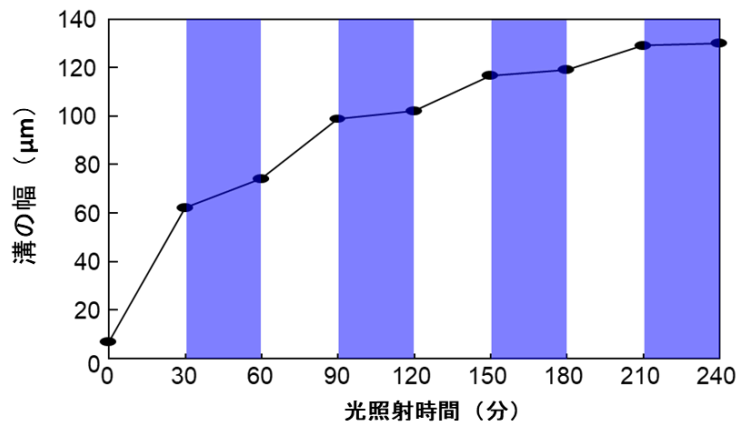


図5 紫外光と可視光を交互に照射したときの、溝の幅の広がり。紫外光照射(白色の部分)で溝が広がり、可視光照射(青色の部分)で溝の広がりが止まる。可逆的に制御できる。

図6にはインク材料としてケイ素を含む高分子を用いて、白色干渉顕微鏡で観測した表面形状(A)と飛行時間二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)^{注17)}にて計測したケイ素の位置マッピング(B)を示します。表面形状のプロファイルとケイ素のカウント数をまとめたものをCに示します。溝の外側の山を越えたあたりまでインク材料が分布していて、物質移動につれてインクも広がっています。これは、インクとインクの無い部分との表面張力差によって物質移動が起きている事実を裏付けています。

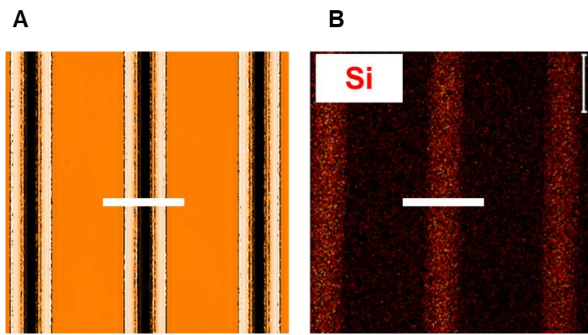
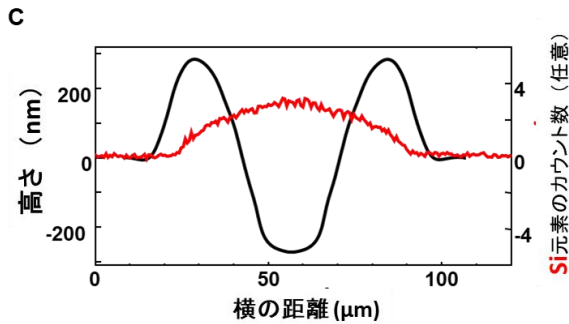


図6 溝形成の形状と TOF-SIMS にて観測されたインクに含まれるケイ素の分布。(A) 白色干渉顕微鏡で観測した形状、(B) インクに含まれるケイ素(Si)の広がりマッピング、(C) 両者を重ね合わせた、高さプロファイルと Si の量に相当するカウント数の比較。



高分子膜の上にインク成分が存在する限り、一週間、軟化温度で熱処理しても溝は埋まることはありません。これは、マランゴニ効果が表面張力で膜が平滑になろうとする効果より強いことを示しています。インク成分だけを溶媒で洗うなどして除去すると、膜はすぐに平滑になります。

今回の発表は、現象を発見した段階です。今後、正確な解釈のために物理モデルを考えて定量的に解析していく必要があります。既に、共同研究を通じて、そのようなアプローチも進めています。

【成果の意義】

近年、プリンテッドエレクトロニクス^{注18)}の分野で、インクジェット印刷の利用が注目されています。この場合、印刷する基板はフレキシブルであっても、印刷部分は平面を保つ固い基板が用いられています。それに対して、本研究では、基板に相当する高分子膜自体が速やかに変形する柔らかい高分子膜であれば、インクジェット法で異種のインクが塗布された際、どのような現象が起こるかに着目しました。これまでに、このような発想の研究はありませんでした。印刷する際には、膜の平面は保たれていて通常の印刷ができますが、光照射をすることで膜が動き出す仕組みを組み込んだところがポイントです。アゾベンゼン高分子膜にパターン露光することで膜物質の移動が起こり、表面レリーフ構造が形成される現象が1995年に発見されて世界中で活発に研究されてきました。発見から25年経った現在でも、移動するメカニズムは明確に説明されていません。これまで、パターン露光によって生じる表面張力差によるマランゴニ対流の効果は、ほとんど考慮されてきませんでした。本研究で、表面張力の重要性が明らかとなり、物質移動のメカニズムの解釈に一石を投じるものです。

マランゴニ効果は、先の味噌汁にできる模様、清浄なワイングラスの内壁にできるワインの涙、塗装や微小液滴の塗布における表面形状の発現などで古くから身の回りで観測される身近なものです。本研究は、こうしたマランゴニ対流を工学的に有用なプロセスにできることを示しました。新しい原理の微細加工技術として、今後、発展していくことが期待されます。ただし、形態パターンの精度は μm ^{注19)}以上の特殊サイズで、フォトリソグラフィーのように nm ^{注20)}に迫るパターン形成の精度を得ることは、現段階では困難ですが、マイクロ流路のサイズは現実的なターゲットで、インクジェットで自由に描画して溝を作成してマイクロ流路を作成するなどの応用が考えられます。

【用語説明】

- 1) マランゴニ流: 流体の表面張力が場所によって異なる場合、表面張力の小さい部分から大きい部分へと流体が動くこと。
- 2) フォトリソグラフィー: 半導体集積回路や液晶ディスプレイなどの製造において、レジスト(感光性の物質)を塗布した材料の表面を、パターン状に露光することで、露光部と未露光部からなる微細なパターンを形成する技術。
- 3) フォトマスク: 表面に遮光膜を微細にパターンされた基板。フォトマスクを介して光を照射することで、フォトマスクの微細パターンを転写できる。
- 4) パターン露光: 露光部と未露光部を作るために、マスク(型)等を用いて、パターン状に露光すること。
- 5) マイクロ流路: 基板にフォトリソグラフィーやナノインプリントなどの微細加工技術にて作成したマイクロメートル(1.0×10^{-6} メートル)スケールの流路や反応容器。バイオ研究や化学工学への応用が盛んにおこなわれている。
- 6) 溶媒現像: レジスト(感光性の物質)を現像するために、溶媒を用いて未露光部のレジストを除去すること。
- 7) アゾベンゼン: 代表的なフォトクロミック分子で、2個のベンゼン環が-N=N-で結合した構造を持つ。トランス型(棒状)とシス型(屈曲状)の2つの状態をとり、紫外光を照射されると安定なトランス型からシス型へ変化する。トランス型は棒状の構造であり、液晶の性質をもつ。一方、シス型は液晶と性質を失う。
- 8) 側鎖: 高分子の主鎖(最も長い炭素原子の連鎖)から枝分かれしている部分。
- 9) インプリント法: スタンプとして表面鋳型を加圧して形状を転写して剥がし、高分子膜の表面形状を作成する手法。現在では10 nm程度の精度でのインプリントが可能で、ナノインプリント法とも呼ばれ、実用的な応用もすでに始まっている。
- 10) フェムトリットル: 1.0×10^{-15} リットル (1フェムトリットルは1,000,000,000,000分の1 mL)
- 11) 白色干渉顕微鏡: 試料表面の凹凸によって生じる光路差で得られる干渉縞の情報を高さ情報に変換し、3次元形状を作成できる顕微鏡。
- 12) スメクチック液晶: スメクチック液晶は、棒状の分子が同じ方向を向いて層を形成した液晶状態(模式図が図3の左図にある)。
- 13) 等方相: 分子の向きや重心などに規則性がない状態のこと。図3右の等方性液体と同じ意味。
- 14) 光相転移: ここで用いている意味は、アゾベンゼン液晶分子が、紫外光に応答して分子形状が変わり、液晶性を失って液体へと光で転移すること。温度が一定で相転移が起こる。
- 15) 潜像: ここで用いている意味は、紫外光照射前の肉眼ではほとんど見えない(見えにくい)インクジェット描画パターン。
- 16) 乾式現象: 溶液を用いずに微細パターンを現像すること。一般的にフォトリソグラフィーでは、溶液を用いる現像プロセスが必要である。
- 17) 飛行時間二次イオン質量分析法: イオンビームをサンプル表面に照射し、サンプルから生じる二次イオンを質量分析して表面に存在する元素や分子種を分析する方法。
- 18) プリントドエレクトロニクス: ガラスや高分子の基板の上に印刷技術を用いて電子回路やデバイスを作成すること。工程数が少なく、材料効率も高いため、低コスト・高生産性、省資源なプロセスである。

19) μm : 1.0×10^{-6} m (1 μm は 1,000 分の 1 mm)

20) nm : 1.0×10^{-9} m (1nmは 1,000,000 分の 1 mm)

【論文情報】

雑誌名: Scientific Reports

論文タイトル: Photoinitiated Marangoni flow morphing in a liquid crystalline polymer film
directed by super-inkjet printing patterns

著者: 北村 一晟、大石 和明、原 光生、永野 修作、関 隆広

名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー

DOI : [10.1038/s41598-019-38709-1](https://doi.org/10.1038/s41598-019-38709-1)