粒子アSEMBル技術とその応用

新谷 紀雄* 小林 幹彦** 宮崎 英樹***

1. はじめに

携帯電話の容量および質量は10年で10分の1のペースで進んでおり、その一方、機能の集積度は増加する一方である。携帯電話に限らず、ITとリンクする機器や知能化が求められるデバイスにおいても、同様な傾向であろう。これら機器やデバイスには、一つの機能に優れたり、特徴をもつ材料だけでなく、いくつかの機能を併せもつ多機能材料が求められることになるであろう。

著者らは、このような多機能材料やさらには材料自身が電子部品や機械部品のような高度な機能をもつインテリジェント材料⁽¹⁾を創製することを目標に、そのような材料を実現し得る手段として粒子アSEMBル技術の開発⁽²⁾⁻⁽⁶⁾にこの10年間取り組んできた。その結果、粒子を思い通りに積み重ねた3次元構造体を作り上げることも可能となりつつある。この粒子アSEMBル技術は材料技術として、次のような応用分野をもつと考えている。

① 単分散粒子を単位とする任意の格子間隔、任意の構造をもつ粒子性結晶の創製。粒径が揃ったサブミクロンから数ミクロンの光の波長程度の大きさの誘電体粒子であれば、フォトリソグラフィ結晶としての応用が期待される。

② 粒子を積層した任意の形状をもつ3次元体の作製。微小で複雑形状の部品モデルを作り上げるラピッドプロトタイプニングなどとしての応用が期待される。

③ 複数種類の機能粒子のそれぞれの機能を活かしたアSEMBル体の創製。複数種類の粒子を回路のように、或いは部品を組み立てるようにして作製した3次元体は、粒子の機

能を足し合わせた多機能をもつことや、電子部品のような高度な機能を発現することが可能である。

上記のように粒子アSEMBル技術は、新しい材料技術として発展していく可能性がある。そのため、粒子アSEMBル技術といえる研究取り組みがいろいろなされ始めており、興味深い集録⁽⁷⁾も刊行されている。ここでは、著者らのグループで主として開発したマイクロメーターオーダーの大きさの粒子を対象とした粒子アSEMBル技術とその応用例としてのフォトリソグラフィ結晶とシート化したセラミックヒーターの材料創製研究を紹介する。

2. 粒子アSEMBル技術

粒子をアSEMBルする方法として、いろいろな試みがなされているが、それらは大きくは、①粒子を1個ずつ拾い上げ、目的の位置に配置する方法、②粒子をパターン状に1度に並べる方法、③粒子を規則的に複合化する方法、とに分けることができる。著者らのグループで実施している主要な方法を図1に示す。これらは、マイクロプローブを用いる方法、荷電ビームによる帯電を利用する方法および複数種類の粒子を複合化させる方法である。これらを次に紹介する。

(1) マイクロプローブ法

マイクロプローブ法は、先を尖らせた細いプローブの先端に粒子を吸着させ、粒子を目的の位置に運び、そこに配置する方法である。直径が約20 μm以上の比較的大きな粒子を対象として、光学顕微鏡下で行う方法⁽⁸⁾⁽⁹⁾と、より小さな粒子を対象とし、走査型電子顕微鏡(以下SEMと呼ぶ)下で行

* 物質・材料研究機構材料研究所主幹研究員

** 物質・材料研究機構材料研究所サブグループリーダー(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

*** 物質・材料研究機構材料研究所主任研究員

Particle Assemblage and Its Applications; Norio Shinya*, Mikihiro Kobayashi**, Hideki T. Miyazaki*** (Materials Engineering Laboratory, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: particle assemblage, intelligent material, functional material, micromanipulator, microwelding, particle arrangement, composite particle, photonic crystal, scanning electron microscope, positive temperature coefficient of resistivity, barium titanate

2001年12月25日受理

図1 粒子をアSEMBルする方法.

図2 放電による金属粒子の溶接の方法. (a) 接触溶接, (b) 非接触溶接.

う方法⁽¹⁰⁾とを開発している. SEM 下で行う方法は, 次章のフォトニック結晶の創製例の中で紹介するので, ここでは光学顕微鏡下での方法を紹介する.

光学顕微鏡下マイクロプローブ法では, 直径 0.66 mm で先端を 2 μm に尖らせたタングステン針を用いる. タングステン針と作業ステージ上の金属基板との間に数十 V の電圧を負荷すると, 基板上的の粒子はタングステン針の先端に引き寄せられ, 吸着する. この粒子を目的の位置に配置し, その場に溶接することができる. 溶接は, タングステン針と金属基板との間に高電圧を負荷し, 断続的に放電を起こし, 放電に伴う加熱により溶接する. この放電による溶接は, 仮止め

の役割を果たす接触溶接と強度をもたす非接触溶接の 2 段階からなる.

接触溶接は, 図 2 (a) に示すようにタングステン針を粒子に接触させたまま, 約 10 kV の高電圧を負荷する. ここで, 粒子には約 50 μm の金粒子を, 基板には金の薄板を用いている. 高電圧負荷により, タングステン針と粒子との間, および粒子と基板との間に放電が起きる. タングステン針は溶けませんが, 金粒子と金基板の接触面は溶けて溶接される. しかし, 接合されるのは点状で強度的には不十分である.

非接触溶接は, タングステン針を溶接した粒子の直上に粒子からやや離して置き, 約 2 kV を負荷する. 高電圧負荷に

よりタングステン針先端から基板に向かって放電が生じ、図2(b)に示すように粒子の周囲は、この放電により加熱され、溶融し、より広い面積の接合がなされる。

この方法では、基板上にある目的の粒子をプローブを近づけて拾い上げ、目的の位置に運び、そこで溶接し、その上にも粒子を積層して接合させることができる。この繰り返しにより、金属粒子という限定があるが、思いのままに、3次元の構造体を作ることができる。図3は3次元構造体の例としての立体文字で、約50 μm の金粒子からなる。

(2) 荷電ビーム法

荷電ビーム法⁽¹¹⁾は、電子ビームやイオンビームによる描画により、絶縁性基板の上に微細な帯電パターンを得、その上に粒子を並べる方法である。図4にそのプロセスを示す。電子ビーム描画の場合は、基板上にマイナスに帯電したパターンが、イオンビームの場合はプラスに帯電したパターンが形成される。

この基板を粒子の分散した非極性溶媒に浸けると、粒子は帯電パターンに引き寄せられ、パターン上に並ぶ。図5はこのプロセスにより配列させた例である。現在の所、線状や点状などの2次元配列体の試作に留まっているが、大量の粒子を1度に配列できる特長があるので、集積化された3次元構造体作製には適した方法と期待している。

荷電ビームは使わないが、粒子が電界に沿って並ぶという性質を利用した方法⁽¹²⁾も開発している。この方法は単純なパターンに限定されるが、既に3次元周期構造体を作製し

図3 金属粒子を溶接しながら組み立てた構造物。

ている。平行電極板間に粒子鎖を電界方向に並べるもので、シリコンゴム中に直径30 μm のガラス球の3次元配列体を作製している。

(3) 粒子複合法

粒子複合法は、粒子間の相互作用を利用する方法で、比較的大きな親粒子の表面により小さな粒子を並べるのが一般的であり、このような方法としていろいろな試みがなされている。著者らは、図6に示すように親粒子と子粒子をそれぞれプラス、またはマイナスの逆極に帯電させ、その間のクーロン力を用いて複合化させる強制帯電法⁽¹³⁾を用いている。この方法により多様な種類の複合化が可能であり、また、帯電量を制御することにより、複合化比率を定量的に制御できる利点もある。この応用例を4章で紹介する。

図5 荷電ビーム描画法による集積パターン。(a) シリカ粒子の集積パターン、(b) 10 μm の粒子の正方形配列。

図4 荷電ビームを利用した粒子配列。

図6 粒子帯電を利用した粒子複合化。

3. マイクロプローブ法により作製したフォトニック結晶

マイクロプローブ法をサブミクロンから数ミクロンの微小な粒子に適用するには、光学顕微鏡では分解能が不十分なので、SEMを用いる必要がある。本章では、SEM下マイクロプローブ法の概要と、それをフォトニック結晶の開発に応用した例を紹介する。

(1) SEM下マイクロプローブ法

我々の用いているシステムは、観察分解能1.6 nmの電界放射型SEMに、位置決め分解能10 nmの圧電素子駆動のマイクロマニピュレータ⁽¹⁴⁾を取り付けたものである。プローブには、ガラス棒を加熱延伸して作製した針にAuをコーティングしたものを用いている。粒子サイズが10 μm 程度以下になると、自然に働く付着力が重力よりも大きくなるので、プローブに電圧を負荷しなくても、容易にプローブ先端に粒子を吸着することができる⁽¹⁵⁾。また、プローブを基板にこすり付けるように動かすと、粒子を基板に置くことができる⁽¹⁶⁾。これまでに、最小70 nmから最大10 μm までの高分子、セラミックス、金属など様々な粒子が操作可能なことを確認している。

(2) フォトニック結晶とは

フォトニック結晶とは、誘電率が光の波長程度(1 μm 前後)の周期で変化する構造物である⁽¹⁷⁾。結晶中の電子がバンド構造を形成するのと同様、フォトニック結晶中では光のバンド構造(フォトニックバンド構造)が形成され、条件によっては光のバンドギャップ(フォトニックバンドギャップ)も生じる。フォトニックバンドギャップの周波数範囲では、発光が量子力学的に禁止される。また、光がフォトニック結晶に入射するとき、わずかな波長の違いで屈折角が大きく変化したり、光が結晶中を非常にゆっくりと伝搬したりする⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。このように、通常の光学材料では起こり得ない様々なユニークな現象が発現するため、フォトニック結晶は、

図7 SEM下マイクロプローブ法により作製したフォトニック結晶。(a) 2次元最密結晶、(b) 3次元面心立方結晶。

次世代の高性能レーザや光通信素子になくてはならない材料として期待を集めている。しかし、フォトニック結晶を作製する決定的な技術はまだ現れていない。半導体微細加工技術で3次元的なフォトニック結晶を作製するには特殊なプロセスが必要で、成功例はまだ限られている⁽²⁰⁾。一方、直径1 μm 前後の粒子を自己集積化することにより、簡便に3次元フォトニック結晶を実現しようという試みも活発である⁽²¹⁾が、欠陥のない大きな単結晶を得るのは今なお難しい。こうした中で、SEM下マイクロプローブ法は、小規模ながらも、完全に無欠陥の結晶、あるいは設計通りの欠陥を持った結晶(半導体のp型やn型に相当)、自己集積化では実現し得ない格子⁽²²⁾など、完全に人工制御されたフォトニック結晶を実現できるという、他の作製方法にはない特徴を持っている。

(3) フォトニック結晶の作製例とその特性

デバイス化を検討する上では、どのくらいの数の粒子を並べればフォトニック結晶として機能するかということが重要であるが、これまで調べられた例はなかった。そこで、我々は、高精度に1個1個配列できるというマイクロプローブ法の特長を活かして、図7(a)のような六角形状の単層最密結晶を作製しその光学特性を調べた⁽²³⁾。

図8は、六角形の1辺の粒子の数 N を次第に増やしていったときの垂直入射透過スペクトルの変化を示している。粒子は直径2 μm のポリビニルトルエン球である。 $N=\infty$ は無

図8 結晶サイズと透過スペクトルの関係⁽²³⁾.

図9 実験的に求めたフォトニックバンド構造⁽²³⁾.

限に球を並べたときの計算結果で、鋭い谷はフォトニックバンドに対応している。 $N=2$ のときのスペクトルは1個1個の球の散乱特性を示している。ところが、 N が大きくなるにつれ、次第に2つの谷がわずかにシフトしつつ深く鋭く成長し、 $N=\infty$ の結果に近付いていった。この結果から、球を並べるにつれて、次第にフォトニックバンドが形成されていることがわかる。

さらに光の入射角を垂直方向から変化させながら、これらの谷の位置の変化を追跡すると、フォトニックバンド図を実験的に求めることができる。図9は $N=6$ の結晶(粒子数91個)に対する結果である。まだ完全とは言えないが、特にAとDのバンドは無限系に対する計算結果と良く一致している。以上の結果から、粒子を100個程度並べれば、それはフォトニック結晶としての基本的な性質を既に持っていることがわかった。

その後の研究により、図7(b)のようにさらに上に1層ずつ積み重ねていくと、特定の条件下で、これまで知られてい

なかった原理に基づく極めて高効率なブラッグ回折が起こることも明らかになった⁽²⁴⁾。このように、マイクロプローブ法は、開発初期の系統的な研究に適している。一方、前章で紹介した荷電ビーム法は、こうした試作に基づいて最適設計されたフォトニック結晶を高効率で作製することに役立つと期待している。

4. 粒子複合化により作製したセラミックヒーター

粒子複合化は、粉体粒子への機能付与や高機能化を目的として研究してきた。さらにその応用としてフレキシブルなセラミックヒーターの開発を進めている。

(1) 強制帯電法による粒子複合化とその特徴

強制帯電法の特長は、前述のように帯電量の制御で複合化割合が制御できるという以外に2つある。第1は子粒子の分散が非常によいということである。子粒子同士には反発力がはたらくので、子粒子が単分散すると同時に親粒子表面に均一に分散して付着する。第2はマイルドな条件で複合化されるということである。通常の強攪拌や高速気流衝撃法⁽²⁵⁾のように衝撃力を伴わないので、子粒子は元の形を保ったまま付着する。逆にいえば通常の複合化法では子粒子の変形を伴う。変形に際して発熱があるので、Inのような低融点粒子の場合には熔融して凝集し、微粒子のまま複合化するのは困難であった。

強制帯電法のこれらの特徴を活かすために、Inを子粒子として半導体化BaTiO₃粒子との複合化を行った。半導体化BaTiO₃は、温度の上昇に伴いキュリー点付近で抵抗が5~6桁上昇する性質があり(PTCR)、これを利用してヒーターや保護素子に使われている⁽²⁶⁾。またInとの複合粒子はPTCR膜の成形に使えらる期待されている。

(2) フレキシブルヒーターの概念

半導体化BaTiO₃とInの複合粒子の充填体と、複合化していない半導体化BaTiO₃粒子のみの充填体のPTCR特性をそれぞれ測定すると、いずれもPTCR特性を示すが、複合化していない後者の場合は、抵抗が前者より2~3桁高い⁽²⁷⁾。

複合化していない場合には、セラミックスの粒子間に、非常に高い接触抵抗が存在するのに対して、複合化した粒子を使うと、親粒子は子粒子のIn粒子を介して接触し、粒子界面の抵抗がオーミックになること、さらにInが軟かい金属であるために、充填圧力で粒子が変形し広い接触面積を確保できることを示している。

なおInの子粒子が凝集してネットワークを作ると、PTCR特性は出ないが、強制帯電法では子粒子同士が静電的に反発し、孤立して分散するのでネットワークを作ることではない。

粒子の充填体は、外形が拘束されているだけで、粒子間の相互位置はある程度動くことができる。すなわち、外形の変

図10 試作ヒーターの断面。

図11 試作ヒーターの外観。

形は、粒子の相互位置が微妙にずれていくことにより吸収されるので、硬くて脆いセラミックス粒子の充填体であっても全体としてはフレキシブルになる。

そこで、粒子間の接触を保ったまま、外形を拘束することができれば、PTCR特性を示すフレキシブルなヒーターになるというのが開発の基本的な考えである。

(3) フレキシブルヒーターの試作と特性

試作したヒーターの断面を模式的に図10に示す。アルミ箔の電極間に厚さ0.6mmの絶縁スペーサーの枠を挟み、枠内に複合粒子を2~3層充填する。粒子間の接触状態を良好に保つためには、充填体に常に静水圧的な力をかける必要がある。このために、ヒーターを耐熱性のポリマーの袋に入れて真空引きした後、口を熱融着した。このことにより電極間には、常に大気圧による圧縮力がかかる。アルミ箔電極の上に銅の薄片を付け、そこにはんだ付けした銅線を袋から外部に出してリード線とし、銅線の取り出し口はシリコン系の接着剤でシールした。半導体化BaTiO₃粒子は、市販品を粉碎・造粒後に所定の熱処理を行い、300~350μmに篩別したものを、20μm篩下のIn粒子と複合化を行った。用いたポリマーの袋は食品の真空保存用に市販されている3層構造のもので、150℃でも気密性は保たれている。

図12 試作ヒーターの電圧と電流および温度の関係。

試作ヒーターの外観写真を図11に示す。大きさは約2cm x 2cmのものを作ったが、厚さは2mm以下でフレキシブルであった。ヒーターに0~40V電圧を加え、その大きさを段階的に上げていき、その時の平衡電流および平衡温度を測定した結果を図12に示す。電圧の増加に伴い、最初は電流が急増するが、20Vで温度が50℃程度の時に電流が最大となり、以後は電流が頭打ちになる。これは温度が上がったために抵抗が急増するPTCRの性質によるもので、電流の自己抑制機能がはたっていることがわかる。

通常硬くて脆いセラミックスでは、機械的な弱さから薄型のものでないが、複合粒子を使うことで2mm以下になりフレキシブルなものができるという可能性を実証したものである。次の段階として現在は実用化のためにプロセスを含めた改良を進めている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。

5. おわりに

粒子を3次元的にアセンブルする方法はいろいろ試みられるようになっており、ここで紹介したのは、その一部に過ぎない。一方、粒子アセンブルを用いた材料創製はまだ少ない。ここで紹介した3次元の構造に由来する機能を利用したフォトリソグラフィと粒子間の機能をつないだ多機能材料創製は、数少ない事例であり、今後発展するものと期待している。粒子アセンブルに用いている粒子の大きさは、現在のところ、マイクロメートルオーダーであるが、最近ナノ粒子を用いた研究が盛んであり、ナノからマイクロメートルオーダーの階層的構造が作れるようになると、さらなる発展が期待できるであろう。

この研究紹介には、物質・材料研究機構のインテリジェント材料研究グループの檀 武弘、今野武志、不動寺 浩、江頭 満、長谷正司、齋藤恭子の各氏の研究成果が、また、SEM内の粒子アセンブルについては東京大学、佐藤知正教授との共同研究による成果が含まれており、各氏の協力に感

謝します。

文 献

- (1) 科学技術庁, 航空・電子等技術審議会諮問第13号に対する答申, (1989).
- (2) 物質・材料研究機構, 粒子アセンブル研究会, 粒子集積化技術の世界, 工業調査会, (2001).
- (3) N. Shinya, M. Egashira and H. Fudouzi: Proc. of 2nd Int. Conf. on Intelligent Materials, Technomic Press, (1994), 1142-1151.
- (4) 小林幹彦, 不動寺 浩, 長谷正司, 新谷紀雄: 固体物理, **32**(1997), 755-761.
- (5) 小林幹彦, 檀 武弘, 不動寺 浩, 新谷紀雄: 粉体工学会誌, **35**(1998), 31-40.
- (6) M. Kobayashi, N. Shinya, T. Dan, H. Fudouji, T. Konno and M. Egashira: Smart Structures and Materials 2001/Smart Electronics and MEMS, SPIE, **4334**(2001), 263-270.
- (7) マテリアルインテグレーション, 特集「3次元マイクロ構造の創製と応用」, **14**, 8(2001).
- (8) T. Konno, M. Egashira, M. Kobayashi and N. Shinya: Smart Structures and Materials 2000/Smart Electronics and MEMS, SPIE, **3990**(2000), 256-263.
- (9) 今野武志, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄: マテリアルインテグレーション, **13**(2000), 126-129.
- (10) H. Miyazaki and T. Sato: Advanced Robotics, **11**(1997), 169.
- (11) 不動寺浩, 小林幹彦, 新谷紀雄: 粉体工学会誌, **35**(1998), 16-21.
- (12) M. Hase, M. Egashira and N. Shinya: J. Intell. Mater. Systems and Structures, **10**(1999), 508-513.
- (13) T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: J. Intell. Mater. Systems and Structures, **8**(1997), 658-662.
- (14) H. Morishita and Y. Hatamura: Proc. IEEE/RSJ Int. Conf. Intelligent Robots and Systems, Yokohama, (1993), 1717.
- (15) H. T. Miyazaki, Y. Tomizawa, S. Saito, T. Sato and N. Shinya: J. Appl. Phys., **88**(2000), 3330.
- (16) 齊藤滋規, 宮崎英樹, 佐藤知正, 高橋邦夫: 日本ロボット学会誌, **20**(2002), 印刷中.
- (17) 馬場俊彦, 池田充貴, 神澤尚久, ハンスブロム: 応用物理, **67**(1998), 1041.
- (18) 小坂英男: 日本物理学会誌, **55**(2000), 172.
- (19) 大高一雄: 日本物理学会誌, **52**(1997), 328.
- (20) S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto and A. Chutinan: Science, **289**(2000), 604.
- (21) A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtczak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader and H. M. van Driel: Nature, **405**(2000), 437.
- (22) F. Garcia-Santamaria, C. Lopez, F. Meseguer, F. Lopez-Tejeira, J. Sanchez-Dehesa and H. T. Miyazaki: Appl. Phys. Lett., **79**(2001), 2309.
- (23) H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, K. Ohtaka and T. Sato: J. Appl. Phys., **87**(2000), 7152.
- (24) H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, K. Miyano and N. Shinya: Proc. Int. Workshop on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures, Sendai, 2000, T1-4.
- (25) 小石真純: 粉体工学会誌, **24**(1987), 18.
- (26) 一ノ瀬 昇, 塩崎 忠: エレクトロセラミックス, 技報堂, (1986), 232.
- (27) 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺 浩, 新谷紀雄: 帯電処理による温度特性機能複合粒子の製造方法, 特許登録番号 No. 2694895.
- (28) 小林幹彦, 齋藤恭子, 江頭 満, 檀 武弘, 佐々木敏雄, 新谷紀雄: 日本金属学会秋期大会講演概要, (2001), 555.
- (29) 江頭 満, 齋藤恭子, 檀 武弘, 小林幹彦, 新谷紀雄: 日本金属学会秋期大会講演概要, (2001), 556.