

ナノフルイドのマイクロ動的濡れ計測を目的とした 位相シフト光学システム開発

所属：東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

助成対象者：庄司衛太

共同研究者：塚田隆夫，阿尻雅文，久保正樹（東北大学）

概要

ナノ粒子を高濃度に懸濁させたナノフルイドは，プリントドエレクトロニクス用の導電性インクなど多岐に渡る応用が期待される新しい機能性流体である．ナノフルイドを導電性インクとして印刷・塗布する際には，その濡れ性が重要であり，特に近年の微細化の進む工業分野においてはその微視的な濡れ現象の把握が不可欠である．そこで本研究では，ナノフルイドの微視的濡れ現象の可視化計測を目的とし，ナノスケール薄膜の動的かつ二次元の膜厚分布の測定を可能とする位相シフトエリプソメータの開発と，その原理の妥当性を確認した．さらに，開発した装置を用い，シリコンウェハ上に滴下したシリコンオイルの接触線近傍のナノスケール薄膜の計測に成功した．

Abstract

Nanofluid, in which nanoparticles are dispersed in high concentration, is novel functional fluid and expected to be utilized in diverse application fields, for example a conductive ink. In the applications, the microscopic wetting phenomena of nanofluid is important. Therefore, the objective of this study is to investigate microscopic wetting phenomena of nanofluid by measuring the dynamic behavior of nanoscale thin film near the contact line. To achieve the objective, a phase-shifting ellipsometer has been developed and the principle was validated. In addition, microscopic wetting of silicone oil on a silicon wafer was quantitatively visualized.

研究内容

【背景】

濡れ現象は通常、マクロの接触角でその評価が行われる。一方で、現象をミクロの視点で観察すると、マクロの様相とは異なった特性を呈することはよく知られた事実である。濡れ現象では、そのミクロ特性の一つとして先行薄膜がある。先行薄膜はマクロの接触線の先に存在するナノスケールの薄膜であり、Hardy は一世紀も前にその存在を示唆している^[1]。しかし、測定手法の制限などから、先行薄膜に関する詳細な実験データ、特に低粘性流体に関する実験データは十分に得られていない。

一方で近年、導電性インクとして無機ナノ粒子が高濃度に分散した懸濁液であるナノフルイドが注目を集めている。ナノフルイドは、導電性インクとしてその塗布による燃料電池や太陽電池、屈曲可能なセンサなど多岐に渡る応用が提案され、また、新たな学術分野としても注目されている。阿尻（共同研究者）らはこの状況を鑑み、有機溶媒に完全分散可能な有機修飾無機ナノ粒子の合成法、超臨界水熱法を開発し、従来にない高濃度ナノフルイドを創成した^[2]。この粒子は修飾有機物で分散性を制御できるため、新たな導電性インクとして期待されている。しかしながら、前述の通り一成分液滴のミクロの動的濡れの情報でさえ十分ではなく、ナノフルイドのミクロ動的濡れのデータは決定的に欠けている。

【目的】

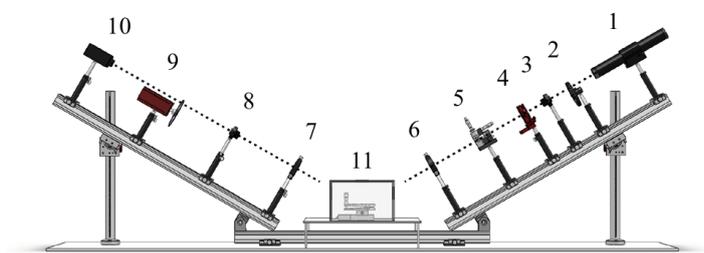
以上の背景を鑑み、本研究では、偏光解析法（エリプソメトリ）に位相シフト技術を組み合わせた位相シフトエリプソメータを開発し、ナノフルイドの先行薄膜まで含めた三相接触線近傍のナノスケール薄膜の二次元膜厚分布を計測する。さらに、ナノフルイドの微視的な濡れ現象の計測を通して、ナノフルイドの動的濡れ性とナノフルイド内の構造（例えば、ナノ粒子の分散・凝集状態やその分布など）の相関について知見を獲得する。

【位相シフトエリプソメータ開発と妥当性評価】

濡れ現象の微視的な視点における計測を目的とした位相シフトエリプソメータの開発を行った。図 1 に開発した位相シフトエリプソメータの概略を示す。位相シフトエリプソメータでは、光源から出射されたレーザー光を所定の偏光状態とし、試料に当て、反射させる。このとき、基板や液滴の種類、液膜の厚さなど試料の状態に応じて光の偏光・位相状態が変化する。この偏光状態が変化した反射光を波長板や偏光子を使用し、複数の偏光・位相状態へと変化させる。この各状態における光について CCD カメラを用いて画像を取得し、位相シフト技術を用いて画像を処理すると二次元の膜厚分布が得られる。取得する光

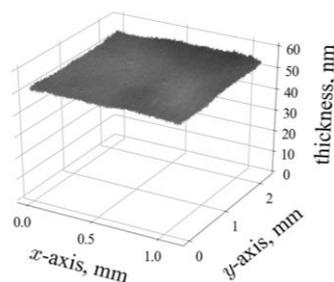
の状態や何枚の画像を使用するかによって、必要な画像処理プロセスは異なる。本研究では、3枚の画像を使用する3ステップ位相シフト技術を提案し、画像処理プログラムを開発することで膜厚分布を取得した。

本計測装置の妥当性を評価するために、シリコンウェハ上に約1 nm から 85 nm の膜厚の SiO₂ 薄膜を製膜した試料を用意し、その膜厚分布を測定し、比較のために既存の分光エリプソメータ (UVISEL, 堀場製作所) を用いて同様の試料について膜厚を測定した。用いた分光エリプソメータは高い精度を有し、開発した装置の妥当性評価には適している。しかし、点測定であるため、走査が必要であり、本実験では試料中央付近4点のみの測定を行った。図2に測定例として膜厚50 nm の試料について、位相シフトエリプソメータを用いて測定した二次元の膜厚分布の結果を示す。また、比較として図2の下部に位相シフトエリプソメータと分光エリプソメータの両装置で得られた膜厚の平均値およびその標準偏差を示している。図2に示すように位相シフトエリプソメータからは二次元的な膜厚分布が得られており、また、平均膜厚は良い一致を示している。位相シフトエリプソメータの測定結果は、分光エリプソメータの測定結果よりも大きな標準偏差を示している。これは分光エリプソメータの測定精度が高いことも一因であるが、測定点数が大きく異なることにも起因する。分光エリプソメータの測定点は4点であったのに対し、位相シフトエリプソメータでは700×480点(333600点)の測定点で膜厚が得られており、その測定点数は大きく異なる。他の試料においても良い一致が得られたことから、位相シフトエリプソメータの原理の妥当性を確認でき、また、その有用性を示すことができた。



- | | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. He-Ne laser | 5. Spatial filter | 9. Rotating polarizer |
| 2. ND filter | 6. Collimate lens | 10. CCD camera |
| 3. Half wave plate | 7. Imaging lens | 11. Sample |
| 4. Glan-Thompson prism | 8. Quarter wave plate | |

図1 位相シフトエリプソメータ^[3]



Phase-shifting ellipsometer : 52.0 ± 1.05 nm (700×480 points)
Spectroscopic ellipsometer : 51.6 ± 0.10 nm (2×2 points)

図2 シリコンウェハ上の SiO₂

薄膜の二次元膜厚分布^[3]

【液滴の接触線近傍の微視的濡れの可視化計測】

開発した位相シフトエリプソメータを用いて、シリコンウェハ上に滴下したシリコンオイル液滴の接触線近傍を観察した。ここで、現段階では位相シフトエリプソメータの時間分解能が不足しているため、比較的粘性の高い 20 cSt のシリコンオイルを用いて実験を行った。図 3 に得られた液滴滴下後の各時間における可視化結果の例と膜厚分布の測定結果を示す。図 3 (a)は、接触線付近の可視化画像であるが、右側の領域（縞状の模様領域）は液滴であり、左側の領域（輝度値の小さい領域）は基板を示している。また、エリプソメータでは光は試料に斜めに入射させるため（本実験条件において入射角は 70 度）、図 3 (a)に示す可視化画像も液滴を斜めから観察したものとなる。また、図 3 (b)および図 3 (c)では、画像左端からマクロの接触線付近まで（黄色の線上）の膜厚分布を示している。図 3 (b)では、時間経過とともにマクロの接触線が移動するため、それに伴い、膜厚分布の測定範囲も変化している。図 3 (c)では、滴下から 300 分経過後の膜厚分布に注目し、わかりやすいように軸の範囲を変更した形で示した。図 3 (b)および(c)の膜厚領域は先行薄膜と呼ばれる領域である。図 3 に示したように、位相シフトエリプソメータを用いることで、先行薄膜を含めたナノスケールの液膜がどのように広がっていくか、視覚的かつ定量的に把握できた。

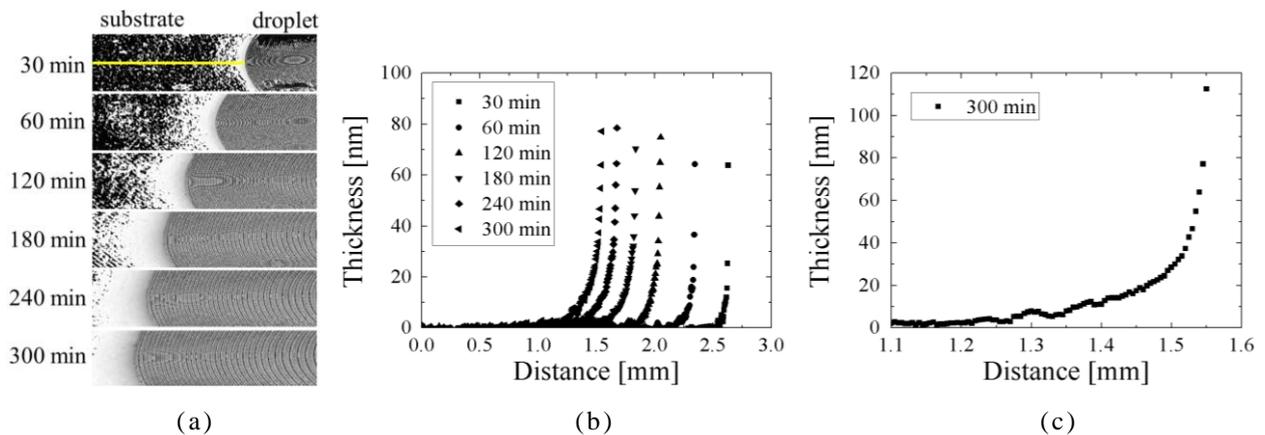


図 3 位相シフトエリプソメータを用いて取得した(a) 可視化画像（位相差）、(b) 液滴滴下後の各時間における膜厚分布、(c) 滴下から 300 分後の膜厚分布。グラフの横軸は、取得画像の左端からの距離を示す。

【まとめと今後の展望】

本研究では、濡れ現象における接触線近傍のナノスケール薄膜の動的な可視化計測を行うために、位相シフトエリプソメータの開発を行った。開発した装置は、シリコンウェハ上に既知の膜厚で製膜した SiO_2 薄膜を測定し、既存の分光エリプソメータの測定結果と比較することで、その原理および開発した装置の妥当性を確認した。また、20 cSt のシリコンオイルをシリコンウェハ上に滴下し、その固気液三相接触線近傍のナノスケール膜厚分布の測定に成功した。本研究の背景において述べた阿尻らのナノフルイド^[2]では、溶媒にトルエンやシクロヘキサンを使用予定であり、これらの有機溶媒は今回用いたシリコンオイルよりも粘度が小さい。今後は、液晶リターダの導入など新たな装置開発を行うことで、時間分解能の向上を図り、ナノフルイド液滴の接触線近傍のナノスケール薄膜の動的な可視化計測を行うことが課題となる。

引用文献

- [1] W.B. Hardy, *Philos. Mag.*, **38**, 49, 1919.
- [2] T. Arita, J. Yoo, Y. Ueda, T. Tadafumi, *Che. Lett.*, **41**, 1235, 2012.
- [3] E. Shoji, A. Komiya, J. Okajima, M. Kubo, T. Tsukada, *Opt. Lasers Eng.*, **112**, 145, 2019.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

Eita Shoji, Atsuki Komiya, Junnosuke Okajima, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Three-step phase-shifting imaging ellipsometry to measure nanofilm thickness profiles, *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 112, pp. 145–150 (2019).

[口頭発表]

庄司衛太，米村建哉，小宮敦樹，久保正樹，塚田隆夫，位相シフトエリプソメータ開発とナノ薄膜の膜厚分布の可視化計測，化学工学会第 83 年会，化学工学会，2018 年 3 月 14 日，大阪，D207.

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし