マイクロメートルサイズの粒子配列

不動寺 浩*, 小林 幹彦*
江頭 満*, 新谷 紀雄*The Arrangement of Micrometer-sized Powder
Particles by Electron Beam Drawing

by

Hiroshi FUDOUZI[†], Mikihiro KOBAYASHI[†]Mitsuru EGASHIRA[†] and Norio SHINYA[†]

The creation of new advanced functional materials is anticipated by assembling micrometer-sized particles which have various kinds of functions. In this work, a new concept for assembling powder particles is proposed, and preliminary research results of this assembling are reported. The process for assembling is as follows: (1) electrified patterns are drawn on calcium titanate substrate using electron beam drawing and observed by the voltage contrast method, (2) the substrates are dipped into solvent in which spherical silica particles (5 μm in diameter) are dispersed, and (3) the particles are adhered to the electrified patterns under suitable conditions. The amounts of adhered particles are influenced by the density of particles in the solvent, the dose electron density of electrification and dipping time of the substrate into the solvent. By using adequate values of these parameters, comparatively clear silica particle arrangements on the electrified patterns were obtained.

Key Words : Particles Assembly, Electron Beam Drawing, Electrification, Voltage Contrast, Spherical Silica

1. 緒 言

近年、粉体粒子を複合化しその機能をも複合化・高度化する研究¹⁾が盛んに行われている。これは粉体粒子の持つ有用な機能をそのまま活用することに加え、粉体粒子の機能を粉体粒子のアセンブル体の材料に反映し、材料を多機能化・高度化する有力な手段として期待されているからである。粉体粒子の持つ機能を、意図的に、効果的に、さらにシステム化して材料に持たせようとする、粉体粒子を単に混合させるだけで

はその目的を果たせないばかりでなく、粉体粒子自身の持つ素機能をも活かすことができないであろう。そこで必要となるのが、粉体粒子を設計どおりに、自由自在に配列する技術である。そのために、著者らは粒子アセンブル²⁾なる新しい視点に立った材料創製の概念を提案し、その粉体粒子配列化に主眼を置いたプロセス技術に関する研究を行ってきた³⁾。

本報告では、その一環として行っている電子ビームを利用した粒子配列において、粒子を目的の位置に配列するのに必要な制御因子とその影響範囲を明らかにし、粒子配列の指針を得るための検討を行った。

2. 実験方法

2.1 粒子配列の概念

マイクロメートルサイズの粒子を基板上に設計に沿っ

1995年 8月 31日受付

粉体工学会第31回夏期シンポジウム(1995年8月, 函南)にて発表

* 科学技術庁金属材料技術研究所

(〒305 茨城県つくば市千現 1-2-1) TEL. 0298-53-1146

† National Res. Institute for Metals

(1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

て配列させる手段として、電子ビームを用い、電子ビーム描画を利用する方法²⁾を著者らは提案している。その概念は、適切な基板を用い、適切な条件で電子ビーム描画を行えば、電子ビームを照射された部分のみ帯電され、電子ビーム描画像はそのままだ帯電像となる。帯電した部分は、電界を生じるから、粒子を近付ければ、クーロン力あるいはグレーディエント力により、帯電部分に付着する。適正に粒子が供給されれば、帯電像上に粒子が配列し、帯電像は粒子配列像となり得る。この粒子配列像を積極的に利用し、マイクロデバイス作製やさらに3次元配列へと拡張し、高度な機能、例えばインテリジェント材料⁴⁾への道を切り開こうとするのが、最終的な目標である。このような粒子配列の概念をFig. 1に示す。

マイクロデバイスや材料創製へと発展されるには、粒子が目的の位置に正確に付着すること、複数種類の各種多様な機能を持った粒子を任意に配列できること、これら粒子を基板に固定化し、その上にさらに粒子を積層配列化し、3次元化することなど越えるべき課題は多い。

Fig. 1 Conceptual process for powder particles' assembly assisted by electron beam drawing.

Fig. 2 Process of particles' supply and adhesion on electrified pattern

本研究では、この粒子配列の概念を実現させるための取組の第一歩として、誘電体の基板上へ電子ビーム帯電像を得ること、その帯電像へモデル粒子を付着配列させ、帯電像を粒子配列像とし、視覚化し、確認することを目的とした。基板の帯電像部分への粒子供給方法としては、絶縁性の溶媒中へ、粒子を分散させ、この液中に基板を浸漬させるFig. 2に示す方法³⁾を採用した。

2. 2 電子ビーム描画

2. 2. 1 基 板

電子ビーム描画を行う基板として、チタン酸カルシウム(CaTiO_3 ; 京セラ社製, SD-100L)を用いた。使用した CaTiO_3 基板は比誘電率(ϵ_r)が100と大きく、鮮明な帯電像を得やすいこと、体積固有抵抗(ρ)は $10^{12}\Omega \cdot \text{m}$ と大きく、帯電の劣化や損失を低く抑えられること、鏡面($Ra < 0.02\mu\text{m}$)の滑らかな表面を持った基板が供給されていることなどから選択した。このチタン酸カルシウム基板を湿度の影響を避けるため、シリコーンオイル(東レダウコーニングシリコン社製, SH-200)コーティング処理を行った。

2. 2. 2 電子ビーム描画

電子ビーム描画はCAD機能を付加した走査型電子顕微鏡(SEM; トプコン社, SX-40A)を用いた。描画条件として、電子ビームの加速電圧(E_v)はチタン酸カルシウムの2次電子放出比が1以下で、電子ビーム照射に伴いマイナスに帯電する5kV以上の加速電圧領域で行った。

電子ビーム描画に伴う帯電像の観察は、電位コントラスト法⁵⁾により行った。この方法は、低加速電圧の電子ビーム走査により基板上的帯電の違いを2次電子像のコントラストとして観察する方法である。帯電像を得るための1次電子ビーム走査は2kVの加速電圧で行った。電位コントラストの強度分布を定量化して解

析するため、得られた2次電子像のネガフィルムを画像入力装置(EPSON社製, GT-9000)を介してコンピュータ(Apple社製, Macintosh LC-630)に取り込んだ。さらに、コンピュータ上で画像解析処理(Mac Scope)を行うことで電位コントラストの相対強度の分布値を得た。

2.3 帯電像への粒子付着プロセス

モデル粒子として、粒径サイズが $5\mu\text{m}$ の単分散真球状シリカ粒子(宇部日東化成社製, UF-510U)を使用した。このシリカ粒子を絶縁性のフッ素系溶媒であるフロリナート(住友3M社製, FC-40)中へ投入し、超音波振動によりシリカ粒子を溶媒中へ分散させ、粒子分散液を調製した。

帯電像を形成した基板を電子ビーム描画後、大気中に取り出し、直ちにこの粒子分散液に浸漬した。粒子分散液の温度は室温とし粒子分散液の粒子濃度は $10^5 \sim 10^7$ 個/mlの範囲で、基板の浸漬時間は2~50秒の範囲にわたり、粒子付着特性を調べた。粒子付着のため、粒子を分散させたフロリナート(FC-40, 沸点: 155°C)に基板を浸漬後、引き上げた基板を低沸点のフロリナート(FC-72, 沸点: 56°C)で洗浄し、大気中で自然乾燥した。

基板上に付着した粒子は金属顕微鏡(ニコン社製, OPTIPHOTO)及びSEM(2kV)を用いて観察し、付着粒子数の計測を行った。

3. 結果及び考察

3.1 帯電像の形成と観察

Fig. 3に電子ビームの E_v が15kV, そして描画像の描画単位当りの電子ビームのドーズ量(Q_u)が $0.2\text{pC}/\mu\text{m}^2$ となる条件で形成した帯電像の一例を示す。この

Fig. 3 Voltage contrast image of electrified pattern drawn on CaTiO_3 substrate by 15kV electron beam. The image was observed by 2kV electron beam scan

Fig. 4 Relationship between dose electron density and intensity profile of secondary electrons in electrified pattern measured by voltage contrast method.

試行的に得た直交格子は、線幅 $1\mu\text{m}$ で描画しているが、電位コントラスト法で解析した帯電像の直交格子の帯電幅は $21\mu\text{m}$ と約20倍に拡大している。電子線リソグラフィにおいても、描画線幅よりレジストの露光幅が広がるのが問題となっているが、それと比べ拡大幅は一層大きい。このような拡大は、 CaTiO_3 に帯電させた電荷が抵抗の低い表面部において拡散し、表面部の帯電領域が拡大したものと考えられる。この帯電領域の拡大は、電子ビーム描画時の Q_u が多くなるほどに顕著となり、また帯電線内に分極が見られ帯電ピークが2本に分かれる。

Fig. 4は E_v が15kV, Q_u が1.0, 0.5及び $0.2\text{pC}/\mu\text{m}^2$ で電子ビーム描画し、電位コントラスト法で得た帯電像を横断するコントラストの画像解析結果である。Fig. 4から帯電像の拡大や線画の分裂を防ぐためには Q_u を $0.5\text{pC}/\mu\text{m}^2$ 以下とする必要があることが分かる。

帯電像の拡大化や線画の分裂のメカニズムについては今後明かにしていきたい。帯電像は、線幅の広がりはあるものの適切な条件とすれば、描画像通りの比較的鮮明な帯電像として観察することが可能であることが分かった。

3.2 粒子像の形成に及ぼす影響因子

帯電像への粒子の付着は、粒子を分散させた溶媒中に基板を浸漬して行った(Fig. 2)。この粒子像形成に影響する因子として、帯電像への付着速度に関するものと粒子像の鮮明さを損なう帯電像以外への付着速度

に関するものの2面から検討した。その結果、直接的な因子として、粒子供給に関する溶媒中の粒子濃度と基板の溶媒中への浸漬時間、そして溶媒中の粒子を誘引し捕捉する帯電像の帯電量を取り上げ、それらの影響を調べた。

3. 2. 1 溶媒中の粒子濃度(C_N)の影響

溶媒中の粒子濃度の選択を行うため、まず粒子像の鮮明さを損なうことになる未帯電の CaTiO_3 基板に付着する粒子数を調べた。各濃度の溶液への基板の浸漬時間を、50秒に一定とした。付着した粒子数を数え、単位面積当たりの付着粒子数(N_s)を求めた。**Fig. 5**にその結果を示す。

次に、帯電像を形成した基板を**Fig. 5**の中の(a), (b)に相当する C_N の粒子分散液に50秒間浸した。結果を**Fig. 6**のそれぞれ(a)及び(b)に示す。帯電像は E_v が15kV, Q_u が $0.25\text{pC}/\mu\text{m}^2$ で直径 $200\mu\text{m}$ のサークルを描画線幅 $1\mu\text{m}$ で電子ビーム描画した。**Fig. 6(a)**の C_N で帯電像への粒子の付着は全く見られない。一方、**Fig. 6(b)**の C_N では帯電像に粒子が付着しているが、帯電していない部分にも粒子の付着がかなり見られる。これらの結果より C_N は粒子の付着に大きく影響し、鮮明な粒子像を得るための重要な因子であることが分かる。**Fig. 5**より C_N を例えば 10^6 個/ml程度とすると、帯電像以外の部分への粒子付着を1/3に減らすことができる。この余分の粒子付着が1/3となれば、少なくとも視覚的なノイズ感はかなり緩和される。しかし、 C_N を 10^6 とすると帯電像への粒子付着数が減少するので、その分帯電条件等で補う必要がある。

3. 2. 2 帯電像形成時の E_v と Q_u の影響

帯電像の形成を E_v が5~20kVの範囲で4段階、 Q_u を**Fig. 4**の結果を踏まえ $0.5\text{pC}/\mu\text{m}^2$ 以下とし、4段階変

Fig. 5 Relationship between particle concentration in non-polar solvent and silica particle density adhered to substrate (Dipping time : 50s)

Fig. 6 Optical micrographs of silica particles adhered to electrified patterns on CaTiO_3 . (C_N : (a) 5×10^5 num./ml, and (b) 5×10^6 num./ml)

化させ、直径 $200\mu\text{m}$ のサークルを電子ビーム描画した。この基板を C_N が 1.4×10^6 個/mlの粒子分散液に20秒間、浸漬した。

帯電像に付着した粒子数を数え、その結果を**Fig. 7**に示す。粒子付着数は実験範囲、すなわち $0.5\text{pC}/\mu\text{m}^2$ までは、 Q_u に比例して、描画像への付着粒子数(N_E)は増加する。一方、 E_v の影響は単調ではなく、15kV

Fig. 7 Relationship between dose electron density and silica particle density adhered to electrified pattern

において、特異的に N_E が大きくなっているが、その前後の5、10及び20kVでは同じ程度である。

3. 2. 3 基板の浸漬時間

基板上への粒子供給量は、粒子分散液中での基板の浸漬時間に影響を受ける。そこで基板の浸漬時間と N_E の関係を調べたのがFig. 8である。帯電像は長さ1000 μm のラインで、 E_v が15kVで描画した。浸漬時間に対し描画時の Q_u が0.2、0.5 $\text{pC}/\mu\text{m}^2$ ともほぼ比例的に N_E が増加する。これは帯電像の持つ静電気力範囲に粒子がほぼ一定速度で浮遊してくるためと考えられる。また、 Q_u を小さくすると同じ N_E を得るためにより長い浸漬時間が必要となる。

帯電像を構成する電荷は時間の経過と共に減衰する。この帯電像の静電気力の減衰がどの程度であるか調べた。 E_v が15kVで描画後、基板をSEMから取り出し、基板上に描画されているFig. 3に示す直交格子の帯電領域における電荷の減衰を表面電位計で測定した⁶⁾。測定は恒温恒湿状態(温度：22℃，相対湿度：7%)で行ない、経過時間はSEMより取り出した時間を始点とした。Fig. 9にその表面電位の変化を示す。これより、表面電位は10000秒にわたってほとんど変化しないことが分かった。粒子付着操作を行っているフロリナート中では電荷の減衰は更に少ないと考えられるから、帯電像の持つ静電気の劣化はあまり考慮しないでよいといえる。

3. 3 粒子配列の例

前項で得られた比較的適正と考えられた条件、例えば、 E_v が15kV， Q_u ：0.5 $\text{pC}/\mu\text{m}^2$ ， C_N ： 1.4×10^6 個/mL，浸漬時間：20秒でモデル粒子の5 μm のシリカ粒子を配列させた例をFig. 10に示す。電子ビーム帯電像に沿って、一応粒子が配列しているものの、配列に欠

Fig. 8 Relationship between dipping time of substrate into solvent and silica particle density adhered to electrified pattern.

Fig. 9 Change in surface voltage of electrified pattern with time of exposure to air

Fig. 10 SEM image of arranged silica particles on CaTiO_3 substrate. (E_v : 15kV, Q_u : 0.2 $\text{pC}/\mu\text{m}^2$, C_N : 1.4×10^6 Num./mL, 20s)

損や粒子の凝集部分が見られ、滑らかな連続線画像とはなっていない。また未帯電部分の粒子付着はかなり防げたものの一部にノイズとして付着している。

また、Fig. 11は複数種類の粒子を配列させることを意図して、試みた例である。この例では E_v が15kV， Q_u ：0.5 $\text{pC}/\mu\text{m}^2$ ， C_N ： 2×10^6 個/mL，浸漬時間：120秒でモデル粒子の5 μm の2種類のシリカ粒子(トクヤマ社製，LS-50BFとLS-50WF)を配列させた。黒色のシリカ粒子の帯と白色のシリカの帯を約50 μm の間隔で並べることができている。

粒子配列体をデバイスや材料創製に役立てるには、さらに鮮明な粒子配列像とすることや配列粒子の粒子が連続的に配列し、欠損を生じないことなど課題は多い。

しかしながら本研究の予備的な検討により、粒子をアセンブルしていくことの可能性を見いだせたと考えたい。

Fig. 11 Optical micrograph of two tones' lines composed of white and black silica particles arranged on CaTiO_3 substrate.
 (E_v : 15kV, Q_u : $0.1\text{pC}/\mu\text{m}^2$, C_N : $2 \times 10^6 \text{num./mL}$, 300s)
 (White:LS-50WF($\phi 5\mu\text{m}$), Black:LS-50BF($\phi 5\mu\text{m}$))

4. 結 言

電子ビーム描画を用いて基板上に帯電像を形成し、

Nomenclature

ϵ_r : relative dielectric constant	(-)		
ρ : volume resistance	($\Omega \cdot \text{m}$)	N_s : number of adhered particles on substrate	(number / mm^2)
R_a : center line average height	(μm)	N_E : number of adhered particles on electron beam drawing area	(number / μm^2)
E_v : accelerating electron voltage	(V)		
Q_u : dose electron density	($\text{pC}/\mu\text{m}^2$)		
C_N : concentration of particles in solvent			

References

- 1) Koishi, M., : "Biryuushi Setsukei", Kougyou Chousakai(1987)
- 2) Shinya, N., M. Egashira and H. Fudouzi : Proc. of 2nd Int. Conf. on Intelligent Materials, pp. 1142~1151, USA Virginia(1994)
- 3) Fudouzi, H., *et al* : Extended Abstracts of the 4th symp. on Intelligent Materials, pp.94~96, Japan, Tokyo(1995)
- 4) Science and Technology Agency, "The concept of Intelligent Materials and The Guidelines on R & D Promotion", Japan, (1989)
- 5) Seiler, K., : *J. Appl. Phys.*, **54**, No. 11, pp. R1~R18(1971)
- 6) Uehara, T., : *Proc. of the inst. of electrostatics jap.*, **13**(4), pp.284~291(1989)

その上に粒子を付着させ、粒子配列像を得る技術の基本的な概念を提案すると共に、粒子配列像を実際に得るため、粒子分散液中に基板を浸漬する方法についての基本的な検討を行い次の結果を得た。

(1) E_v が5kV以上の電子ビーム描画により、マイナスに帯電した帯電像が得られるが、鮮明な帯電像とするには描画時の Q_u を $0.5\text{pC}/\mu\text{m}^2$ 以下とする必要があり、加速電圧を15kVが適切である。

(2) 帯電像は E_v が2kVの帯電ビーム走査により、鮮明な電位コントラスト像として観察できる。

(3) 帯電像への粒子付着に影響のある因子として、浸漬する液中の粒子濃度、帯電条件、浸漬時間を検討した本実験の条件下では、 C_N が 10^6 個/ mL オーダー、 Q_u が $0.5\text{pC}/\mu\text{m}^2$ 以下がよいと考え、比較的鮮明な粒子配列像を得ることができた。