

平成 25 年度 博士論文

移流集積法による微粒子整列の  
モデル化とその応用

主査 諸貫 信行 教授

首都大学東京大学院  
システムデザイン研究科  
ヒューマンメカトロニクスシステム学域

学修番号 : 11989504

西尾 学



# 目 次

---

<b>第 1 章 緒論</b>	1
<hr/>	
1.1 本研究の背景	2
1.2 微粒子整列技術	6
1.2.1 移流集積法	6
1.2.2 ぬれ性パターン基板における微粒子整列	8
1.2.3 その他の微粒子整列手法	10
1.2.4 微粒子整列手法のまとめ	16
1.3 本研究の目的	17
1.4 本研究の位置づけおよび本論文の構成	18
<hr/>	
<b>第 2 章 微粒子整列開始条件のモデル化とぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲</b>	21
<hr/>	
2.1 緒言	21
2.2 整列開始条件のモデル化	22
2.2.1 ぬれの力学	24
2.2.2 微粒子に加わる力	32
2.2.3 微粒子整列開始条件のモデル	40
2.3 構造寸法がぬれ広がりおよび局所接触角に与える影響	41
2.3.1 実験に使用した基板の作製と懸濁液	41
2.3.2 ぬれ広がりの評価方法および実験条件の選定	47
2.3.3 構造寸法がぬれ広がり高さおよび局所接触角に与える影響	49
2.3.4 微粒子整列および整列開始条件の検証	51
2.4 本手法の適応範囲および欠陥発生メカニズムの考察	55
2.5 結言	60

---

# 目 次

---

<b>第 3 章</b>	<b>曲面上への微粒子整列</b>	<b>61</b>
<hr/>		
3.1	緒言	62
3.2	曲面構造体上の接触線の後退速度のモデル化	64
3.2.1	引き上げによるぬれ広がり形状と接触線の後退速度の測定	64
3.2.2	接触線の後退速度解析	66
3.2.3	接触線の後退速度のモデル化	69
3.3	曲面構造体上への微粒子整列	70
3.3.1	円柱構造上への微粒子整列	70
3.3.2	凸レンズ上への微粒子整列	73
3.3.3	考察	75
3.4	円柱側面への微粒子パターン整列	76
3.4.1	円柱側面へのぬれ性パターンの転写	76
3.4.2	円柱側面への微粒子パターン整列	77
3.5	結言	77
<hr/>		
<b>第 4 章</b>	<b>異種の微粒子を利用した微粒子構造の作製</b>	<b>81</b>
<hr/>		
4.1	緒言	82
4.2	異種微粒子複合構造の作製	84
4.2.1	微粒子の固定化および評価	84
4.2.2	プラズマ処理による疎水部の親水化	87
4.2.3	異種粒子複合構造の作製	90
4.3	パターン化逆オパール構造の作製	92
4.4	結言	94

---

# 目 次

---

<b>第 5 章</b>	<b>微粒子微細構造を有する 凸レンズによる生化学分析</b>	<b>95</b>
5.1	緒言	96
5.2	凸レンズ上への微粒子整列による生化学分析	97
5.2.1	凸レンズ上への微粒子整列	97
5.2.2	微粒子構造の蛍光ラベル化	99
5.3	光学評価	101
5.3.1	光学評価装置	101
5.3.2	蛍光強度の測定	102
5.4	結言	106
<hr/>		
<b>第 6 章</b>	<b>結論</b>	<b>107</b>
<hr/>		
付録		113
<hr/>		
参考文献		119
<hr/>		
本論文の関連論文		136
<hr/>		
謝辞		137

---

## 本論文で使われている主な記号

記号	説明
A	ハマカ一定数
dE	エネルギー変化
dx	微小変位
D <sub>c</sub>	円柱の直径
D <sub>g</sub>	溝深さ
D <sub>p</sub>	基板粒子間の最接近距離
F <sub>ca</sub>	横毛管力
F <sub>e</sub>	静電相互作用力
F <sub>f</sub>	摩擦力
F <sub>g</sub>	重力
F <sub>vdw</sub>	van der Waals 力
g	重力加速度
h	プランク定数
H	液体のぬれ広がり高さ
J <sub>e</sub>	蒸発速度
k	ボルツマン定数
l	動的メニスカスの長さ
L	粒子-壁面感の距離
n	屈折率
N	垂直抗力
N <sub>a</sub>	単位体積あたりの分子密度
Q	毛管電荷
r	粒子半径
r <sub>ij</sub>	分子 ij 間の距離
r <sub>L</sub>	微粒子と液体が接している円の半径
T	温度
t	液膜の厚み
t <sub>c</sub>	接触時間
V <sub>a</sub>	粒子間引力のポテンシャルエネルギー
V <sub>c</sub>	引き上げ速度
V <sub>r</sub>	接触線の後退速度
W	パターン幅

$W_{\text{phi}}$	親水部幅
$W_{\text{pho}}$	疎水部幅
$z_0$	暗線干渉縞
$Z$	静電相互作用定数
$\alpha$	分極率
$\beta$	比例定数
$\varepsilon$	誘電率
$\varepsilon_0$	真空の誘電率
$\varepsilon_f$	充填率
$\phi$	微粒子の体積分率
$\gamma$	表面張力
$\gamma_{LV}$	気液界面張力
$\gamma_{SL}$	固液界面張力
$\gamma_{SV}$	固気界面張力
$\eta$	粘度
$\eta_s$	空隙率
$\varphi$	傾き角
$\kappa$	デバイ長さ
$\kappa_c^{-1}$	毛管長
$\lambda$	波長
$\mu$	摩擦係数
$\nu$	分子の固有振動数
$\theta$	基板の接触角
$\theta_c$	局所接触角
$\theta_{\text{phi}}$	親水部接触角
$\theta_{\text{pho}}$	疎水部接触角
$\theta^*$	見かけ上の接触角
$\rho$	密度
$\rho_f$	液体の密度
$\rho_p$	微粒子の密度
$\Psi$	ポテンシャル
$\zeta$	ゼータ電位





---

# 第 1 章

## 緒 論

## 1.1 研究背景

微粒子と呼ばれる直径が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $\text{nm}$  の微小物体は、古来より人々の興味の対象とされ多くの方々が研究してきた。例えば、教会や美術館に展示されているステンドグラスには、色材として金属微粒子を使用されてきて歴史がある。微粒子は図 1-1 に示すように多数の表面で形成されている[1]。この大きな表面によって、微粒子内部やバルク材料とは異なる特質を持つことが知られている。そのため、この非常に魅力的な材料である微粒子を合成する技術は、大きな発展をしてきている。

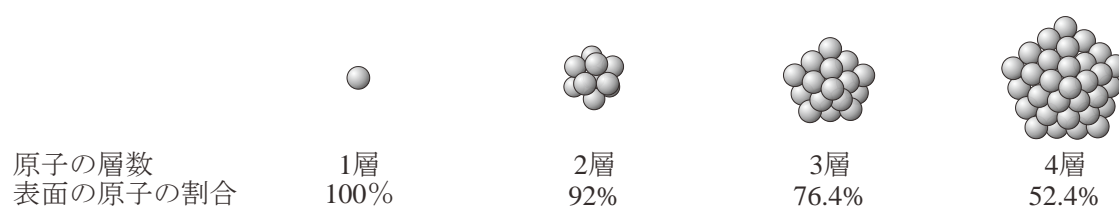


図 1-1 最密充填させた原子における表面の割合

これまでに、粒子径の制御、微粒子形態の制御など、さまざまな材料において単分散性の高い微粒子の生成が可能となってきた[1-21]。図 1-2 に合成された微粒子の例を示す。球形をはじめ、立方体、四面体、四角柱、ライス形状、プレート形状の合成が可能となってきた。形状や大きさの制御された微粒子は、単体においても表面の原子の活性が高く、触媒機能[13-17]、表面増感ラマン散乱やプラズモン特性[18-21]、などの高い特性を持っており、さまざまな応用が期待されている。

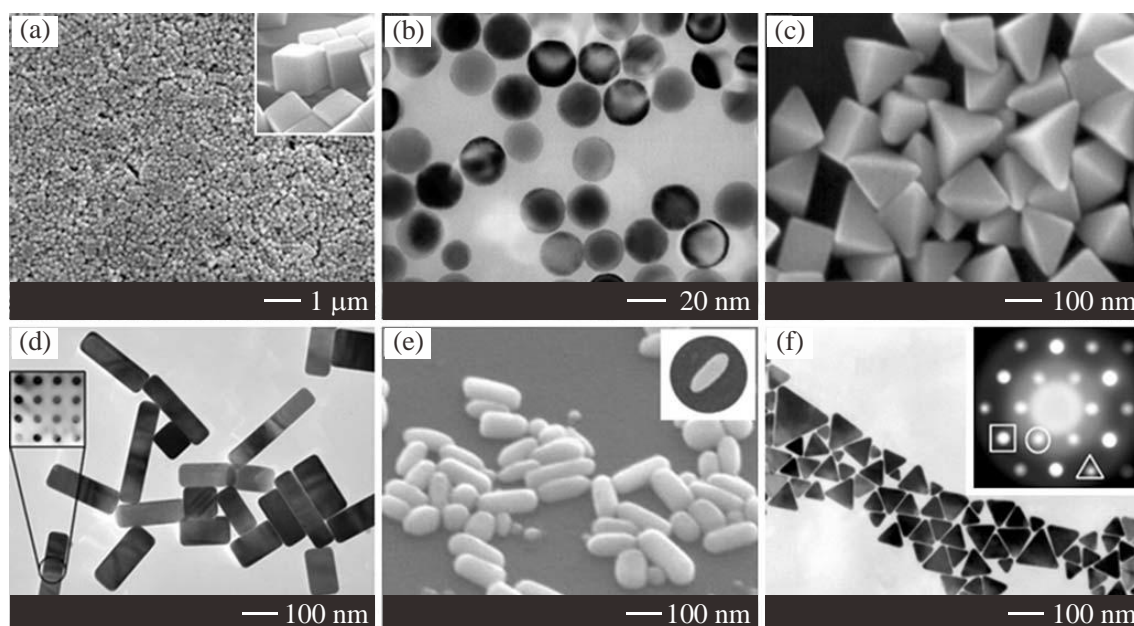


図 1-2 形状の異なる銀ナノ粒子の電子顕微鏡の画像[20]

また、これらの微粒子を規則的に整列させることで、高い表面積を有する構造体や微粒子の材料や直径に応じた効果を用いて、新たな機能を発現させようという試みが行われている。微粒子は、基板となる材料表面に規則的に整列されることで、光学材料[22-25]，配線を含む電子材料[26-27]，機能性表面[28-31]，化学的な利用[13-17]，生化学分析[32-34]が発現可能となる。微粒子を規則的に整列させる技術は、このような機能を持つ表面の創製に大きく期待されている[35-37]。

上記のような微粒子による機能を有する表面の創製には、微粒子を規則正しく整列させる必要がある。典型的な微粒子整列形態には、図 1-3 に示すような形態が存在する。図 1-3(a)は単層整列を示しており、微粒子が基板となる材料表面に一層だけ整列している。図 1-3(b)は多層整列を示しており、微粒子が基板上にいくつかの層を形成している。図 1-3(c)はパターン整列を示しており、微粒子が基板上において場所選択的に整列している。単層や多層整列は、上記の光学的な利用や化学的な反応場などへの利用が期待され、パターン整列は電子材料や分析デバイスなどのセンサレイへの利用が期待されている。

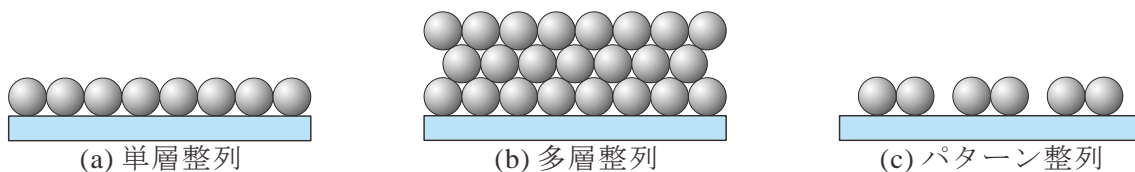


図 1-3 微粒子整列形態の分類

微粒子の整列方法は、図 1-4 に示すように逐次的手法と並列的手法がある。逐次的手法としては、マニピュレーションやレーザトラッピングがある。逐次的に整列させる場合は、精密な位置制御が可能でありプロトタイプの作製には適しているが微粒子を1つずつ扱うため生産性が悪いという問題点がある。一方で、並列的に整列させる自己組織型の手法は、移流集積法，沈降法，スピコート法，インクジェット法，などあり、逐次的方法に比べて生産性がよく非常に期待されている。しかし、それぞれの整列手法に課題がある。微粒子整列の代表的な手法の優位点および課題については次節にて詳しく述べる。

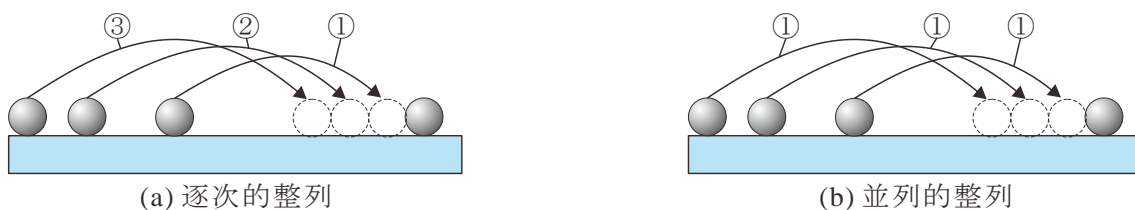


図 1-4 微粒子整列手法の分類

微粒子を基板上へ単層または多層へ整列させる並列型の典型例としては、微粒子が分散した懸濁液を用いて、乾燥に伴う液体の力を利用して整列させる方法がある。微粒子整列技術の中の移流集積法は、親水性基板を微粒子の分散した懸濁液より引き上げることで、基板上へ整列させることができる。本手法は、連続プロセスであり生産性に関しても高いため、期待されている。

また、微粒子を単層または多層へ整列させる技術を図 1-5 に示す例のように凸レンズ上(図 1-5(a))や光ファイバーのような円柱構造上(図 1-5(b))へ適用可能になれば微細構造としての優位点と光学機能を合わせた新たな応用が可能となると考えられる。しかし、構造体上への微粒子整列は、場所ごとで形状が異なるため平面基板に比べて整列が困難となる。そして、このような構造体がどのような光学特性を有しているのか明らかになっていない。

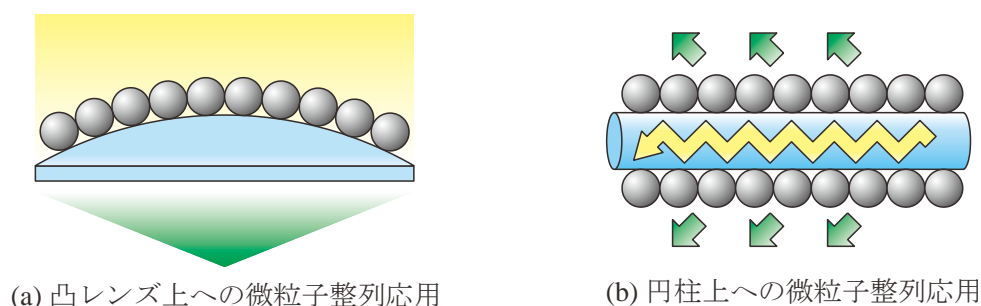


図 1-5 三次元構造体上への微粒子整列

微粒子パターン整列に関しては、インクジェット法を利用した整列手法が盛んに研究されているが、微小領域において液滴同士が架橋してしまうなどによってパターン寸法が制限されるといった課題がある。加えて、利用可能な微粒子の材質や粒径に関して制限がある場合が多い。

そこで、本研究で着目したのは、基板上に親水部と疎水部からなるぬれ性パターンを利用した手法である。基板上へぬれ性パターンを設けることで懸濁液との親和性の高い親水部のみへの整列させる手法であり、配線パターンやセンサなどのデバイス実現に向けた重要な技術であると考えられる。これまでに引き上げ速度および親水幅などの影響について議論されてきた。しかし、ぬれ広がり形状によっては整列しないなど再現性に課題があり、また材質および粒径が単一の微粒子を利用した整列に限られていた。その理由は、図 1-6 に示すように整列中に微粒子はさまざまな力の影響を受けるため、その微粒子整列開始条件が不明であるだけでなく、本手法の適応範囲も不明確であったためである。

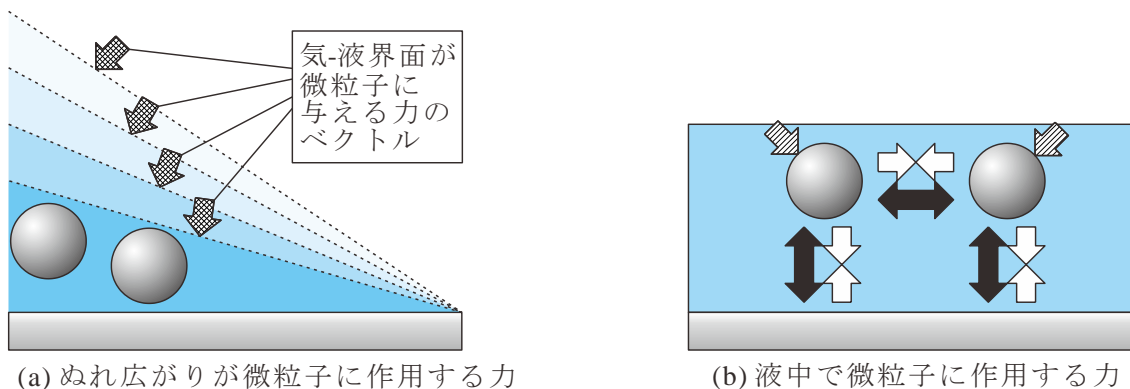


図 1-6 整列において微粒子に作用する力

上記のようにぬれ性パターンを利用した微粒子整列手法は、微粒子センサアレイの作製には非常に適している。しかし、図 1-7(a)に示すようなマルチセンサを目的とした複数の微粒子を用いたパターン整列や、図 1-7(b)に示すような反応効率の向上を目的とした微粒子逆オパール構造のパターニングは、いまだ達成されていない。

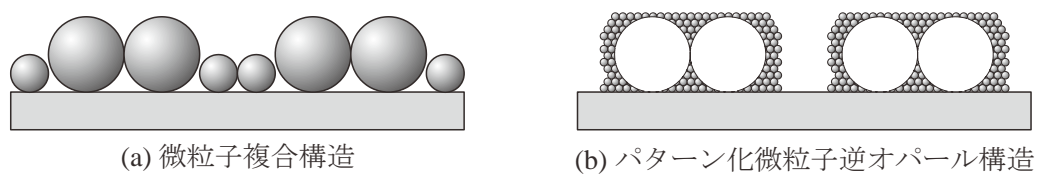


図 1-7 複数の微粒子

本研究において上記の課題を解決することは、様々な微粒子を連続的かつ所望の位置へ大面積にパターン整列させる手法の確立および平面基板に限定されていた微粒子整列を三次元構造体へと拡張するという、工学的に大きな成果であると考えられる。

## 1.2. 微粒子整列技術

本研究で対象とする微粒子全面整列のための移流集積法と微粒子パターン整列のためのぬれ性パターンを利用した微粒子整列技術と、微粒子整列技術の代表的手法について示し、それぞれの優位点および課題について示していく。

### 1.2.1 移流集積法

移流集積法は、ぬれ広がり先端において溶媒の蒸発に誘起される対流により微粒子を自己整列させる手法である[38-50]。身近な例としては、コーヒーリング現象が挙げられる。コーヒーリング現象は、コーヒーを滴下した時に形成されるもので、コーヒーの粒子が堆積された構造の一例である。本手法は、液体中に分散した微粒子を所望の位置に集め、規則的に整列させる手法のため非常に有用なプロセスである。

移流集積法の原理を図 1-8 に示す。親水性の基板を懸濁液に浸漬した時、懸濁液は親水基板上に一様にぬれ広がる(図 1-8 (a))。基板と溶液と空気の境界(以下、接触線)において、溶媒の蒸発に起因する溶媒の対流が発生する。その後、液体の蒸発によって液膜の厚みが微粒子径以下になると、微粒子間にはメニスカスに由来する横毛管力と呼ばれる引力が作用し、微粒子同士が最密に整列させていく[50-63]。進行に伴って液面が下降していくにつれて、最密充填構造の微粒子膜が基板上に形成されていく。

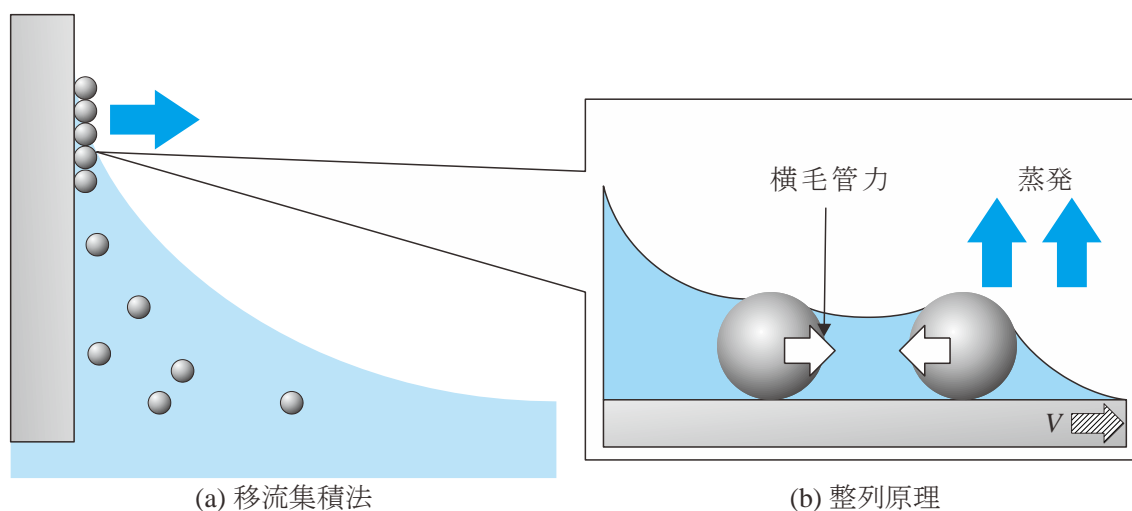


図 1-8 移流集積法による全面親水基板上への微粒子整列

これまで整列において、微粒子の充填率 $\varepsilon_f$ の推定式は以下のように表されてきた。

$$\varepsilon_f = \frac{-\beta J_e \phi + V_c t(1-\phi)}{V_c t(1-\phi)} \quad (1.1)$$

$\beta$ は比例定数、 $J_e$ は蒸発速度、 $t$ は液膜の厚み、 $\phi$ は粒子の体積分率、ここで、 $V_c$ は基板の引き上げ速度とされる。式(1.1)が示すように基板を引き上げる速度を遅くするかもしれないが粒子の濃度を上げることで、膜厚や層数の制御が可能となる。

これまで、移流集積法は主に平面基板への適用に限定されてきた。式(1.1)は上記の式は平面基板を対象としているものであり、三次元構造への適用という点で課題が残されている。図1-9に平面基板および三次元構造体上における微粒子整列の様子を示す。図1-9(a)に示す平面基板の整列の場合、液体のぬれ広がりにおける接触線の後退速度と基板の引き上げ速度が一致し、式(1.1)は成り立つ。しかし、図1-9(b)に示す三次元構造体の場合、場所ごとで引き上げ速度と接触線の後退速度が異なる。図1-8に示したように微粒子整列には、液体のぬれ広がりが微粒子整列には大きく影響を及ぼしている。そのため、微粒子は引き上げ速度と接触線の後退速度と異なり一様な整列が困難である。そして、三次元構造体上では、式(1.1)が適用で出来ないといった課題がある。そのため、三次元構造体上での接触線の後退速度がどのような影響をあたえるのかを明らかにする必要がある。

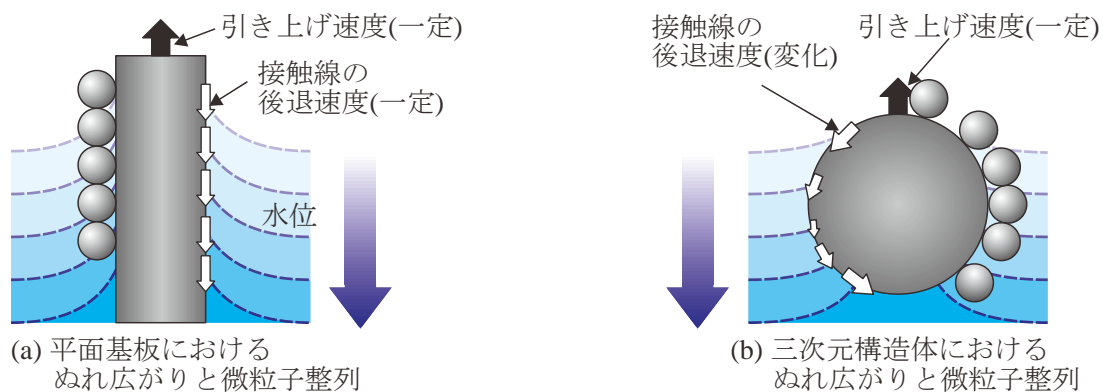


図1-9 三次元構造体上における微粒子整列課題

## 1.2.2 ぬれ性パターン基板を用いた微粒子パターン整列

1.2.1 項で示したとおり，移流集積法は，基板の上に懸濁液がぬれ広がることによって微粒子を整列させる技術である．図 1-10 にぬれ性パターンを用いた微粒子パターン整列の概要を示す．基板の上に場所ごとに懸濁液がぬれやすい部分(親水部)とぬれにくい部分(疎水部)を配置する．この基板を用いることで微粒子が入った懸濁液は，親水部に選択的にぬれ広がる．この選択的なぬれ広がりを利用し基板を懸濁液から引き上げることで，微粒子は親水部のみに整列する．本手法を用いることで所望のパターンに微粒子は整列が可能となる．

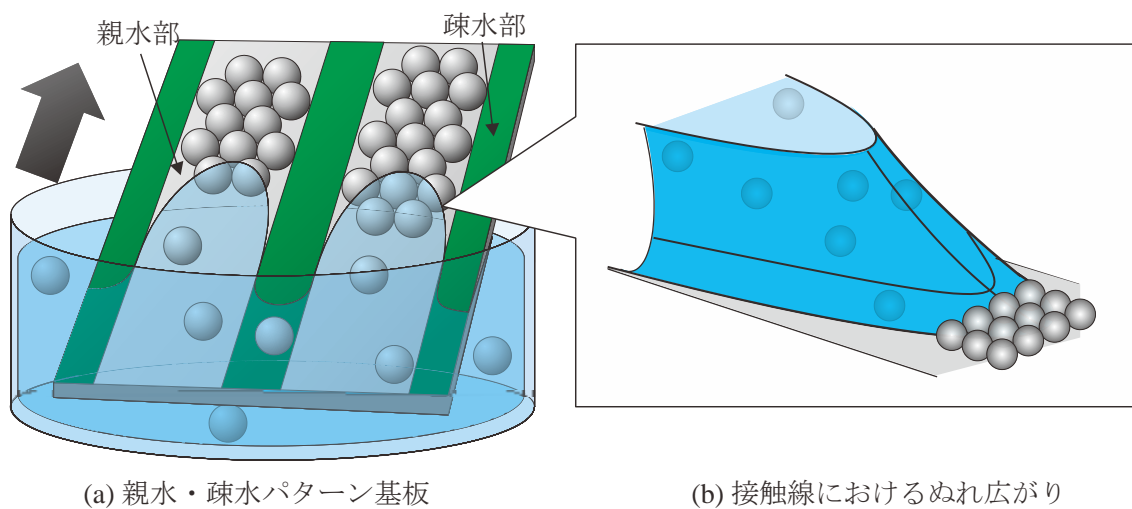


図 1-10 親水・疎水パターンを利用した微粒子パターン整列

本手法は，以降で示すテンプレート法の一つであるが，コンタクトプリント技術やナノインプリント技術を組み合わせることで，簡易に  $\text{cm}^2$  オーダー大面積での微粒子パターン整列が可能である．そのため生産性および連続プロセスという点で優位点がある[64-65]．ぬれ性パターンを利用した微粒子パターン整列例を図 1-11 に示す．図からもわかる通り微粒子を線状であったり，ドット状であったりと，パターン通りに選択的に整列が可能である．

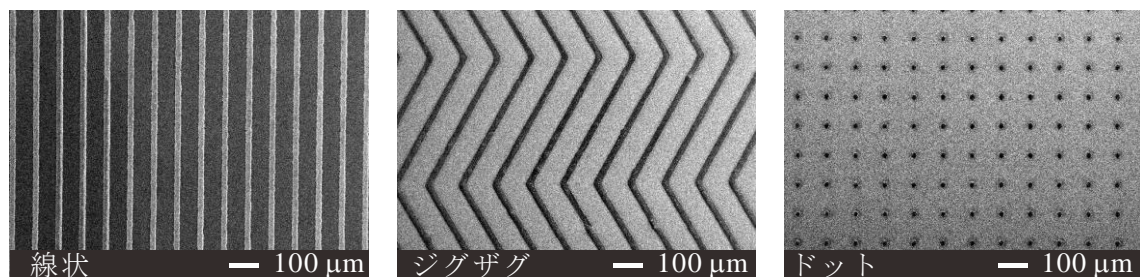


図 1-11 ぬれ性パターンを利用した微粒子パターン整列[65]



ぬれ性パターンを用いて整列を行う場合、図 1-10 に示すように懸濁液は、全面親水基板と異なり疎水部を避け親水部のみぬれ広がる。そのため、疎水部では懸濁液を押し戻すように表面張力が作用し、親水部ではぬれ広がらせるように表面張力は作用する。ゆえに、ぬれ広がり接触線近傍において複雑な三次元形状をとる。その結果、全面親水基板と比べてぬれ広がり形状が、液面から微粒子に加わる力に大きく影響を与える。そのため、整列の再現性や整列精度、そして微粒子の材質や大きさ等についても限定されており、適応範囲が不明確であるという課題があった。ゆえに、整列に影響を及ぼすぬれ広がり形状と微粒子に作用する力を考慮した微粒子整列開始モデルが必要となる。しかし、微粒子整列に関するぬれ広がり形状の調査は十分とは言えず、明らかにしていく必要がある。

そして、再現よく微粒子をパターン整列させることが可能であれば、複数の微粒子を組み合わせて整列させるなどのことが可能となるがそのような試みは行われていない。複数の微粒子を組み合わせて微粒子整列が可能となれば、微粒子応用の拡大が見込まれるが、微粒子の固定化などに課題がある。

### 1.2.3 その他の微粒子整列手法

本研究で対象とする微粒子整列以外の代表的な手法を紹介し、それぞれの課題点について示していく。

#### ◆単層および多層整列手法

##### 沈降法[66-69]

沈降法は、溶媒と微粒子の比重を利用して微粒子を規則的に整列させる手法である。図 1-12 に沈降法の概略図と整列結果を示す。微粒子の沈降速度は、直径が小さくなればなるほど遅くなることがわかっており、ゆっくりと微粒子膜の形成が行われるため、緻密な膜形成が出来る。右図からも微粒子が基板上に最密充填して整列している様子がわかる。しかし本手法は、溶媒と微粒子の比重の関係上材質も限定され、ゆっくりと整列していくため生産性に課題がある。また、三次元構造体上への適用は困難であり、基板形状の自由度も低いと言える。

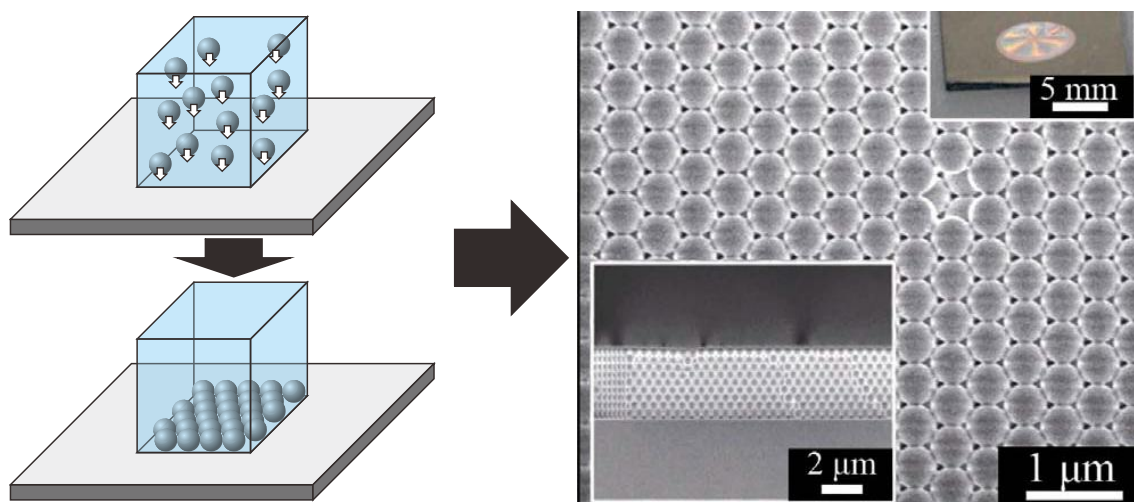


図 1-12 沈降法の概略図と微粒子整列結果[66]

##### スピコート法[70-71]

スピコート法は、従来薄膜形成に用いられてきた手法であり、微粒子の入った懸濁液に置き換えることで微粒子薄膜を作製するというものである。図 1-13 に概略図と整列結果を示す。本手法は、簡易で大面積化が可能であり生産性は高い。しかし、基板は平面に限定されており、場所ごとによってむらや欠陥が大きく見られる。

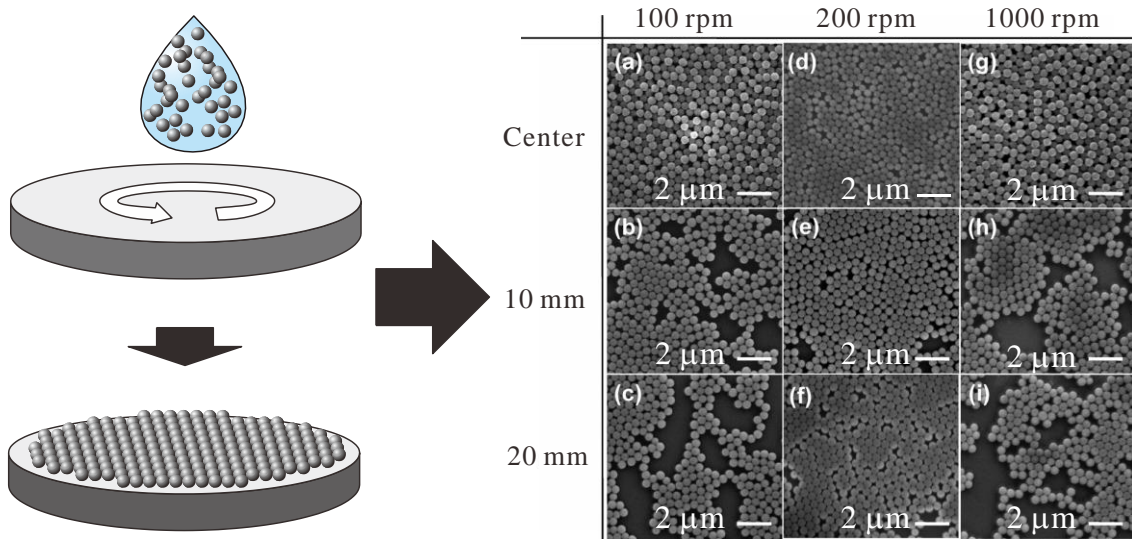


図 1-13 スピンコート法の概略図と整列結果[71]

**物理吸着法[72-73]**

物理吸着法とは、電気的な力または磁気的な力を利用して基板に整列させる方法である。電気的な力を利用した基本原理を図 1-14 に示す。帯電した微粒子の分散した懸濁液を図に示すように電界をかけることで、電極基板上に整列させることができる。本手法は、広範囲に連続層の形成が可能であり、堆積層の厚さと層数も電圧、電着時間と懸濁液の組成によって制御できる。微粒子の移動の方向および速度は、微粒子と溶液の界面における界面動電位(ゼータ電位)の符号および大きさによって変化する。ゼータ電位に関する詳しい説明は以降の章にて行う。電解質が吸着されると界面動電位が変化するので、液中の電解質の種類や濃度により影響される。移動速度は微粒子の形状および大きさにも影響を受ける。

本手法は均一に整列または三次元構造の作製には期待できるが材料が限定的であることが課題と言える。

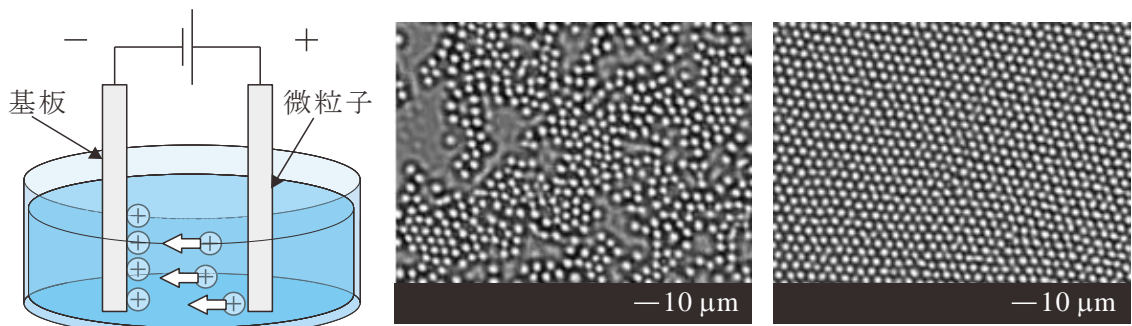


図 1-14 電気泳動を利用した微粒整列法の概略と整列結果[73]

## ◆ パターン整列手法

### マニピュレーション法[74-79]

マニピュレーション法とは、光ピンセットまたは原子間力顕微鏡などのプローブを用いて、逐次的に整列させる手法である。図 1-15 は、マニピュレーション法の概略図と光ピンセットを利用して整列させた、微粒子パターンである。本手法は、どんなパターンでも整列可能であるが、一つ一つ微粒子を移動させるためパターン形成に作業時間がかかってしまうという問題がある。さらに、プローブを用いて整列させる場合は、微粒子とプローブが吸着してしまう問題がある。

一方、光ピンセットは、レーザー利用などのため装置が高価になってしまうという問題があったが、近年ではダイオードレーザーによって安価での提供が可能となっている。

光ピンセット法は、微粒子に限らず細胞のパターニングに利用したりなど、微粒子整列にだけでなく生物分野においても用いられるようになってきている。しかし、本手法は前記した通り、逐次的に整列させる手法であるため、生産性の点で課題がある。

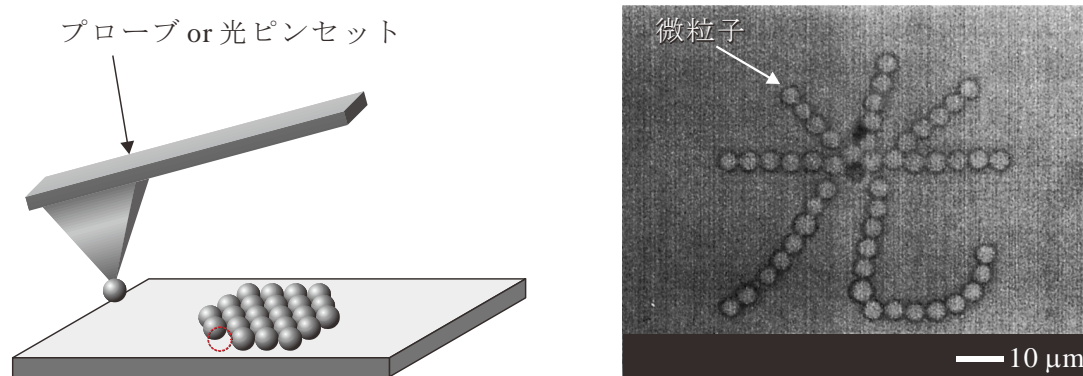


図 1-15 マニピュレーション技術による微粒子整列[79]

### インクジェット法[80-85]

インクジェット法は、インクジェットのインクの代わりに微粒子の入った懸濁液を用いることで、微粒子を整列させる手法である。図 1-16 にインクジェット法による微粒子整列の概略図を示す。①ノズルから懸濁液が吐出され、液滴が基板上に着弾する。②着弾した液滴は、基板上にぬれ広がり、同時に溶媒が乾燥する。③溶媒の乾燥に伴い、粒子間に横毛管力が働き、微粒子が自己整列する。これら①～③を同じ点において繰り返すことで、④のように三次元に積層することも可能である。図 1-17 にインクジェット法による整列結果を示す。図 1-17 より線状や半球状、そして、ピラー形状にパターニングが可能である事がわかる。

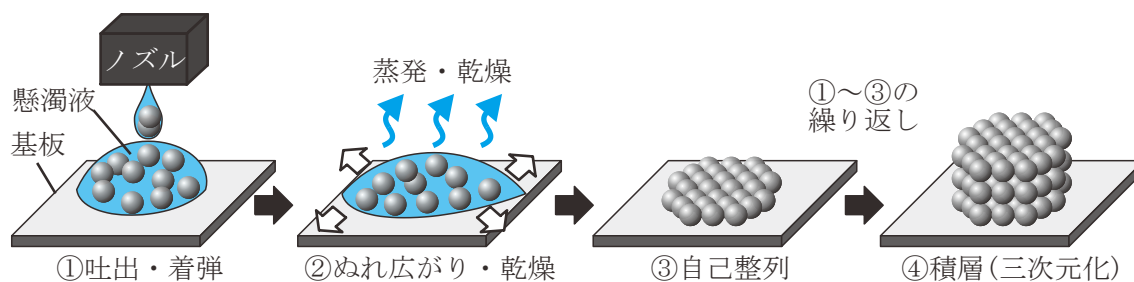


図 1-16 インクジェット法の概略図

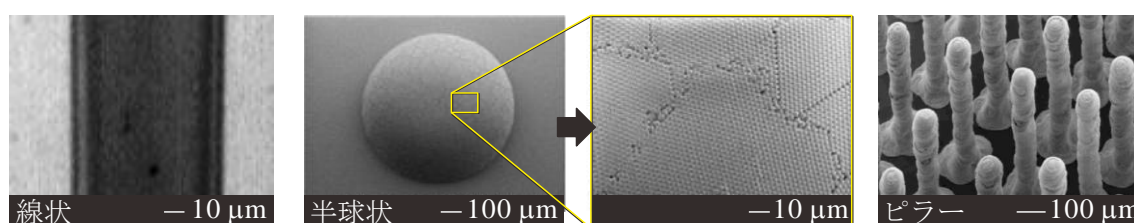


図 1-17 インクジェット法による微粒子整列[81-83, 85]

本手法は、マスクなどを必要とせず、所望の位置に所望の量だけ直接パターンニングを行うことができ、従来のインクジェット技術が流用できるため生産性で期待されている。また、材料の利用率も他の整列手法と比べると高いことから、コスト、環境負荷の面でも利点がある。しかし、最小線幅や微粒子が限定的されるなどの課題がある。

### 化学吸着法[33, 86-87]

化学吸着法とは、基板または微粒子にあらかじめ化学修飾を施しておき、微粒子と基板を化学結合させることで、微粒子を整列させる手法である。図 1-18 に化学吸着法の概略図と整列結果を示す。整列結果は基板全面にチオールが処理されており、金ナノ粒子がまばらに整列している結果である。この他にも、元々の吸着物質をパターン化することで、微粒子をパターン整列させることが可能である。しかし、本手法は、微粒子が基板に接触した時に吸着するため所望の整列を得るまでに時間がかかり、生産性に課題がある。

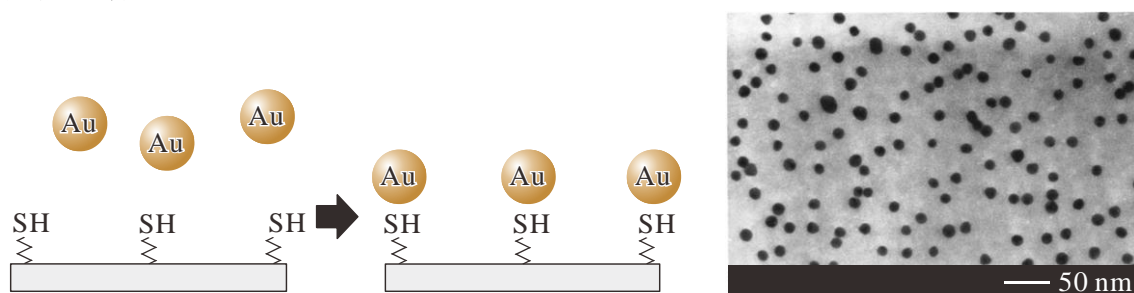


図 1-18 金-チオールを利用した化学吸着法の概略図と微粒子整列結果[85]

テンプレート法[5, 88-90]

テンプレート法とは、基板にあらかじめリソグラフィ技術などを利用して基板上に構造を設け、移流集積法と組み合わせることでパターン整列をさせようという手法である。図 1-19 にテンプレート法の概略図と整列結果を示す。本手法は幾何拘束を用いているため、整列精度よくパターン整列が可能であるといえる。本手法は、基板に微細構造を用いるため、構造作製のための装置が高価になってしまうといった点が課題としてあり、構造間の寸法が大きい場合、構造部以外のところに整列してしまうといった、選択性にも課題があると言える。構造に関しては、ナノインプリント技術の発展によって安価での作製が可能となってきている。

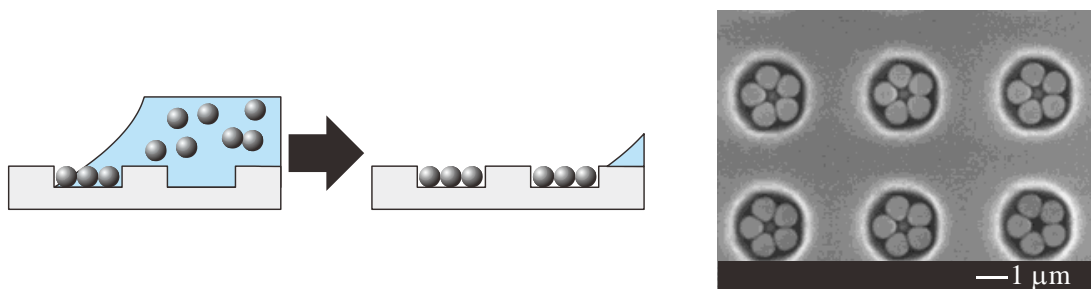


図 1-19 テンプレート法の概略図と微粒子整列結果[88]

二液相法[75, 91-94]

二液相法とは、微粒子の分散させた懸濁液を別の溶媒に入れ、懸濁液の溶媒を徐々に減少させていき構造を作る方法である。二液相法による代表的方法の概略図を図 1-20 に示す。ぬれ性の異なるパターン基板上に懸濁液を滴下させ、溶媒との親和性の高い部分に懸濁液をぬれ広がらせる。その後、基板を別の溶媒中に浸漬させ、表面張力を利用して懸濁液を表面が最小となるように作用させる。その後、溶媒を減らしていき最終的に除去することによって、図の右図のように半球形上に構造を作製する。本手法は他にパターン基板を用いずにシリンジを用いて、一滴ずつ滴下し、球形の微粒子構造体を作製可能ということもわかっている。

本手法はパターニングが可能でありが、用いることの出来る微粒子が限定的であるといった課題がある。

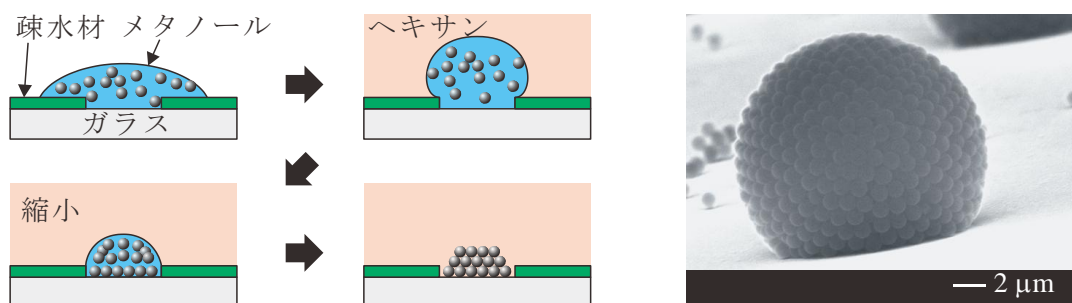


図 1-20 二液相法の概略図と微粒子整列結果[92]

### 液レベル操作法[95-102]

液レベル操作法とは、移流集積法の一つである。図 1-21 に液レベル操作方法の概略図と整列結果の図を示す。親水性基板を懸濁液中に浸漬させ蒸発に伴い接触線へ微粒子を移動させ、微粒子列の形成とともに懸濁液をシリンジ利用し引き抜いていくことで、微粒子パターン整列を行う方法である。右図の整列結果より、微粒子列がある間隔をもって整列している様子がわかる。右図に示すように一定速度または間隔で懸濁液の水面の高さを操作することで微粒子を整列させることがパターン整列も可能であるが、本手法はテンプレート法を利用した場合と比較してパターン形状に自由度が低いといった点が課題として挙げられる。また微粒子が接触線付近に集積するのを待つ必要があり、生産性や微粒子の自由度といった点もまた課題としてあげられる。

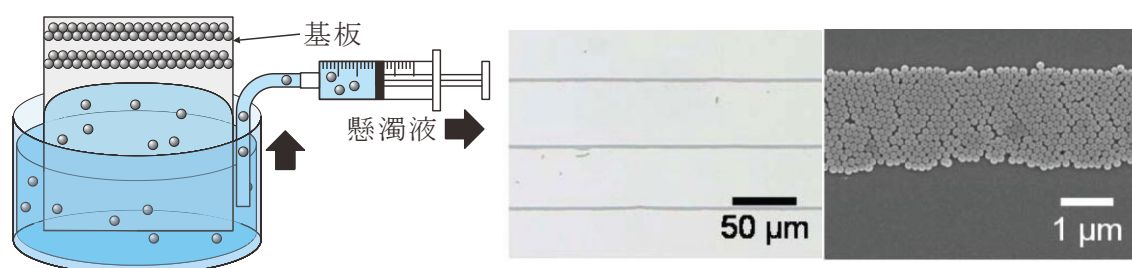


図 1-21 液レベル操作法と整列結果の様子[102]

### 1.2.4 微粒子整列手法のまとめ

微粒子整列手法，そして懸濁液より基板を引き上げる移流集積法の類似技術の利点等をまとめたものを表 1-1 に示す．構造形態は，最終的に作製される微粒子整列形態を示す．基板の拡張性は，基板の形状の自由度を示し，ここでの評価指標の限定とは，例えば多孔構造のように見かけ上の表面ではなく，内部への整列が不可能な場合を指している．微粒子の自由度は，微粒子の材質および粒径の自由度を示している．

表が示すようにそれぞれ優位点と課題がある．全てを満たすような整列手法は未だ確立されていないと言える．ぬれ性パターン基板を利用したパターン整列は，テンプレート法に分類されているが，生産性に関しては転写技術の一種のコンタクトプリント法を利用することで，簡易で大面積でパターンの転写が可能であり，生産性の点では改善が可能である．

また，これまでの基板は平面基板に限られており，三次元構造体上への微粒子整列技術は可能であるがそれぞれの手法において課題があり，こちらに関しても確立されていない．

表 1-1 微粒子整列方法

整列方法	構造形態	コスト	生産性	パターン位置精度	パターン微細化	微粒子の自由度	基板の拡張性
移流集積法 [38-50]	2D, 3D	低	高	不可	不可	可	可 (未)
沈降法 [66-69]	3D	低	並	不可	不可	可	不可
スピコート [70-71]	2D	低	高	不可	不可	可	不可
物理吸着法 [72-73]	2D, 3D, パターン	並	並	低	可	限定	可 (未)
マニピュレーション [74-79]	パターン	高	極低	良	可	可	限定 (未)
インクジェット [80-85]	パターン	並	並-高	並	限定	可	限定 (未)
化学吸着法 [33, 86-87]	2D パターン	低	並	低	可	不可	可 (未)
テンプレート [5, 64-65, 88-90]	パターン	並-高	低-高	良	可	可	限定 (未)
二液相法 [75, 91-94]	パターン	並-高	低-並	並	可	不可	限定 (未)
液レベル操作法 [95-102]	パターン	並	低	並	可	限定	可 (未)



## 1.3 本研究の目的

上記まで示した課題をまとめると以下の様になる。

### 移流集積法

- ・三次元構造体上においてぬれ広がり接触線の後退速度と引き上げ速度の関係が不明確であり、三次元構造体上への微粒子を一様整列が行われていない。
- ・三次元曲面である凸レンズ構造上に微粒子整列が可能となれば、微粒子応用のさらなる発展が期待されるものの行われていない。

### ぬれ性パターンを利用した微粒子整列

- ・ぬれ広がりが整列に大きく影響を及ぼし、整列の再現性に課題がある。そのため、整列開始条件が不明確である。
- ・本手法の微粒子径およびパターン整列幅の適用範囲が不明確である。
- ・ぬれ性パターンの三次元構造体上への転写が出来ておらず、三次元構造体上でのパターン整列の可否が不明確。
- ・パターン整列において単一の粒子径および材質での整列しか行われておらず、複数の微粒子を同一基板上にパターンニングさせることができていない。

そこで本研究では、ぬれ性パターン上でのぬれ広がり形状を明らかにするとともに、微粒子に作用するさまざまな力学要因を整理し、ぬれ広がり形状（局所接触角）と力学を考慮した微粒子整列開始条件のモデル化を行い、整列可否の事前予測を行えるようにする。次いで、平面基板上への整列に限定されていた移流集積法を三次元曲面上へ適用するために、従来の微粒子整列モデル式の拡張を行い、モデルの実験的検証を行う。さらに、これらのモデルを応用して平面基板上への複数の微粒子のパターン整列や三次元構造体への微粒子整列結果を用いて生化学分析デバイスの作製を試みることを目的とする。

### 1.4. 本論文の構成

本論文の構成を図 1-22 に示す。

第1章は緒論であり、背景と現在までの微粒子整列に関わる研究についてまとめ、本研究と従来の整列手法の課題と優位点を比較し、本研究の有用性を示し、本研究の目的および工学的な位置付けを示している。

第2章では、微粒子整列に関連する力学の整理を行い、整列開始条件のモデル化を行っている。検証実験としてぬれ性パターンを設けた基板を引き上げる際の局所接触角を定量化し、種々の条件が局所接触角に及ぼす影響を明らかにしている。親水部幅が大きいほど局所接触角が小さくなるとともに、例えば微粒子径が  $1\mu\text{m}$  の場合、局所接触角が  $6^\circ$  程度以下において整列が行われることを明らかにして整列開始条件を推定するためのモデルを示し、ぬれ性パターンを利用した微粒子整列手法の適応範囲を示した。

第3章では、整列モデルの拡張を行いながら微粒子整列を平面上から三次元曲面上へと拡張している。三次元構造体上では平面基板と異なり、引き上げ速度が一定であってもぬれ広がりや接触線の後退速度は一定とならない。そこで円柱を対象に接触線の後退速度のモデル化を行い、後退速度が微粒子整列に与える影響を円柱および凸レンズを用いて実験的に明らかにした。次いで、平面基板に従来用いられてきた微粒子整列の充填率のモデルに、接触線の後退速度を組み込むことで三次元曲面に適用するように拡張し、提案式の妥当性を検証した。さらに、応用を目指したぬれ性パターンの円柱構造上への転写と微粒子パターン整列を行った。

第4章では、ぬれ性パターンを利用した微粒子整列技術の応用として平面基板上への異種微粒子構造の作製について述べている。異なる材質または粒径の微粒子を用いて、横方向に交互整列または微粒子が整列済みの親水部に重ねて整列させるためには、1度目の整列後に微粒子を固定化する必要がある。そのための手順を示した。疎水部の親水処理の有無によって、横方向に交互または親水部に重ねて整列させることが選択可能であることを明らかにした。さらに整列後に特定の微粒子を除去することにより、パターン化インバースオパール構造の作製が可能であることを示した。

第5章では、三次元曲面上への微粒子整列の応用について示している。凸レンズ上に微粒子を整列させてこれらを蛍光タンパク質で修飾し、高い比表面積と集光機能を組み合わせることによる生化学分析デバイスを提案している。基本的性能の評価を行って集光性能を確認するとともに、一般化のための指針を示した。

第6章は結論であり、本研究で得られた結果を総括し、本論文の結果と今後の課題をまとめている。

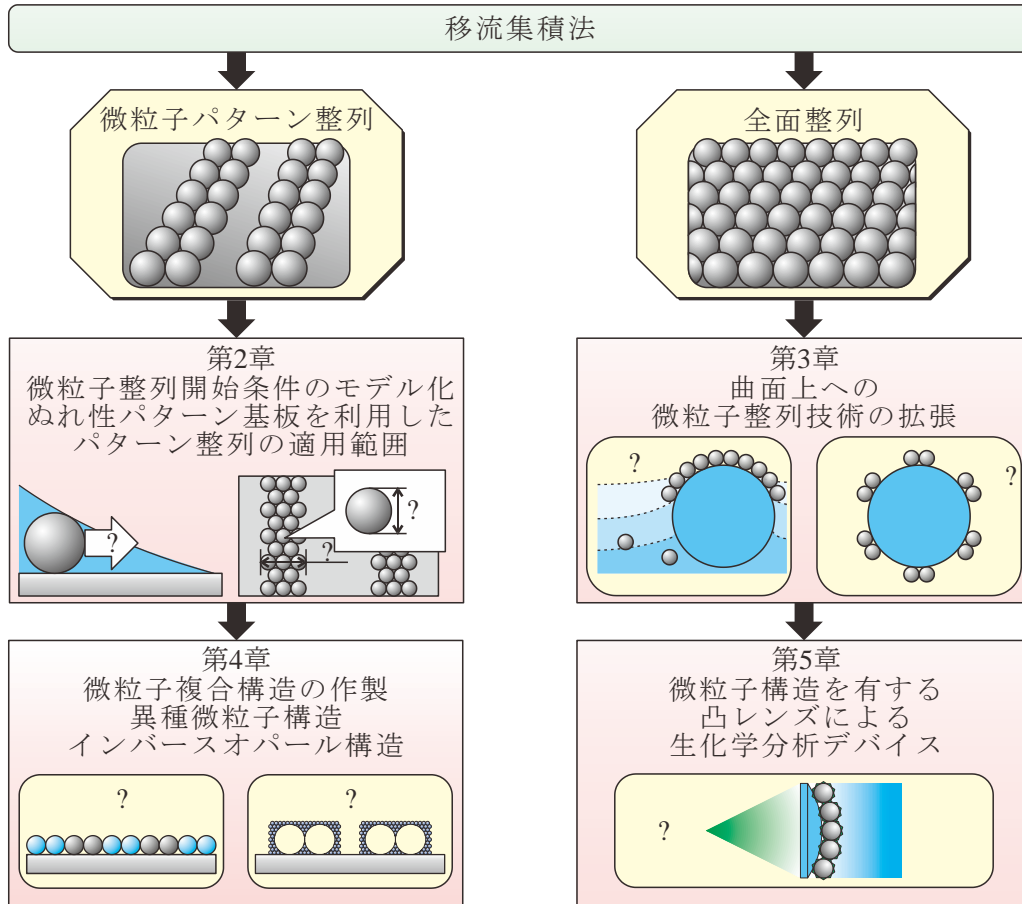


図 1-22 本論文の構成



---

## 第 2 章

# 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによる パターン整列の適用範囲

## 2.1 緒言

前章で示したように、親水部と疎水部を配置したぬれ性パターンを利用した基板における微粒子パターン整列にはいくつか課題が残されている。それは、微粒子整列時には、液中において微粒子に加わる力だけでなく、ぬれ広がり形状が大きく影響を及ぼしているためである。それによって微粒子がパターン整列しないなどの問題点が発生する。さらにこれらの力学は、整列形態や例えばラインアンドスペースパターンに対する整列幅そして微粒子径の適用範囲などへ影響を与える。これらの影響について未だ十分に明らかとなっていない。

本章では、不均一なぬれ広がりをもつ基板を用いて懸濁液のぬれ広がり現象および整列において微粒子に加わる力学作用について整理を行い、①液面形状を考慮した微粒子整列開始条件のモデル化を行う。②ぬれ性パターンおよびぬれ性パターンを施した溝構造基板上でのぬれ広がりを観察し、③微粒子の整列開始条件のモデルの検証を行う。さらに④ぬれ性パターンを利用した微粒子パターン整列技術の適用範囲について示す。

## 2.2 整列開始条件のモデル化

移流集積法は大面積で微粒子整列を行うのに有効な手段である。そして、図 2-1(a)(b)に示すようなぬれ性(親水・疎水)パターンを施した基板を用いて移流集積法を行うことで、微粒子をパターン上に整列させることが可能である。しかし、パターンを作製してもパターン幅より小さいまたは微粒子が整列しないといった再現性の点で課題があった。そのため、微粒子に加わる様々な力を整理し微粒子整列開始条件を明らかにすることが求められている。

ぬれ性パターンを施した基板では、基板の場所ごとによってぬれ広がり形状が異なる。微粒子を含む懸濁液の親水部でのぬれ広がり形状は、図 2-1(c)のように非常に薄い形状になる。そして、微粒子と液体の界面が接触する部分における基板との角度は非常に小さくなる。一方、疎水部でのぬれ広がり形状は図 2-1(d)に示すようになり、微粒子と液体の界面が接触する部分における基板との角度は非常に大きくなる。この微粒子が液体と接触する部分の角度を局所接触角 $\theta_c$ とし、この角度の違いによってパターン整列を可能としている。つまり、微粒子に加わる力だけでなく、ぬれ広がり形状によって微粒子がどのような形に整列するかが決まる。

そのため、まずぬれ広がりを形成する基礎的な原理について理解する必要がある。そのうえで移流集積法に関するディップコート法におけるぬれ広がりについて述べ、親水・疎水パターンのぬれ広がり形状の形成について先行研究について述べていく。そのうえで、微粒子整列に関する局所接触角について述べていく。

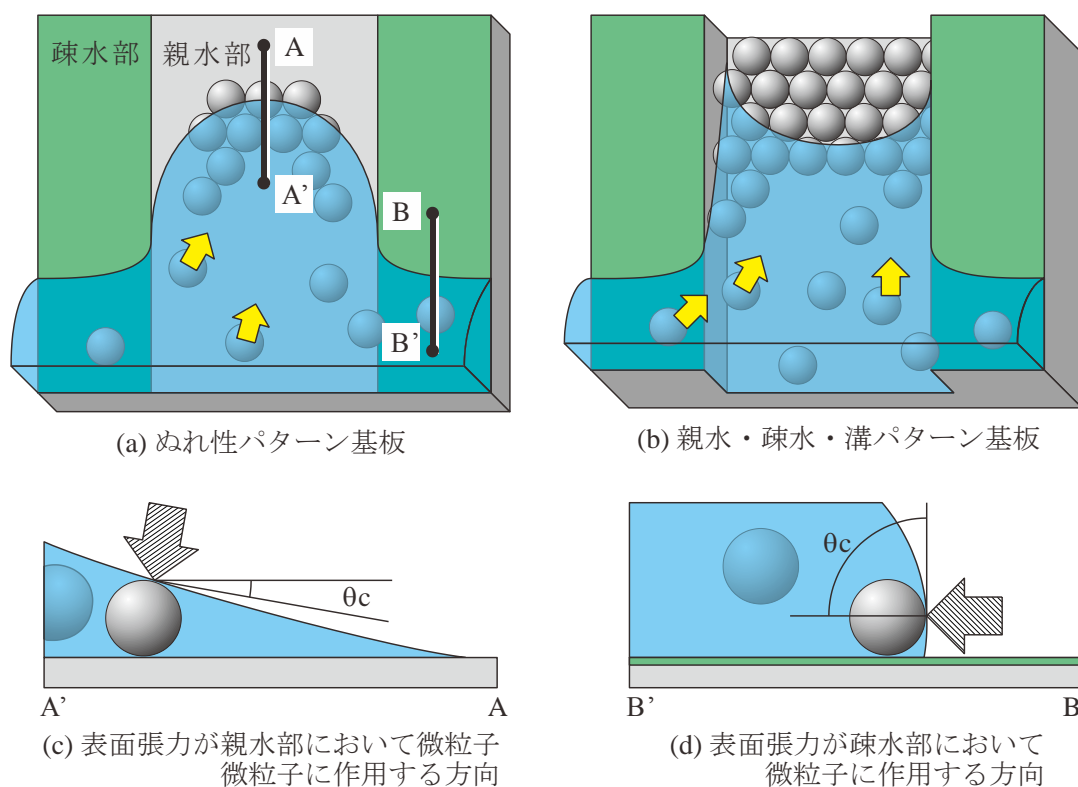


図 2-1 親水・疎水パターンを施した基板による微粒子整列と  
親水部および疎水部におけるぬれ広がり形状と局所接触角

整列にはぬれ広がりだけでなく、もちろん van der Waals 力を代表に様々な力が影響を及ぼしている。微粒子について整列時において微粒子に加わる力について整理していく。これらのぬれ広がりとは微粒子に加わる力について整理をし、微粒子整列開始条件のモデル化を行う。

## 2.2.1 ぬれの力学

微粒子整列におけるぬれ広がりを理解するために、静的な場合および動的な場合のぬれについて述べていく。ぬれという分野は、コーティングをはじめ多くの分野において盛んに研究が行われている[103-117]。本論文で扱うぬれ性パターンを施した基板複雑なぬれ広がり形状を明らかにするために、基礎となる力学について整理する必要がある。例えば全面が親水部のようなぬれ性の様な基板と、ぬれ性パターンのような場所ごとでぬれ性が異なる基板におけるぬれ広がりについて述べていく。

### 均一なぬれ性におけるぬれ広がり

ぬれの基礎としてまず静的なぬれについて述べていく。固体表面上のぬれには、主に2種類のぬれ状態がある[118-119]。一つは図 2-2(a)に示すように、清浄にしたガラス表面上に液体を滴下したときに見られるような、液滴としての形状を留めずに完全にぬれ広がって薄膜状になる状態である。これを「完全ぬれ」という。一方、図 2-2(b)のように固体表面上で液体が球帽形の液滴として存在するぬれ状態を「不完全ぬれ」という。これら状態を決定するのは主に液体の表面張力（表面エネルギー）、固体の表面エネルギー、そして固液界面の界面エネルギーなどであり、これらがバランスを取り合うような条件、すなわち自由エネルギーの総和が最小になるような条件で安定状態となる。そのため、不完全ぬれとして存在する液滴がほとんどである。

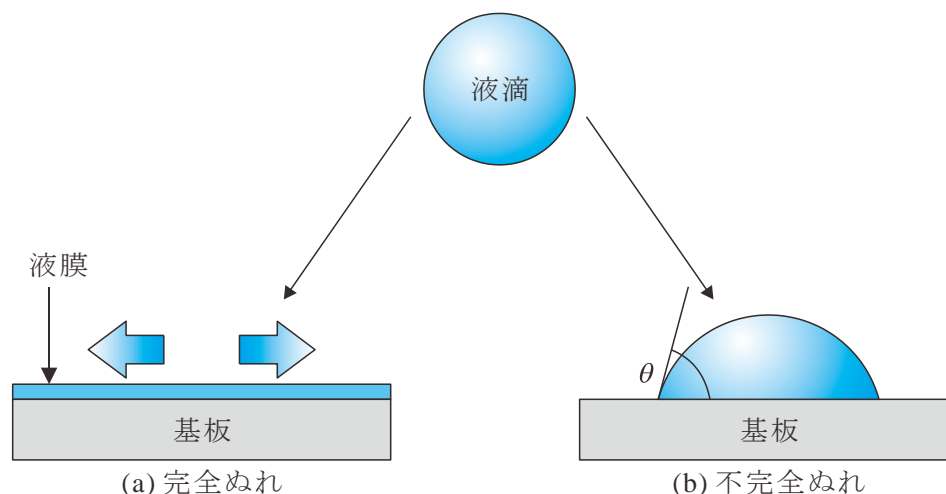


図 2-2 固体表面上でのぬれ

理想表面上に存在する液滴は接触角 $\theta$ を用いて評価される。理想表面とは、固体平面上が完全に平滑であり、かつ一様な化学的性質を有する表面である。接触角は固体/液体/気体それぞれの界面における界面張力（表面張力）の釣り合いにより決定される。図 2-3 に示すような固体表面上で静止した液滴を仮定したとき、固体、液体、気体の3相が接する



点 A における水平方向の界面張力の釣り合いは、

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

で表現され、これを Young の式という。ここで  $\gamma_{SV}$  は固気界面張力（固体の界面張力）、 $\gamma_{LV}$  は気液界面張力（液体の表面張力）、 $\gamma_{SL}$  は固液界面張力である。完全ぬれの場合、液体が薄膜として存在すると仮定すれば、気液界面張力  $\gamma_{LV}$  は固体表面に対し水平方向に作用する。よって接触角は  $0^\circ$  となる。一般に水に対する接触角が  $90^\circ$  以下である場合を親水、 $90^\circ$  以上である場合を疎水といい、接触角を用いて固体表面上における静的なぬれを評価することができる。これは、パターン基板における親水部・疎水部のぬれ性を接触角で評価するとき用いた。

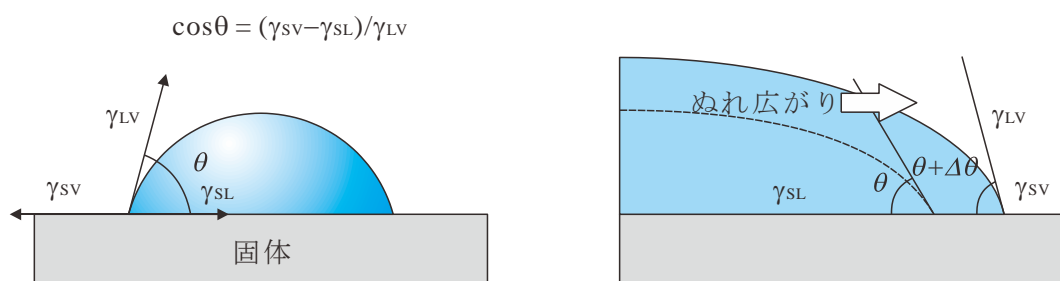


図 2-3 ヤングの式と界面エネルギー平衡

また、液体がぬれ広がるかぬれ広がらないかは、拡張係数  $S$  で表現され、

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (2.2)$$

と、表すことができ、 $S > 0$  の場合、ぬれ広がり、 $S < 0$  の場合、ぬれ広がらず釣り合う。つまり親水部では、ぬれ広がる方向に作用し、疎水部ではぬれ広がりを抑える方向に作用する。以降にて、親水・疎水パターン基板のように、基板上に二種類の接触角を持つ場合について述べていく。

### 不均一なぬれ

これまでに固体表面が平滑ではあるが、化学的に一様でない表面に対するぬれは Cassie らによって導かれている。図 2-4 に示すように 2 種類の材料によって固体表面が形成されている場合を考える。それぞれの領域は固有の接触角を持ち、比較的親水の領域部の接触角  $\theta_{phi}$ 、比較的疎水の領域部の接触角を  $\theta_{pho}$  とし、さらに各領域の面積の割合を  $f_1, f_2$  ( $f_1 + f_2 = 1$ ) とする。また各領域  $\Delta W_{phi}$  と  $\Delta W_{pho}$  は、液滴の大きさに比べ非常に小さいと仮定する。このような平面上における液滴の見かけの接触角  $\theta^*$  とすると、液滴微小変位  $dx$  に対するエネルギー変化  $dE$  は

$$dE = f_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_1 dx + f_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_2 dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta^* \quad (2.3)$$

第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と  
ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

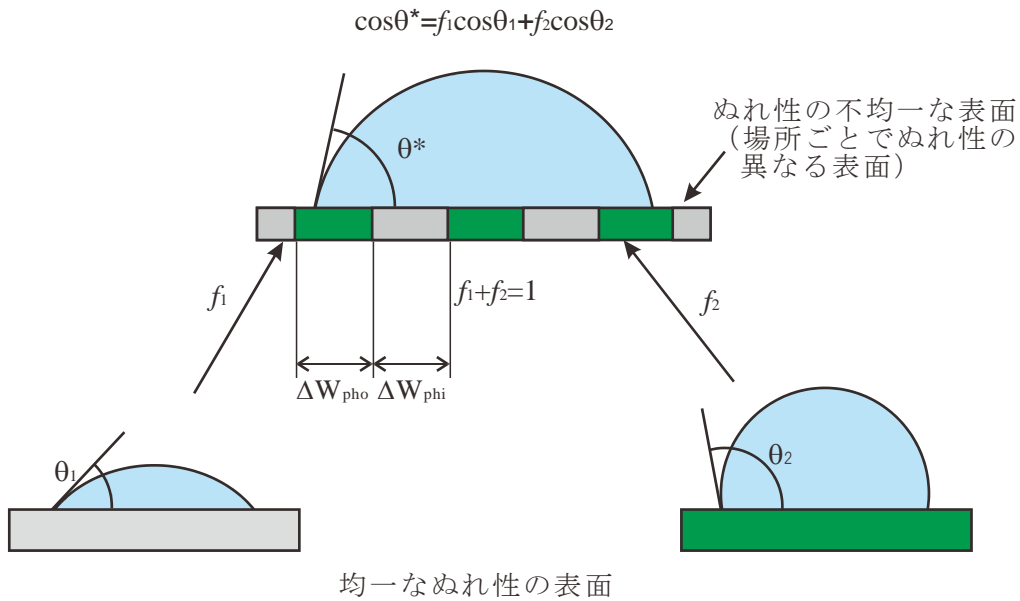


図 2-4 化学パターニングによって場所ごとでぬれ性の異なる表面

で与えられる.  $E$  の最小化と, 第 1, 第 2 成分に Young の式を適用すると, 以下の Cassie-Baxter の法則が導かれる.

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_{phi} + f_2 \cos\theta_{pho} \quad (2.4)$$

したがって見かけの接触角は各要素の接触角の余弦を通じた平均値で与えられ,  $\theta_{phi} < \theta^* < \theta_{pho}$  となる. この式はパターンの大きさに対して液滴が比較的大きな場合の見かけ上の接触角を示しており, 実際には親水部および疎水部で異なるぬれ広がりが起こっている.

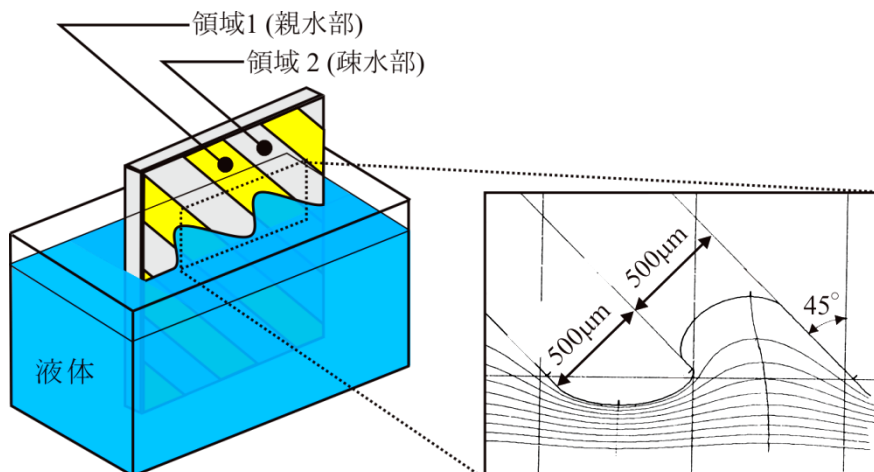


図 2-5 親水・疎水パターン基板のぬれ広がり解析[128]

(親水部幅  $W_{phi} = 500\mu\text{m}$ , 接触角  $\theta_{phi} = 10^\circ$ ,  
疎水部幅  $W_{pho} = 500\mu\text{m}$ , 接触角  $\theta_{pho} = 80^\circ$ ,  
パターンの傾斜角  $45^\circ$ )

上記の Cassie-Baxter の法則は、異なるぬれ性を持つ基板の見かけ上の接触角を推定するのに有効な手段であるといえるが、固体壁面にパターンニングが施された、壁面においても同様に考えることができる。L.Boruvka と A.W.Neumann は、対象とする液体に対し、接触角の異なる領域(それぞれを 1 および 2 とする。接触角は  $\theta_{\text{phi}}$  および  $\theta_{\text{pho}}$  ただし  $\theta_{\text{pho}} > \theta_{\text{phi}}$ .) が交互に縞状に配列し L&S パターンを持つ壁面に対する液面の変形挙動を数学的に求めた。この変形挙動は 1 および 2 の領域における接触角とその幅、およびパターンの傾け角度に依存することが明らかとなっている。

液面は L&S パターンによって乱され(図 2-5)、傾け角度が 0 であるパターンでは図 2-6(a) に示すように領域 1 と 2 で高さが異なるような複雑な液面を形成する。 $\theta_{\text{pho}} > \theta_{\text{phi}}$  であるから領域 2 は 1 に比べ液面高さが大きくなる。図 2-6(b)は液面の断面を示しており、壁面から離れた領域における液面は見かけ上 Cassie-Baxter の法則から求められる接触角  $\theta^*$  で液面と接するような液面を形成し、領域 1 と 2 の境界で接触角  $\theta^*$  で壁面と接していると考えられる。ぬれ性パターン基板では、静的な場合このようにぬれ広がっていると考える。しかし、平面基板上では成立するが微細溝構造のような形状を持つ基板を利用した時は成立しない。そして実際に移流集積法を用いて基板を引き上げる場合には、基板は一定速度で動いており、液体のぬれ広がり形状は変化する。以降にて、ディップコート法における動的な場合におけるぬれ広がり形状の変化について述べていく。

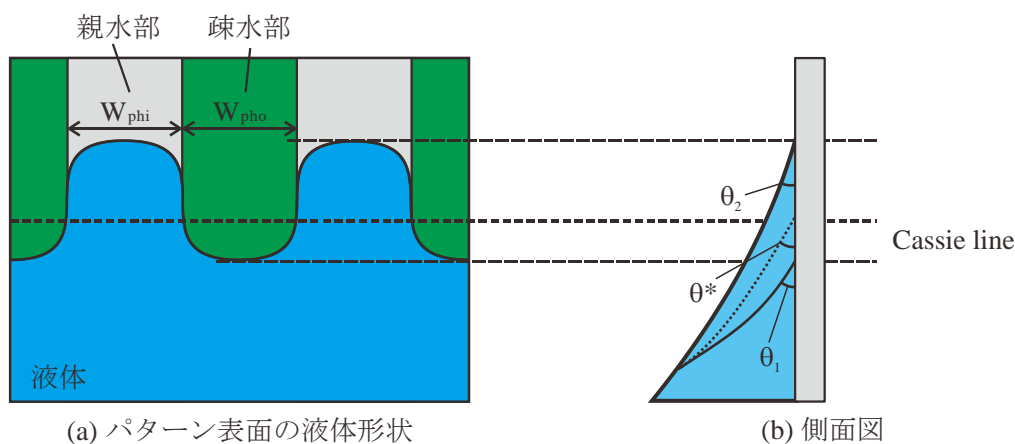


図 2-6 親水・疎水パターン基板における静的なぬれ広がり

### ディップコーティング

上記で静的なぬれ広がりについて述べてきた。次に本研究で対象とする動的な場合のぬれ広がりについて述べていく。そのために、まず本研究で移流集積法として用いているディップコーティングにおける諸理論を示していく。

固体表面に対する液体コーティング技術の多くは、液体に対する固体の相對運動によって行われる。このような手法では、被膜厚さを決定するパラメータにどのようなものがあるかを明らかにすることが重要である。これらパラメータが制御可能となれば被膜厚さの推定が容易に行えるようになるため、これまで多くの研究がなされてきた。

古典的なディップコーティングの理論として Landau-Levich-Derjaguin (LLD) モデルがある[44, 118-119]。これは固体板の一部を液槽に浸けた後、垂直に引き上げる場合を考えている。まず、静的な場合において固体板表面が対象としている液体をぬらす場合、液面は固体板に引き付けられるように上昇し、図 2-7 に示すような湾曲面(メニスカス)を形成する。その最大高さは固体板表面において生じる。液面が接触角  $\theta$  で固体板表面に接しているとすると、その高さ  $H$  は液体の表面張力  $\gamma$ 、密度  $\rho_f$ 、重力加速度  $g$  を用いて、

$$H = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho_f g}} (1 - \sin \theta) = \sqrt{2} \kappa_c^{-1} (1 - \sin \theta)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

ただし

$$\kappa_c^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_f g}} \quad (2.6)$$

で表現できる。ここで  $\kappa_c^{-1}$  は毛管長である。重力はぬれ長さの尺度が、ある値を超えないと重要にならない。すなわち、重力の影響を無視することが可能な領域があり、その限界値に相当するのが、この毛管長である。よって、固体板にぬれ広がり上げられる液面の最大高さは  $\sqrt{2}\kappa_c^{-1}$  程度であると言え、形成される液面を静的メニスカス(静力学的湾曲面)という。

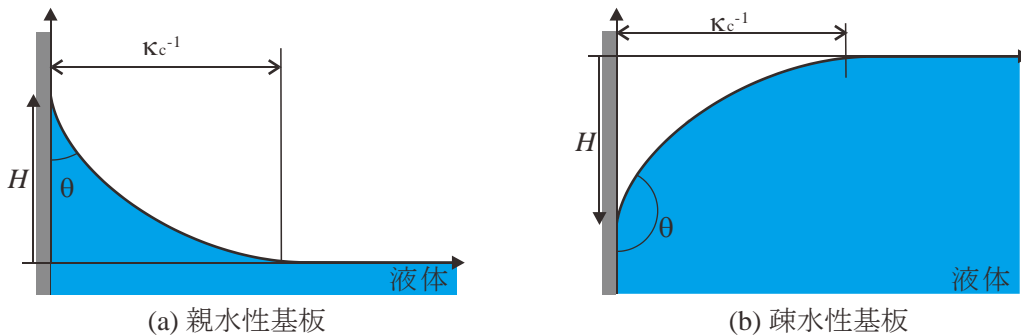


図 2-7 垂直壁におけるぬれ広がり

しかし、固体板を引き上げる場合では、上記の静的な理論を直接用いることはできない。図 2-8 に示すように板をゆっくり引き上げる場合を考える。この際、基板は液体を良くぬらすものとし、接触角  $0^\circ$  で固体板表面につながっていくと仮定する。固体板を引き上げると、前述のような静的メニスカスは板によって引き上げられる液膜によって乱されるため、初期の形状を保たない。このような湾曲面を動的メニスカス（動的湾曲面）と言う。

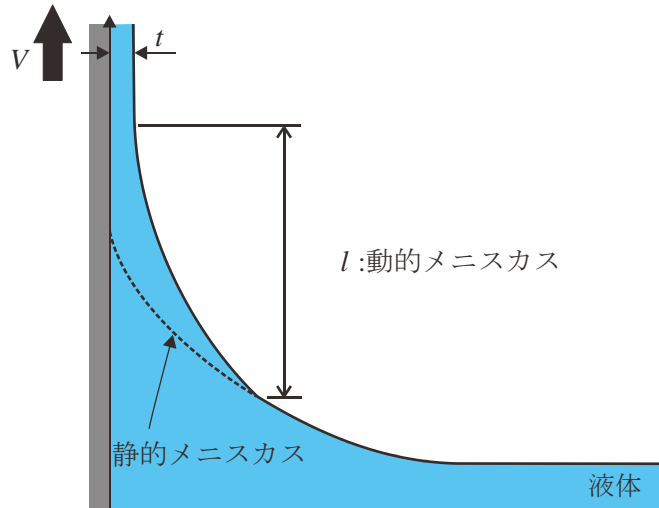


図 2-8 垂直引き上げにおける動的メニスカス

このような固体板をゆっくり引き上げた場合において、固液界面と気液界面における挙動に着目する。固液界面では液体の粘性により、固体板表面近くの液体は固体板と同じ速度で移動し、これによって液体の一部が引き上げられる。気液界面では固体板の移動に伴って液面に変形が生じることはすでに述べたが、表面張力がこの変形に抗する。変形に抗する作用としては重力の影響もあるが、速度が小さい場合では重力の影響は表面張力に対し無視できる。つまり粘性力と毛管力が競合するということになる。これらの単位長さあたりの力を比較したものが毛管数(Capillary Number) $Ca$ であり、引き上げ速度  $V$ 、粘度  $\eta$ 、表面張力  $\gamma$  を用いて以下のように定義できる。

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (2.7)$$

よって固体板上に形成される液膜の厚み  $e$  はこの毛管数  $Ca$  と毛管長  $\kappa^{-1}$  で表現でき、以下のようになり、これを被覆の法則 (LLD 則) という。

$$t \approx \kappa^{-1} Ca^{2/3} \quad (2.8)$$

つまり、形成される液膜の厚み  $t$  は液体の表面張力  $\gamma$ 、密度  $\rho$ 、および粘度  $\eta$ 、引き上げ速度  $V$  によって制御可能であることが分かる。特に引き上げを行わない場合 ( $V=0$ ) では厚み  $e$  は 0 となり液膜は形成されない。また適用範囲は動的湾曲面が静的湾曲面から受ける影響が小さい場合においてのみであり、毛管数が非常に小さい場合 ( $Ca \ll 1$ ) に成立する。後の解析により、(2.6)式における係数が求められ、以下のように液膜厚さを求めることがで

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

きる。

$$t = 0.946\kappa^{-1}Ca^{2/3} \quad (2.9)$$

この式のさらに、動的湾曲面の長さ  $l$  (図 2-8 に示す)は

$$l \approx \kappa^{-1}Ca^{1/3} \quad (2.10)$$

で示される。液膜の厚み同様、引き上げを行わない  $V=0$  の場合を考えると、動的湾曲面の長さ  $l$  はゼロとなり、湾曲面は静的な場合となる。一方毛管数が 1 に近づくと、(2.9)式より動的湾曲面の長さは毛管長に近づく。この場合では重力の影響が支配的となることが Derjaguin によって示され、以下のような液膜厚さ  $t$  に対し、Derjaguin の法則が成り立つ。

$$t \approx \kappa^{-1}Ca^{1/3} \quad (2.11)$$

親水基板へのディップコーティングの場合、Darhuber らは、図 2-8 に示すようなパターン上にぬれ性の異なる領域が存在した場合において、コーティング膜厚をパターン上における液体の流動に対し、潤滑近似を含んだ Navier-Stokes の式を用いて数学的に求め、実験値との比較を行った。ここで、図 2-9 に示すように、パターン上に形成された液体をぬらす領域が直線であり、かつ引き上げ方向に平行であるとすると、この領域の中央における膜厚を  $t$  は  $Ca \ll 1$  で

$$t \approx W(Ca)^{1/3} \quad (2.12)$$

と表現でき、膜厚はパターン幅  $W$  と毛管数と相関があることが明らかとなった。ここで LLD 法則を示す(2.7)式との比較を行ってみると、毛管長  $\kappa_c^{-1}$  がパターン幅  $W$  (ただし  $\kappa_c^{-1} \ll W$ ) に、毛管数  $Ca$  の指数が  $2/3$  から  $1/3$  へと変化している。LLD モデルは一樣な平面基板を引き上げた場合であり、表面上のぬれ性が均一の場合を想定しているため、表面にぬれ性の異なる領域が配置された場合に直接用いることはできないことがわかる。さらに、(2.12)式における係数は Davis らによって求められ、コーティング膜厚は、以下のようなになる。

$$t \approx 0.24717W(3Ca)^{1/3} \approx 0.356WCa^{1/3} \quad (2.13)$$

またこの式における理論値と実験値の比較を行った結果では、非常に一致を得ている。液膜は微粒子多層構造を形成するようなパターン整列には有効である。

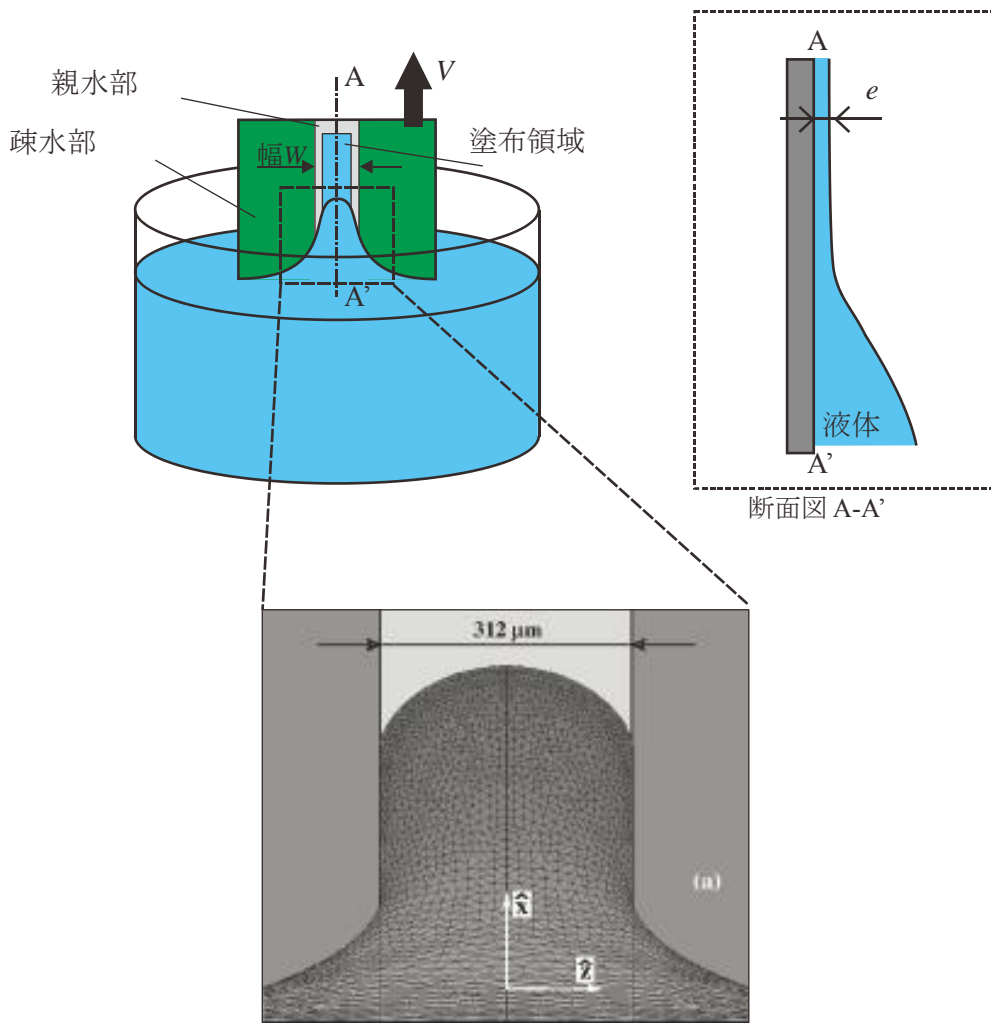


図 2-9 微細パターンへの液膜のぬれ広がり と 厚み[132]

上記の様に本手法を利用した場合、液膜については上記のようになると考えられるが、幾何構造を有するぬれ性パターンを利用した場合のぬれ広がり形状に関しては、ぬれ広がり高さをはじめにこれまでに明らかになっていない。そして現在の解析技術では、接触角が非常に小さい場合の解析が難しく、そして蒸発を考慮したぬれ広がりには、未だ出来ていない。また、液面がどのような形状を持っているのかが明らかとなっていない。ゆえに微粒子と液体がどのような角度で接触するかということも、明らかとなっていない。そのため、整列開始条件を実験的に検証するためには、実際にぬれ性パターンを施した平面基板やぬれ性パターンを施した微細溝構造基板を用いてぬれ広がり形状がどのようなになっているのか明らかにする必要がある。

## 2.2.2 微粒子に加わる力

これまで、微粒子整列に関するぬれ広がりについて述べてきた。微粒子整列には、ぬれ広がりと一緒に、整列時に微粒子に加わる力も大きく影響を及ぼしている。微粒子は整列に至る過程において様々な力の影響を受けており、図2-10に示すように、懸濁液時、整列開始時、乾燥時において主因子となる力が変化していく。微粒子整列には、van der Waals力  $F_{vdw}$ 、静電相互作用力  $F_e$ 、摩擦力  $F_f$ 、流動抵抗  $F_s$ 、横毛管力（表面張力）  $F_{ca}$ 、重力  $F_g$ 、ブラウン運動  $F_b$ 、接触力  $F_{co}$  などが関係していると考えられている[133-145]。

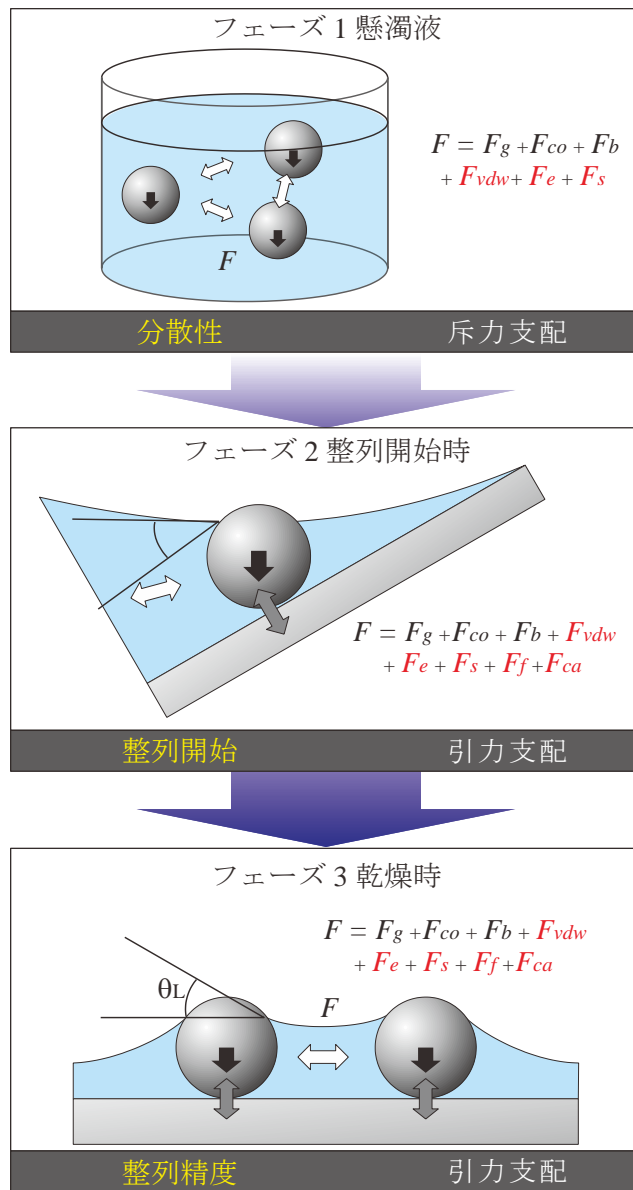


図2-10 段階ごとに微粒子に作用する様々な力



整列に至る過程は図 2-10 に示すように懸濁液時、整列開始時、乾燥時に分類が可能である。懸濁液時には微粒子同士および基板と微粒子が凝着しないようにする必要があり、それぞれの物質間に斥力が求められる。整列開始時とは、整列が行われる直前のことを指しており、この時にぬれ広がり形状と併せて整列が決定される。そのため、基板と微粒子間には引力が必要となる。乾燥時とは、整列開始が決定しその後の整列形態に影響を及ぼす時のことを示している。そのため、乾燥時においては微粒子が密に整列する必要があり、ここでもまた引力が求められる。

このように、いくつかの段階に別れる段階ごとに引力と斥力のバランスも変化すべきである。懸濁液時は分散性を保持するために斥力、整列開始時には微粒子・基板間の引力、乾燥時には最密構造を形成するための微粒子間の相互引力が求められる。本項では微粒子加わる力について整理して行く。

### van der Waals 力[133-137]

微粒子間および微粒子壁面間には、普遍的な引力が働いておりこの力を van der Waals 力と呼ぶ。この力は、固体表面にある原子へ異なる分子やイオンが接近する際、電子雲の偏りや習慣的な電気分極が生じ、その結果電気相互作用力の揺らぎが生じることに起因する。Hamaker は、粒子を構成している分子(または原子)間に作用している分子間力のポテンシャルエネルギーを加え合わせたものが、粒子間引力のポテンシャルエネルギーになると仮定した。i 分子からなる粒子 A と、j 分子からなる粒子 B を考えると次のように考えられる

AB の粒子間引力のポテンシャルエネルギー  $(V_A) = \sum_{ij} ij$  分子間力のポテンシャルエネルギー。式で表すと、

$$V_A = \sum_{ij} \left( -\frac{C}{r_{ij}^6} \right) \quad (2.14)$$

ここで、 $r_{ij}$  は分子 ij 間の距離を示しており、C は以下の式で与えられる。

$$C = \frac{3\alpha^2 h \nu}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (2.15)$$

$\alpha$  は分子の分極率、 $\nu$  は分子の固有振動数、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $h$  はプランク定数である。そして、Hamaker は式(2.13)を計算して次の結果を得た。

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left( \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right\} \quad (2.16)$$

$s = 2r + L$ 、 $r$  は粒子半径、 $L$  は粒子の最接近距離であり、この式は厳密であるが、次の近似式が用いられる。 $r \gg L$  の場合、式は、

第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と  
ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

$$V_A = -\frac{Aa}{12L} \quad (2.17)$$

となる。ここでAはハマカー定数といわれ、粒子と媒質に依存する。Hamaker定数は次式で定義されている。

$$A = \pi^2 N_a^2 C \quad (2.18)$$

$N_a$ は平板の単体積あたりの分子密度である。

物質1同士間のHamaker定数を $A_{11}$ 、物質2同士では $A_{22}$ 、媒質3同士では $A_{33}$ とする。媒質3中における物質1粒子間のHamaker定数(これらは分子間の力の定数)を簡易的に表現すると、

$$A_{131} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2 \quad (2.19)$$

の関係がある。 $A_{131}$ はエネルギーの次元をもっている。また媒質3中における物質1の粒子と物質2の粒子間のHamaker定数は、

$$A_{132} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)\left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}\right) \quad (2.20)$$

表 2-1 様々な材料の組み合わせにおける Hamaker 係数[136]

Interacting media			Hamaker coefficient ( $10^{-20}$ J)	
1	2	Medium	Exact solutions	Experiment
Air	Air	Water	3.7	
Pentane	Pentane	Water	0.34	
Octane	Octane	Water	0.41	
Dodecane	Dodecane	Water	0.5	0.5
Hexadecane	Hexadecane	Water	0.5	0.3-0.6
Water	Water	Hydrocarbon	0.34-0.54	0.3-0.9
Polystyrene	Polystyrene	Water	0.95-1.3	
Fused quartz	Fused quartz	Water	0.83	
PTFE	PTFE	Water	0.33	
Mica	Mica	Water	2	2.2
Alumina ( $Al_3O_2$ )	Alumina ( $Al_3O_2$ )	Water	5.3	6.7
Ag, Au, Cu	Ag, Au, Cu	Water	30-40	40 (gold)
Water	Air	Pentane	0.11	
Water	Air	Octane	0.53	
Octane	Air	Water	-0.2	
Fused quartz	Air	Water	-1	
Fused quartz	Air	Tetradecane		-0.5
CaF2, SrF2	Vapor	Liquid He	-0.59	-0.58

Hamaker 定数の例を表 2-1 に示す. Hamaker 定数  $A$  は, 典型的な金属微粒子において  $10^{-19}\text{J}$ , 高分子微粒子などでは,  $10^{-21}\text{J}$  になることがわかっている.

上記(2.20)式を厳密に導出すると,

$$A_{131} = \frac{3}{4}kT \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (2.21)$$

$$A_{132} = \frac{3}{4}kT \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 - \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\}} \quad (2.22)$$

$k$  はボルツマン定数,  $T$  は温度であり,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  および  $n_1, n_2, n_3$  はそれぞれの媒質の誘電率と屈折率である.

図 2-11 に 2 物体の各種組み合わせについての van der Waals 力を示す. 粒子-平板間の van der Waals 力  $F_{vdw}^{plate}$  は,

$$F_{vdw}^{plate} = -rA/6D_p^2 \quad (2.23)$$

のように表すことができ, また粒子間の van der Waals 力  $F_{vdw}^{particle}$  は

$$F_{vdw}^{particle} = -rA/12L^2 \quad (2.24)$$

で表すことが出来る. ここで,  $D_p$  は壁面と粒子表面との距離である.

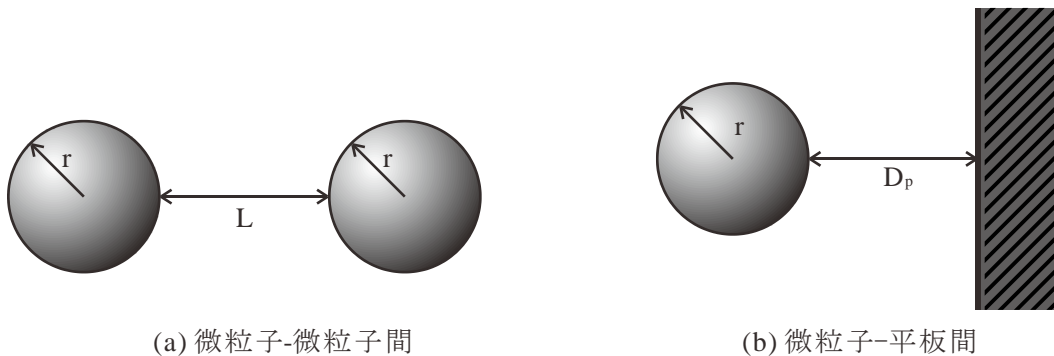


図 2-11 二物体間における van der Waals 力

### 静電相互作用力[133-144]

媒質中において粒子には van der Waals 力が働いている. したがって, 仮に van der Waals 力のみが作用しているとすると, 微粒子同士が凝集し, 壁面に付着または沈殿する. しかし実際には, 凝集せずに分散する場合がある. それはイオンを含む溶液と接する個体や液体の表面は, 特別な条件を除き必ず帯電するためである, そのため微粒子間には静電反発力が働く. そのため溶媒中において微粒子を分散させることができる. 粒子の帯電の原因は, 粒子の化学的性質特に界面の性質によって異なる. 例えば,  $\text{SiO}_2$  や  $\text{TiO}_2$  のような多くの酸化物表面は水に接すると水和を起こして, 必ず  $\text{OH}$  基を有する. このような系では, 媒質中の  $\text{pH}$  値によって表面電位が変化する. すなわち, 低い  $\text{pH}$  ではプロトンの付加によ

第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と  
ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

り正電荷を帯び、pHが高くなるとOH基からのプロトンの引き抜きで、負に帯電する。

そして、粒子の表面電荷は対イオンの雰囲気と釣り合っている。この雰囲気は、表面電荷と電荷量が等しく、逆符号の電荷の領域である。対イオンのある粒子表面上の第1層はStern層と呼ばれる。その外側の対イオンは熱運動をして、拡散電気二重層を形成する。図2-12に示すStern層外側の電位がStern電位である。粒子が移動するときには、Stern層外側の一部のイオンも粒子とともに移動する。粒子とともに移動するイオン層とその外側のイオンとの境界面をすべり面と呼び、すべり面における電位を $\zeta$ 電位と呼ぶ。通常、測定されるのはこの $\zeta$ 電位である。表面電位は測定が困難であり、実用上は表面電位の代わりに $\zeta$ 電位を用いる。

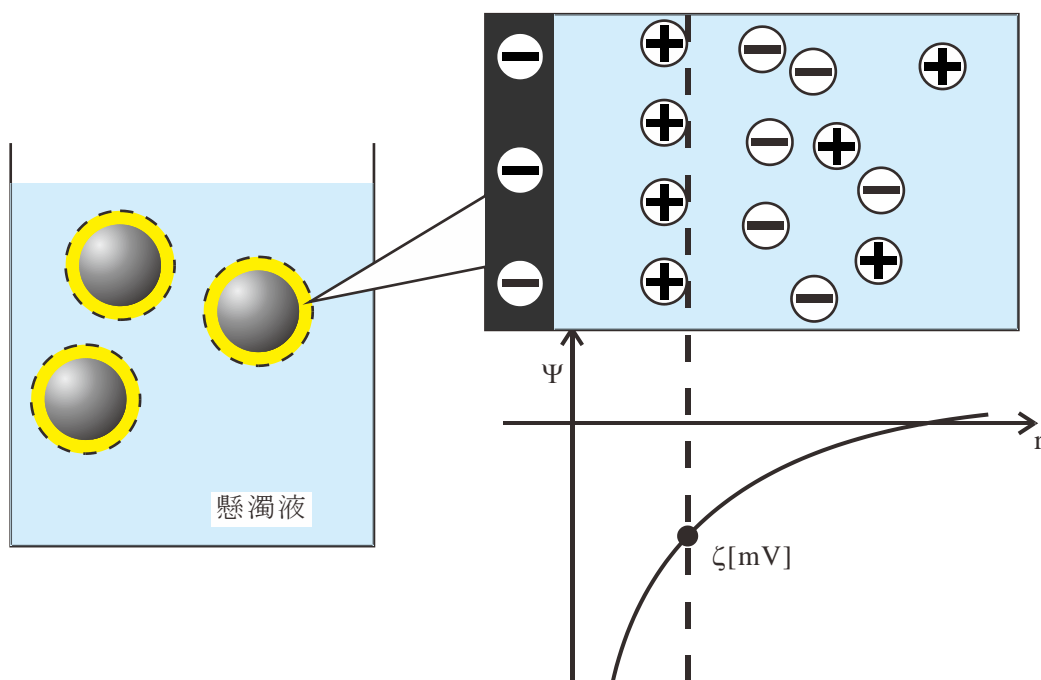


図 2-12 微粒子における電気二重層のモデル

以上のように、微粒子や平板は液中において帯電する。帯電した物質が接近し電気二重層が重なるとき、液中の対イオンが物質間に浸透する。このことによって、物質間に反発力が発生するというものである。液中において、同じ電位をもつ場合の静電相互作用力を表現すると、以下の式になり、微粒子-平板間の静電相互作用力は、

$$F_e^{plate} = \kappa r Z e^{-\kappa D_p} \quad (2.25)$$

のように表現でき、微粒子間の静電相互作用力 $F_e^{particle}$ は

$$F_e^{particle} = \kappa r Z e^{-\kappa L} / 2 \quad (2.26)$$

ここで、 $\kappa$ はデバイ長さ、 $Z$ は相互作用定数を示している。

実際に基板と微粒子ではゼータ電位は異なるが、今回整列開始条件モデル化のためには、上記の式(2.25)(2.26)を用いる。

DLVO 理論[133-144]

分散微粒子間の相互作用力は以下のように大きく3つに大別される。

- ① 微粒子間および微粒子-壁面化に普遍的に作用するよう引力
- ② 微粒子-液体, 壁面-液体界面に形成される電気二重層に基づく静電的反発力
- ③ 微粒子及び壁面表面に形成された活性剤やポリマーの吸着に基づく立体反発力

この中の①と②の, van der Waals 力と静電相互作用力をポテンシャルエネルギーで表し, 2つを合算したものを総和ポテンシャルエネルギーと呼ぶ。

静電相互作用ポテンシャルとは異なって, van der Waals ポテンシャルは, 電解質濃度や pH の変化の影響を受けない。さらに, 2物質間の距離が十分に小さい時には, 常に静相互作用力を上回るのので図 2-13 に示す代表的なポテンシャル曲線が得られる。例えば, 物質とともに粒子とし, その分散性を考える場合にもこの DLVO 理論が用いられ, 図中の a の曲線では, 粒子同士は強く反発し, 小さいコロイド粒子は安定に分散したままである。b では 2 次極小に落ち込み, 粒子はゆっくり凝集する。d では 2 次極小に落ち込んだままか, または, 付着凝集する。e では急速に凝集する。

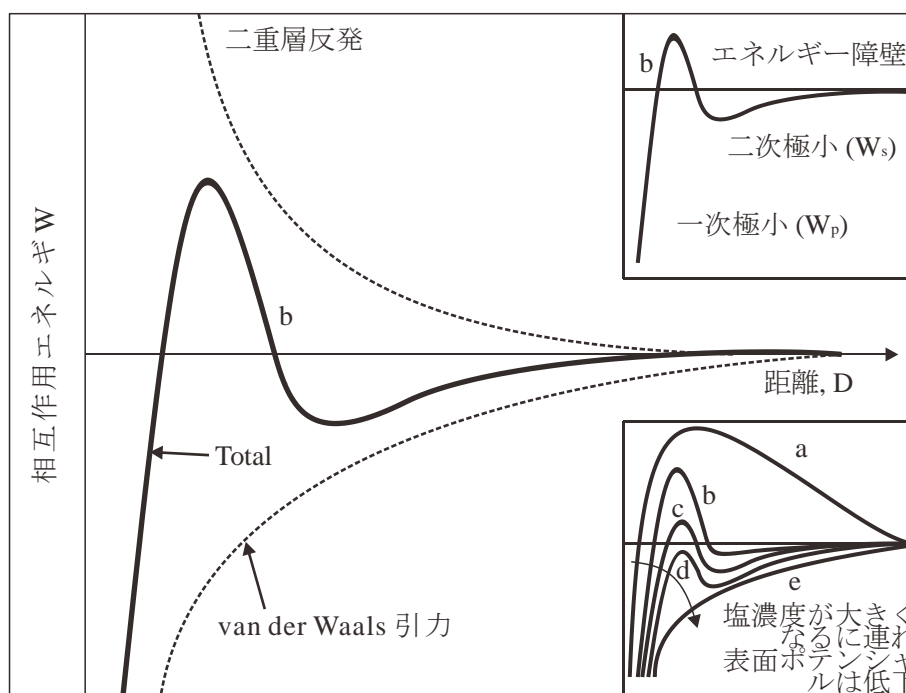


図 2-13 DLVO 理論に則った粒子間における表面エネルギーのグラフ[136]

そのため, 静電相互作用力についてはゼータ電位を調整することが, 凝集を防ぎ分散状態を保つのに重要となる。

粒子-基板間および粒子間の van der Waals 力  $F_{vdw}^{plate}$ ,  $F_{vdw}^{particle}$ , 粒子-基板間および粒子間の静電相互作用力  $F_e^{plate}$ ,  $F_e^{particle}$  を再びまとめると,

第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と  
ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

$$F_{vdw}^{plate} = -rA/6D^2 \quad (2.23)$$

$$F_{vdw}^{particle} = -rA/12L^2 \quad (2.24)$$

$$F_e^{plate} = \kappa r Z e^{-\kappa D} \quad (2.25)$$

$$F_e^{particle} = \kappa r Z e^{-\kappa L} / 2 \quad (2.26)$$

微粒子分散方法には、様々な方法があるが、主要な分散方法として静電相互作用による懸濁液の安定化が用いられる。安定であるためには前提条件としてデバイ長さ付近において、下記の式を満たす必要がある。

$$F_e^{particle} + F_{vdw}^{particle} > 0 \quad (2.27)$$

上記式を満たしている時、微粒子は懸濁液として分散している。そして、基板と微粒子が、懸濁液状態で凝着しないためには、

$$F_e^{plate} + F_{vdw}^{plate} > 0 \quad (2.28)$$

上記式も満たしている必要がある。

**横毛管力[50-63]**

液体の表面張力が微粒子に及ぼす力を考える。固体粒子が気液界面を貫通するとき、背色各に応じて周囲の界面が変形するが、粒子の量が多い場合では、界面は変形が非対称となり、粒子間または基板と粒子間に相互作用力が働く、等しい接触角を持つ同一粒子径ではこの相互作用は引力となり、粒子を凝集させる主要な力となる。図 2-14 に横毛管力の概略図を示す。



図 2-14 液体界面から微粒子に作用する力

一様な親水性基板への全面整列の場合、液体界面と微粒子の接触する角度がほぼ  $0^\circ$  となるため、液面から微粒子に加わる力は引上げ方向にほぼ垂直に作用する。微粒子が液膜界面から受ける横毛管力は、微粒子-基板間と微粒子間で異なりそれぞれ下記のように表される。

$$F_{ca}^{plate} = 2\pi\gamma Q \quad (2.28)$$

$$F_{ca}^{particle} = 2\pi\gamma Q^2 / L \quad (2.29)$$

$$Q = r_L \sin\theta_c \quad (2.30)$$

ここで $\gamma$ は液体の表面張力、 $Q$ は毛管電荷、 $r_L$ は微粒子と液体が接している円の半径を表す。

このように液面が形成する角度によって作用する力のベクトルが異なってくる。この力が整列には大きく影響を及ぼしている。

### 摩擦力[142]

整列開始においても一つ重要な因子として、微粒子の基板間の摩擦力を考える。

$$F_f = -\mu N \quad (2.31)$$

ここで $\mu$ は動摩擦係数かつ静止摩擦係数、 $N$ は基板に対して垂直抗力をそれぞれ表す。垂直抗力 $N$ は、横毛細管力の垂直成分、基板と微粒子間の van der Waals 力と静電相互作用力、およびマイクロオーダー以上の微粒子の場合には重力の合力となる。

微粒子と基板は、実際にはすべり摩擦ではなく転がり摩擦が起きていることも考えられるが、実際にどの程度の速度で回転しているのかを計測するのは困難であり、今回は、上記の式のように滑り摩擦における式をモデル化には採用した。

### その他の力

低速の引き上げ速度のため長時間の引き上げがある場合や粒子径が大きい場合は重力の影響を考慮する必要がある。

$$F_g = 4\pi r^3 g(\rho_p - \rho_f)/3 \quad (2.32)$$

$\rho_p$ は微粒子の質量、 $\rho_f$ は溶媒の質量である。粒子径にして $1\mu\text{m}$ よりも大きい場合は、沈降速度が早くなる事がわかっている。

### 2.2.3 微粒子整列開始条件のモデル

整列開始条件を示す前に、前提条件として液体と気体と固体の界面付近において微粒子が基板と接触するためには、静電相互作用力、van der Waals 力、横毛細管力の合力が基板方向に向かないといけなため、

$$F_{ca}^v - F_{vdw}^{plate} - F_e^{plate} > 0 \quad (2.33)$$

と表現することができる。

上記の前提条件を達成した上で不均一なぬれパターンにおける整列開始には、図 2-15 右図に示すように、液滴が微粒子を押し戻そうとする横毛管力の基板との平行方向成分  $F_{ca}^h$  に対して、van der Waals 力、静電作用力、基板と垂直方向の横毛管力の合力に起因する平行方向の横毛管力と反対方向の摩擦力が大きくなる必要があると考えられる。

$$F_{ca}^h + F_f < 0 \quad (2.34)$$

前提条件を満たしたうえで式(2.34)を用いて局所接触角を解くと、直径  $1 \mu\text{m}$  程度の微粒子における臨界局所接触角は、 $6^\circ$  程度以下であることが分かり、この値を次節にて懸濁液のぬれ広がり を明らかにし、整列幅に与える影響で検証する。

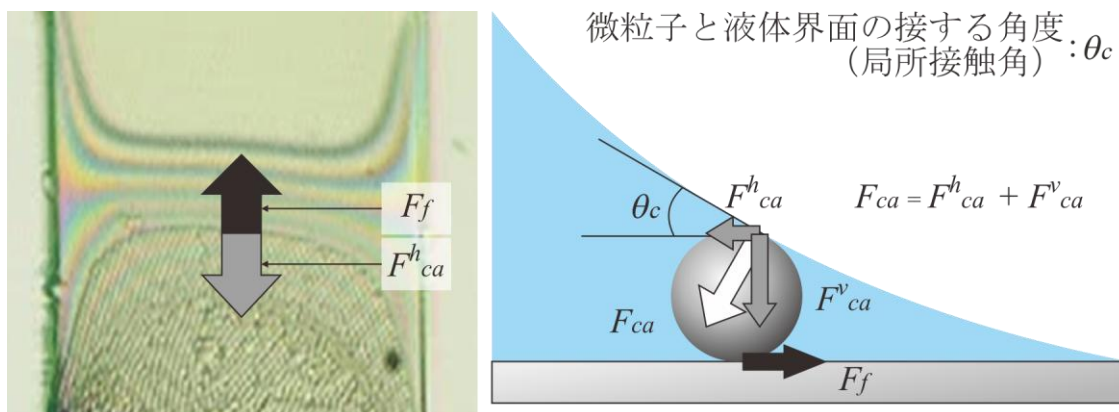


図 2-15 懸濁液のぬれ広がり の画像と整列開始における力学のバランス



## 2.3 構造寸法がぬれ広がりおよび 局所接触角に与える影響

これまでに、整列に関係するぬれ広がりと微粒子に加わる力学、そして、微粒子整列開始条件を示してきた。本節では、ぬれ性パターンを施した基板がどのようなぬれ広がり形状を有しているか明らかにしていく。ぬれ広がり形状の評価には、高さとし所接触角を利用する。また、ぬれ広がり計測には、平面でのぬれ性パターンと溝構造を有したぬれ性パターンの二種類を利用した。

### 2.3.1 実験に使用した基板の作製と懸濁液と実験装置

微粒子整列を行う基板には、4インチのSi(100)ウエハ((株)松崎製作所)を適宜切り出したものを用いた。これらの基板は、予備洗浄として、純水による流水洗浄、エタノールおよび超純水による超音波洗浄を行った。

パターンを転写するにはスタンプを用いる必要がある。そこで、スタンプには本手法で一般的であるSylgard 184 (Dow Corning社)を利用した。また、以降では本スタンプをPDMSまたはPDMSスタンプとする。

微粒子にはハンドリングしやすく、CV値3%程度と比較的粒度分布のよいシリカ $1\mu\text{m}$ (宇部日東化成、ハイプレシカSS)およびポリスチレン $1\mu\text{m}$ (Thermo Scientific, 4009A)を利用した。

以降の実験は、温度が $23^{\circ}\text{C}$ で湿度50%に保持されているクリーンルーム内で行った。

### ぬれ性パターンの作製プロセス

疎水部と親水部から成るぬれ性パターンの作製方法について述べる。本研究では、パターン仕様の多様性および大面積が要求されるため、マイクロコンタクトプリント(以下、MCP)法を用いてぬれ性パターンの作製を行う[64,148-149]。図2-16に典型的な例を上げて方法を示し、以下で順を追って説明する。なお、ぬれ性パターンには、オクタデシルトリ

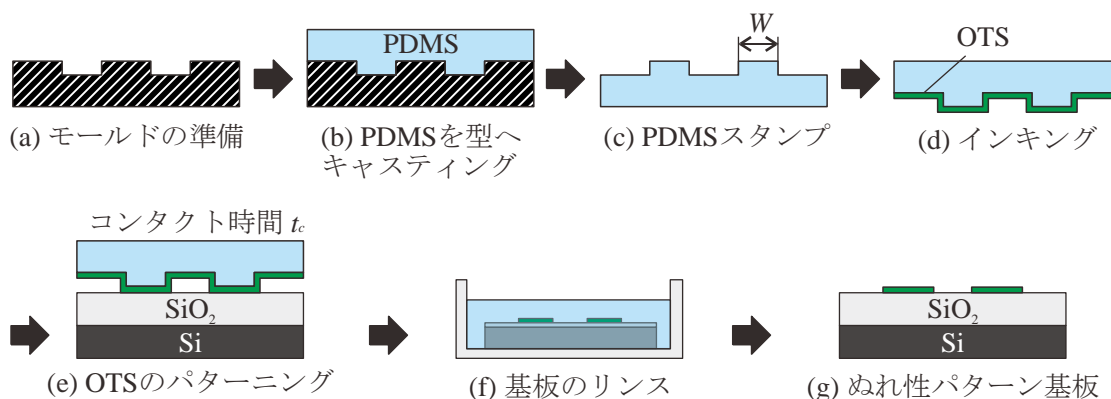


図 2-16 コンタクトプリントプロセス

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

クロロシラン(以下, OTS)と  $\text{SiO}_2$  をそれぞれ疎水材, 親水材とする OTS/ $\text{SiO}_2$  ぬれパターンを用いている.

### ① モールド作製 (図 2-16(a))

まず, パターン転写の前に PDMS スタンプを作製するための金型を作製する. PDMS を剥がす際に壊れない程度の強度があればどのようなモールドでもよい. 本研究では, 強度や寸法および接触部の平面度の観点から, Si 基板上への光リソグラフィにより作製した紫外線硬化性樹脂である SU-8(microchem 社製)を用いた.

### ② PDMS への形状転写(図 2-16(b,c))

モールドに, PDMS の主剤とその硬化剤を混合した溶液を流し込み, オープン(60°C, 70 min)で硬化させ, PDMS をモールドから剥がす. このとき, PDMS 中の気泡が完全になくなるまで気泡抜きを行い, モールド上の汚れを流水洗浄および超音波洗浄などで落としてから PDMS を流し込む. 作製した PDMS の一例を図 2-17 に示す. 設計値との誤差は小さく, 寸法通りの形状が転写できている.

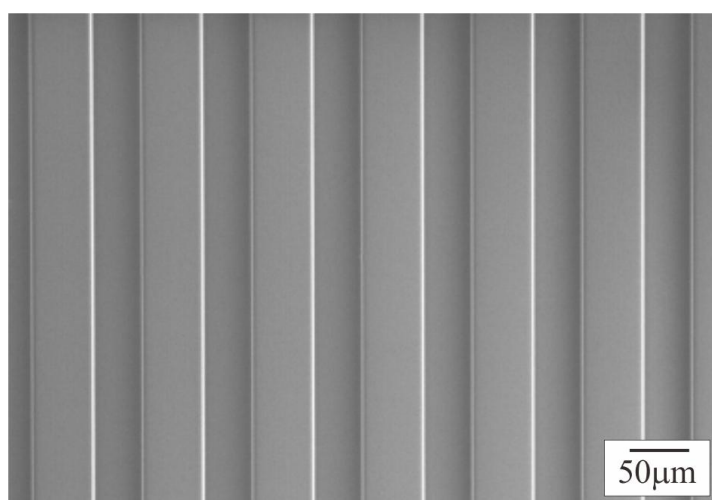


図 2-17 ラインアンドスペースパターンを有する PDMS スタンプ

### ③ PDMS への OTS の付着(図 2-16(d))

コットンに脱水シクロヘキサン (和光純薬工業社製) を溶媒とする OTS 溶液(2 vol.%)を浸潤させ, コットン上に PDMS を 30 秒間置き, PDMS に OTS を浸透させる.

ここで OTS について詳しく述べる. オクタデシルトリクロロシラン (OTS) とは, 図 2-17 に示すような化学式であり, 疎水基であるオクタデシル基を持っている物質である. OTS は Si 基板に対して単分子膜(Self-Assembled Monolayer:SAM 膜)を形成することで知られている. その様子を図 2-19 に示す. Si 基板は通常図 2-18 左に示すように表面に OH 基が付いている. その基板の上に OTS が付着すると, OTS にある 3 つの塩素基がそれぞれ Si 基板の OH 基の水素と反応し塩酸を形成する. すると, 共に結合手の余った OTS のシランと Si 基板の酸素がシロキサン結合し, OTS が Si 基板上に結合した状態になる(図 2-19 右).

このとき、OTSのシランは余っていた結合手すべてをシロキサン結合に使用してしまうためこれ以上他の物質と結合することができない。したがって、この反応がSi基板の面内で連続的に起こることにより、OTSはSi基板上でSAM膜を形成することができる。現在、様々な面方位のSi基板が存在するが、中でも結合手が最も多く出ている面が(100)であるため、OTS-SAMの形成には面方位(100)のSi基板が一般的に用いられている。さらに図2-19右からわかるように、OTS-SAMが形成された基板は、疎水基であるオクタデシル基が表面に露出している。これは、OTS-SAMが形成された基板は疎水性になることを意味する。したがって、Si基板上にOTS-SAMが形成しているところとしていないところを形成することができれば、ぬれ性パターンニングが可能となる。

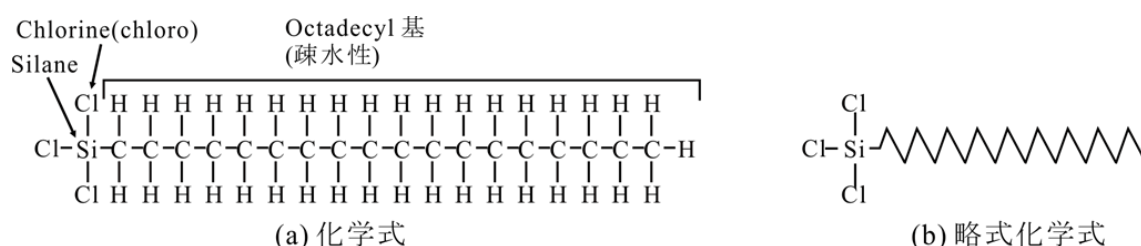


図2-18 オクタデシルトリクロロシラン(OTS)

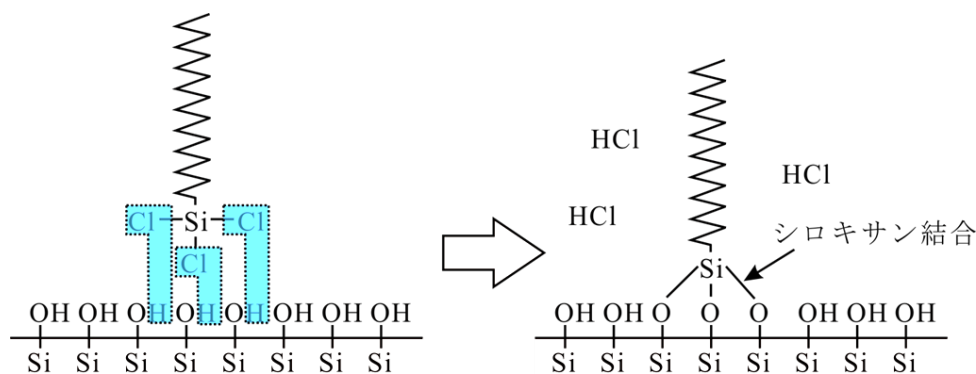


図2-19 Si基板上へのOTS-SAMの形成

また、OTSを扱う際に最も配慮しなければならない点は水分である。先行研究により、OTSの重合反応(ポリメライズ)によるOTS表面の変化が示されている。そのため、OTSを伴う作業はグローブボックス内で行い、グローブボックス内の湿度は20%以下にしておく必要がある。使用したグローブボックスの外観と仕様を図2-20および表2-2に示す。

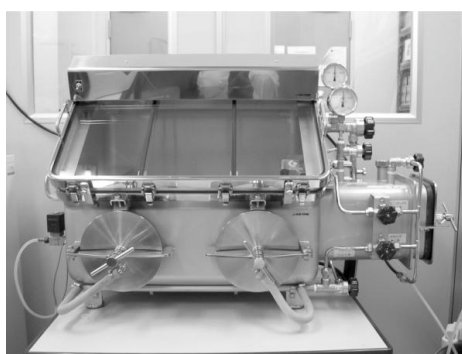


図 2-20 グローブボックス(SGV-65V)

表 2-2 グローブボックスの仕様

モデル	SGV-65V
サイズ	65×45×50 cm
材質	SUS304
強度	10 Pa
内圧	0.02 kg/cm <sup>2</sup>

④ SiO<sub>2</sub>表面へのOTSの転写(図 2-16(e))

PDMS 上の余分なシクロヘキサンを完全に乾燥させてから、SiO<sub>2</sub>表面に完全に密着させてOTSを転写する。乾燥時間は5 minとした。SiO<sub>2</sub>表面の上にPDMSを置けば自重で吸着するが、完全に密着しない場合はピンセットなどで完全に密着させる。ここでパラメータとなるのが、PDMSをSiO<sub>2</sub>表面に密着させる時間(以下、転写時間  $t_c$ )である。詳しくは後述する。なお、SiO<sub>2</sub>表面はSi基板を硫酸過酸化水溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:1, 70度)に2時間浸し、基板を化学的に酸化させることで作製している。作製したSiO<sub>2</sub>は経時変化してしまい、その変化は本手法中のOTSの転写に影響を与えてしまうため、作製したSiO<sub>2</sub>は即時に使用することを推奨する。(4)と同様にポリメライズを防ぐために、実験はグローブボックス内で行っている。

⑤ 基板のリンス工程(図 2-16(f))

余分なOTSを除去するために、作製したパターンを硫酸過酸化水溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:1, 70度)に浸す。なお、この処理により、SiO<sub>2</sub>基板の再処理が行われていると考えられる。これについても後述する。

⑥ パターンの完成

作製したL&S形状のぬれ性パターンのSEM像を図 2-21 に示す。これらの明暗は、異なる物質が基板表面に構成されていることを示している。また、E-SEMを用いた結露結果を図 2-21 右図に示す。異なる大きさの液滴がパターン上に形成されていることがわかる。これらの結果より、親水部と疎水部を有するぬれ性パターンが基板上に形成されていることがわかる。

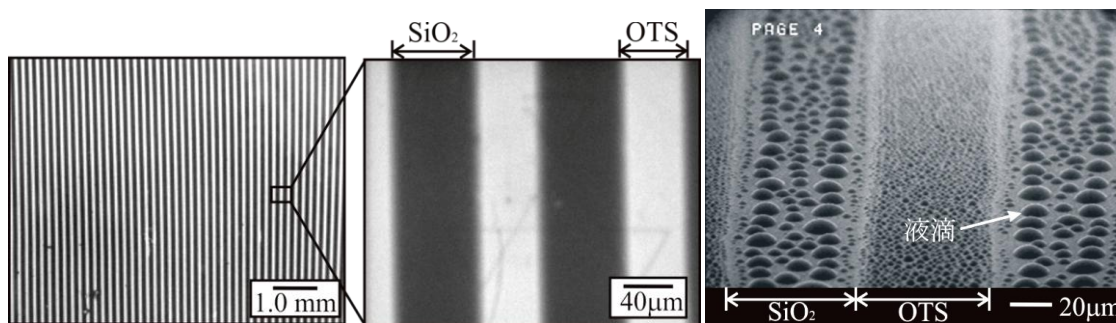


図 2-21 OTS / SiO<sub>2</sub> パターンの電子顕微鏡画像

また、接触時間  $t_c$  が疎水部接触角  $\theta_{\text{pho}}$  に与える影響を図 2-22 に示す。接触時間が短いほど、疎水部の接触角は小さくなることがわかった。また、接触時間が 180s 以上となる場合、接触角は  $105 \sim 110^\circ$  程度になることがわかった。この値は、先行研究での OTS-SAM の接触角と一致した。また 180s までの間では接触時間によって接触角が変化していくことがわかった。これは、接触時間によって、PDMS スタンプについての OTS の転写量が増加したためだと考えられる。以降にて、疎水部の接触角は接触時間を変化させることで調整を行った。

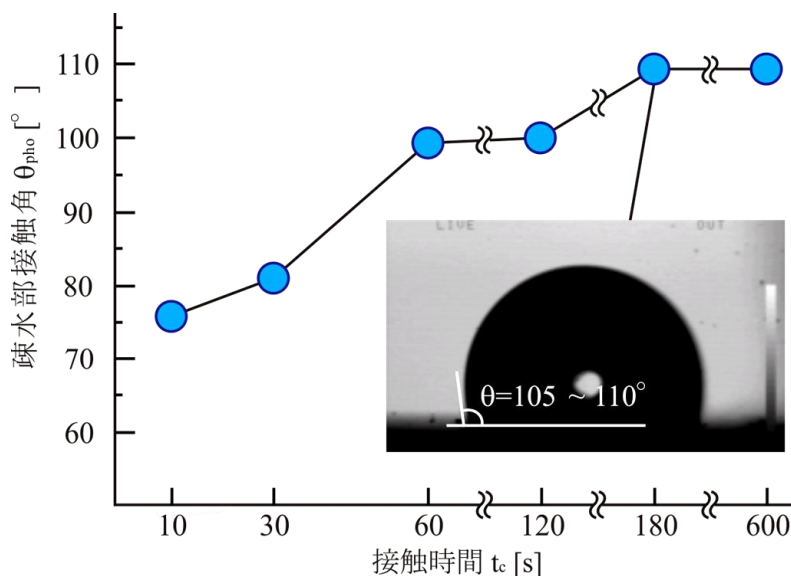


図 2-22 接触時間  $t_c$  が疎水部接触角に与える影響

実験に用いる基板を引き上げ装置には、図 2-23 に示すような装置を用いた。実験装置には、並進機構と回転機構から構成されている。本手法では移流集積法を用いるため、一定速度で基板を懸濁液から引き上げるために、並進機構が必要である。そのため、リニアステージに基板を貼り付け、引き上げを行っている。また、引き上げ角度の調整は、並進機構全体を開店ステージ上に取り付けることで実現している。またこれらの実験装置は外乱の影響を排除するために、引き上げ時には防風フード内にて実験を行っている。また、懸

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

濁液は、シャーレの縁いっぱいになるように注いである。これは、懸濁液の量が少ない場合においてシャーレ内での湿度の変化を抑えるためであり、懸濁液の蒸発速度が一定となるように配慮している。また、装置全体は、実験台などからの振動の影響を除去するために、除震台上においてある。

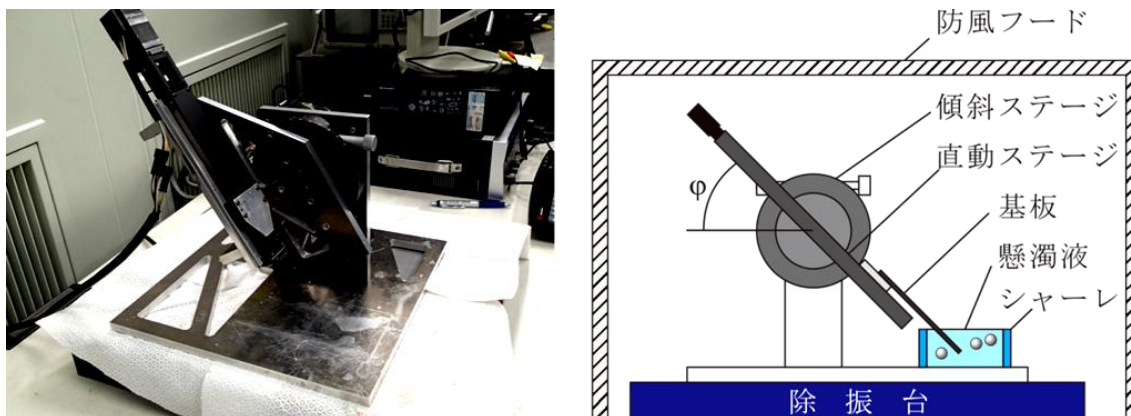


図 2-23 引き上げ装置の外観と装置構成図

### 2.3.2 ぬれ広がりの評価方法および実験条件の選定

本研究では、ぬれ広がりにおける液膜の厚さを光の干渉を用いて見積もること  
で液膜厚さを測定し、局所接触角 $\theta_c$ を定義している。本節では、干渉縞を用いた液膜厚さ  
の測定方法について述べる。

親水部上の懸濁液の3次元形状を導出するためには、引き上げ中の顕微鏡画像から高さ  
情報を読み取る必要がある。そこで本研究では観察時における干渉縞を用いて基板に垂直  
な懸濁液の厚さを見積もる。その概要を図2-24に示す。入射光波長を $\lambda$ 、対象としている  
液体の屈折率を $n$ とし、図中のAに示す部分に形成される一つ目の暗線が示す高さを $z_0$   
とすると、

$$z_0 = \frac{\lambda}{4n} \quad (2.35)$$

また、それぞれの干渉縞が示す $z$ 方向の距離の差は $\lambda/2n$ で表すことができるので、 $m$ 本目  
の干渉縞が示す高さ $z_m$ は以下の式で与えられる。

$$z_m = \frac{\lambda}{4n} + (m-1)\frac{\lambda}{2n} = \frac{2m-1}{4n}\lambda \quad (m=1,2,3,\dots) \quad (2.36)$$

本研究では、(2.36)式を用いて液膜厚さを測定している。

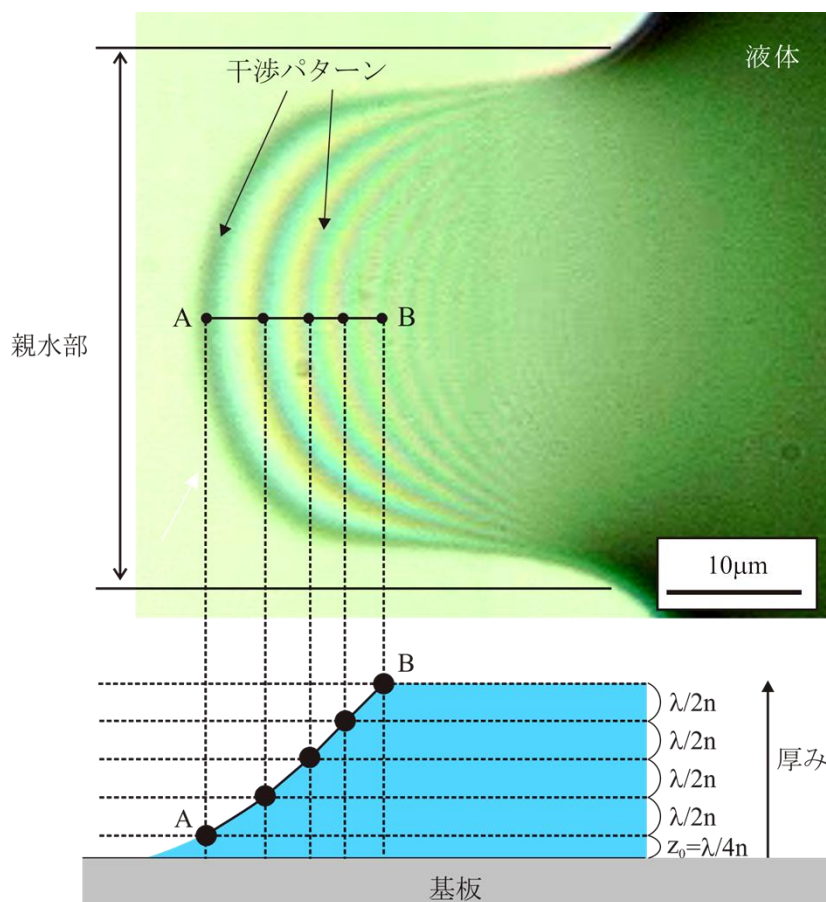


図 2-24 液膜の測定方法

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

### 実験条件

用いた基板の仕様について表 2-3 に示す。平面基板におけるぬれ性パターンのぬれ広がり  
と併せて、微細溝構造を設けたぬれ広がりの様子を確認する。パラメータは、親水部の幅  
 $W_{phi}$ 、溝深さの  $D_g$ 、親水部のぬれ性(接触角  $\theta_{phi}$ )および疎水部のぬれ性(接触角  $\theta_{pho}$ )を対象と  
している。

表 2-3 実験条件

疎水部の接触角 $\theta_{pho}$	75 ~ 85 °
親水部の接触角 $\theta_{phi}$	0 ~ 5 °
表面張力 $\gamma$	37 mN/m
傾き $\psi$	30 °
親水部幅 $W_{phi}$	5 ~ 100 $\mu\text{m}$
構造深さ $D_g$	0 ~ 5 $\mu\text{m}$

最後に、用いた溶液の仕様について示す。ドデシル硫酸ナトリウムとリン酸緩衝液を混  
入した純水(SDS 溶液)を混ぜることで、表面張力および pH 値を統一している。本研究では  
ぬれ広がり観察から局所接触角の導出を行っているのだが、微粒子を溶質とした懸濁液  
を用いるとそれらの導出が困難となる。そのため、懸濁液の物性に可能な限り近づけた SDS  
溶液を用いてぬれ広がり観察を行い、干渉縞それぞれの中央部の距離を計測し局所接  
触角の導出を行っている。

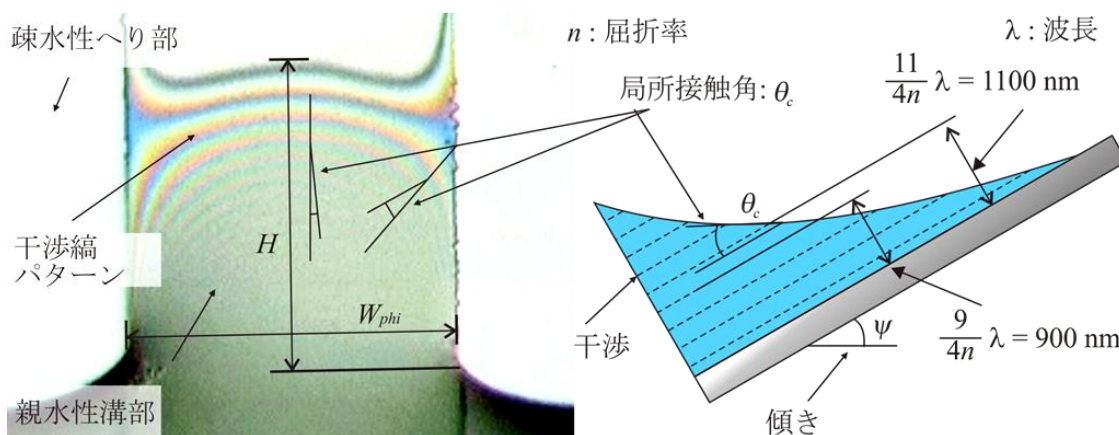


図 2-25 親水疎水パターンを施した溝構造上へのぬれ広がり局所接触角

ぬれ広がり様子を図 2-25 左図に示す。水が溝部に沿ってぬれ広がっている様子がわかる。  
また、干渉縞は等高線の役割を果たしており、干渉縞の間隔が場所によって大きく異なる  
ことがわかる。干渉縞より液体は三次元的な形状を持ち、液膜の厚みが場所ごとで異なっ  
ていることがわかる。図 2-25 右図は親水部におけるぬれ広がり断面の模式図を示してお  
り、場所および高さごとによって液面の基板に対する角度は変化している。このことより  
図 2-24 右に示すように液体は場所によって形状が連続的に変化していることがわかる。



### 2.3.3 構造寸法がぬれ広がり高さおよび局所接触角に与える影響

ぬれ広がり高さは、親水部の幅だけでなく、溝深さの影響を受ける。親水部幅  $W_{\text{phi}}$  および溝深さ  $D$  の異なる基板を用いてぬれ広がり高さを観察し、ぬれ広がり高さ  $H$  に与える影響を図 2-26 にまとめた。白丸は平面におけるぬれ性パターン基板の結果を示している。図より、同じ親水部幅の場合、溝が深くなるにつれてぬれ広がり高さが高くなるのが見て取れる。溝深さが  $1 \mu\text{m}$  よりも浅くなる場合、ぬれ広がり高さは著しく低下した。これは、壁面部の面積の減少により、疎水部の影響が顕著になったため、このような結果になったと考えられる。また、溝壁と溝底面の三方向で囲まれている場合においても、円管におけるぬれ広がり高さの式(毛管半径に反比例)と同様のような傾向となることがわかった。

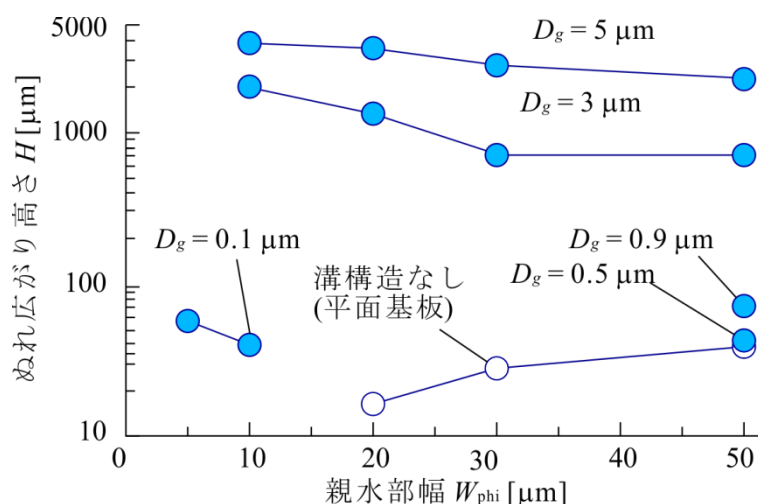


図 2-26 溝深さ  $D_g$  と親水部幅  $W_{\text{phi}}$  がぬれ広がり高さ  $H$  に与える影響

整列の検証で以降にて用いる微粒子の直径  $1 \mu\text{m}$  を例に取り、微粒子が気-液界面において整列する前段階を整列待機と呼び、微粒子が整列待機位置にあるときの微粒子と気-液界面が接触する角度を局所接触角と定義する。局所接触角は、図 2-25 右図に示すように  $1100 \text{ nm}$  と  $900 \text{ nm}$  に形成される干渉縞の間隔より算出した。波長構造深さ及び幅が局所接触角に及ぼす影響を図 2-27 に示す。溝深さが浅くなると局所接触角は大きくなり、溝深さが浅い場合は、場所によって局所接触角の差が出てくるのがわかる。局所接触角は溝の壁面付近において最大となり、溝の中心部(底部)において最小になることがわかった。これは、溝深さよりも整列待機位置の方が大きくなったため、壁面近傍において疎水部の影響により局所接触角も大きくなったと考えられる。また、溝の幅が広くなるにつれて局所接触角が上昇しているのは、壁面部からのぬれ広がり高さが中心部分で弱まり、溝がない平面上の親水・疎水パターンのようなぬれ広がり方に変化したためと考えられる。そのため壁面近傍において微粒子は整列しにくくなると考えられる。

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

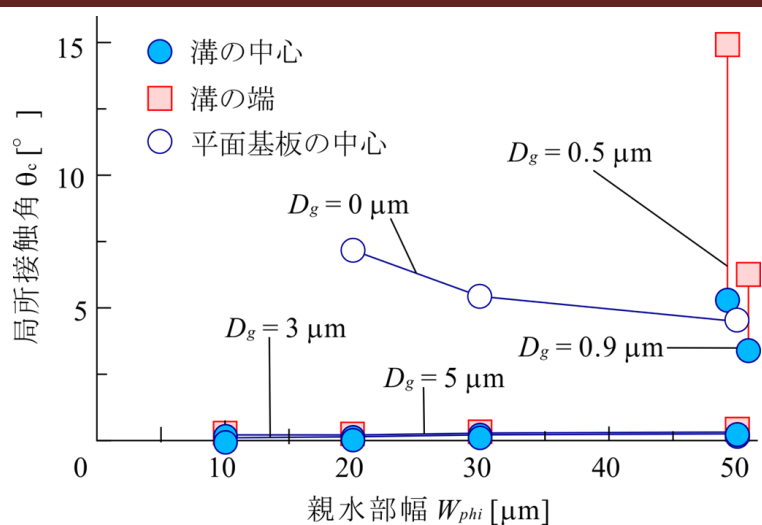


図 2-27 溝深さ  $D$  と親水部幅  $W$  が局所接触角に与える影響  $\theta_c$

上記結果より親水・疎水・溝構造における局所接触角が明らかになった。微粒子整列において低速で引き上げる場合には、液滴の強制ぬれが発生しないと仮定し、次節にてぬれ広がり形状および局所接触角の結果を元に微粒整列開始条件の検証を行う。

### 2.3.4 微粒子整列および整列開始条件の検証

懸濁液のぬれ広がりおよび整列開始条件の検証のために作製した親水・疎水パターンを設けた溝構造基板を用いて、溝幅及び深さが微粒子整列幅に及ぼす影響を調べた。溝幅および溝深さは図 2-27 に示すように局所接触角に影響を及ぼす。整列条件を表 2-4 に示す。

表 2-4 整列条件

微粒子材質	ポリスチレン, Silica
微粒子径	1 $\mu\text{m}$
粒子濃度	1 wt%
引き上げ速度	4 $\mu\text{m/s}$
引き上げ角度	30 $^{\circ}$

図 2-28 は溝幅を 50  $\mu\text{m}$  で一定とし、溝深さを変化させた時の整列状況の違いを示す。図 2-28(a)は深さ 900 nm、同図(c)は 400 nm の溝にポリスチレン(PS) 1  $\mu\text{m}$  が整列した様子を、同図(b)は深さ 800 nm、同図(d)は 450 nm の溝にシリカ 1  $\mu\text{m}$  が整列した様子をそれぞれ示す。図 2-28(a)では PS 微粒子が溝部全体に密に整列している様子が見て取れる。これは局所接触角が溝部壁面付近においてもほとんど変わらず微粒子が溝部まで移動することができたためである。同図(c)は同図(a)に比べて溝が浅いため、整列幅が短くなったと考えられる。材質が異なるシリカの場合も同様の傾向が見られ、微粒子整列幅は溝部深さが浅い図 2-28(b)よりも同図(d)の整列幅が短くなっていることがわかる。これらの結果より、図 2-27 で示した壁面近傍における局所接触角の違いを考慮すると、局所接触角が臨界局所接触角よりも大きくなったため、壁面近傍において整列しなかったことが示された。

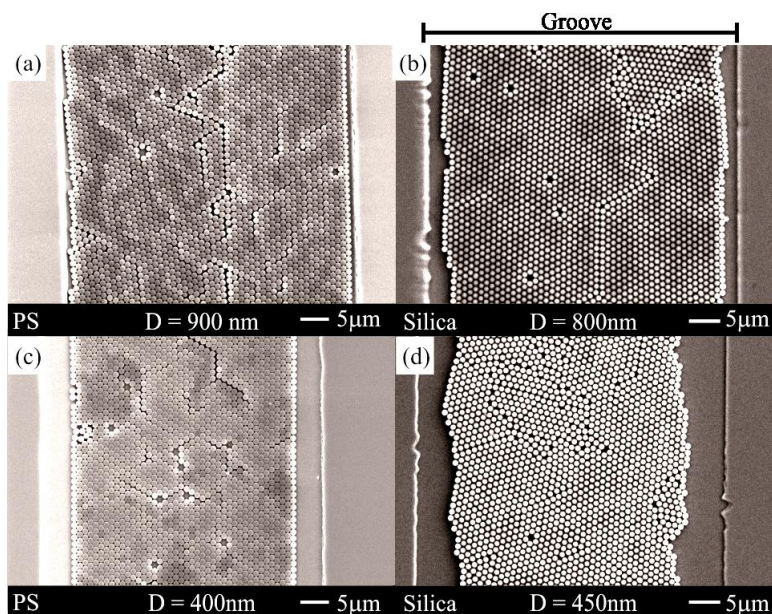


図 2-28 構造寸法および粒子の材料が清冽に与える影響

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

また、図 2-29 に親水溝部の深さの違いが微粒子整列幅に与える影響を示し、また基板における局所接触角  $\theta_c$  が  $6^\circ$  以下になる幅も併記した。グラフより、溝深さが深くなるに連れて PS とシリカどちらの微粒子も整列幅が増加しているのがわかる。溝深さが  $900\text{ nm}$  より深くなると、微粒子は溝幅いっぱいには単層または多層に整列したことがわかる。溝深さが浅い場合は、平面上の親水・疎水パターン整列に近づいていくことがわかった。また、溝深さに加えて微粒子の違いによっても整列幅に影響を及ぼすことがわかった。PS においては臨界局所接触角に対応する幅とほぼ一致して整列した一方で、シリカの場合は整列幅が狭くなった。これは、材料依存による静電相互作用力等が影響をしたため、液中における粒子間距離が大きくなり最終的な整列幅が減少してしまったためだと考えられる。

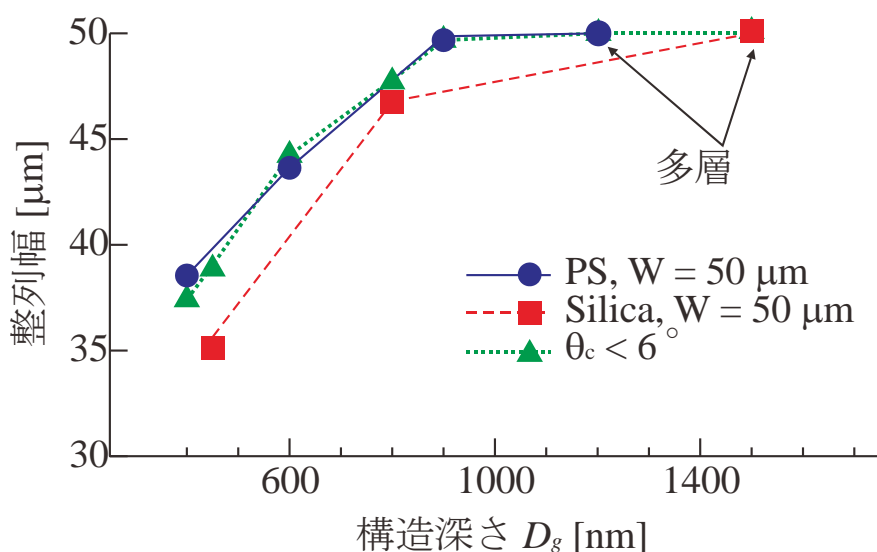


図 2-29 構造深さと整列幅の関係

これまで、疎水部の接触角を一定としてきたが、疎水部の存在はぬれ広がり形状に大きく作用し、結果として親水部の接触角にも作用し、局所接触角も大きくなる。そのため、疎水部の接触角の違いがぬれ広がりを与えた微粒子整列に及ぼす影響を調べた。疎水部の接触角は前述したようにコンタクトプリント時間を調整することで  $60^\circ \sim 108^\circ$  で調整した。基板は、接触角の影響が顕著に出るように溝深さ  $400 \sim 450\text{ nm}$ 、溝幅  $50\ \mu\text{m}$  の基板を利用した。

図 2-30 に疎水部の接触角が異なる場合の整列結果を示す。同図(a)は、疎水部の接触角が  $60^\circ$ 、同図(b)には接触角が  $108^\circ$  の時の整列結果をそれぞれ示す。同図(a)では微粒子が溝部全面に整列しているものの、溝ではなく疎水部にも整列してしまっている。疎水部の接触角  $60^\circ$  は、臨界局所接触角よりも高いためこの部分には整列しないと考えられるが、

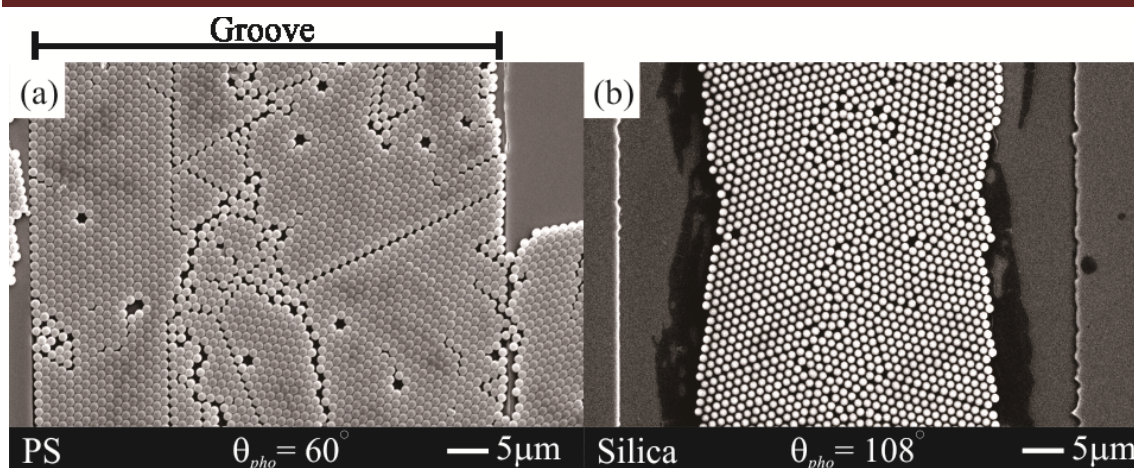


図 2-30 疎水部接触角の違いが整列に与える影響

図 2-31 左図に示すように疎水部の液体もまた親水部の懸濁液によって引っ張られているため巨視的にみた接触角と局所接触角は異なると考えられる。これまでの実験結果より  $70^\circ$  未満の接触角において疎水部の局所接触角が低下していることが経験的に確認されている。そのため、巨視的な接触角が高い場合においても整列してしまったと考えられる。一方、図 2-30(b)の場合は、図 2-28(d)と比べて疎水部によって親水部の懸濁液が引っ張られる力が大きくなり、親水溝部における局所接触角も増加してしまい、臨界局所接触角以下の角度を持つ懸濁液の範囲が狭くなり、整列幅に影響を与えたのだと考えられる。

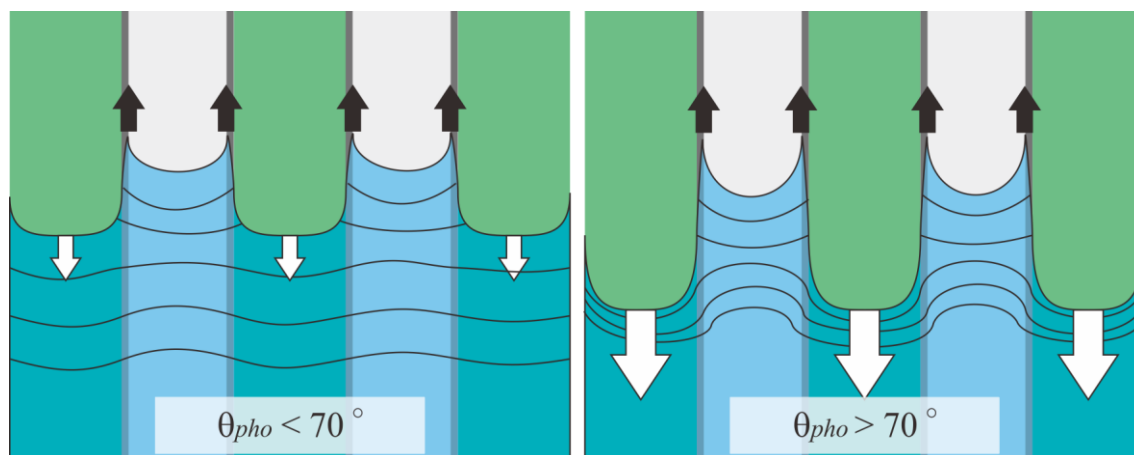


図 2-31 疎水部接触角の違いがぬれ広がりを与える影響

第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と  
ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

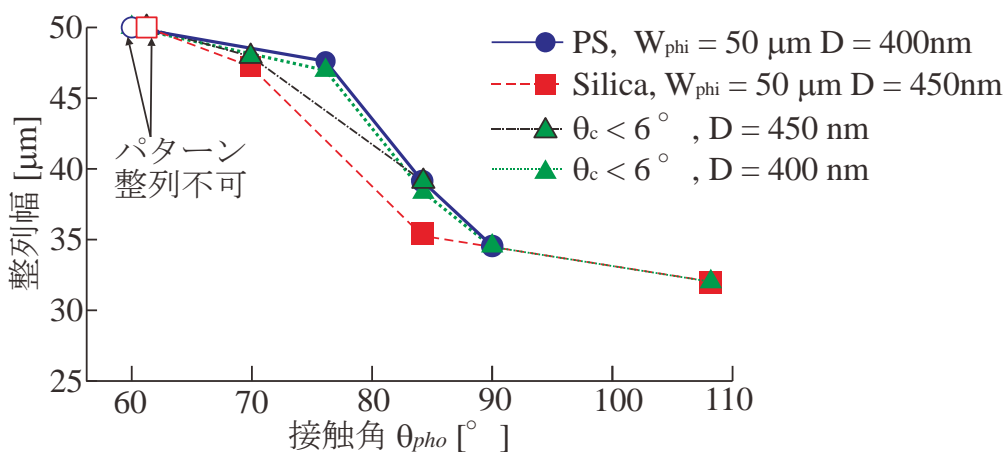


図 2-32 疎水部接触角の違いが整列幅に与える影響

疎水部接触角が整列幅に与える影響および基板の臨界局所接触角を図 2-32 に示す. 図より疎水部の接触角が大きくなるにつれて, 整列幅が小さくなることがわかった. 一方, 接触角が  $70^{\circ}$  未満の時, 微粒子は親水部への選択的に整列することなく疎水部にも整列しまっていた.  $70\sim 80^{\circ}$  の時, 最も溝幅にいっぱい整列したことがわかった. このことより, 疎水部の接触部が局所接触角に影響を与えて, 影響を受けた局所接触角によって整列幅および整列の選択性に大きく影響を与えることがわかった.

上記の結果より, 微粒子整列幅は局所接触角が関係していることがわかり, 臨界局所接触角以下の範囲においてのみ微粒子が整列することが示された. また同時に, 前述した微粒子開始条件が有用であることが示された.

## 2.4 本手法の適応範囲

前節でモデルの検証を行い、モデルが概ね正しいことが明らかとなった。モデル化を行うことにより、微粒子整列に関する力学因子が明らかとなった。加えて、ぬれ性パターンを利用した微粒子整列には図 2-33 に示すような、プロセス条件や力学的な因子の関係が存在することがわかった。微粒子パターン整列は、さまざまな因子の上で成り立っており、調整可能なパラメータを制御することで、所望のパターンや単層や多層などの整列形態を変化させることができると考えられる。しかし、これまでに微粒子の材質や粒径そして、引き上げ速度が 1 mm/s を超えるような整列はこれまでに行われておらず、本手法の適応範囲が不明確であった。

そこで本節では、微粒子の直径や材質および引き上げ速度を大きく変化させ微粒子整列に与える影響を明らかにするとともに、ぬれ性パターンを利用した微粒子整列技術の適応範囲について示していく。

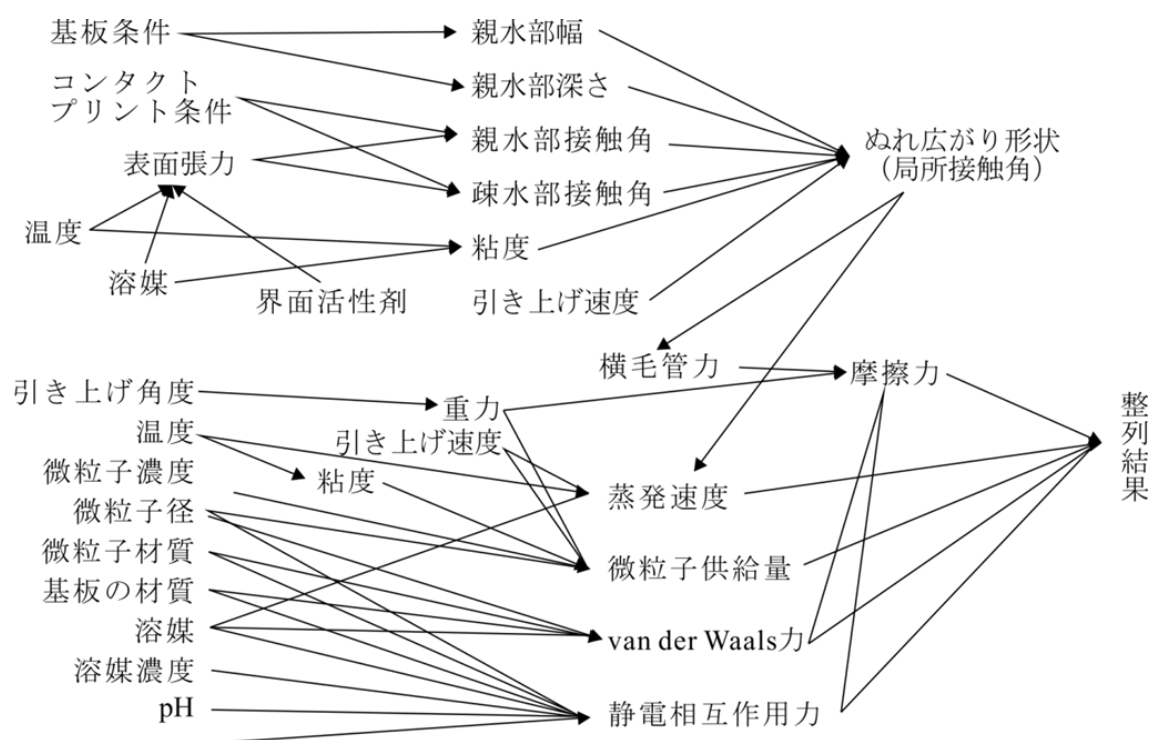


図 2-33 ぬれ性パターンを利用した微粒子整列における相関図

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

微粒子の直径および材質について本手法の適応範囲について明らかにするために、直径および材質の異なる微粒子を用いて自己整列を行った。表 2-5 に基板条件および引き上げ条件などの実験条件を示す。

表 2-5 実験条件

基板	Si ウエハ
親水部幅	50 $\mu\text{m}$
疎水部接触角	105 $^{\circ}$
親水部接触角	5 $^{\circ}$
微粒子材料	PS, Silica, SnO
粒子径	20 nm ~ 1 $\mu\text{m}$
粒子濃度	1 wt%
引き上げ速度	4 $\mu\text{m/s}$
引き上げ角度	30 $^{\circ}$

図 2-34(a)は、引き上げ時における親水・疎水パターンのぬれ広がりの様子を示している。干渉縞パターンより前記した通り懸濁液が3次元的な形状を持ってぬれ広がっている様子が分かる。また、微粒子は液体の界面より力を受け、パターン幅よりも微粒子の整列待機している幅が短くなっていることが分かる。そして、前節よりこの液体界面からの力より微粒子と基板間の摩擦力などの力が上回る時、微粒子は整列が開始することが分かっている。

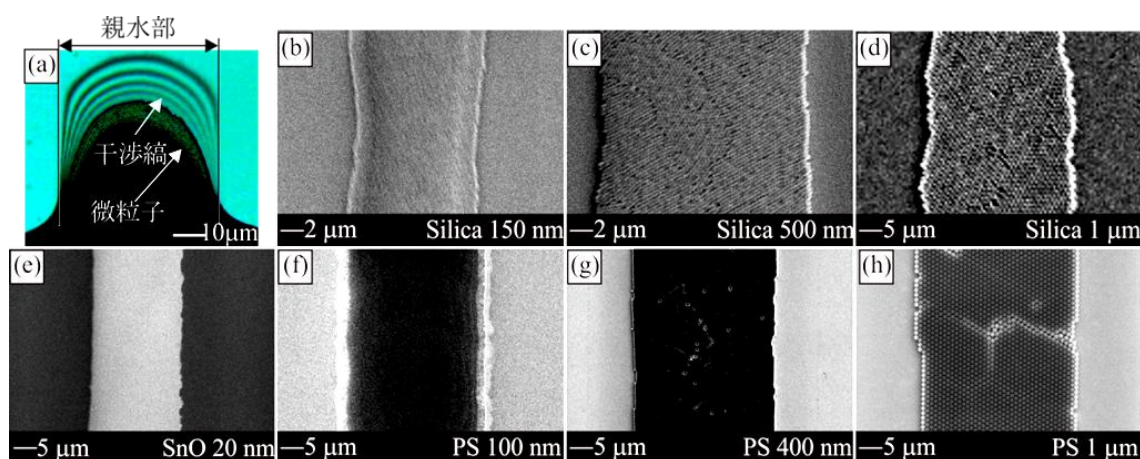


図 2-34 整列時の様子と様々な粒子径における整列結果

微粒子整列結果を図 2-34(b) ~ (h)にそれぞれ示す。図(b) ~ (d)はシリカ 150 nm, 500 nm, 1  $\mu\text{m}$ , (e)は酸化スズ 20 nm, (f) ~ (h)はポリスチレン 100 nm, 400 nm, 1  $\mu\text{m}$  がそれぞれ列状に整列している様子を示す。全ての条件において微粒子は列状に整列していることが分かる。



(b), (e), (f)より直径が 200 nm 以下になると、微粒子は単層ではなく多層に整列する傾向が見られた。これは(a)に示すように液膜は高さが場所によって異なり中央部が高くなっているために、親水部の中央付近において微粒子が多層に整列するということが分かった。また(c), (g)の 400 ~ 500 nm の場合は、どちらの場合も単層に整列していることが分かった。(d), (h)の直径が比較的大きな場合、シリカのみが多層となり、ポリスチレンにおいては単層になることが分かった。これらは、微粒子の材質の影響を受けたためであると考えられるが、どちらの場合においても整列が可能であることが分かった。上記で得られた結果より、直径が 1 $\mu$ m 以下における微粒子は、材質や直径によらずに整列が可能であることが分かった。

しかしながら、微粒子の直径が 1  $\mu$ m よりも大きくなる場合、図 2-35 左上図に示すように微粒子は整列しなかった。これは、図 2-35 左下図に示すように、微粒子の直径が大きいため液体の界面から受ける力の角度が変化し、界面から受ける力が液体中へと押し戻す方向に大きく作用したため微粒子が整列しなかったのだと考えられる。そこで、引き上げ速度を 4  $\mu$ m/s から 1 mm/s に変化した場合の整列結果を図 2-35 右上図に示す。図より微粒子が左図と異なり、親水部に選択的に列状に整列していることが分かる。引き上げ速度が大きくなると、乾燥速度が追い付かず液体は粘性によって引き伸ばされる。この時、図 2-35 右下に示すように微粒子は液滴が引き伸ばされた事によって、界面から受ける力の角度が液体側に押し戻そうという方向よりも基板に押しつける方向の力が大きくなるように変化する。これによって微粒子は、液体によって押し戻されることなく整列が可能となると考えられる。

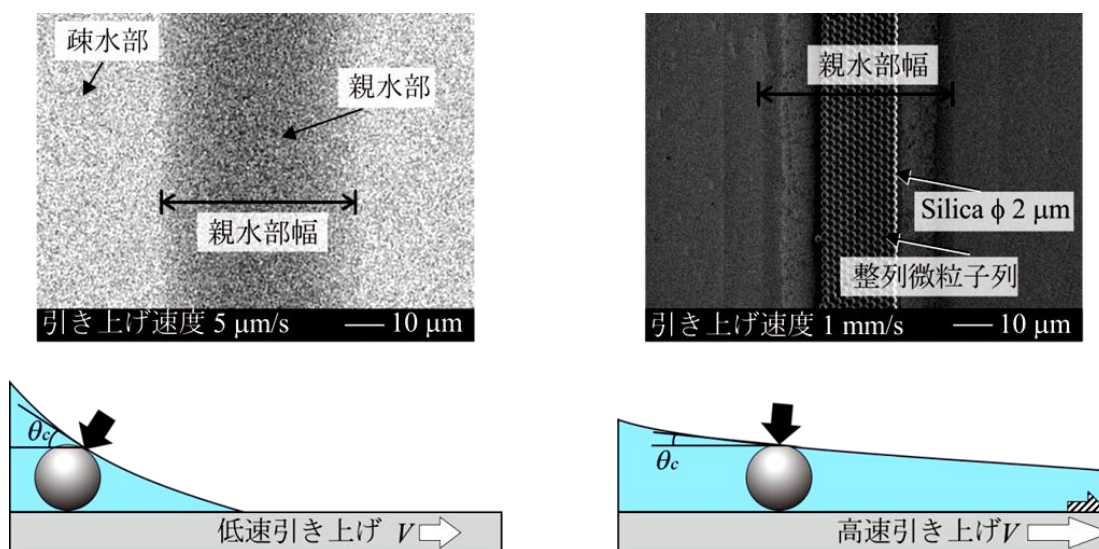


図 2-35 整列結果の SEM 画像と整列時に界面から加わる力の模式図

## 第2章 微粒子整列開始条件のモデル化と ぬれ性パターンによるパターン整列の適用範囲

上記の結果より、整列形態に違いはあるものの速度を変化させることで、親水部を強制的にぬれ広げさせることで粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  を超える微粒子においても整列させることが可能となることが分かった。

上記で得られた結果及びこれまで研究で得られた結果をまとめると、ぬれ性の違いを利用した低速における微粒子整列の場合、微粒子の直径は数 nm から  $1\ \mu\text{m}$  程度までであることが分かった。さらに、引き上げ速度を速くして液体の強制的なぬれを用いることで、粒子径は、数  $\mu\text{m}$  以上の場合でも可能となる。しかし、数十  $\mu\text{m}$  以上となる場合、材料の質量と溶媒の質量にもよるが多くの粒子は沈殿してしまうため、適用範囲としては十数  $\mu\text{m}$  以下であると考えられる。整列幅に関しては、小さな粒子の方が図 2-34(a)に示すような液体の先端部まで移動することが出来るため、より幅の狭いパターンにおいても整列が可能だと考えられる。一方で、粒子径が大きくなるにつれて最小整列幅は大きくなると考えられる。親水・疎水パターンにさらに溝構造を設けることで、より整列幅が狭い場合でも、粒子径の大きな場合においても整列が可能となることが確認されており、選択的微粒子整列の適用範囲をまとめると図 2-36 に示すようになると明示できる事が分かった。

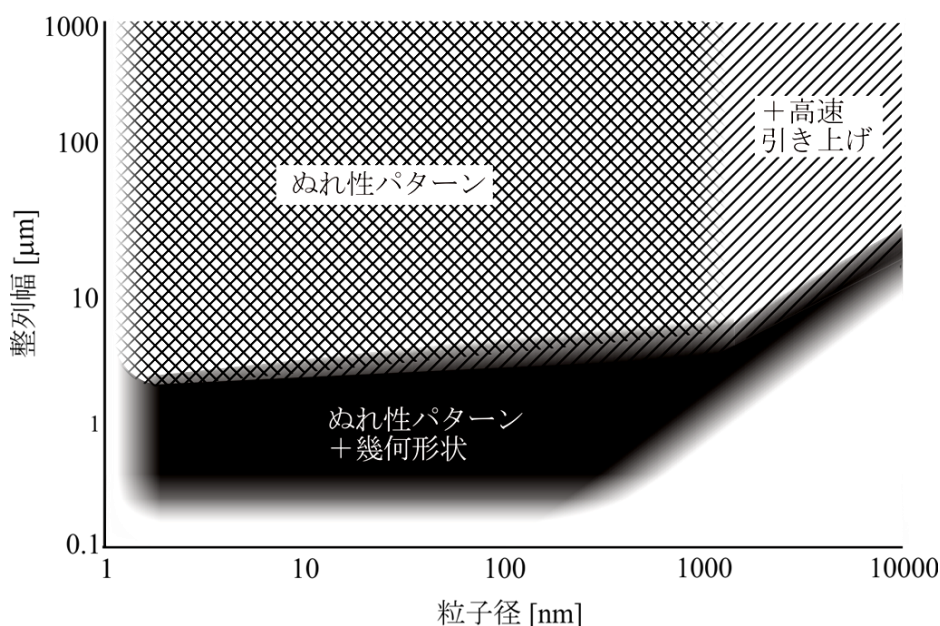


図 2-36 親水・疎水パターンを利用した整列技術の適用範囲

また、以上までの結果をまとめると直径や材質や所望のパターン寸法を無視して、一概に条件を示すことは不適であるが、最終的な単層或多層を制御した整列結果を得るための条件の傾向としては表 2-6 に示すようなことが言える。親水部接触角は小さい時ほど整列が開始され、疎水部接触角は  $70^\circ$  。局所接触角は、前述した臨界接触角以下になるように設定してあげることで、整列が開始される。そして、引き上げ速度が遅い時または微粒子濃度が大きく、静電相互作用が小さい時、微粒子は多層に整列される。そして、前章で示したように、局所接触角などのバランスがとれた際に微粒子は単層に整列する。

表 2-6 整列結果に与える影響

基板	親水部接触角	大きい	小さい	小さい
	疎水部接触角	大きい	大きい	大きい ( $\theta_{\text{pho}} > 70^\circ$ )
	親水部幅	狭い	狭い	広い
	局所接触角	大きい	小さい	小さい
懸濁液	微粒子径	大きい	小さい	小さい
	微粒子濃度	低い	低い	高い
	静電相互作用力	高い	高い	低い ( $\zeta < 50\text{mV}$ )
引き上げ条件	引き上げ速度	…	速い	遅い
	引き上げ角度	大きい	小さい	小さい
	蒸発速度	…	速い	遅い
整列結果	整列形態	未整列	単層整列	多層整列

## 2.5 結言

本章では、ぬれ性パターン基板およびぬれ性パターンを設けた溝構造基板を作製するとともに、複雑なぬれ広がり形状を観察した。作製した基板を用いて液体のぬれ広がり高さおよび局所接触角を計測した。微粒子整列に関する力学について整理を行い、微粒子整列開始条件をモデル化すると同時に検証を行った。検証結果より、提案したモデルが妥当であることが示された。さらに、本手法の微粒子径および整列幅に関して適用範囲を示すとともに、欠陥の発生メカニズムについて考察を行った。

そのうえで以下の指針について明らかにした。

- (1) 親水・疎水パターンを設けた溝構造の場合においても、従来の毛管上昇則と同様に、溝深さおよび溝幅に反比例するという傾向を明らかにした。
- (2) 微粒子整列開始条件を力学的にモデル化し、微粒子整列の開始および整列幅には局所接触角が影響することを明らかにした。
- (3) 所望の寸法に整列させるのには、微粒子径よりも溝が深いと微粒子を寸法通りに整列させることが出来ることがわかった。
- (4) 本手法は、直径が数 nm ~ 十数 $\mu\text{m}$  の微粒子まで適応可能であることがわかった。
- (5) 単層または多層でのパターン整列結果を得るための指針を示した。

---

## 第 3 章

# 曲面上への微粒子整列

### 3.1 緒言

機能を有する各種材質の微粒子を整列させた構造体で、センサを始めとする各種デバイスが製作されるようになっている[22-27]。前章までに示したように、微粒子構造体は、自己組織化を利用した方法を用いることで微粒子を分散させた懸濁液から基板を引き上げるだけという簡単なプロセスで構造を製作できる。そして、基板を引き上げる前に基板上にぬれ性パターンニングを施しておき、ぬれ広がりを制御することで、場所を特定した構造製作も可能になっている。

微粒子整列はこれまで平面基板上への適用が進められてきた[22-34]。このような微粒子構造を三次元構造上に配置することができれば、デバイスのさらなる高密度化や従来にない機能の発現が可能と考えられる。図 3-1 に三次元構造体上への微粒子整列の例を示す。図 3-1(a)のように大きな矩形溝を有する基板上へ整列させることで、高い表面積を利用した高効率な反応場への利用が可能なる。また、図 3-1(b)に示すように、凸レンズのような光学素子上への微粒子整列が可能となれば、高い表面積と光学素子を組み合わせたデバイスの作製が可能となる。そして、さらに図 3-1(c)のような光ファイバーのような円柱構造体上に所望の位置へ微粒子をパターンニングすることができれば、特定の光だけを伝播するデバイスが可能となると考えられる。このように三次元構造体上へ微粒子を整列させることで、これまでの微粒子応用の拡大が可能となるが、その適用はほとんど行われていない。そして、円柱構造体への微粒子パターン整列も未だに行われていない。

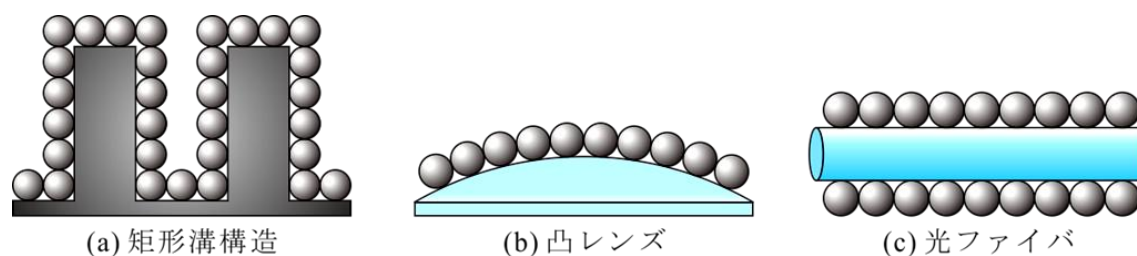


図 3-1 微粒子構造体を有する三次元構造体

図 3-2 に三次元構造体における微粒子整列の諸課題を示す。本手法は、微粒子を分散させた水性懸濁液に親水性基板を浸した後に引き上げ、接触部にぬれ広がった懸濁液の乾燥に伴って微粒子同士が横毛管力で最密構造を取るよう自己整列することが原理となる。同図左に示すように、平面基板や円筒の長手方向の場合は一様なぬれ広がり乾燥が継続するのに対し、同図右に示すような場所ごとで形状の変化する場合は接触線の後退速度が場所ごとに異なり、結果的にぬれ広がり乾燥状況が場所ごとに変動する。整列中の微粒子は表面張力の影響に加えて静電相互作用力などの影響を受けるため、整列メカニズムはさらに複雑になる。これを事前に予測するためには、

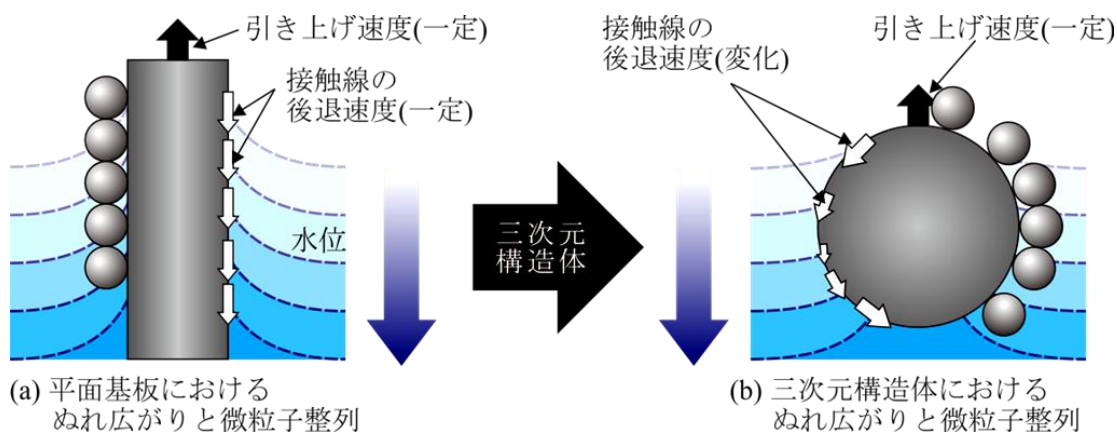


図 3-2 三次元構造体における微粒子整列の問題点

三次元構造体へのぬれ広がり状況と整列のモデル化を行う必要がある。接触線の後退速度を明らかにすることで、三次元構造体上への均一整列への設計指針が明らかになると考えられる。そして、後退速度を考慮し場所ごとで引き上げ速度を変化させることによる高い生産性を有したままで微粒子の均一整列が可能となると考えられる。

また円柱構造体上への微粒子パターンニングには、図 3-3 に示すように曲面構造上へのぬれ性パターンを作製する必要がある。しかし、ぬれ性パターンの転写条件が平面基板と異なるため、平面基板で明らかとなった転写条件が整列に与える影響が不明確である。

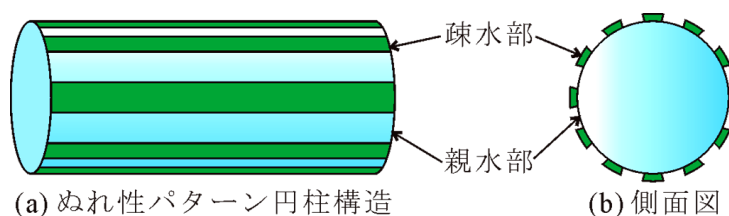


図 3-3 ぬれ性パターンを有する円柱構造

そこで本章では、微粒子整列技術を三次元構造体上へと拡張するための足掛かりとして、まず曲面構造体へと拡張することを目的とし、(1)曲面構造の例として円柱を選定し、形状の変化する円柱の短手方向のぬれ広がり基礎特性を調べ、(2)円柱構造体における接触線の後退速度のモデル化を行い、そして、(3)円柱側面および凸レンズ表面への微粒子整列を行ってモデルの検証を行う。また、形状の変化しない長手方向の整列では、(4)曲面へのコンタクトプリントを行い、(5)曲面パターン整列を行うことを本章では目的とする。

## 3.2 曲面上の接触線の後退速度のモデル化

本節では、場所ごとで形状の変化が整列に与える影響を明らかにするために円柱の短手方向への引き上げを行い、場所ごとで変化する接触線の後退速度のモデル化を行い、円柱及び凸レンズを用いて上記で得られた結果の妥当性を検証していく。

### 3.2.1 引き上げによるぬれ広がり形状と接触線の後退速度の測定

曲面上での懸濁液のぬれ広がり挙動を明らかにするために、三次元曲面構造の例として円柱構造を用いてぬれ広がり形状が空間的・時間的に変化する接触線の後退速度の測定を行った。長手方向の引き上げでは、場所毎のぬれ広がり形状は一定となるため、本研究では空間的・時間的に変化する短手方向での引き上げを行った。

前章でも示したとおり液体のぬれ広がり、液体と接する基板の構造寸法が大きくなるにつれて重力の影響を受けて表面張力の支配的な影響は弱まる。液体が重力によって影響を受ける横方向の長さは毛管長 $\kappa_c^{-1}$ として、以下の式で表される[118-119]。

$$\kappa_c^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g} \quad (3.1)$$

$\gamma$ は液体の表面張力、 $\rho$ は液体の密度、 $g$ は重力加速度である。水の場合は、毛管長は、2~3 mm程度となることがわかっている。さらに親水性平面基板に液体がぬれ広がり、上昇する高さは、以下の式で表される。

$$H = \sqrt{2}\kappa_c^{-1}(1 - \sin \theta)^{1/2} \quad (3.2)$$

$H$ は液体の上昇高さ、 $\theta$ は基板と液体の接触角をそれぞれ表している。つまり液体が最大にぬれ広がる場合においても、 $\sqrt{2}\kappa_c^{-1}$ 程度であることがわかっている。そのため検証には、上記の値よりも大きな直径5 mmを選定した。実験環境は、前章と同様に温度23°C、湿度が50%に常に保持されているクリーンルーム内にて行った。さらに外乱を除去するために引き上げ実験時は、防風フードで装置を囲い防振台上で行った。

測定条件を表3-1に示す。円柱は、測定前に十分に洗浄を行い清浄にした。洗浄した透明容器に超純水を入れて、円柱を水に浸漬させた後に垂直に引き上げる。液体のぬれ広がり形状および後退速度の測定方法を図3-4に示す。円柱の引き上げ速度は、粘性力が支配的になり液膜が形成されないよう低速とし、円柱をのせる部分からの影響を受けまいよう十分に離すように円柱を固定し、また容器壁面からも同様に十分に離した。引き上げ時の様子は図3-4右上図のようになっており、平面基板と異なり液面の形状が円柱の移動に合わせて変化していくことが観察された。接触線の後退速度は、動画をグレースケールに変換後コントラスト調整処理を行い、フレーム毎の接触線の変位量より算出した。



表 3-1 測定条件

円柱材料	石英ガラス
直径 $D_c$	5 mm
溶液	超純水
引き上げ速度 $V_c$	100 $\mu\text{m/s}$
表面張力 $\gamma$	0.072 N/m

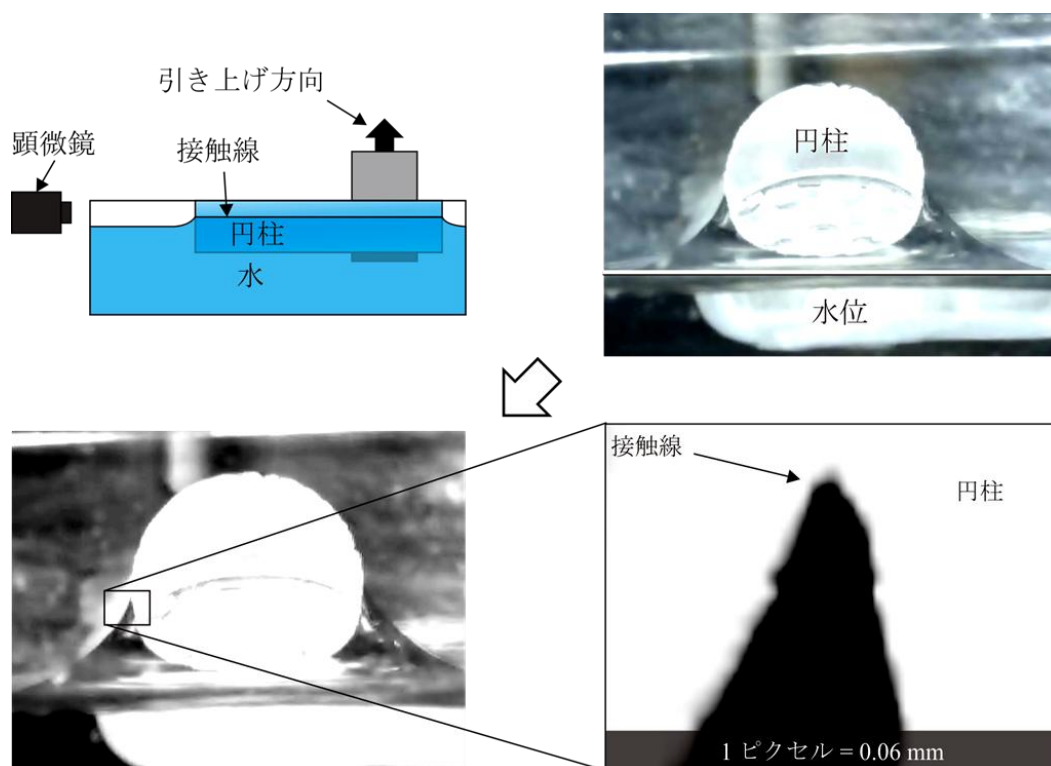


図 3-4 測定方法と円柱状へのぬれ広がり顕微鏡画像

後退速度の評価には接触線の後退速度と引き上げ速度の比を用いた。円柱の中心と水が接触している位置の線分と引き上げ方向がなす角を傾斜角とし接触位置傾斜角 $\varphi$ とし、図 3-5 に接触位置傾斜角 $\varphi$ による速度比を示す。 $\varphi$  が  $60^\circ$ 以上において引き上げ速度と接触線の後退速度がほぼ同じになることがわかった。また  $60^\circ$ 未満においては角度が小さくなればなるほど、引き上げ速度に対して後退速度が大きくなることがわかった。これは $\varphi$  が小さいため接触線の垂直方向の変位量は変わらないが形状に沿った変位量は大きく異なり、垂直方向に対して曲面の空間変化率が安定となった  $50^\circ$ 付近から引き上げ速度と同等の速度となったと考えられる。また、 $120^\circ$ 付近において、容器の水と円柱へぬれ広がっている液膜が破断したのを確認した。

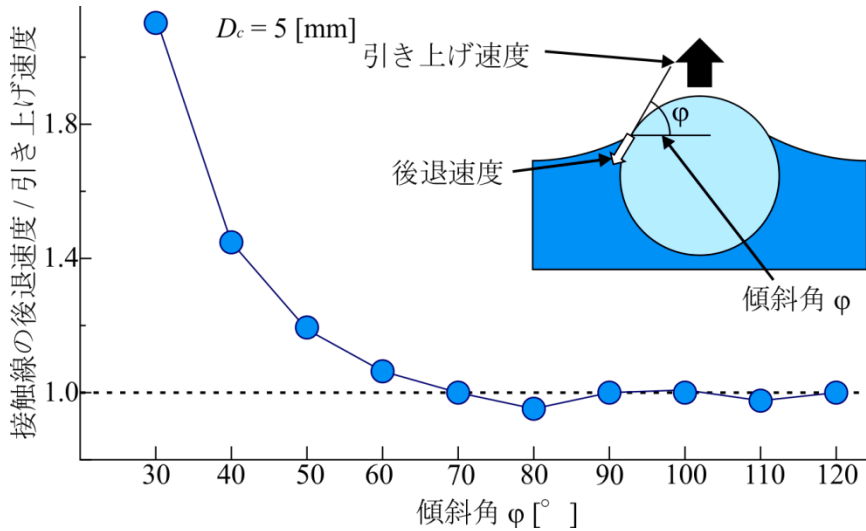


図 3-5 傾斜角における接触線の後退速度と引き上げ速度の関係

上記の結果より，液体は基板が曲率を持つ場合において接触線の後退速度が空間的・時間的に変化していくことが確認されたが，測定条件の調整範囲は限られるため，以降にて解析を用いてさらなる調査を行う。

### 3.2.2 接触線の後退速度解析

より広範囲の条件で接触線の後退速度を明らかにするために，有限要素法を利用した解析ソフトである COMSOL Multiphysics を用いて解析を行った。液体の入った容器から円柱構造を引き上げることをモデル化するために，Navier-Stokes 方程式を Phase-Field 法を用いて解くことで気液二相流でのぬれ広がり形状の解析を行った。解析モデルを図 3-6 左図に示す。解析モデルは計算負荷軽減のため線対称とし，解析領域は上記および以降にて用いた懸濁液の容器の大きさと同じになるように設定した。また，その他解析条件は表 3-2 に示し，上記で行った引き上げ条件と一致するように行った。図 3-6 右図に円柱の直径が 5 mm における解析結果を時系列で示している。液体が円柱表面をぬれ広がりながら時々刻々と後退していく様子が見られる。接触位置傾斜角が 120°程度になるところで円柱側と容器側に液体が破断することが観察され，図 3-4 で示した結果と一致した。

表 3-2 解析条件

直径 $D$	1, 2, 5, 10 mm
表面張力	0.072 N/m
流体密度	997.5 kg/m <sup>3</sup>
粘性係数	0.001 Pa·s
接触角 $\theta$	7.5, 10, 12.5, 15 °
流出速度	100 μm/s

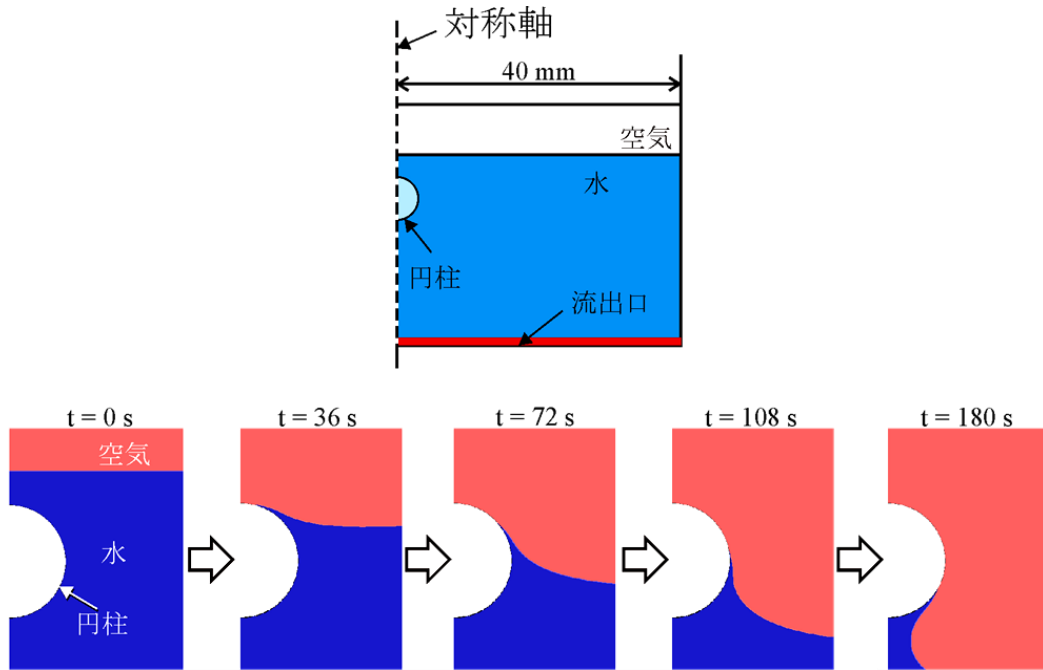


図 3-6 境界条件およびぬれ広がり解析結果

図 3-7 に接触位置傾斜角  $\phi$  が  $20 \sim 120^\circ$  の範囲における直径の違いが後退速度に与える影響を示す。直径が毛管長よりも十分に長い場合、実測値と同様に接触位置傾斜角  $\phi$  が  $50^\circ$  以下において後退速度が大きくなることが示された。直径がさらに大きい  $10 \text{ mm}$  の場合、 $5 \text{ mm}$  の場合と同様の傾向となり引き上げ速度と後退速度が大きくずれることが確認され、そして接触位置傾斜角  $\phi$  が  $0^\circ$  付近においては後退速度と引き上げ速度の比が  $5$  程度に収束することが確認された。

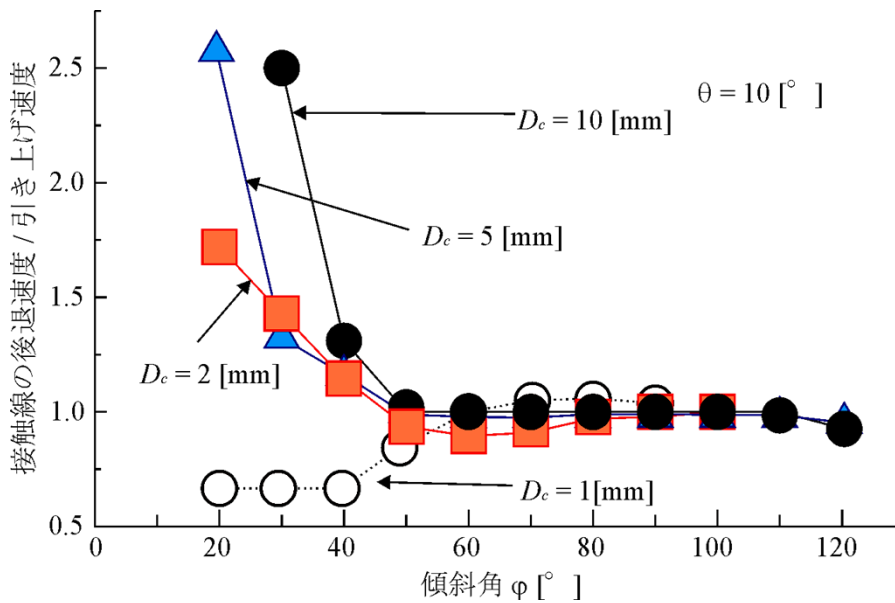


図 3-7 接触位置傾斜角および直径の違いが後退速度に与える影響

### 第3章 曲面上への微粒子整列

一方で直径が小さくなるにつれて、後退速度が引き上げ速度に近づくことがわかった。これは、直径が小さいため接触位置傾斜角が小さい場合においても、水平面との距離が近いこと上部においても後退速度と引き上げ速度が近づいたと考えられる。そして直径が小さい場合では、 $90^\circ$ 付近で円柱側と容器側に液膜が破断することが確認された。

また図 3-8 に円柱と液体の接触角 $\theta$ の違いが接触線の後退速度に及ぼす影響を示す。接触角の異なる場合でもほぼ同様な傾向を示し、接触位置傾斜角 $\varphi$ が $60^\circ$ より小さくなればなるほど、後退速度と引き上げ速度の差が大きくなっていくのがわかる。接触線が水平面から十分に離れている場合、後退速度は接触位置傾斜角に大きく依存していることが明らかとなった。

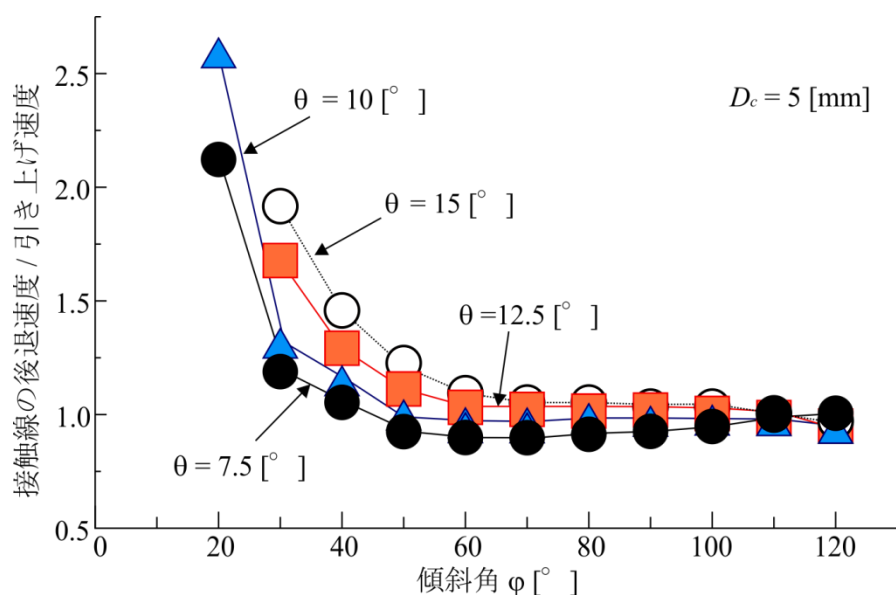


図 3-8 円柱と液体の接触角 $\theta$ の違いが接触線の後退速度に及ぼす影響

### 3.2.3 接触線の後退速度のモデル化

上記の結果より、接触線の後退速度には、引き上げ方向と接触線の接触位置のなす角が影響をすることがわかった。図 3-8 左図に示すように円柱のような曲面構造と引き上げ方向のなす角、引き上げ速度と接触線の後退速度  $V_r$  の関係は次式のようにモデル化できる。

$$V_r = V_c / \sin \varphi \quad (\theta > 0, D_c > \kappa_c^{-1}) \quad (3.3)$$

$V_c$  は基板の引き上げ速度、 $\theta$  は基板の鉛直方向からの角度、 $D_c$  は円柱の場合の半径をそれぞれ表しており、引き上げ方向と基板の角度が異なる場合の接触線の後退速度を表現することができる。液体は、移動時から静止時においてずり下がりが生じると考えられるが、今回は引き上げ速度も比較的低速としているため、そのようなずり下がりとは発生しないと仮定した。図 3-9 右図に、モデルから求められる接触位置傾斜角ごとにおける引き上げ速度と接触線の後退速度の関係を示す。実線は、式(3.3)をグラフに示したものであり、上記実験結果および解析と同様の傾向となることがわかる。

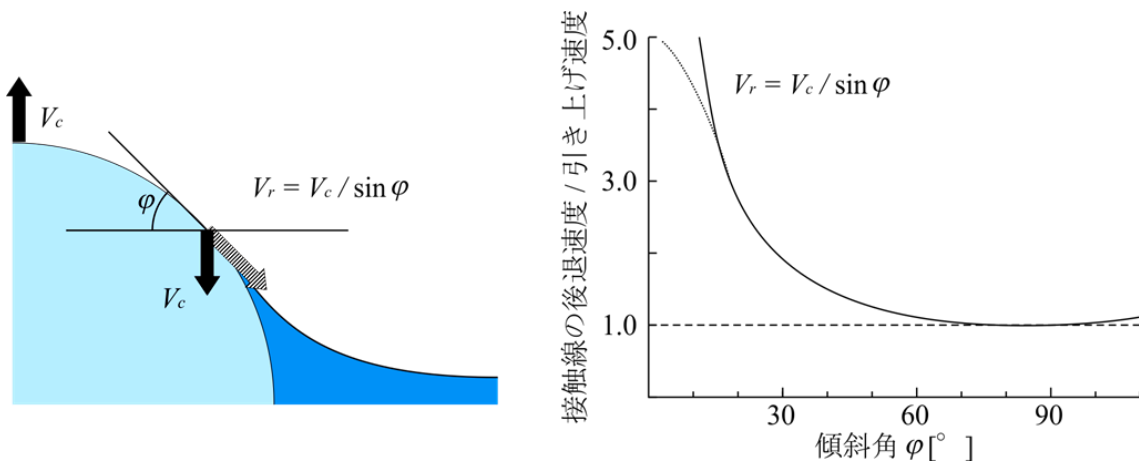


図 3-9 接触線の後退速度と引き上げ速度の関係と接触線の後退速度のモデル

しかし、実際には接触位置傾斜角  $\varphi$  が 0 付近において  $V_r$  は有限となる。破線は解析で得られた値を補足したものであり、実際にはこのように接触線の後退速度が推移していくと考えられる。後退速度と引き上げ速度の比が 5 程度に収束した理由として粘性力と表面張力のバランスによる影響が考えられる。角度が浅い場合、表面張力によって保持されていた液膜が破断し、液体は瞬時に引っ張られる。しかし、粘性力によって移動速度が制限されるため、5 程度という有限の値となったと考えられる。

### 3.3 三次元曲面上への微粒子整列

曲面上では引き上げ速度に対して接触線の後退速度が一定とならないことがわかり、曲面上における接触線の後退速度のモデル化を行った。そこで本節では、後退速度が微粒子整列に与える影響を明らかにし、従来のモデル式の拡張を行う。

#### 3.3.1 円柱構造上への短手方向における微粒子整列

後退接触角が微粒子引き上げの整列結果にどのような影響を与えるか検証を行う。微粒子引き上げ条件を表 3-3 に示す。微粒子にはシリカを用い、引き上げ中において沈殿が起こらないように粒子径 500 nm のものを利用した。また微粒子は、前章で説明したように溶液中において電気二重層を形成し、微粒子-基板間、微粒子-微粒子間において静電相互作用力が発生する[133-136]。静電相互作用力は微粒子の分散性に影響を及ぼし、静電相互作用力が小さいと凝集してしまうので、本研究では静電相互作用力を調整するためにリン酸緩衝液を利用し、pHは6.2となるように溶液を調整した。微粒子の分散性を向上させるために界面活性剤を添加する機会が多いが、ここでは上記ぬれ広がり の検証結果と比較し影響を観察するために添加しなかった。引き上げ速度は1 ~ 100  $\mu\text{m/s}$  の範囲で調整した。円柱材料には石英ガラス、円柱の直径は5 mm と2 mm のものを利用した。

表 3-3 微粒子整列条件

微粒子材料	シリカ
粒子径	500 nm
粒子濃度	1 wt%
溶液	リン酸緩衝液
pH	6.2
引き上げ速度	1 ~ 100 $\mu\text{m/s}$

図 3-10 に円柱上の微粒子整列結果及び球状微粒子が単層に密に整列した場合の被覆率を示す。図 3-10 左図は引き上げ速度の異なる場合における直径 5 mm、接触位置傾斜角  $0^\circ$  の位置における微粒子の整列の様子を示している。整列速度の違いによって微粒子が表面を被覆している面積が異なることが分かり、引き上げ速度が1  $\mu\text{m/s}$  (後退速度 5  $\mu\text{m/s}$ ) の場合には微粒子がほぼ全面に整列している様子がわかる。一方、引き上げ速度が5  $\mu\text{m/s}$  (後退速度 25  $\mu\text{m/s}$ ) の場合、微粒子が表面を被覆している面積が少なくなっているのがわかる。整列の評価として、微粒子が基板を覆う割合を示す被覆率を利用する。球状微粒子が密に整列した場合でも、図 3-10 右図の斜線部のように隙間があるため、単層整列時における最大の被覆率は約 90 %となる。被覆率の評価には光学顕微鏡及び電子顕微鏡を用いた。評価部は、傾斜角が  $0, 30, 60^\circ$  となる部分

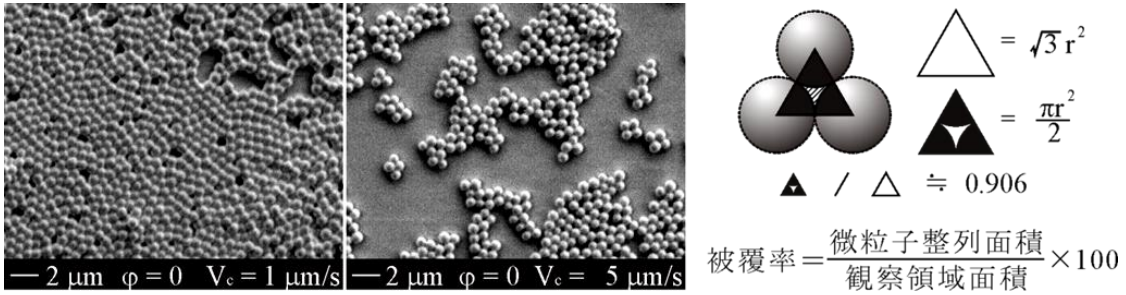


図 3-10 引き上げ速度が整列に与える影響と微粒子被覆率

とし、評価領域は、 $200 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$  とした。

図 3-11 に、直径が  $5 \mu\text{m}$  の場合における、式(3.3)より求められた後退速度が微粒子被覆率に与える影響および引き上げ速度で整理したものを示す。ただし、傾斜角  $0^\circ$  に関しては解析によって得られた値である引き上げ速度と後退速度の相対速度比 5 を用いた。後退速度は  $5 \mu\text{m/s}$  以下においては、どの角度においてもほぼ単層整列しているのが確認され、後退速度が速くなるにつれて微粒子被覆率が低下することがわかった。これは微粒子が十分に整列する前に懸濁液の接触線の後退が起き、整列部に供給される微粒子が減少したため、被覆率が低下したと考えられる。また引き上げ速度で整理した場合には、同じ引き上げ速度において被覆率のばらつきが大きくなっていることが見受けられた。このことより、曲面構造体上での微粒子整列は、引き上げ速度よりも、接触線の後退速度で整理したほうが正しいといえる。しかし、後退速度が同じでも、被覆率に小さな誤差が見受けられた。これらは、場所ごとで微粒子の供給量や蒸発速度が変化したため、誤差が生じたためだと考えられる。

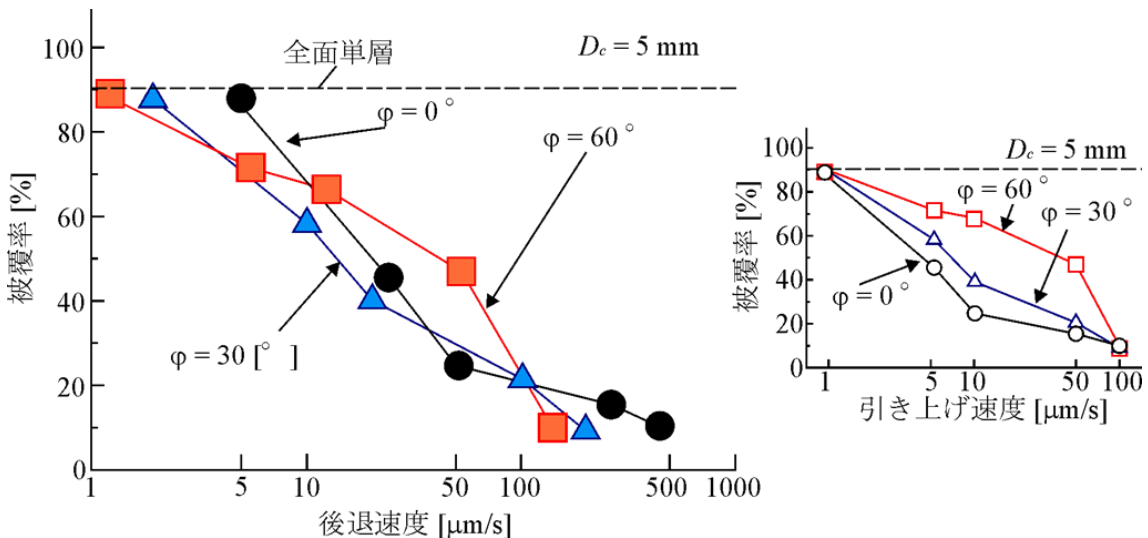


図 3-11 直径が  $5 \mu\text{m}$  における後退速度および引き上げ速度が整列に与える影響

### 第3章 曲面上への微粒子整列

一方、図 3-12 に直径が 2 mm の場合の後退速度および傾斜角が微粒子被覆率に与える影響を示す。図より直径が 5 mm の場合と同様に、引き上げ速度よりも後退速度が微粒子整列に大きく影響を及ぼしているのがわかる。後退速度が 5  $\mu\text{m/s}$  以下の時、図ほぼ単層整列しているのが確認された。後退速度が 100  $\mu\text{m/s}$  以上になると、直径 5 mm の場合と異なり、被覆率が大きくなった。これは直径が小さいため、懸濁液の接触線が後退する前に円柱側と容器側に液体が破断してしまったためだと考えられる。

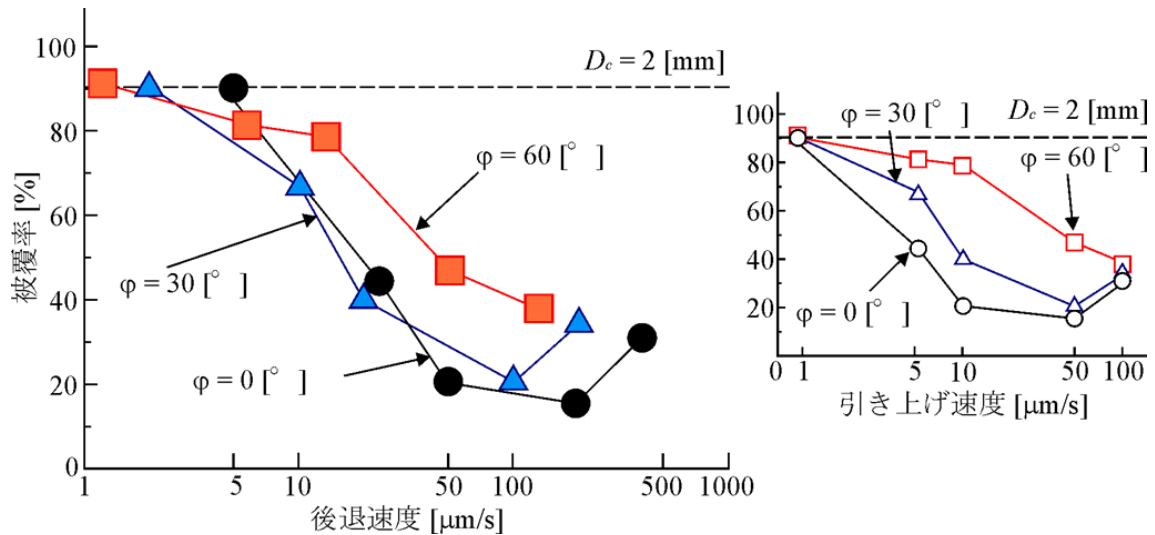


図 3-12 直径が 2mm における後退速度および引き上げ速度が整列に与える影響

上記の結果より、引き上げ速度よりも接触線の後退速度が微粒子整列に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。これまで平面基板上への整列において、微粒子の充填率 $\varepsilon_f$ の推定式は以下のように表されてきた。

$$\varepsilon_f = \frac{-\beta J_e \phi + V_c t (1 - \phi)}{V_c t (1 - \phi)} \quad (3.4)$$

$\beta$ は比例定数、 $J_e$ は蒸発速度、 $t$ は液膜の厚み、 $\phi$ は粒子の体積分率、ここで、 $V_c$ は基板の引き上げ速度とされるが、三次元構造体のように場所によって接触線の後退速度の異なる場合には、これを液面の後退速度  $V_r$ に拡張する必要がある。そして、引き上げ速度を場所ごとで後退速度に合わせることによって、連続的に変化する三次元構造体上への一様整列が可能になると考えられ、以下のように表現することができる。

$$\varepsilon_f = \frac{-\beta J_e \phi + V_r t (1 - \phi)}{V_r t (1 - \phi)} \quad (3.5)$$

上記の式は、連続的に変化する構造に適用できると考えられるものの、例えば矩形溝構造のように不連続性が強く、場所によって乾燥速度も異なる場合には、解析などによる後退速度の測定および乾燥速度の分布なども考慮する必要がある。



### 3.3.2 凸レンズ上への微粒子整列

モデル検証のために円柱からさらに奥行き方向への形状変化がある凸レンズ構造上へ微粒子整列を行った。用いたレンズ形状および引き上げ方向を図 3-13 に示す。レンズ材料は BK7 であり、微粒子などの条件は表 3 と同様である。レンズ上に微粒子を整列させる意図は、以降の章で述べるが蛍光ラベル化したタンパク質修飾微粒子を用いた生化学分析の感度向上を目指したものである。

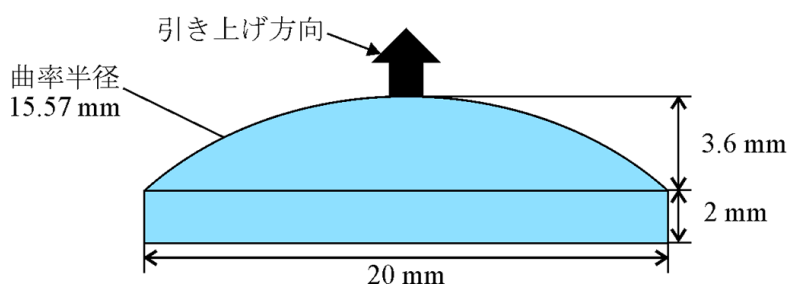


図 3-13 凸レンズの形状

図 3-14 に引き上げ速度が微粒子被覆率に与える影響および整列結果の様子を示す。図 3-14 は引き上げ速度および観察箇所が異なる部分の整列結果を表している。レンズ中心部においては、微粒子は速度が  $5 \mu\text{m/s}$  以上の場合円柱と同様に疎に整列するこ

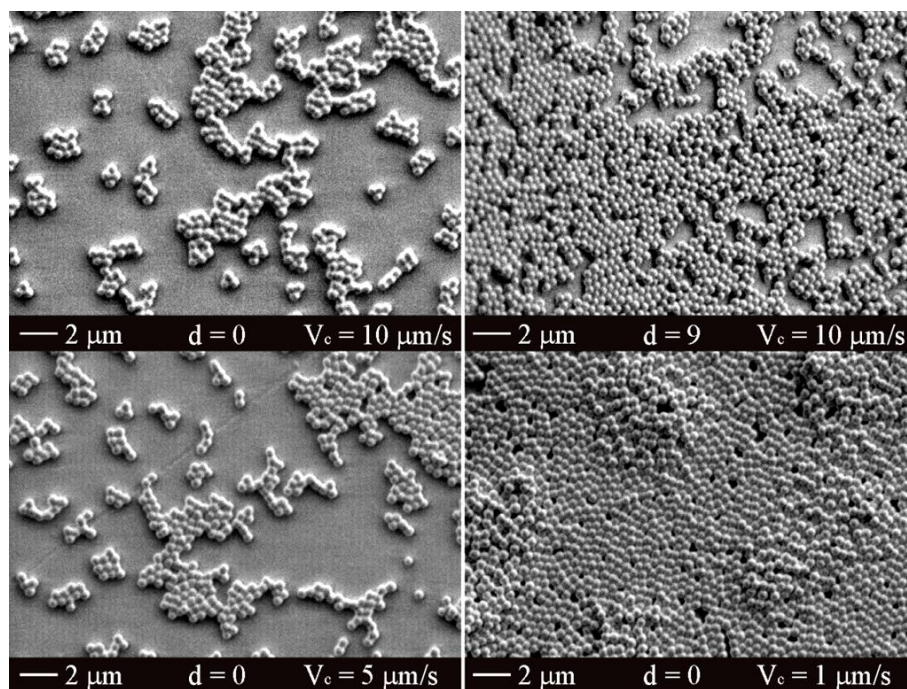


図 3-14 引き上げ速度および場所の違いが整列結果に与える影響

とがわかった。しかし、速度が速い場合においても外縁部は中心部と比べて密に整列している様子がわかる。一方で、引き上げ速度が  $1 \mu\text{m/s}$  の場合、微粒子は基板に密に整列しているのがわかる。しかし、ところどころ微粒子が多層となって整列している部分があった。これは、静電相互作用力が円柱に用いた石英よりも BK7 の方が小さかったため、多層に整列してしまったと考えられる。

また円柱同様に整列を被覆率で評価したものを図 3-15 に示す。この結果からも、後退速度が  $5 \mu\text{m/s}$  の以下の時は、レンズ全体で微粒子が密に整列しているのがわかる。また接触線の後退速度が速くなるにつれて凸レンズ上でも円柱と同様に被覆率が低下するという傾向が得られた。

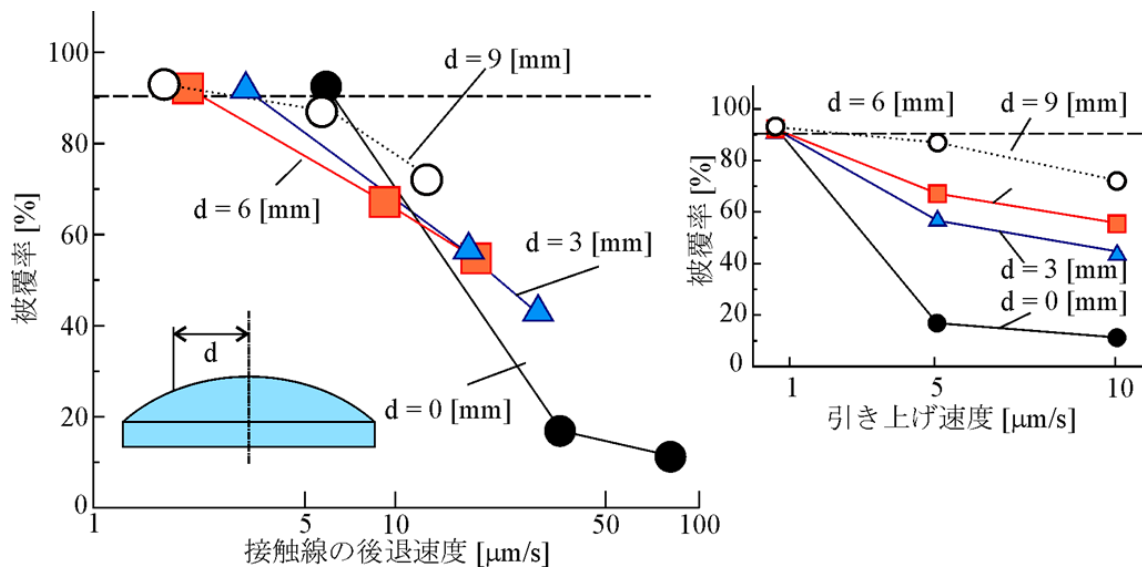


図 3-15 接触線の後退速度が凸レンズ上における微粒子整列に与える影響

上記の結果からも、引き上げ速度とは異なり接触線の後退速度が微粒子整列には影響していることが明らかであり、今回提案した式(3.5)が概ね正しいことを示している。また、今回は検証のために微粒子濃度を一定にしたが、これを高めることで粒子の体積分率を増やし、より高速度での引き上げが可能となると考えられる。

また上記までの結果より、接触線の後退速度と引き上げ速度の比が 2 以下程度で連続している構造体の場合、従来と同様に一定速度の引き上げを行っても問題無いと考えられる。

## 3.3.3 考察

今回は、三次元曲面上への微粒子整列を行ったが、三次元構造が矩形溝構造のように不連続な変化を伴う場合、上記の式の適用が難しくなると考えられる。例えば図 3-16(a)に示すように構造の幅  $W$  と高さ  $H$  が  $\sqrt{2}\kappa^{-1}$  よりも大きな矩形溝のような場合には、溝の隅に懸濁液が残存しやすくなり、一様な整列が難しくなることが考えられる。特に不連続部ではピン止め効果も加わる。このような場合は、図 3-16(b)のように基板にフィレットを設けてピン止め効果を小さくして接触線が動きやすい構造とすることで、均一な整列が可能となると考えられる。

一方、図 3-16(c)  $\sqrt{2}\kappa^{-1}$  よりも幅と高さが小さい場合には、溝部において接触線が後退する前に懸濁液が分断してしまい、不均一な整列が起きてしまうと考えられる。そのような場合には、図 3-16(d)に示すように蒸発速度の速い溶媒または相対湿度の低い雰囲気中で整列を行うことで、整列を均一化できると考えられる。

本研究では毛管長レベルの構造寸法を検討したが、ミクロンレベルの構造になると基板のぬれ性そのものも変化してしまう。シリコン基板にミクロンオーダーの幅・深さを持つ溝構造を設けてその内部に微粒子を整列させた例では、加工プロセス (DRIE: Deep reactive ion etching) に依存してできたスキラップ構造 (高さピッチともに nm レベルの周期構造) の影響を受けて側壁部の親水性が増し、矩形溝の底部より側壁部に微粒子が選択的に整列するという状況も確認されている。

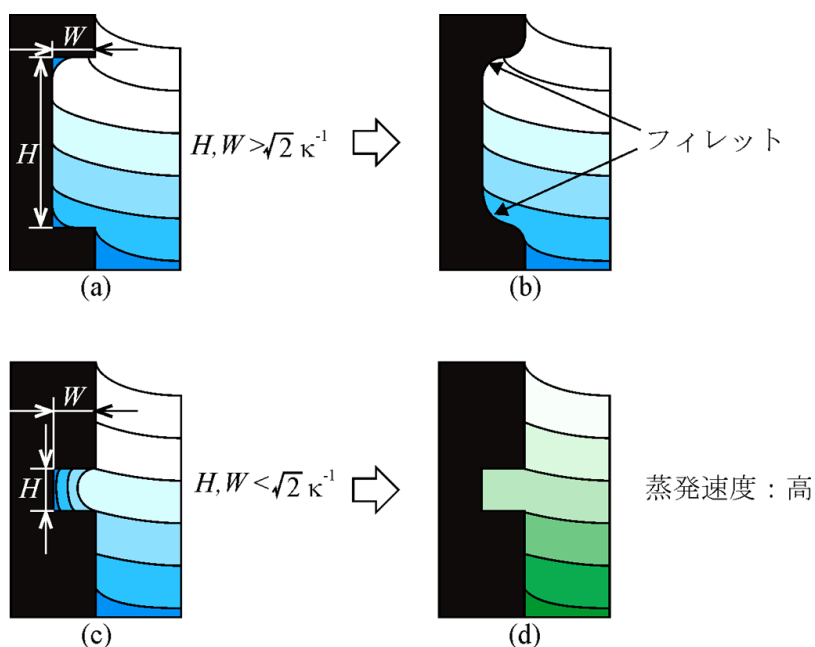


図 3-16 三次元構造体上への微粒子整列のための設計指針

### 3.4 円柱側面への微粒子パターン整列

微粒子を曲面構造の所望の位置に整列させることができれば、例えば、図 3-17 左図に示すようなファイバー内に光を通し検出物質に反応し光学的な応答を得ることでセンシングするようなデバイスの作製が可能となると考えられる。パターン整列手法としては2章で述べた親水・疎水パターンの転写が円柱構造体上へ可能となれば、図 3-17 右図に示すように所望のパターン整列が可能となると考えられる。

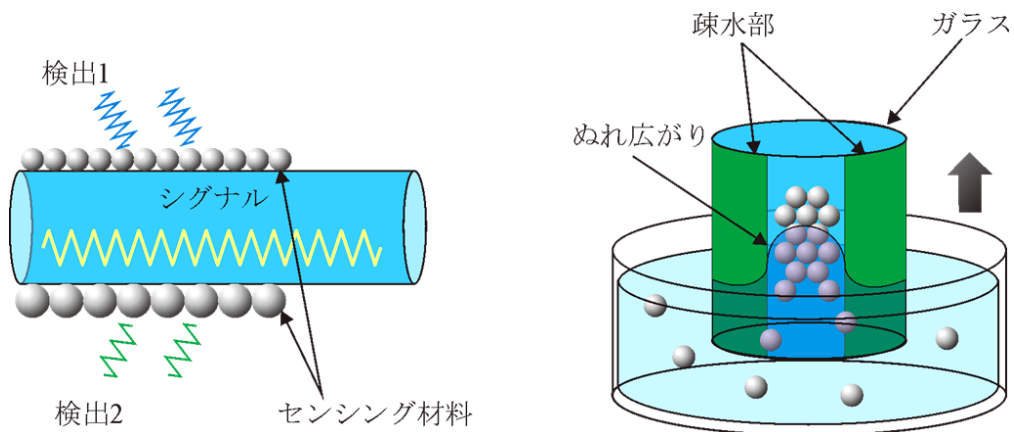


図 3-17 ファイバー型のセンサと円柱構造上へのパターン整列

そこで、本節では円柱構造体へのコンタクトプリントを行い、転写速度が整列に与える影響を明らかにし、円柱側面への微粒子パターンニングを行う。

#### 3.4.1 円柱側面へのぬれ性パターンの転写

円柱側面へのぬれ性パターンの転写条件を表 3-4 に、転写プロセスを図 3-18 にそれぞれ示す。まず PDMS スタンプを前章で示したのと同様に OTS の入ったシャーレ内に浸漬し、OTS-シクロヘキサン溶液のインキングを行う(a)。次に、インキングされた

表 3-4 コンタクトプリント条件

親水部幅	50 $\mu\text{m}$
疎水部幅	50 $\mu\text{m}$
疎水材	Octadecyltrichlorosilane 1.5%
溶媒	Cyclohexane
スタンプ材料	Sylgard-184 (PDMS)
転がり速度	1~5 mm/mim
転がり距離	1.5 mm

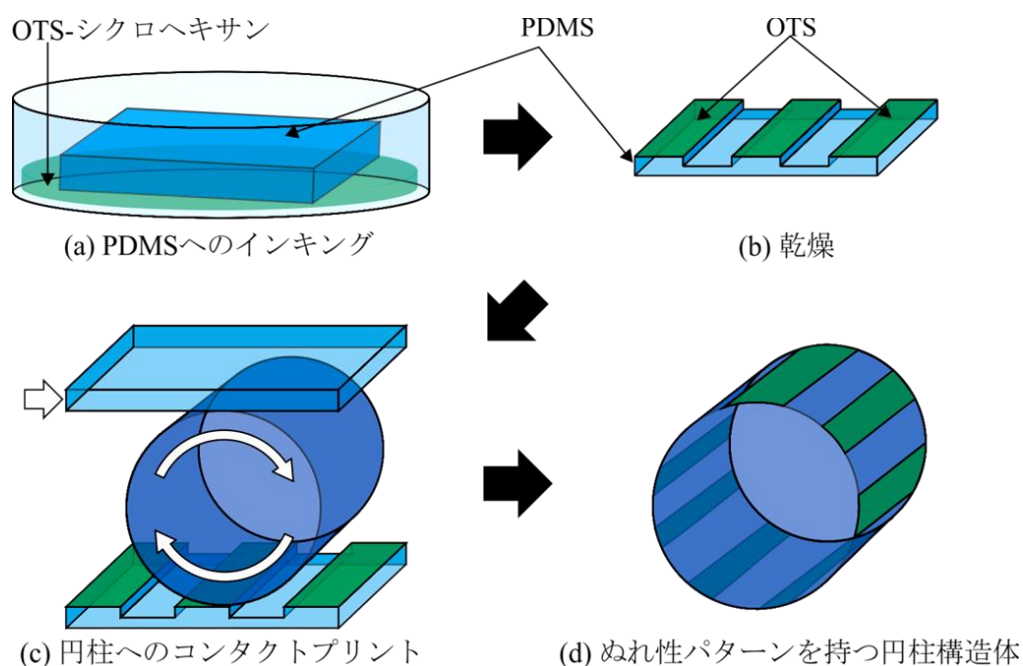


図 3-18 円柱側面へのぬれ性パターンの転写プロセス

OTS-シクロヘキサン溶液を十分に乾燥させ、シクロヘキサンを蒸発させる(b). そして、円柱を PDMS スタンプ上に置き、ゆっくりと転がす(c). それによって、円柱側面上にぬれ性パターンが形成される(d). この時の円柱の転がり速度がぬれ性パターンの転写に影響を与え、整列に影響を与えるので次項にて明らかにしていく.

### 3.4.2 円柱側面への微粒子パターン整列

上記にて作製した円柱構造体への微粒子整列を行った. 微粒子整列条件は表 3-5 に示す. 円柱の転がり速度が微粒子整列に与える影響を図 3-19 に示す. (a),(b)より, 微粒子はどちらの場合においてもパターン状に整列せず, ほぼ均一に全面整列したことが確認された. 一方(c),(d)では, 微粒子がラインパターン状に整列していることが確

表 3-5 整列条件

微粒子	PS 0.4 $\mu$ m, Silica 0.2 $\mu$ m
濃度	1 wt%
円柱	石英ガラス 5 mm
引き上げ速度	5 $\mu$ m/s

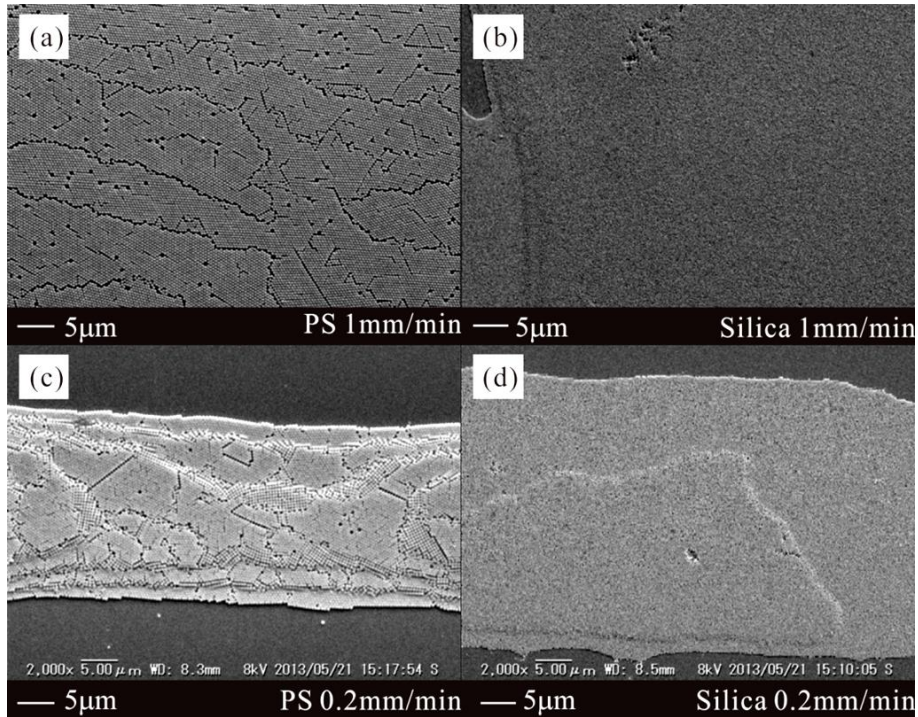


図 3-19 円柱の転がり速度が微粒子整列に与える影響

認められた。(a)(b)と(c)(d)における整列結果の違いは、図 3-20 に示すように円柱の転がり速度つまり転写速度が影響したためだと考えられる。図 3-20(a)のように転写速度が遅い場合は、疎水材である OTS が十分に転写または反応されたため、平面基板と変わらずにパターン上に整列することが出来たと考えられる。一方で図 3-20(b)のように、転写速度が早い場合は、OTS の転写または反応がうまく行われなかったため、微粒子はパターン整列されなかったと考えられる。

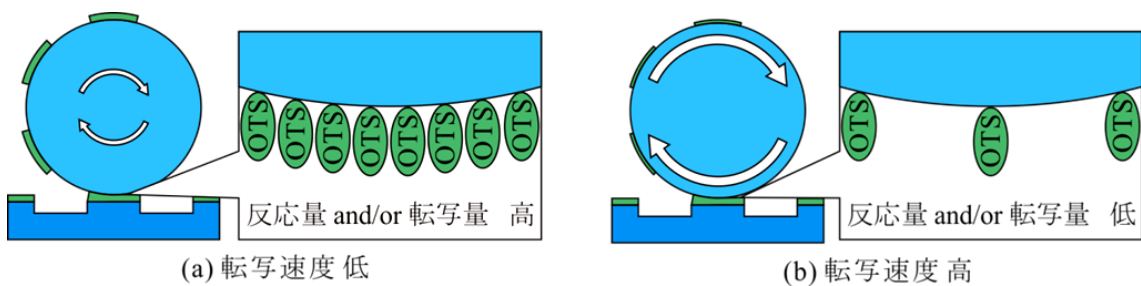


図 3-20 転写速度がぬれ性パターン転写に与える影響

図 3-21 は上記の結果を鳥瞰図で見たものであり、円柱構造体へ微粒子が線状にパターンニングされていることが確認できる。また転写された弧の長さは 1.3mm であり、転がした距離とほぼ一致した。転がり距離をより長くすることで、周全体がパターン整列可能であることが示された。

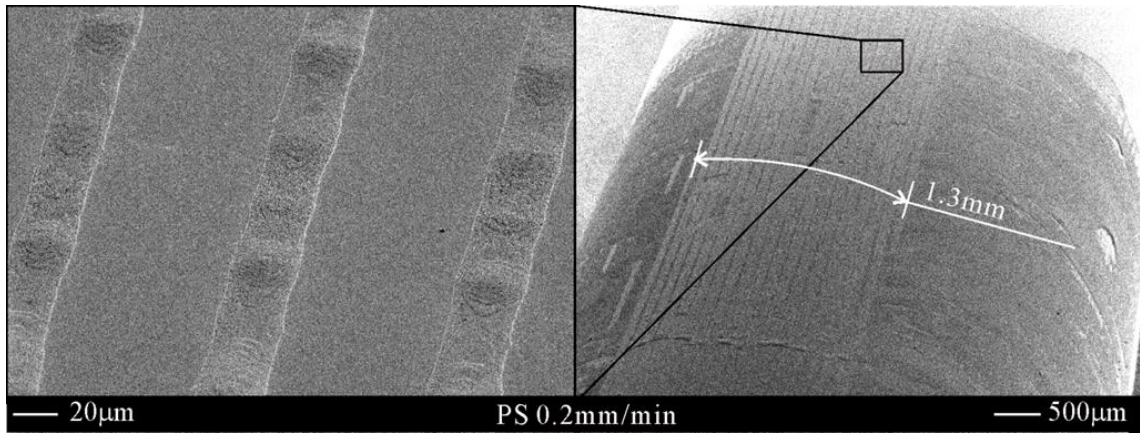


図 3-21 円柱側面への微粒子パターンニングの鳥瞰図

## 3.5 結言

本章では移流集積法による微粒子整列技術を平面基板から三次元構造へと拡張するために、三次元曲面構造を用いた基礎的な実験とモデル化を行い、以下の結果を得た。

- (1) 円柱をモデルとした三次元曲面構造を一定速度で引き上げる場合、接触線の後退速度が場所ごとに変化していく様子を明らかにした。
- (2) 接触線の後退速度と引き上げ速度の関係を簡易的にモデル化し、検証した。
- (3) 接触線の後退速度が微粒子整列に及ぼす影響を明らかにし、平面上への整列に関する関係式を三次元曲面へと拡張した。
- (4) 曲面上へのコンタクトプリントを行い、転がり速度が転写に影響をあたえることが分かった。
- (5) ぬれ性パターンによる曲面へのパターン整列を行い、曲面上へのパターン整列が可能であることが示された

今後の課題として、速度を場所ごとで可変にすることで三次元構曲面上への均一整列、より構造の寸法の小さな場合における三次元構造体横断的な整列モデルの構築などが挙げられる。



---

## 第 4 章

# 異種の微粒子を利用した 微粒子構造の作製

## 4.1 緒言

微粒子をパターン状に整列させることでセンサや触媒等の様々な応用が期待されている。前章までにおいて、同一基板上に親水部と疎水部を有するぬれ性パターン基板の整列開始条件や適応範囲について明らかにされた。それによって、材質または微粒子径が単一の微粒子パターン整列を所望のパターンや整列形態で整列が可能となった。

単一微粒子を利用するだけでなく、例えば、図 4-1 に示すように材料や微粒子径の異なる微粒子を交互配列などにパターン整列させることで、複数のバンドギャップを持つフォトニック結晶や官能基の違いによる反応物質の違いを利用した、マルチガスセンサなどの応用が考えられる。しかし、微粒子を層状に整列させる手法は確立されつつあるが、横方向に交互に整列または同一箇所パターン整列させる技術は、まだ確立されていない[150-155]。

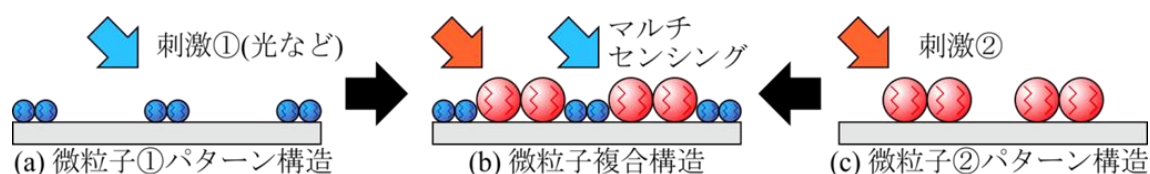


図 4-1 異種微粒子複合構造によるマルチセンサ

また、前章までにおいてナノ粒子を基板にパターン状に整列させることが可能となっているが、ナノ粒子を基板上に整列させるだけでは、反応に用いられる面積が限定的になってしまう。例えば、図 4-2(a)のように単層に整列させた場合、ナノ粒子の使用量が少ないためコストが低くて済むが、反応効率は一層のみしかないので、低くなってしまふ。一方で、図 4-2(c)のように微粒子を多層に整列の場合、コストが高くなると同時に、反応効率は、密に整列しているため流体が流れ込む隙間を確保できず比較的低下してしまう。そこで、図 4-2(b)のように、隙間を持つような構造が作製可能となれば、高反応効率かつ低コストでの反応場の作製が可能となる。しかし、ナノ粒子を用いたパターン整列技術は未だ確立されていない[156-158]。



図 4-2 高効率で反応可能なナノ粒子構造体

そこで本研究ではぬれ性パターンに移流集積法を用いて選択性高く整列後、異なる微粒子の入った懸濁液を再び引き上げることで、異種粒子複合構造を作製する繰り返し引き上げプロセスを提案する。図4-3は提案手法の概略図である。異種微粒子の複合構造作製には、ぬれ性パターンで微粒子整列後、未整列部である疎水部に整列させることで、作製が可能だと考えられる。逆オパール構造の作製には、一度目のパターン整列した同一箇所へ微粒子を整列後、一度目に整列した微粒子（犠牲微粒子）を除去することで作製が可能だと考えられる。しかし、本手法にはいくつか課題が残されている。

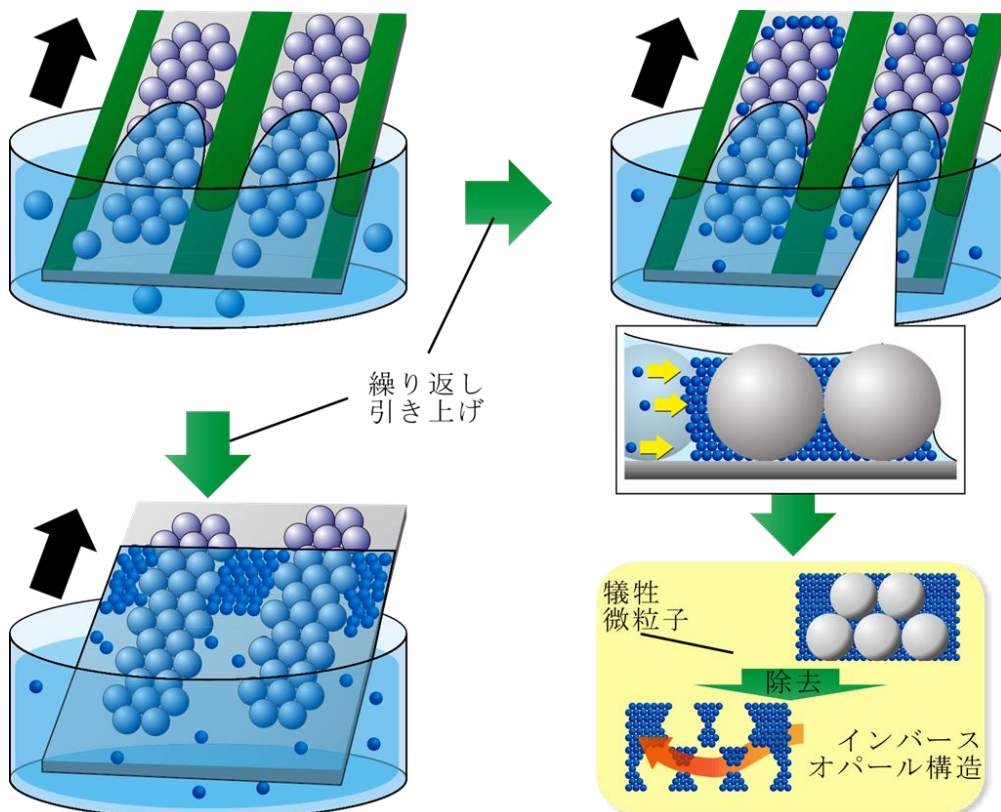


図4-3 繰り返し引き上げを利用した異種微粒子構造作製プロセス

本手法の課題は、再度引き上げ時に整列微粒子を保持しなければならない、また横方向に交互に整列させる場合、未整列部が疎水性のままでは微粒子が整列しないと考えられる。また、複数の微粒子を扱うため、異種の微粒子間の相互作用によって整列に影響を及ぼすと考えられる。そこで本研究では、まず微粒子の固定化について調査を行う。次に疎水部の親水化について調査を行う。また、特定の粒子を除去することによるパターン化逆オパール構造の作製プロセスにおける諸課題について着手する。逆オパール構造の場合、微粒子間にナノ微粒子を整列させる必要がある、整列後に犠牲微粒子を除去する必要がある。これらのことを解決し、異種微粒子複合構造および逆オパール構造を作製することを本章の目的とする。

## 4.2 異種微粒子複合構造の作製

異種粒子複合構造を作製するにあたって、繰り返し引き上げをする必要がある。しかし、繰り返し引き上げ時には、微粒子パターン整列済みの基板を再び懸濁液中に浸漬させる必要がある。しかし、微粒子の入った懸濁液を用いて複数回引き上げる場合、整列した微粒子が脱落を起こし、懸濁液中に再分散してしまう可能性が考えられる。そのため微粒子を固定化する必要がある。また、異種微粒子複合構造の作製のためには微粒子パターン整列後に疎水部への微粒子整列が必要となる。そのため、一度目の微粒子の整列後に疎水部を親水化させる必要がある。そして、異種微粒子複合構造の作製において一度目に整列させた微粒子構造を幾何構造として場所選択性を必要とする。粒子径を変化させて整列させるため、整列が均一になるように、溝構造を有するぬれ性パターン基板を利用し、高さを調整して整列を行う。

### 4.2.1 微粒子の固定化および評価

異種粒子複合構造を作製するにあたって、多段階で引き上げを行う必要がある。しかし、微粒子を多段階で引き上げる時に、整列した微粒子が脱落を起こし、懸濁液中に再分散してしまう可能性が考えられる。そのため微粒子を固定化する必要がある。固定化方法は、化学結合、熱溶着、インプリント技術を利用した樹脂への転写などを利用した方法がある。そのなかでも本研究では、整列後の熱溶着および化学結合による固定化を試みる。整列後に微粒子の固定を行う場合、微粒子を整列前に化学修飾などの表面処理をする必要がなく、整列結果へ与える影響も少なく、有用な手段である。

先行研究では OTS でパターンニングし、表面を薬品処理によって参加させた Si 基板を、シリカ微粒子を分散させた強酸懸濁液に浸漬させることで、図 4-4 に示すように基板表面のシラノール基(Si-OH)と微粒子表面のシラノール基を脱水縮合反応させ、

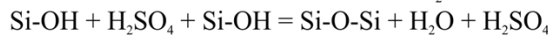
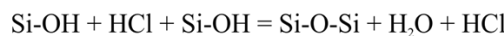
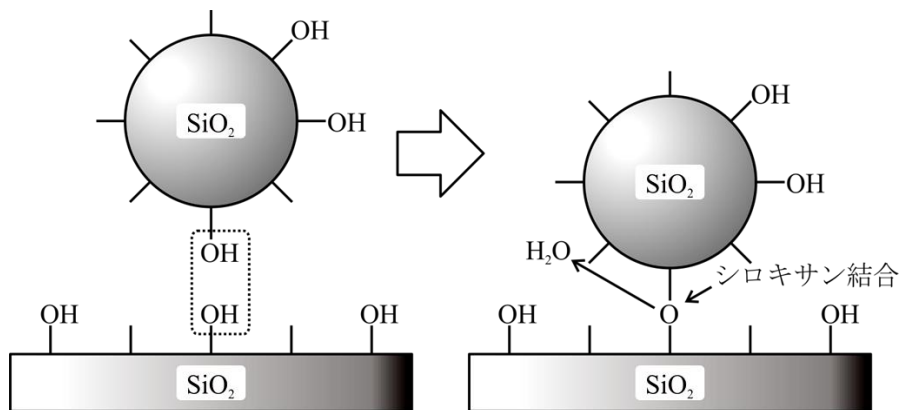


図 4-4 シリカ微粒子と基板間でのシロキサン結合

シロキサン結合(Si-O-Si)を形成させて微粒子と基板を固定している[86-87]。しかし、本研究では、整列後の微粒子を固定化するため、実際に固定化されるかが定かではない。そこで本研究では微粒子整列後に強酸中に浸漬させることで、先行研究と同様に微粒子が固定化されるかどうか検討する。

実際の固定化プロセスを図4-5に示す。まず基板表面に微粒子を整列させる(a)。次に硫酸または、塩酸中に基板を浸漬させる(b)。つづいて、流水洗浄によって基板をリンスする。実験条件としては表4-1に示すとおりである。

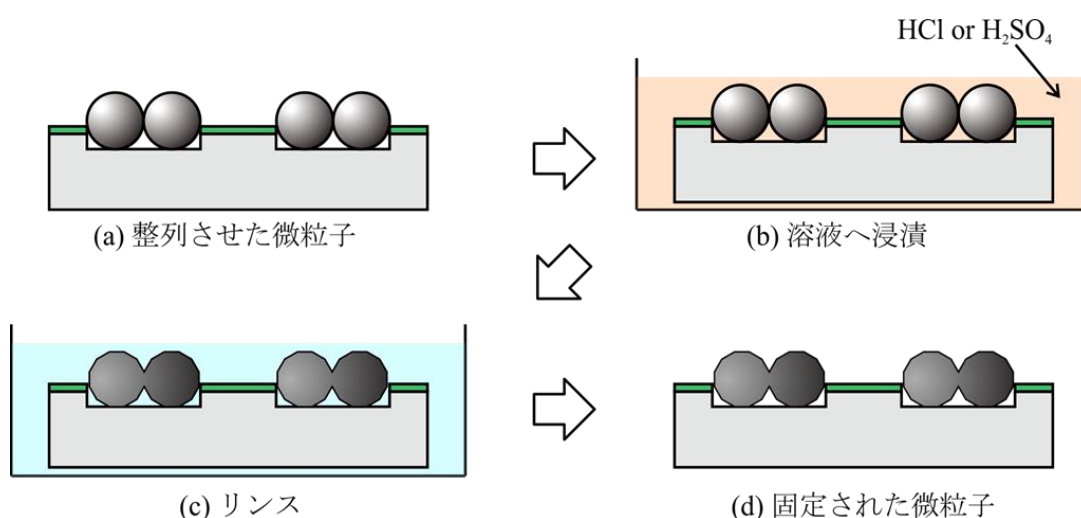


図 4-5 微粒子の固定化プロセス

表 4-1 固定条件

塩酸(HCl)濃度	10 mol/L
硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )濃度	18 mol/L
浸漬時間	15 min

また微粒子固定の評価方法として、多段階引き上げ時と同様の条件にするため、図4-6の様に界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)添加させ表面張力を低下させた溶液を用いて引き上げ、引き上げ前後の様子を観察する。引き上げ前の微粒子列を100%とし、引き上げ後の微粒子列の残っている部分との変化の割合を残存率として表す。

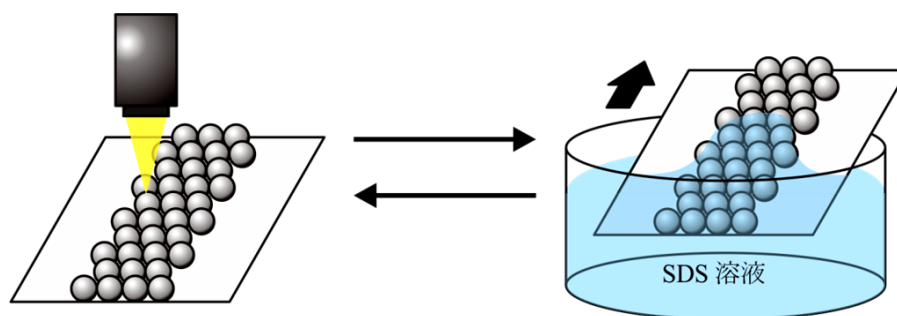


図 4-6 固定化の評価方法

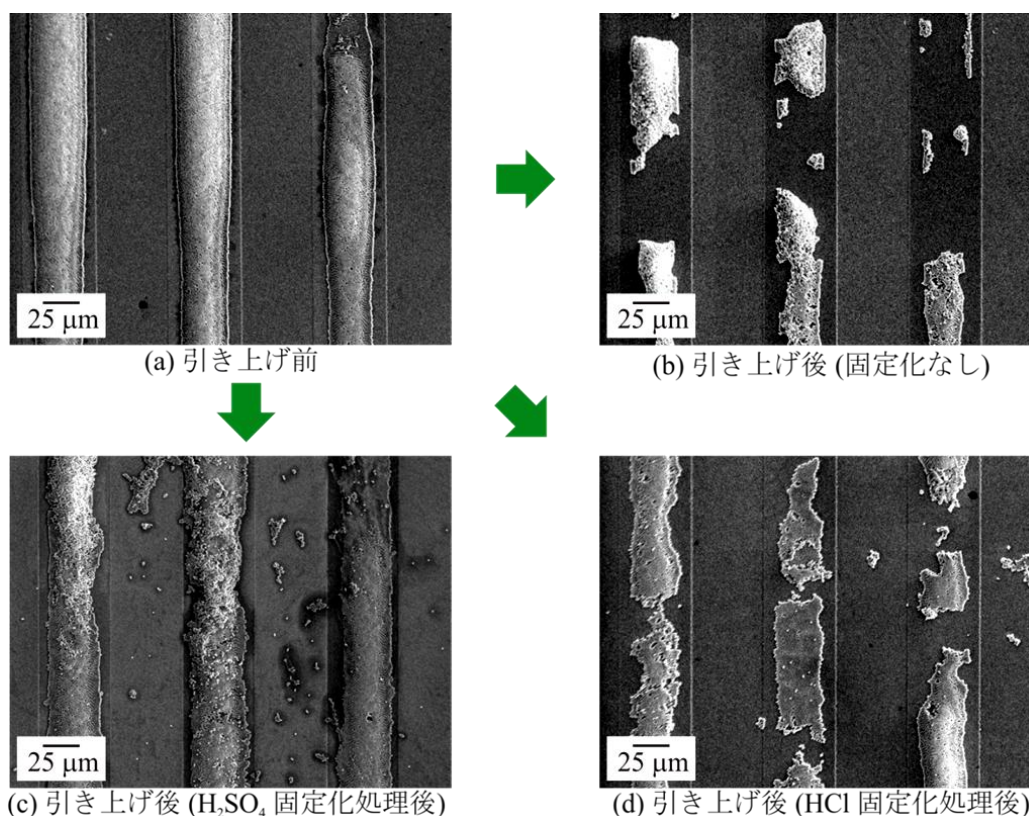


図 4-7 固定評価実験の電子顕微鏡画像

図 4-7(a)に引き上げ前の基板の様子を示す。図 4-7(b)に未固定基板による引き上げた後の基板の様子を示す。図に示すとおり固定化を行っていない基板では全体的に脱落しているのが見られる。一方固定化を行った基板の方(c), (d)は、行っていない基板と比べ脱落している部分が少ないのがわかる。これらの結果を用いて定量的に評価し、また図 4-6 のプロセスを繰り返した場合の残存率の変化推移を図 4-8 に示す。図 4-7 から分かる通り固定化を行うことでと行っていない場合と比べ、残存率を改善することができた。このことから微粒子と基板との間にシロキサン結合が形成されたと考えられる。また溶液による違いとして塩酸と硫酸を比較した場合塩酸の方が高く残存し、90%近い値を示している。

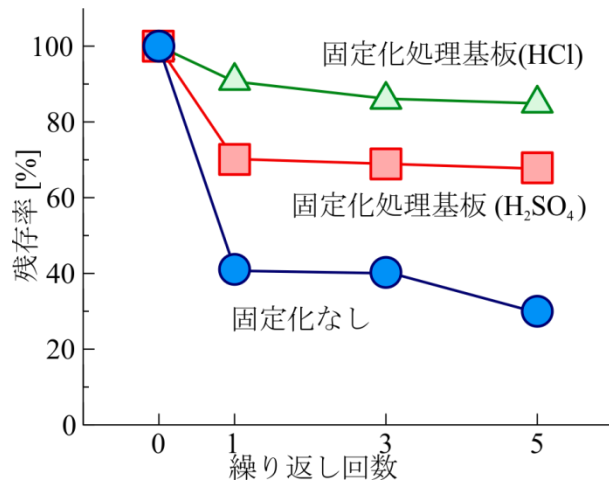


図 4-8 引き上げの繰り返しが残存率に与える影響

#### 4.2.2 プラズマ処理による疎水部の親水化

多段階引き上げ時に凸部表面の疎水部の影響が不明確であり、微粒子が整列しないと考えられる。そこで疎水部の親水化の可否及び必要性について検討する。そこ本研究ではプラズマ処理を用いた凸部表面の疎水部の親水化を適用した。

プラズマ処理とは、プラズマを用いて表面改質させる技術であり有機材料の親水化に有益とされている。先行研究では、大気プラズマを用いて PDMS の表面を改質し、接触角が低下させている。そこで本研究では、まず OTS を一様に塗布した基板をプラズマ処理し、接触角が低下されるかを調査する。その後異種粒子複合構造作製時におけるプラズマ処理による親水化処理の影響について調査する。

表 4-2 に実際の実験条件を示す。図 4-9(a)にプラズマ処理前、(b)に処理後 1 時間の接触角をそれぞれ示す。プラズマ処理前は接触角が 108°あったのに対して、プラズマ処理後では 20°まで低下しているのが分かる。この様に OTS 基板においてもプラズマ処理によって表面改質され、基板の接触角が低下することがわかった。

表 4-2 プラズマ処理条件

ガス	大気
電流	10 mA
処理時間	1 min

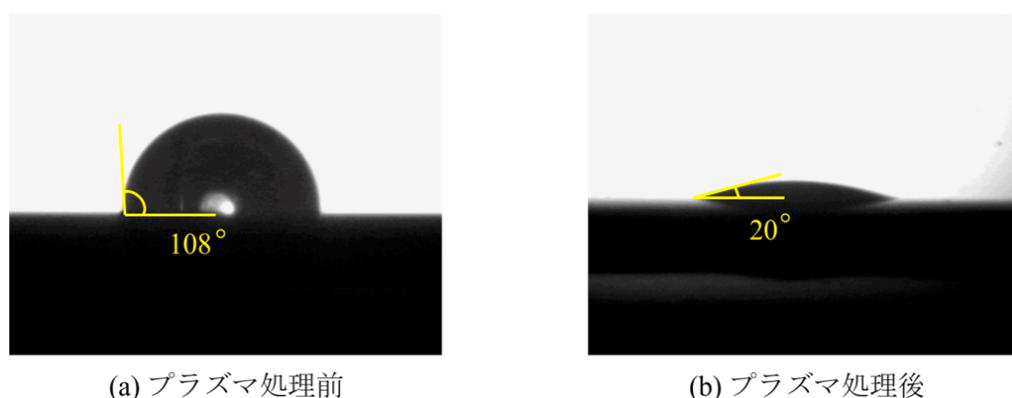


図 4-9 プラズマ処理が OTS 塗布基板に与える影響

また図 4-10 にプラズマ処理後の基板の経時変化について示す．時間が経つにつれて接触角が  $80^\circ$  近くまで上がっている様子が分かる．この結果からプラズマ処理によって改質された部分が再び変質して接触角が変化したと考えられる．これは，Si 基板上に OTS を成膜認め，Si 基板本来の接触角に近づいたと考えられる．

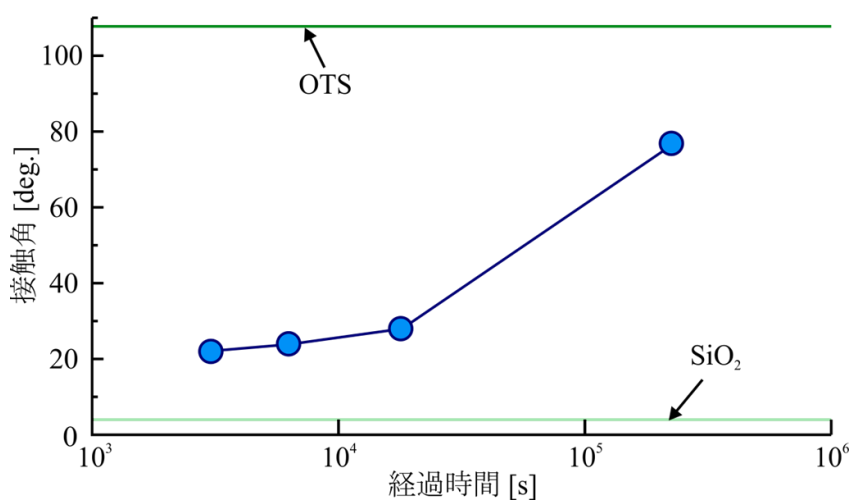


図 4-10 プラズマ処理後の接触角の経時変化

次にプラズマ処理による異種微粒子複合構造作製への影響について調査する．上記の様にプラズマ処理によって接触角が未処理と比べて低下することがわかった．そこでシリカ  $1\mu\text{m}$  と  $500\text{nm}$  微粒子を用いてプラズマ処理を行った場合と行わなかった場合の整列結果の違いについて実験を行った．また条件統一の為に共に疎水部の接触角が  $80^\circ$  の親水疎水パターン基板を使用する．図 4-11 にそれぞれの整列の違いと模式図を示す．



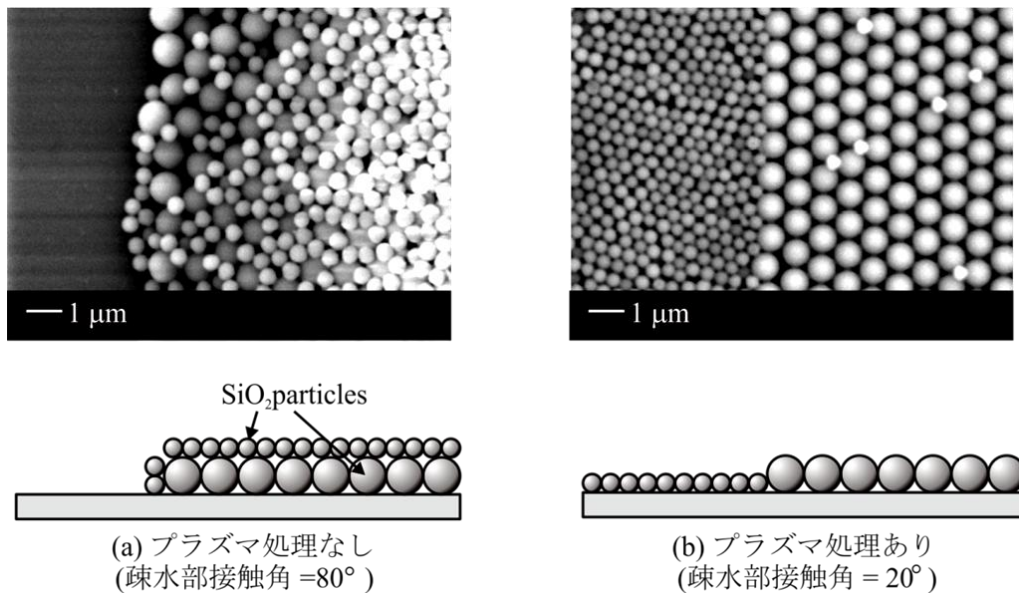


図 4-11 プラズマ処理が微粒子整列に与える影響

図 4-11(a)のプラズマ処理により接触角を低下させた基板の方では、疎水部に微粒子が整列しているのが分かる。一方、図 4-11(b)の未プラズマ処理基板では、図に示すように 1μm 微粒子上に 500nm 微粒子がのってしまい、また疎水部には整列していないのがわかる。この結果により、シリカ微粒子上の方が、OTS 表面よりも接触角が低いため、選択的に整列したと考えられる。

これらの結果より異種微粒子複合構造の作製にはプラズマ処理を行い、疎水部表面の OTS の接触角を低下させることで微粒子を疎水部に整列させることが可能になった。以後プラズマ処理を行い、基板を親水化させ異種粒子複合構造を作製する。

### 4.2.3 異種粒子複合構造の作製

上記で得られた結果を用いて、強酸による固定化、疎水部の親水化、再度引き上げることで異種粒子複合構造を作製する。引き上げ速度は、微粒子の供給量が溝構造基板における微粒子整列と一緒となるように  $5\ \mu\text{m/s}$  程度で統一した。

シリカ微粒子  $1\ \mu\text{m}$ ,  $500\text{nm}$  による異種微粒子複合構造を作製した。基板仕様は、溝幅  $50\ \mu\text{m}$ , ピッチ  $100\ \mu\text{m}$ , 溝深さ  $500\text{nm}$  の基板を使用した。図 4-12 に整列結果を示す。

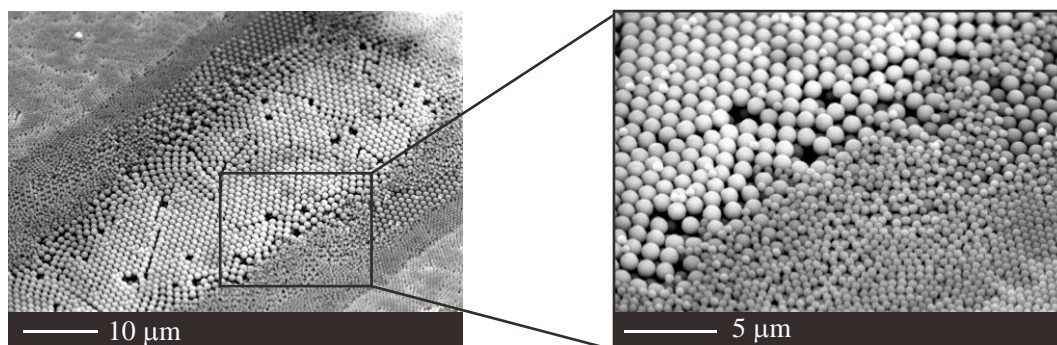


図 4-12 シリカ異径微粒子による異種微粒子複合構造

図より大きな微粒子と小さな微粒子が同一基板上に交互に整列している様子がわかる。このように固定化及び親水化を行うことで、同一基板上に、異種の微粒子を交互配列させることが可能であることがわかった。

また材質の異なる粒子ということでポリスチレン微粒子  $1\ \mu\text{m}$ ,  $400\text{nm}$  による異種微粒子複合構造を作製した。溝幅  $10\ \mu\text{m}$ , ピッチ,  $20\ \mu\text{m}$ , 溝深さ  $330\text{nm}$  の基板を使用した。またポリスチレン微粒子では、ポリスチレンのガラス転移温度  $90^\circ\text{C}$  へ加熱することで熱溶着による固定化を行った。図 4-13 に整列結果を示す。

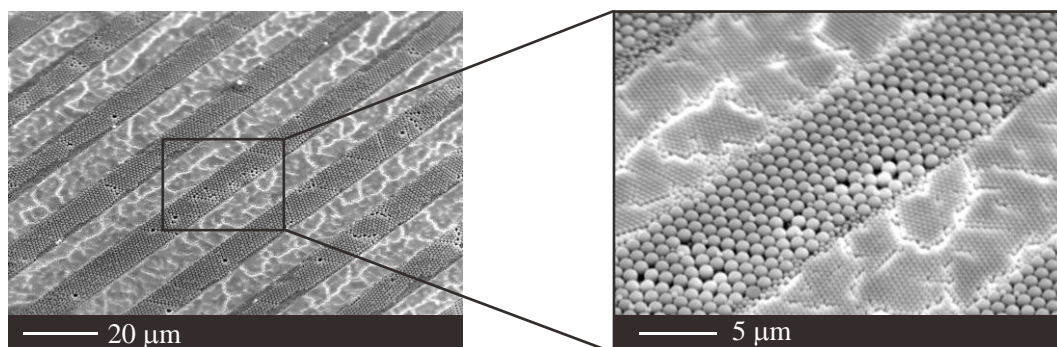


図 4-13 ポリスチレン微粒子の異種微粒子複合構造

最後により大きな粒径のポリスチレン微粒子  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  を用いて異種微粒子複合構造を作製した. 溝幅  $5\mu\text{m}$ , ピッチ  $10\mu\text{m}$ , 溝深さ  $1.7\mu\text{m}$  の基板を使用した. 整列後の様子を図 4-14 に示す.

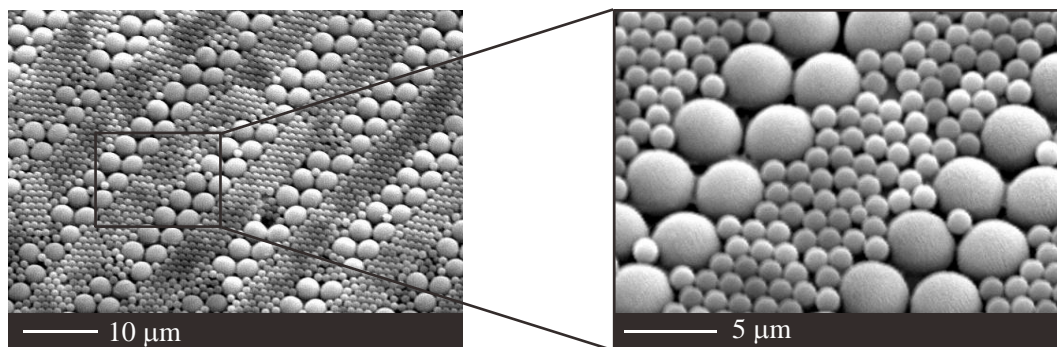


図 4-14 大きな粒子径のポリスチレン微粒子の異種微粒子複合構造

このようにシリカおよびポリスチレンというセラミックとポリマーという材料においても異種微粒子交互配列が可能だということがわかった.

上記の結果より, 図 4-15 に示すように, 微粒子の直径比が 0.2 程度までにおいては, 本手法を用いることで横方向へ複周期的に微粒子列の作製が可能だと言える.

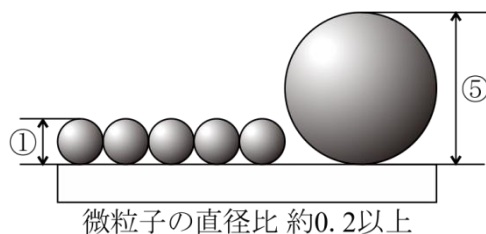


図 4-15 本手法による微粒子複合構造作製の適用範囲

### 4.3 パターン化逆オパール構造の作製

ナノ粒子を用いた逆オパール構造を電極のような応用に適用するには、構造をパターンニングすることが求められる[156-158]。そこで、逆オパール構造パターンニングのために、ぬれ性パターン基板を用いて犠牲微粒子およびナノ微粒子のパターン整列を行う。実験条件を表 4-3 に示す。ぬれ性パターンは前章までと同様に、大面積での化学修飾が可能なコンタクトプリント法を用いて、疎水材料であるオクタデシルトリクロロシランを基板上に転写し作製した。第一段階に整列させた微粒子構造は、構造体としてみなすことができる。逆オパール構造には、微粒子を単層ではなくて多層に整列させる必要が有るため 3.3.3 で述べた図 3-15(c)の状況であるといえる。そのため、蒸発速度が大きく、または微粒子供給量が少なくならないように、基板の引き上げ速度は上記と同様に  $5\mu\text{m/s}$  とした。また、様々な材質のインバースオパール構造を作製することが求められているが、材質によって比重や静電相互作用力が異なるため、整列が行われず構造の作製が不可といった課題が挙げられる。そこで、異なる材質の微粒子での作製が可能か検討するために、銀ナノ粒子に加えて金ナノ粒子での作製についても検討を行った。

表 4-3 整列条件

基板	Si ウエハ
親水部幅 $W_{\text{phi}}$	$50\ \mu\text{m}$
親水部接触角 $\theta_{\text{phi}}$	$0\sim 5^\circ$
疎水部接触角 $\theta_{\text{pho}}$	$103\sim 108^\circ$
犠牲微粒子	シリカ $2\ \mu\text{m}$
ナノ微粒子	Ag $10\ \text{nm}$ , Au $20\ \text{nm}$

金および銀ナノ粒子を用いたパターン化逆オパール構造の作製結果を図 4-16(a, b)にそれぞれ示す。図 4-16(a, b)より、犠牲微粒子のパターンに沿ってナノ粒子が整列することが確認され、また銀および金どちらのナノ粒子の場合においても、パターン化 IO 構造の作製が可能であることがわかった。図 4-16(b)より、IO 構造は犠牲微粒子の構造のドメインとドメインの境界部に崩壊しやすいことが確認され、上記と同様に IO 構造の作製には犠牲微粒子が規則的に整列することが不可欠であることが示唆された。さらに、犠牲微粒子除去の条件を調整することで、図 4-16(c)のように犠牲微粒子を IO 構造の中に保持させることが可能となることがわかった。この隙間を利用し、さらに異なる微粒子を用いて繰り返し引き上げを行うことで、さらに異種の微粒子を持った逆オパール構造が作製可能であることが示唆された。

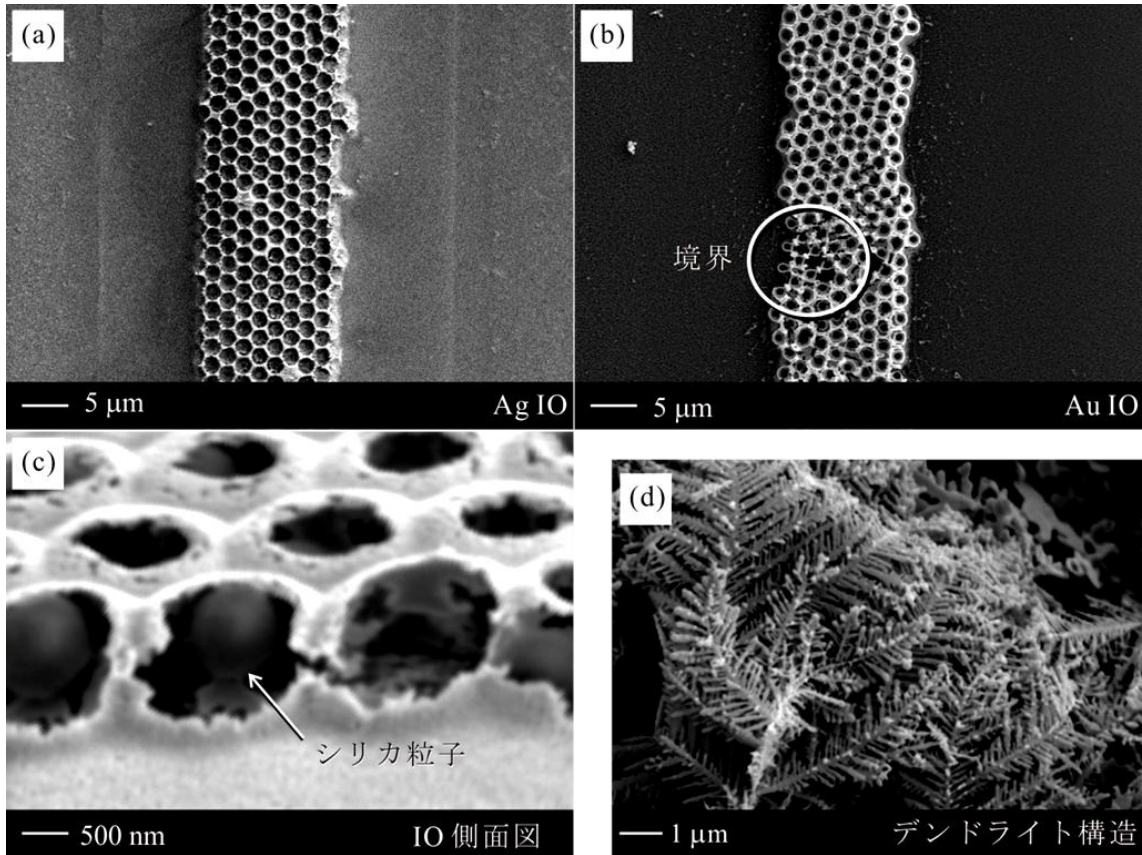


図 4-16 インバースオパール構造の電子顕微鏡画像

また不均一な整列を行い、250度でアニールを行った場合、図 4-12(d)に示すような、銀のデンドライト構造が作製された。これは図 4-17 に示すように均一な微粒子列と異なり微粒子間に隙間が多く、アニールによって銀が互いに溶着し合い、再結晶が起こったため、図 4-17 に示すような非常に細かいデンドライト形状ができたと考えられる。

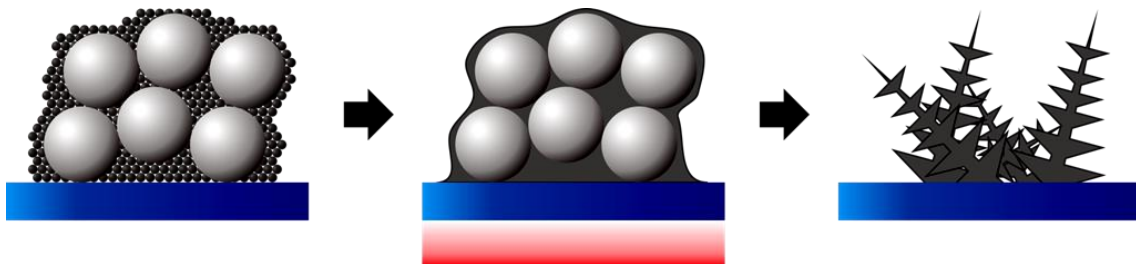


図 4-17 銀デンドライト構造の形成メカニズム

上記の結果より、ぬれ性パターンを利用した所望の位置への微粒子整列と犠牲微粒子による IO 構造作製方法を組み合わせることで、ナノ粒子 IO 構造のパターニングが可能であることがわかり、3.3.3 で示した考察が概ね正しいことがわかった。

## 4.4 結言

固定化処理を行うことで未処理基板と比較して残存率を低減することができた。またプラズマ処理による、OTSの表面改質が可能なことを示せた。疎水部の親水化処理を行うことが異種微粒子整列に必要であることを示した。これらを解決することで異種微粒子複合構造を作製することができた。

また、犠牲微粒子を用いてぬれ性パターンを用いることでパターン化IO構造の作製を行った。

- (1) 固定化処理を行うことで繰り返し引き上げを行っても微粒子を保持できることを明らかにした。
- (2) プラズマ処理を行うことで、異種粒子複合構造の作製が可能であることがわかった。
- (3) 犠牲微粒子の直径を調整することで、空孔の大きさを制御可能であることを示した。
- (4) 親水疎水パターンを用いることでパターン化IO構造の作製が可能であることを示した。

今後、さらに材料の異なるナノ微粒子を用いたパターン化IO構造の作製を行い、今回作製した構造と併せて電極特性の測定等を行う必要がある。

---

# 第 5 章

## 微粒子微細構造を有する 凸レンズによる生化学分析

## 5.1 緒言

微量な物質検出に対する需要が臨床検査分野などの分野において増えている。蛍光免疫測定は、他の手法に比べて高選択性および高感度という優位性があり、これまでにさらなる高感度化の試みとして、図 5-1 に示すように基板の表面に微細構造を設けて比表面積の増加による蛍光強度の増加や表面プラズモンを利用した検出などが行われている[159-173]。しかし、従来の方法では検出に蛍光顕微鏡など高度な装置が必要不可欠であり、簡便化が求められている。

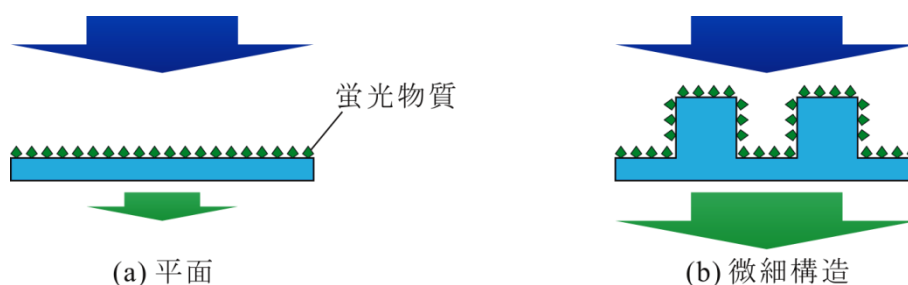


図 5-1 微細構造による蛍光強度の向上

そこで、図 5-2 に示すように凸レンズのような光学素子表面に微細構造を設けて蛍光を集光することで、簡易かつ高感度なシステムが可能となると考えられる。しかし、これまでに微細構造を有する光学素子を蛍光免疫測定に適用した例はなく、どのような光学特性が得られるかは明らかになっていない。

第3章において得られた結果より、三次元曲面への微粒子整列が可能となった。そこで、本章では様々な被覆率でシリカ微粒子を自己整列させた凸レンズ上を準備し、微粒子の蛍光ラベル化を行った後に光学評価を行い、微細構造を有する光学素子がどのような光学特性を有するのかを明らかにすることを本章の目的とする。

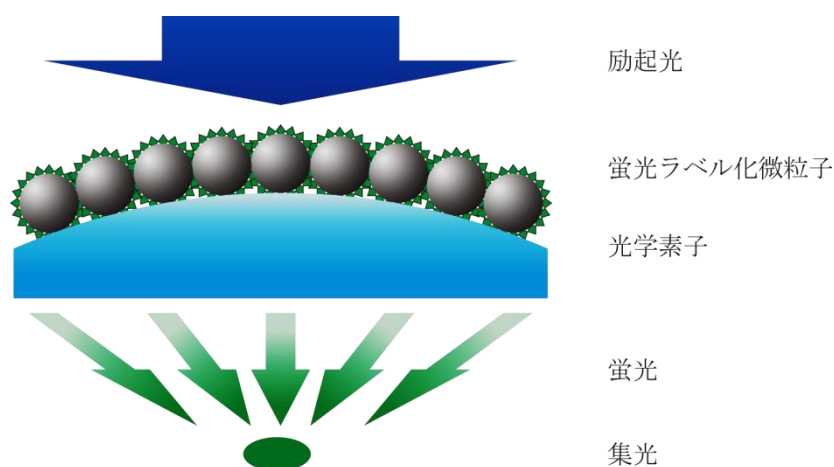


図 5-2 光学素子と微粒子微細構造を組み合わせた生化学分析デバイス



## 5.2 凸レンズ上への微粒子整列による生化学分析

### 5.2.1 凸レンズ上への微粒子整列

第三章までの結果を利用して表 5-1 に示す実験条件で、さまざまな被覆率で凸レンズ表面に整列させた。以降にて生化学分析を行うため、今回は、界面活性剤を使用せず、ゼータ電位を調整することで、凸レンズ上への一様整列を行った。

表 5-1 実験条件

レンズの種類	凸レンズ
焦点距離	100 mm
レンズの材質	BK7
引き上げ速度	4 $\mu$ m/s
引き上げ角度	30°
溶液	リン酸緩衝液
界面活性剤	non

整列結果を図 5-3(a),(b)にそれぞれ示す。左上には使用した懸濁液のゼータ電位をそれぞれ示す。図に示す通り、どちらの場合もレンズ全面においてほぼ一様な整列が確認された。図 5-3(a)より、異なる場所を観察した場合でも、微粒子が多層に整列しているのが確認できる。図 5-3(b)より、異なる場所を観察した場合、少しあるが欠陥部分や二重層となっている部分も確認されたが、図で示す通りほとんど一様に整列しているのが確認できる。このようにゼータ電位を変化させることで整列結果を調整可能であることが示され、以降にてこの凸レンズを利用して生化学分析を行う。

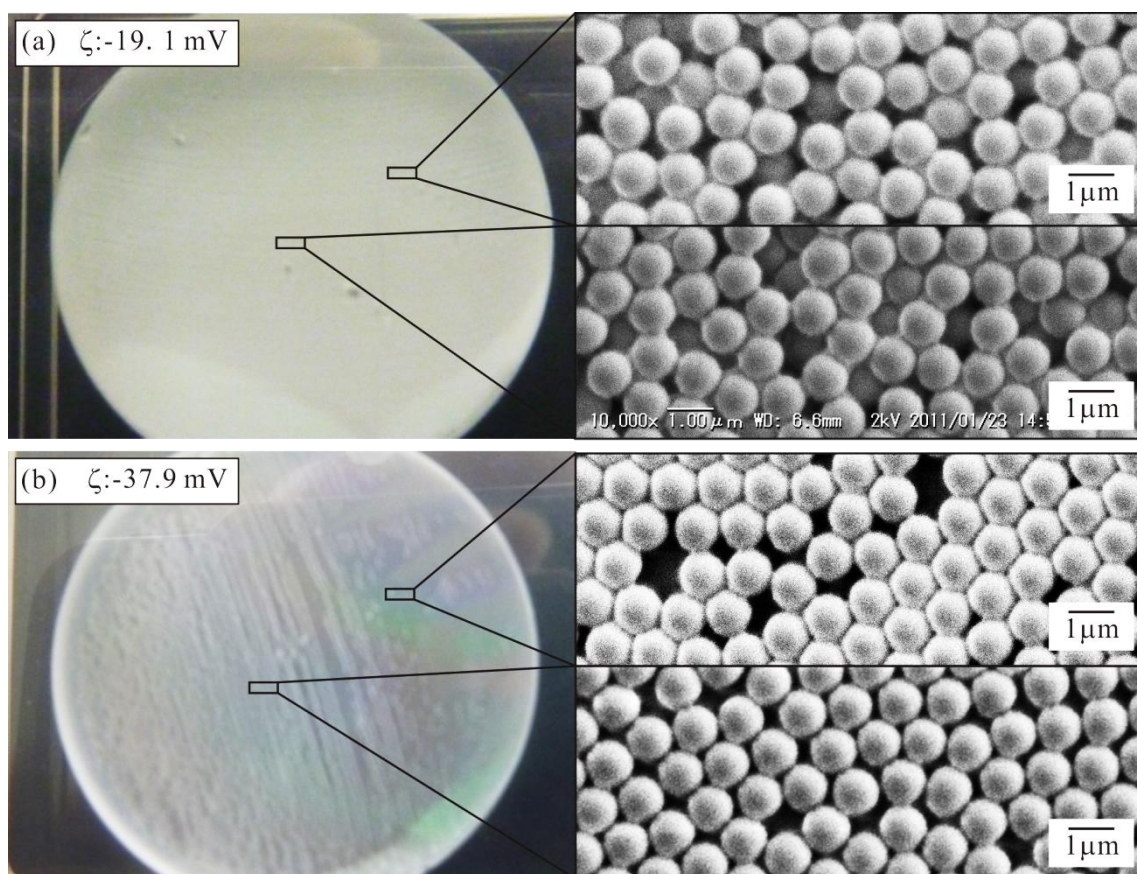


図 5-3 凸レンズ上の微粒子構造

### 5.2.2 微粒子構造の蛍光ラベル化

図 5-2 で示すようなデバイスを作製するには、微粒子の蛍光ラベル化する必要があり、微粒子を整列させた凸レンズに蛍光ラベル化を行う必要がある。そこでイムノアッセイ手順および条件についてそれぞれ表 5-2 と図 5-4 に示す。

表 5-2 実験条件

BSA 濃度	10 mg / mL
スキムミルク濃度	5 wt%
抗 BSA-FITC 濃度	10 $\mu$ g/mL
溶液	リン酸緩衝液

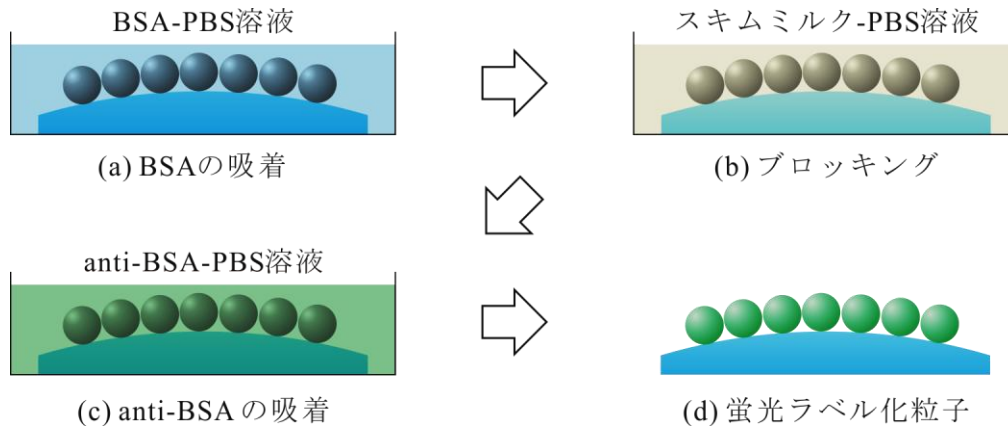


図 5-4 微粒子構造の蛍光ラベル化プロセス

まず微粒子整列凸レンズに BSA を吸着させるために、レンズ BSA(抗原：ウシ血清アルブミン)-PBS(リン酸緩衝生理食塩水)溶液中に浸漬させ 30 分 37 度で定着させる。PBS で 5 回リンス後、スキムミルク中に浸漬させ 30 分 37 度でブロッキングを行う。再び PBS で 5 回リンス後、anti-BSA FITC(抗体：蛍光ラベル化抗ウシ血清アルブミン)-PBS 中に浸漬させ、抗体抗原反応を行う。5 回リンス後のものと、anti-BSA FITC を吸着させていないものの微粒子微細構造の蛍光顕微鏡画像を図 5-5 に示す。

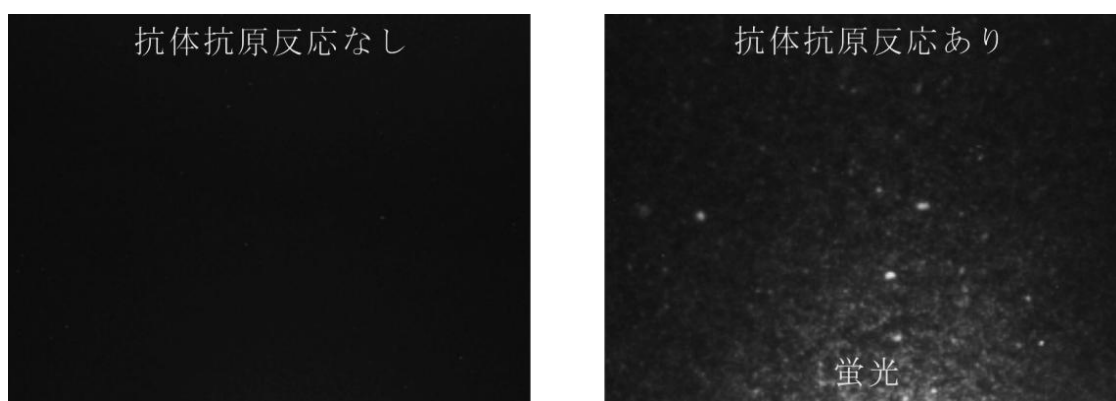


図 5-5 蛍光ラベル化微粒子の蛍光顕微鏡画像

左図より、イムノアッセイを行っていないものからは、蛍光は確認されなかったが、イムノアッセイを行ったものからは微粒子微細構造の形状と同様の蛍光が確認された。また、微粒子多層構造の場合の方が、蛍光強度が高まることが確認された。これは、多くの微粒子を有しているため、表面積が増加したため蛍光強度が増加したためだと考えられる。以下にて様々な被覆率で微粒子を整列させた凸レンズを用いて透過光による蛍光強度測定を行う。

## 5.3 光学評価

### 5.3.1 光学評価装置

微粒子を整列させた凸レンズの光学測定するための光学測定装置の模式図および用いたフィルタの仕様を図 5-6 と表 5-3 にそれぞれ示す。まずハロゲンランプの白色光をフィルタを通して励起光とし、試料レンズ表面に照射する。そこで得られた光を、別のフィルタを通して、蛍光波長のみを透過させ、蛍光強度を検出するという構成である。また、試料と検出器間の距離および角度が可変となっており、それぞれを変化させることで集光性能を評価できるようになっている。

表 5-3 フィルタ仕様

Band pass filter A	470-495 nm
Band pass filter B	510-550 nm
FITC 励起波長	494 nm
FITC 蛍光波長	519 nm

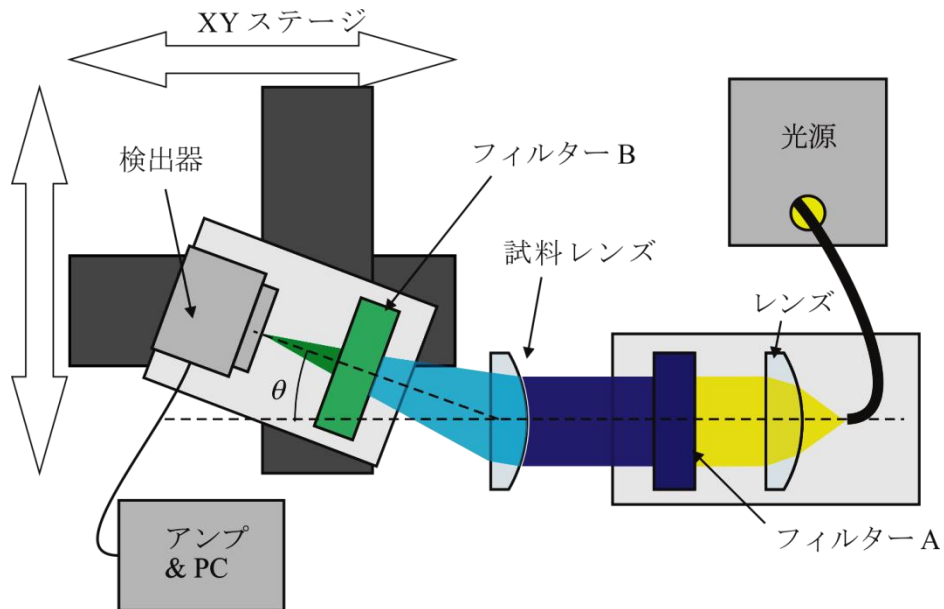


図 5-6 蛍光強度評価装置

### 5.3.2 蛍光強度の測定

#### 基板の違いが蛍光強度に与える影響

微粒子を有する基板が集光可能かどうかを明らかにするために微粒子を単層に整列した凸レンズおよび平面ガラス基板そして平面基板を修飾した基板を用いて、蛍光強度の比較を行った。図 5-7 に蛍光強度の比較のグラフを示す。

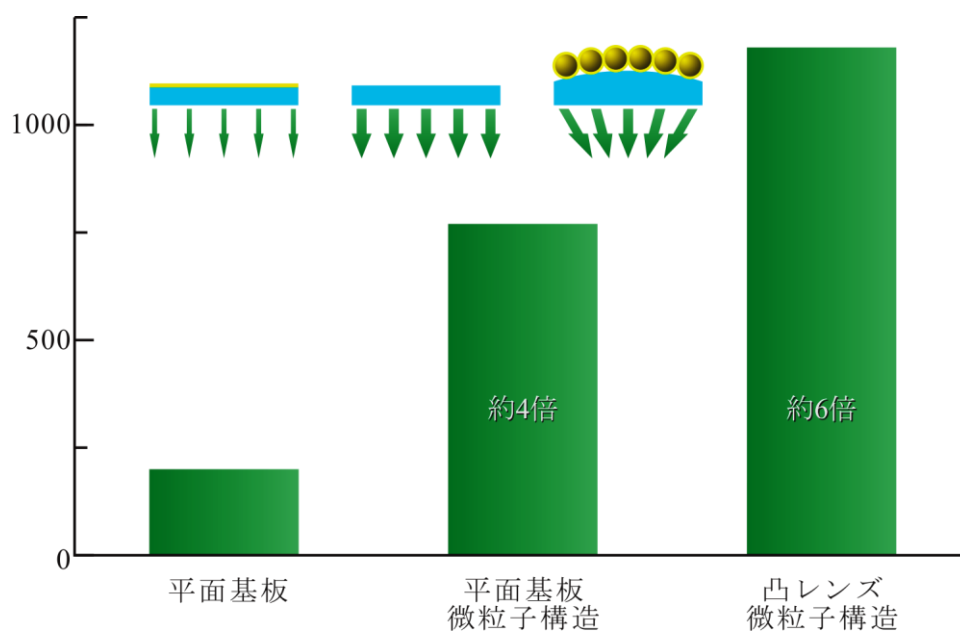


図 5-7 基板の違い蛍光強度に与える影響

結果より、平面基板に微粒子を保持させた場合、平面基板に比べて4倍の強度を得ることがわかった。これは、微粒子の表面積の増加量とほとんど一致している。そして、凸レンズ上に整列させた場合、平面基板に比べて6倍程度の強度を持つことが分かった。このことより、凸レンズ上に微粒子微細構造を有する基板において集光現象が確認された。しかし、想定していたよりも低い強度となったため、散乱等の影響が考えられるので、以降にて被覆率の影響を計測後、空間分布を検証する。

### 微粒子被覆率が蛍光強度に与える影響

微粒子の被覆率が蛍光強度に与える影響について調査を行った。整列時の被覆率を変化させながら上記と同様の方法で実験を行った。図 5-8 に実験結果を示し、横軸は被覆率、縦軸は蛍光ラベル化前と蛍光ラベル化後の強度比を示す。

被覆率が 100%、つまり多層構造の場合において蛍光強度が一番高くなった。これは、蛍光顕微鏡観察時と同様に多層構造であり表面積が高いため抗体の吸着量が最も多いことがその理由として考えられる。一方、被覆率が低い場合は、表面積も低く抗体の吸着量が少ないため、蛍光強度も弱くなったと考えられる。また、高被覆率で単層に整列した場合には、必ずしも高い光強度が得られなかった。これは上記のように微細構造を有するため、光が散乱してしまったためだと考えられる。しかし、光学素子上に微粒子構造を持たせることによって、蛍光強度を増加させることができることが分かった。

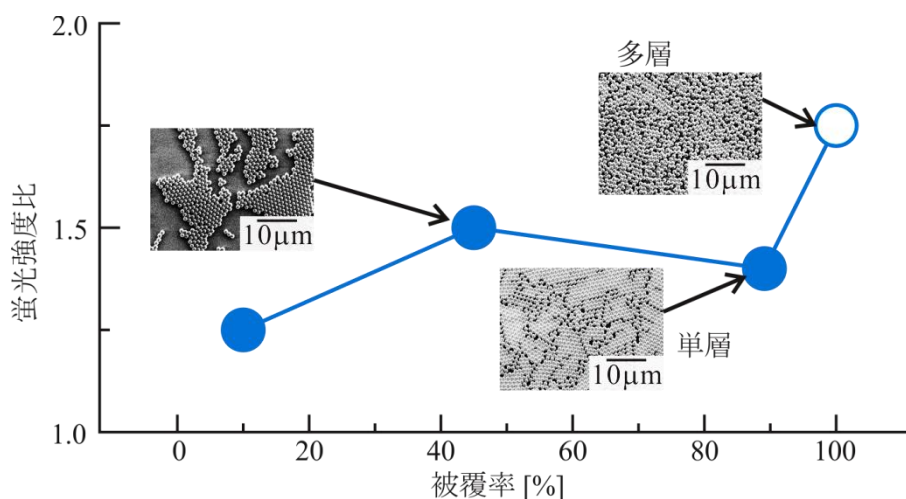


図 5-8 微粒子被覆率が蛍光強度に与える影響

空間分布測定

試料レンズ-検出器間の距離が蛍光強度に与える影響を明らかにするために、距離を変化させて蛍光強度の測定を行った。微粒子の被覆率が85%の場合の蛍光強度を図5-9に示す。グラフよりレンズの焦点距離に近づくにつれて光強度が増加していくことが分かった。角度が $0^\circ$ の時に焦点距離付近にて最大値をとり、焦点距離から離れる程、強度が減少していくことが分かった。このことから、微粒子構造を有する場合においても、レンズの焦点距離とほぼ同じ距離で、光の強度が増加することが明らかになった。

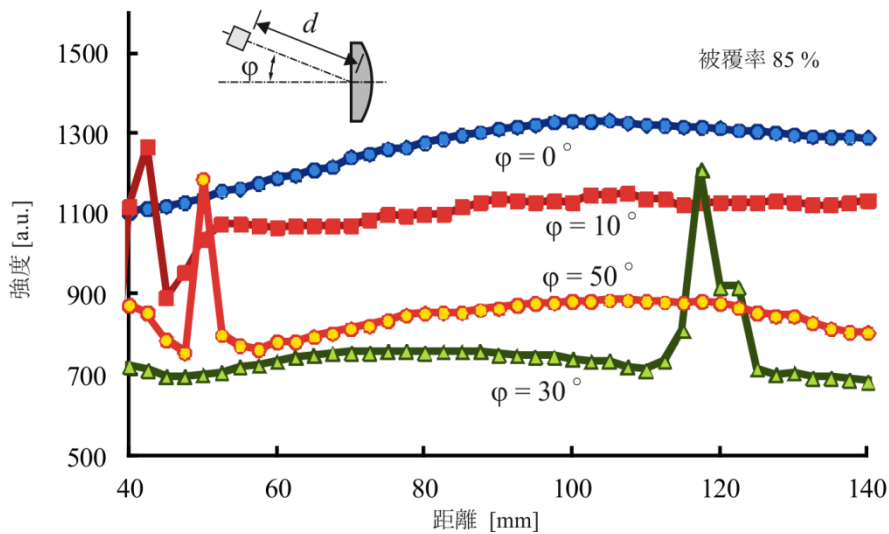


図 5-9 被覆率が 85%における蛍光の空間分布

しかし、角度が大きな場合においても光の強度が計測された。このことから微細構造を有する場合、図5-10のように散乱の影響が考えられる。励起光によって励起された蛍光物質が微粒子表面において蛍光をするが、しかしその光には方向性が無く様々な方向へと向かう。しかし、その中でも凸レンズに入射する光は存在し、右図のように散乱光と光の集光が合わさったようなものになったと考えられる。

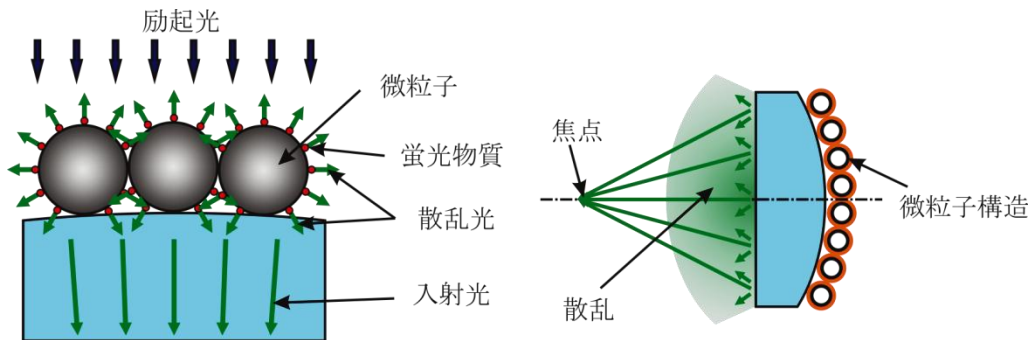


図 5-10 微粒子構造体による散乱



一方で微粒子を多層に整列させた場合の空間分布を図 5-11 に示す。多層に整列させたため、単層時に比べて強度が大きくなったことが確認された。この結果はやはり単層に比べて蛍光物質の保持量が多いためだと考えられる。また、試料レンズと検出器の距離が大きくなるに連れて蛍光強度の低下していくことも確認された。これは、多層の場合、散乱の影響が単層の時よりも顕著になったためだと考えられる。

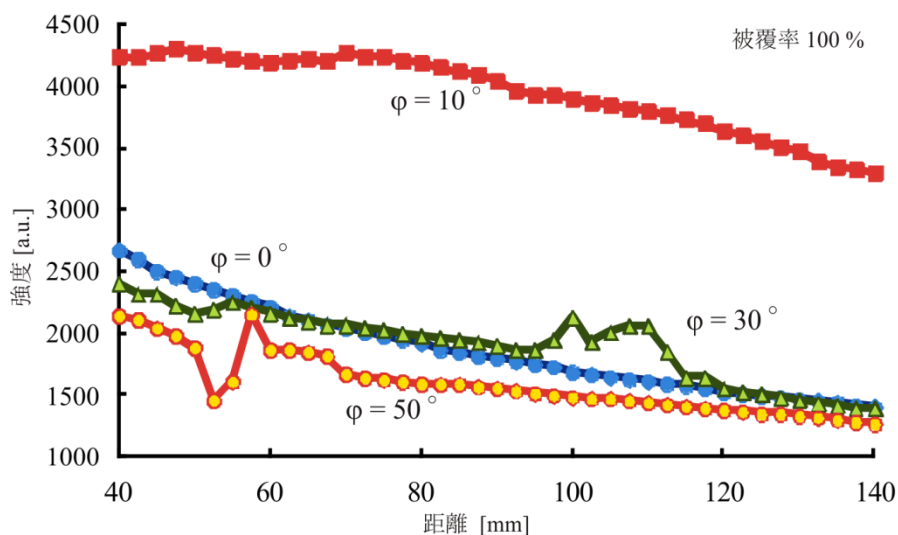


図 5-11 被覆率が 85%における蛍光の空間分布

しかし、角度が  $10^\circ$  の場合、他の角度に比べて著しく強度が増えることが確認された。これは、微粒子構造によって散乱が起こったためかまたは微粒子がレンズとして働き図 5-12 に示すような干渉効果によってある特定の角度において強度が増強したためだと考えられる。今後この現象をさらなる調査することで、ある特定角度を検出することで感度の向上が可能であると考えられる。

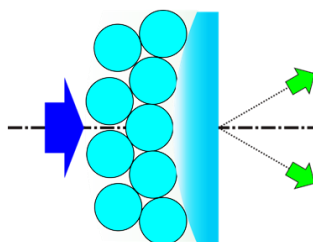


図 5-12 微粒子構造体による干渉効果

上記までの結果より、散乱等の現象が確認されたが、今後はフォトニック効果の期待のできる 200nm 程度の微粒子を用いることで、蛍光物質の励起が可能なデバイスの作製が可能となると考えられる。

## 5.4 結言

本章では、光学素子表面に微粒子整列させるために、各種実験条件が微粒子整列に及ぼす影響を調査した。さらに、微粒子整列させた光学素子を用いることで蛍光強度が増強されることを明らかにした。微粒子整列形態が光学特性に及ぼす影響を明らかにした。以下に本研究にて、明らかとなった点を列挙する。

- (1) シリカ微粒子 1 $\mu\text{m}$ 、溶媒にはリン酸緩衝液を、凸レンズ上へ微粒子整列を試み、ゼータ電位の違いや速度が整列形態および被覆率を変化させ整列を行った。
- (2) 微粒子整列した凸レンズに抗体抗原反応および蛍光ラベル化を行って、得られた凸レンズに光学測定を行い、レンズの焦点距離付近において蛍光を集光できることが明らかとなった。
- (3) 微粒子の被覆率の違いによって、散乱および蛍光強度比にどのような影響を与えるのか明らかとなった。

---

# 第 6 章

## 結 論

微粒子粒子を構成要素として捉え、規則的に集積させることにより新たな機能性材料を創出するためには、微粒子の自己組織化を利用することが重要となる。微粒子の全面整列ならびにパターン状に整列した集積構造体は幅広い分野においてその応用の可能性が注目を集めているものの、親水部と疎水部を有するぬれ性パターンを用いたパターン整列や三次元構造体上へ整列には、多くの課題が残されていた。それは整列開始条件が不明確、本手法の適応範囲が不明確など、多くの点が問題として上がった。このような背景より本論文では、上記課題に取り組んで解決することを試みた。

第2章では、ぬれ性パターンを利用して微粒子整列開始条件をモデル化すると同時に検証を行った。基板上でのぬれ広がり形状を測定し、微粒子整列を行った。検証結果より、提案したモデルが妥当であることが示された。そして、本整列手法のプロセス因子と力学の因子との関係についてまとめ単層整列、多層整列のための指針を示すと同時に本手法の適用範囲やついて示した。

第3章では、移流集積法による微粒子整列技術を平面基板から三次元構造へと拡張するために、三次元曲面構造を用いた基礎的な実験とモデル化を行い、以下の結果を得た。円柱をモデルとした三次元曲面構造を一定速度で引き上げる場合、接触線の後退速度が場所ごとに変化していく様子を明らかにした。接触線の後退速度と引き上げ速度の関係を簡易的にモデル化し、検証した。接触線の後退速度が微粒子整列に及ぼす影響を明らかにし、平面上への整列に関する関係式を三次元曲面へと拡張した。曲面上へのコンタクトプリントを行い、転がり速度が転写に影響をあたえることが分かった。曲面上に設けたぬれ性パターンを利用して微粒子パターン整列を行い、曲面上へのパターン整列が可能であることが示された。

第4章では、同一基板上への複数の微粒子を整列させるために繰り返し引き上げ法を行った。固定化処理を行うことで未処理基板と比較して残存率を低減することができた。またプラズマ処理による、OTSの表面改質が可能なことを示せた。疎水部の親水化処理を行うことが異種微粒子整列に必要であることを示した。これらを解決することで異種微粒子複合構造を作製することができた。また、ぬれ性パターンを用いて犠牲微粒子を利用しパターン化逆オパール構造の作製を行った。固定化処理を行うことで繰り返し引き上げを行っても微粒子を保持できることを明らかにした。プラズマ処理を行うことで、異種微粒子複合構造の作製が可能であることがわかった。犠牲微粒子の直径を調整することで、空孔の大きさを制御可能であることを示した。ぬれ性パターンを用いることでパターン化逆オパールの作製が可能であることを示した。

第5章では、光学素子表面に微粒子微細構造を設けることによる分析デバイスの基礎特性評価を行った。微粒子整列させた光学素子を用いることで蛍光強度が増強されることを明らかにした。微粒子整列形態が光学特性に及ぼす影響を明らかにした。以下に本研究にて、明らかとなった点を列挙する。微粒子には金属酸化物であるシリカ微粒子  $1\mu\text{m}$ 、基板には凸レンズを用いて、微粒子整列を試み、整列形態および被覆率に及ぼす影響について明らかにした。微粒子整列した凸レンズに蛍光ラベル化を行っ

で、得られた凸レンズに光学測定を行い、レンズの焦点距離付近において蛍光を集光できることが明らかとなった。蛍光ラベル化を行った凸レンズが、微粒子の被覆率の違いによって、散乱および蛍光強度比にどのような影響を与えるのか明らかとなった。最後に、散乱による蛍光強度の低減を示し、それを解決するための簡易かつ高感度センサの開発への知見を示した。

以上のようにいくつかの検討課題が残ってはいるものの、本研究において、移流集積現象の理解に基づいて開発した微粒子のパターン状整列手法、三次元構造体上への微粒子整列、および繰り返し引き上げ法は、従来の微粒子整列手法に比べて、シンプルかつ低コストであり高生産性である。

本論における、学術的な位置づけをまとめると図 6-1 に示すような形でまとめられる。今後の微粒子関連技術の発展に資することができたと考えられる。

また工学的には、図 6-2 に示すようにガラスリボン（日本電気硝子社製）のようにフレキシブルな基板材料を用いて、ロール to ロールプリント技術と本手法を組み合わせることで、高生産性で連続的な整列が可能となり、微粒子自己整列の有する優位性が存分に発揮されたプロセスとして、今後様々な分野に於いての応用展開が期待できる。

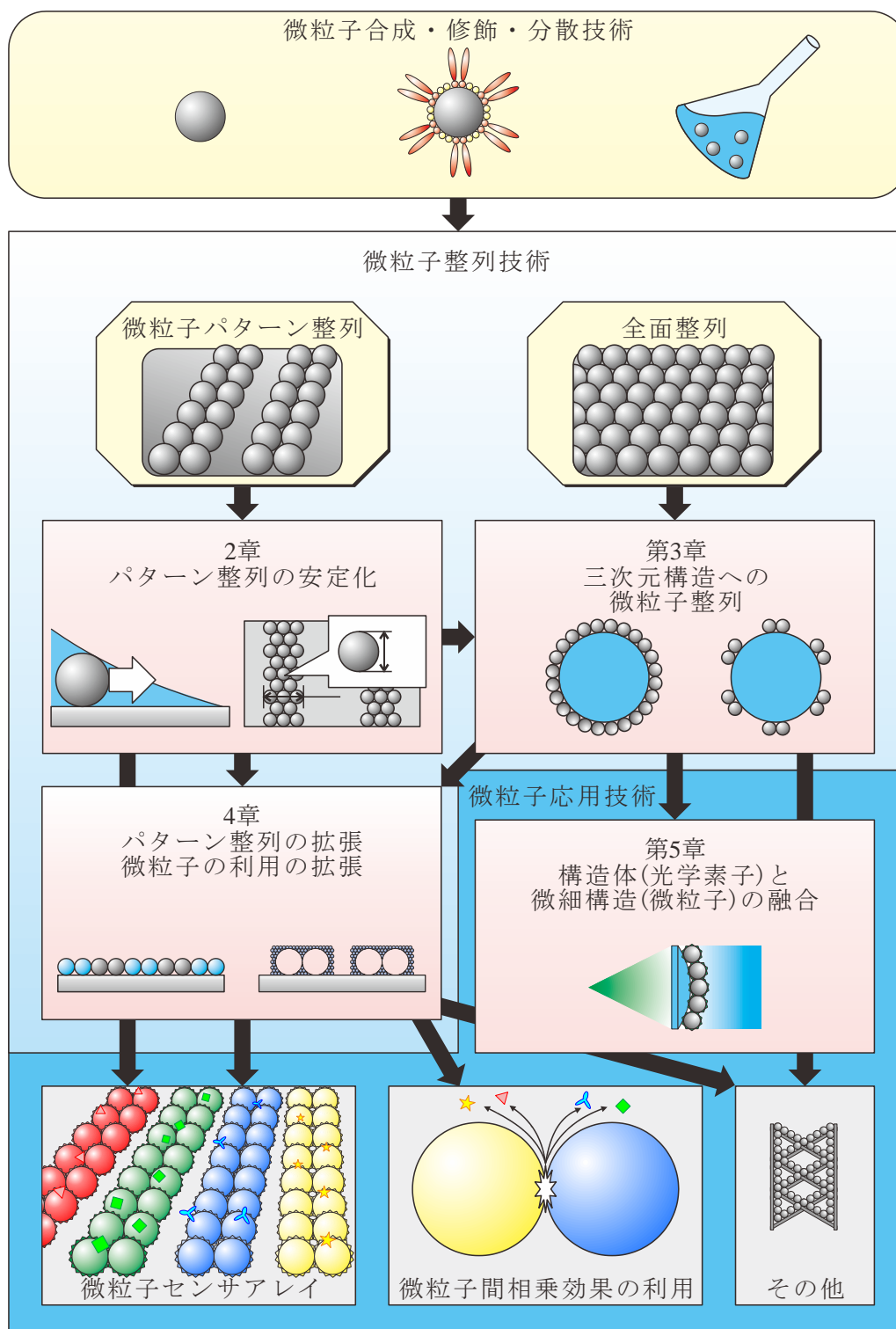


図 6-1 微粒子関連技術における本論文の位置づけ

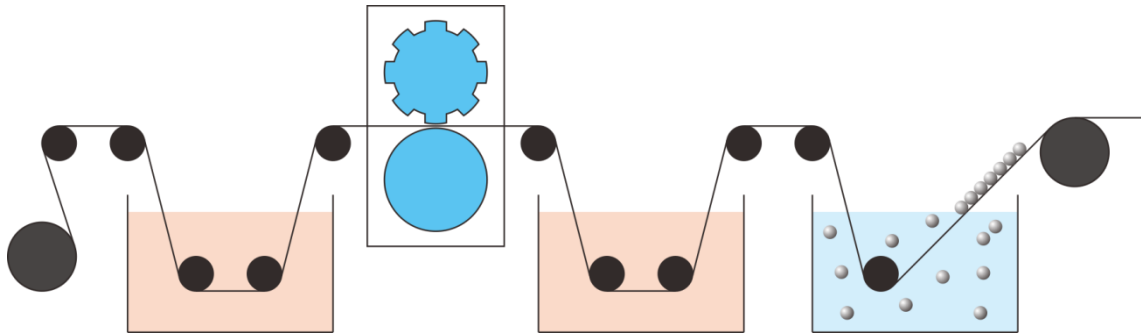


図 6-2 連続プロセスを利用した微粒子整列基板の作製





---

# 付 録

## 整列形態の調整

本論中では割愛したが、ゼータ電位が整列に与える影響についても調査を行っている。図 7-1 は全面整列の整列結果を示している。ゼータ電位は絶対値が低すぎると微粒子は凝集したように無秩序に多層構造を形成することがわかっており、高くなるにつれて単層から島状そして帯状に整列が変化していくことが確認されている。

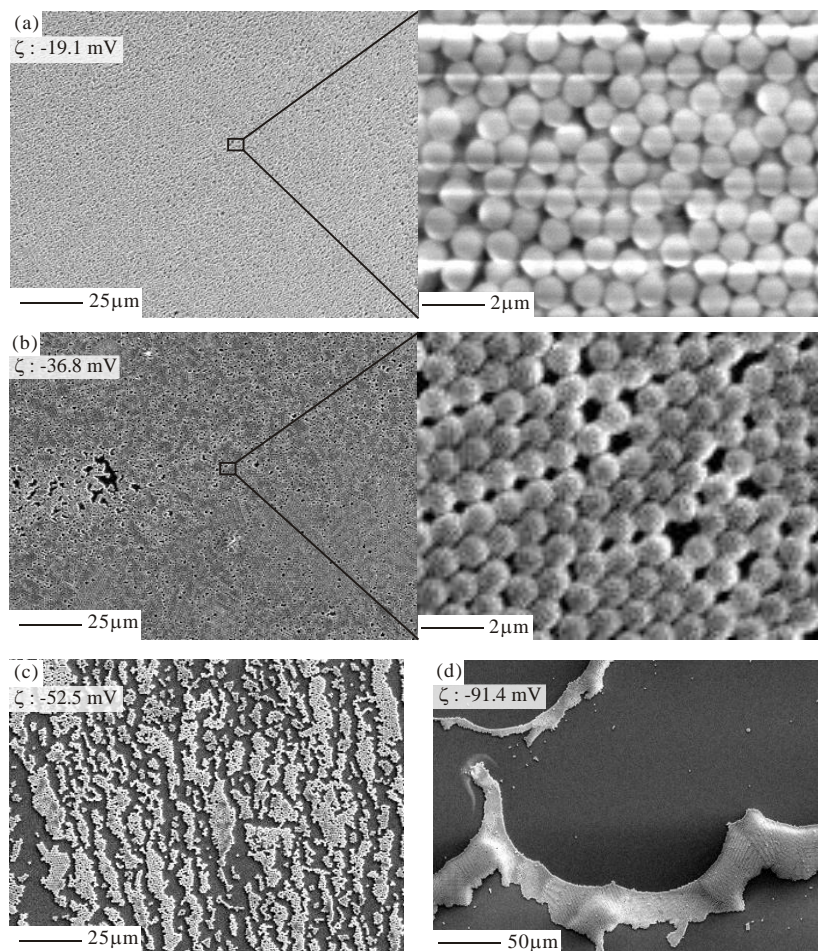


図 7-1 ゼータ電位の違いが微粒子整列に及ぼす影響

また、図 7-2 および図 7-3 は、表面張力が高くぬれ広がりが充分でない場合（本論中とは状況が少し異なる）を示している。パターン整列結果に関しても、ほぼ全面整列と同様の結果になり、図 7-2 はゼータ電位が低い場合の引き上げ結果である。 $\zeta$ 電位の絶対値が低い場合、微粒子間が疎に整列しているのが分かる。これは微粒子が凝集し、そして沈降しさらに基板に分子間力により付着を起し、そのまま基板と懸濁液の接触線を通り整列するため、凝集形態を保持したまま整列したと考えられる。

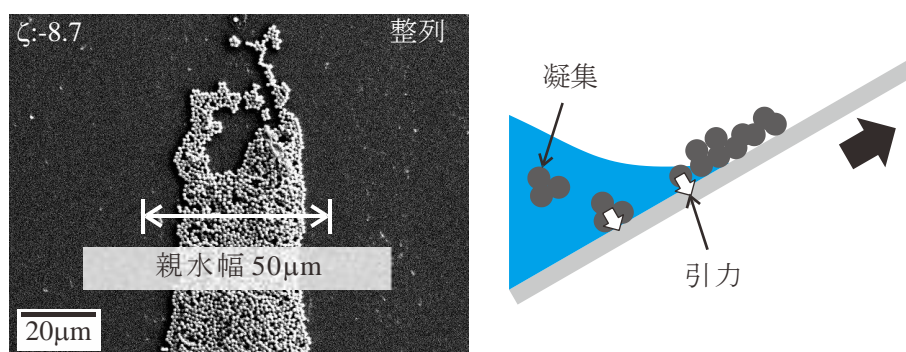


図 7-2 ゼータ電位の絶対値が小さい場合

逆に高すぎると図 7-3 に示すようによりも $\zeta$ 電位の絶対値がさらに大きい図 7-3 の場合、微粒子は整列しなかった。その場観察の結果より、微粒子は基板と懸濁液との接触線付近において流動し続けているのが観察された。これは微粒子が静電相互作用力によって基板および微粒子同士で反発し続けるため、非常に小さなギャップを発生させるためだと考えられる。そのため、微粒子は基板と接触せず液体の界面によって押し戻され、整列しなかったと考えられる。

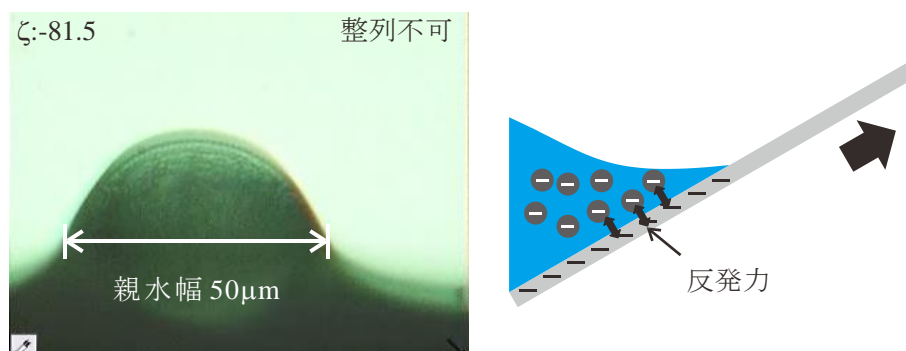


図 7-3 ゼータ電位が高い場合

図 7-3 の結果に界面活性剤を用いて表面張力を下げた場合、つまり十分にぬれ広がる場合は、図 7-4 ように単層に整列することを確認している。(ゼータ電位は-80mV)

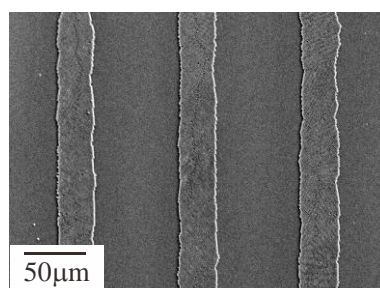


図 7-4 ゼータ電位の絶対値が大きく、十分にぬれ広がる場合

## 欠陥発生メカニズムについての考察

微粒子の整列において欠陥の発生が応用時には問題となってくる。そこで整列時における欠陥を分類し、発生メカニズムについて考察を行った。図 7-5 の写真は、点欠陥を示したものである。点欠陥の部分の周りの微粒子は密に整列していることから、発生メカニズムには右図のようなモデルが考えられる。中心部分よりも周囲の微粒子の整列が始まり、大気部分の微粒子が一番先頭の未整列部分に到達する手前で整列する。すると、未整列部分には、整列することなく左図のような点欠陥が発生する。

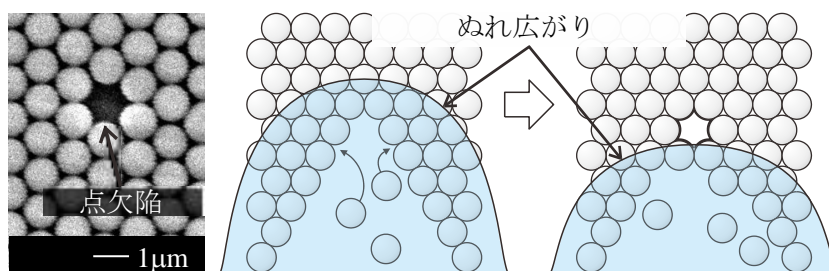


図 7-5 点欠陥発生メカニズム

図 7-6 の写真は側面部分における整列の欠陥を示したものである。整列幅の欠陥の周囲においてきちんと整列していることから、発生メカニズムは右の図のようなモデルが考えられる。微粒子列は側面部において液体の表面張力を顕著に受ける。そのため、微粒子は列ごと内側に移動する。そのため写真のような欠陥が発生すると考えられる。また、微粒子の整列方向に対する結晶性および結晶方位の影響によってより側面部の欠陥が発生しやすくなることが考えられる。

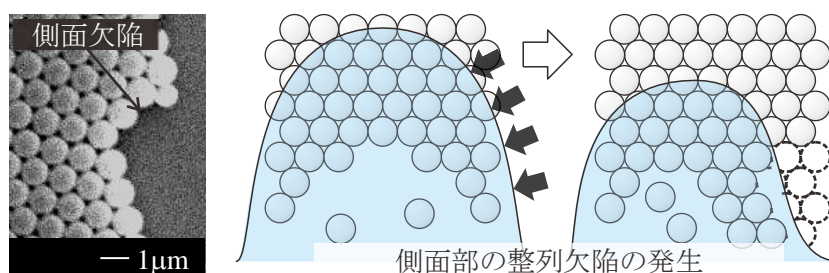


図 7-6 側面部の整列欠陥発生メカニズム

図 7-7 は懸濁液および基板依存による欠陥を示したものである。写真は微粒子の粒子径の違いによって発生した欠陥を示しており、右のモデル図に粒子径の違いおよびコンタミによって発生する欠陥について示している。図に示すような形で粒子径やコンタミによって線欠陥が発生すると考えられる。

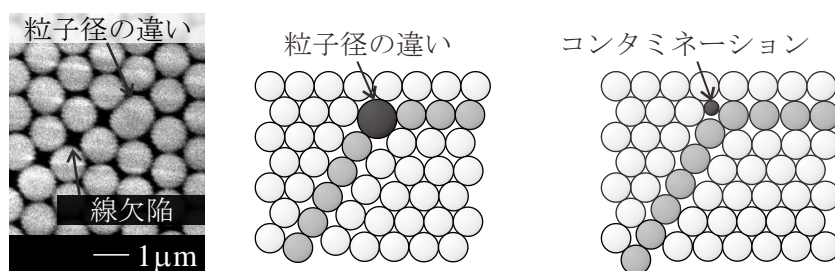


図 7-7 粒子の大きさが不均一によって発生する欠陥

上記の考察より、液体のぬれ性が整列結果に大きく影響を及ぼすことが分かった。そこで我々は基板に溝を加工して凸部を疎水化することで、幾何拘束を設けた整列を試みた。引き上げ時の様子と整列結果を図 7-8 に示す。微粒子は溝部いっぱい整列し、内部に欠陥は見られるものの周辺部には欠陥のない構造が得られていることが分かる

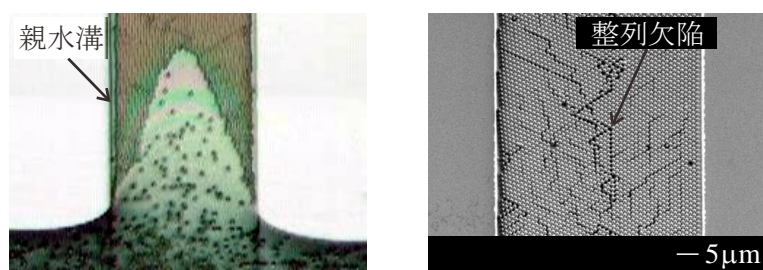


図 7-8 幾何拘束を用いる効果

図 7-9 に整列結果の壁面付近の拡大図と幾何パターンの場合の整列モデルを示している。左図より、微粒子が壁面に沿うように整列していることが分かる。右図は親水疎水幾何パターンにおける整列モデルを示している。ぬれ広がり、毛細管力の影響を受け、壁面を沿うようにぬれ広がる。そのため、微粒子は壁面部へ引き寄せられるように移動し、壁面部より整列を開始する。ゆえに、親水疎水パターンの場合では、側面部の欠陥が非常に低減されると考えられる。その分、欠陥は内部側にできやすいと考えられる。

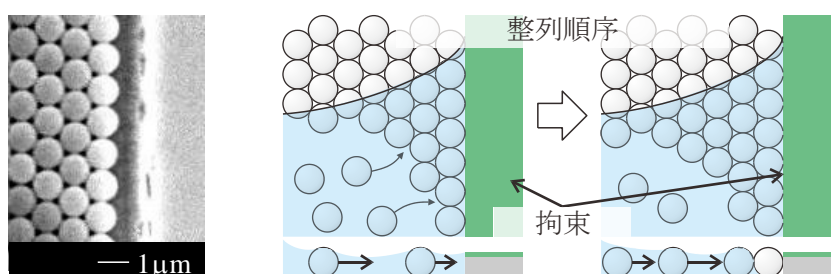


図 7-9 幾何拘束を有する基板への整列メカニズム

上記で得られた結果を用い、パターンの違いが一定の評価領域内の欠陥発生数に与える影響を図 7-10 にまとめた。点欠陥は、幾何パターンを含む方が低減されていることが分かった。これは、幾何パターンによって拘束されているため、ぬれ性が比較的安定になり順序良く微粒子が整列したためだと考えられる。側面部における整列の欠陥は、上記した通り壁面部から微粒子は整列するため、幾何パターンの方が著しく減少していることが分かる。しかし、線欠陥に関しては、粒子径、コンタミ由来の欠陥を考慮しても、幾何パターンの方が多くなった。

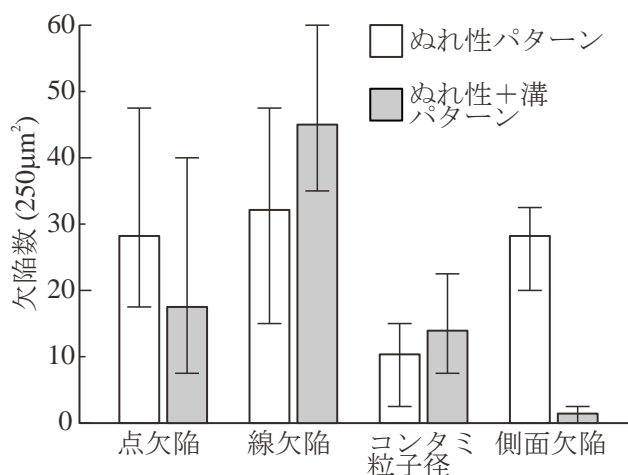


図 7-10 パターン設計が整列欠陥に与える影響

線欠陥の増加についての考察を図 7-11 に示す。図 7-11 の左図は、幾何パターンにおける線欠陥の様子を示しており、右図は欠陥発生メカニズムのモデル図を示している。幾何パターンを含む場合、微粒子は壁方向に表面張力の影響を受ける。そのため、溝部の幅が微粒子列の整列可能な最大幅よりも大きい場合、微粒子はモデル図に示すように壁方向に引っ張られ、線欠陥を発生させてしまうと考えられる。そのため、欠陥なく微粒子列を作製するには、微粒子の整列可能な最大幅を考慮した溝を設計するとともに、微粒子の大きさを揃えることで、整列時における欠陥を抑制できると考えられ、今後検証を進める必要がある。

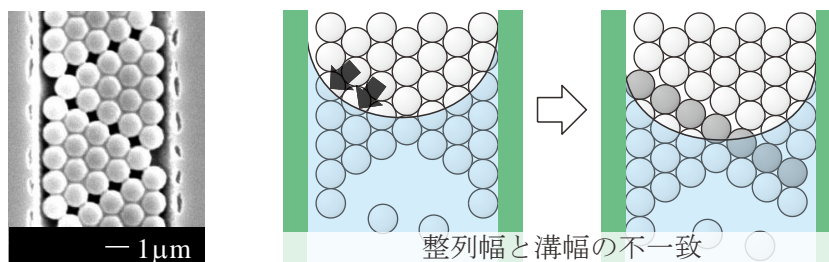


図 7-11 整列幅と溝幅の違いによって引き起こされる欠陥

---

# 参 考 文 献

- [1] 日本化学会 編, "現代界面コロイド化学の基礎, -原理・応用・測定ソリューション- 第3版." 丸善, **2009**.
- [2] Moon, D.-S., Lee, J.-K. "Tunable synthesis of hierarchical mesoporous silica nanoparticles with radial wrinkle structure.", *Langmuir*, 28, 33, **2012**, 12341–12347.
- [3] Lee, I., Morales, R., Albiter, M. a, Zaera, F. "Synthesis of heterogeneous catalysts with well shaped platinum particles to control reaction selectivity.", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 40, **2008**, 15241–15246.
- [4] Fuji, M., Takai, C., Tarutani, Y., Takei, T., Takahashi, M. "Surface properties of nanosize hollow silica particles on the molecular level", *Advanced Powder Technology*, 18, 1, **2007**, 81–91.
- [5] Asbahi, M., Lim, K. T. P., Wang, F., Duan, H., Thiyagarajah, N., Ng, V., Yang, J. K. W. "Directed self-assembly of densely packed gold nanoparticles.", *Nature*, 469, **2011**, 381–384.
- [6] Bell, N. C., Minelli, C., Tompkins, J., Stevens, M. M., Shard, A. G. "Emerging techniques for submicrometer particle sizing applied to Stöber silica.", *Langmuir*, 28, **2012**, 10860–10872.
- [7] Kalsin, A. M., Fialkowski, M., Paszewski, M., Smoukov, S. K., Bishop, K. J. M., Grzybowski, B. A. "Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice.", *Science*, 312, 5772, **2006**, 420–424.
- [8] Wang, W., Gu, B., Liang, L. "Effect of anionic surfactants on synthesis and self-assembly of silica colloidal nanoparticles.", *Journal of Colloid Interface Science*, 313, 1, **2007**, 169–173.
- [9] Yin, Y., Alivisatos, A. P. "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface.", *Nature*, 437, 7059, **2005**, 664–670.
- [10] Hong, L., Cacciuto, A., Luijten, E., Granick, S. "Clusters of amphiphilic colloidal spheres", *Langmuir*, 24, **2008**, 621–625.
- [11] Glotzer, S. C., Solomon, M. J. "Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures.", *Nature Materials*, 6, 8, **2007**, 557–562.
- [12] Li, Y., Pan, Y., Yang, C., Gao, Y., Wang, Z., Xue, G. "Synthesis and structural control of gold nanoparticles-coated polystyrene composite particles based on colloid thermodynamics", *Colloids Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, **2012**, 504–511.



- 
- [13] Demortière, a, Launois, P., Goubet, N., Albouy, P., Petit, C. "Shape-controlled platinum nanocubes and their assembly into two-dimensional and three-dimensional superlattices.", *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 46, **2008**, 14583–14592.
- [14] Devi, G., Rao, V. "Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles", *Bulletin of Material Science*, 23, 6, **2000**, 467–470.
- [15] Lim, B., Jiang, M., Camargo, P., Cho, E., Tao, J. "Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction", *Science*, 324, **2009**, 1302.
- [16] Haruta, M. "Nanoparticulate Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7, **2004**, 163–172.
- [17] Tomita, A., Shimizu, K., Kato, K., Tai, Y. "Pt/Fe-containing alumina catalysts prepared and treated with water under moderate conditions exhibit low-temperature CO oxidation activity", *Catalysis Communications*, 17, **2012**, 194–199.
- [18] Li, H., Xia, H., Wang, D., Tao, X. "Simple synthesis of monodisperse, quasi-spherical, citrate-stabilized silver nanocrystals in water.", *Langmuir*, 29, 16, **2013**, 5074–5079.
- [19] Chen, J., Wiley, B., Li, Z., Campbell, D. "Gold nanocages: engineering their structure for biomedical applications", *Advanced Materials*, 17, **2005**, 2255–2261.
- [20] Cobley, C., Skrabalak, S., Campbell, D., Xia, Y. "Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications", *Plasmonics*, 4, **2009**, 171–179.
- [21] Lu, X., Au, L., McLellan, J., Li, Z.-Y., Marquez, M., Xia, Y. "Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>OH.", *Nano Letters*, 7, 6, **2007**, 1764–1769.
- [22] Kumnorkaew, P., Ee, Y., Tansu, N., Gilchrist, J. "Investigation of the deposition of microsphere monolayers for fabrication of microlens arrays", *Langmuir*, 24, **2008**, 12150–12157.
- [23] Ebert, D., Bhushan, B. "Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO<sub>2</sub>, ZnO, and ITO nanoparticles.", *Langmuir*, 28, 31, **2012**, 11391–11399.
-

- [24] Shieh, J.-Y., Kuo, J.-Y., Weng, H.-P., Yu, H. H. "Preparation and evaluation of the bioinspired PS/PDMS photochromic films by the self-assembly dip-drawing method.", *Langmuir*, 29, 2, **2013**, 667–72.
- [25] Wang, W., Gu, B. "Fabrication of near-infrared photonic crystals using highly-monodispersed submicrometer SiO<sub>2</sub> spheres", *Journal of Physical Chemistry*, 107, **2003**, 12113–12117.
- [26] Ivers-Tiffée, E., Maier, J., Singhal, S., Tokonami, S., Iwamoto, M., Hashiba, K., Shiigi, H., Nagaoka, T. "Fabrication of a highly sensitive sensor electrode using a nano-gapped gold particle film", *Solid State Ionics*, 177, 26, **2006**, 2317–2320.
- [27] Pikul, J. H., Gang Zhang, H., Cho, J., Braun, P. V., King, W. P. "High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes.", *Nature Communications*, 4, **2013**, 1732.
- [28] Ming, W., Wu, D., van Benthem, R. and de With G. "Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles ", *Nano letter*, 5, 11, **2005**, 2298–2301.
- [29] Miling, M. and Hill, R. M. " Superhydrophobic surfaces ", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11, 4, **2006**, 193-202.
- [30] Cao, L., Jones, A. K., Sikka V. K., Wu, J. and Gao, D. " Anti-Icing Superhydrophobic Coating ", *Langmuir*, 25, 21, **2009**, 12444-12448.
- [31] Li, Y., Huang, X. J., Heo, S. H., Li, C. C., Choi, Y. K., Cai, W. P. and Cho, S. O., "Superhydrophobic Bionic Surfaces with Hierarchical Microsphere/SWCNT Composite Arrays", *Langmuir*, 23, 4, **2007**, 2169–2174.
- [32] Ma, H., Zin, M. T., Zareie, M. H., Kang, M.-S., Kang, S.-H., Kim, K.-S., Reed, B. W., Behar, C. T., Sarikaya, M., Jen, A. K.-Y. "Assembly of Nanomaterials Through Highly Ordered Self-Assembled Monolayers and Peptide-Organic Hybrid Conjugates as Templates", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 8, **2007**, 2549–2566.
- [33] Eriksson, K., Palmgren, P., Nyholm, L., Oscarsson, S. "Electrochemical synthesis of gold and protein gradients on particle surfaces.", *Langmuir*, 28, 28, **2012**, 10318–10323.
- [34] Kuncicky, D. M., Christesen, S. D., Velev, O. D. "Role of the micro- and nanostructure in the performance of surface-enhanced Raman scattering substrates assembled from gold nanoparticles.", *Applied Spectroscopy*, 59, 4, **2005**, 401–409.

- 
- [35] Kinge, S., Crego-Calama, M., Reinhoudt, D. N. "Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces.", *ChemPhyschem*, 9, 1, **2008**, 20–42.
- [36] Maenosono, S., Okubo, T., Yamaguchi, Y. "Overview of nanoparticle array formation by wet coating", *Journal of Nanoparticle Research*, 5, **2003**, 5–15.
- [37] Velev, O. D., Gupta, S. "Materials Fabricated by Micro- and Nanoparticle Assembly - The Challenging Path from Science to Engineering", *Advanced Materials*, 21, 19, **2009**, 1897–1905.
- [38] Deegan, R., Bakajin, O., Dupont, T., Huber, G. "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops", *Nature*, 389, **1997**, 827–829.
- [39] Denkov, N. D., Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B. "Lateral capillary forces and two-dimensional arrays of colloid particles and protein molecules", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 18, **1997**, 577–591.
- [40] Meijer, J.-M., Hagemans, F., Rossi, L., Byelov, D. V., Castillo, S. I. R., Snigirev, A., Snigireva, I., Philipse, A. P., Petukhov, A. V "Self-assembly of colloidal cubes via vertical deposition.", *Langmuir*, 28, 20, **2012**, 7631–7638.
- [41] Anachkov, S., Vasileva, P., Dushkin, C. "Preparation of two-dimensional direct opals by controlled assembly of silica spheres", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11, 9, **2009**, 1355–1358.
- [42] Dimitrov, A., Nagayama, K. "Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces", *Langmuir*, 12, 5, **1996**, 1303–1311.
- [43] Atmuri, A. K., Bhatia, S. R., Routh, A. F. "Autostratification in drying colloidal dispersions: effect of particle interactions.", *Langmuir*, 28, 5, **2012**, 2652–2658.
- [44] Krechetnikov, R., Homsy, G. M. "Surfactant effects in the Landau–Levich problem", *Journal of Fluid Mechanics*, 559, **2006**, 429.
- [45] Kim, M., Choi, H., Park, O., Im, S. "Fabrication of robust, high-quality two-dimensional colloidal crystals from aqueous suspensions containing water-soluble polymer", *Appl. Phys. Lett.*, 88, **2006**, 143127.
- [46] Lee, W. P., Routh, A. F. "Why do drying films crack?", *Langmuir*, 20, 23, **2004**, 9885–8.
-

- [47] Hilhorst, J., de Winter, D. a M., Wolters, J. R., Post, J. A., Petukhov, A. V "Defect engineering in sedimentary colloidal photonic crystals.", *Langmuir*, 29, 32, **2013**, 10011–10118.
- [48] Dragnevski, K. I., Routh, A. F., Murray, M. W., Donald, A. M. "Cracking of drying latex films: an ESEM experiment.", *Langmuir*, 26, 11, **2010**, 7747–7751.
- [49] Hu, M., Chujo, S., Nishikawa, H., Yamaguchi, Y., Okubo, T., "Spontaneous formation of large-area monolayers of well-ordered nanoparticles via a wet-coating process", *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 5, **2004**, 479–487.
- [50] Okubo, T., Chujo, S., Maenosono, S., Yamaguchi, Y., "Microstructure of silica particle monolayer films formed by capillary immersion force", *Journal of Nanoparticle Research*, 5, **2003**, 111–117.
- [51] Nagayama, K. "Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 109, **1996**, 363–374.
- [52] Denkov, N., Velev, O., Kralchevsky, P. "Two-dimensional crystallization", *Nature*, 361, **1993**, 26.
- [53] Pakarinen, O. H., Foster, A. S., Paaajanen, M., Kalinainen, T., Katainen, J., Makkonen, I., Lahtinen, J., Nieminen, R. M. "Towards an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13, 7, **2005**, 1175–1186.
- [54] Denkov, N., Velev, O., Kralchevski, P., Ivanov, I., Yoshimura, H., Nagayama, K. "Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates", *Langmuir*, 8, 12, **1992**, 3183–3190.
- [55] Danov, K. D., Kralchevsky, P. A. "Interaction between like-charged particles at a liquid interface: electrostatic repulsion vs. electrocapillary attraction.", *J. Colloid Interface Sci.*, 345, 2, **2010**, 505–14.
- [56] Chatterjee, N., Flury, M. "Effect of particle shape on capillary forces acting on particles at the air-water interface.", *Langmuir*, 29, 25, **2013**, 7903–7911.

- 
- [57] Kralchevsky, P, Paunov, V., Ivanov, I., Nagayama, K. "Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid—fluid interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 151, 1, **1992**, 79–94.
- [58] Kralchevsky, P. A., Nagayama, K. "Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes.", *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, 2-3, **2000**, 145–192.
- [59] Kralchevsky, P. A., Paunov, V. N., Denkov, N. D., and Nagayama, K. "Capillary image forces: I. Theory", *Journal of colloid and Interface Science*, 167, **1994**, 47–65.
- [60] Velev, O. D., N., Denkov, Paunov, V. N., Kralchevsky, P. A, and Nagayama, K. "Capillary image forces: II. Experiment", *Journal of colloid and Interface Science*, 167, **1994**, 66–73.
- [61] Kralchevsky, P., Nagayama, K. "Capillary forces between colloidal particles", *Langmuir*, 10, **1994**, 23–36.
- [62] Boneva, M. P., Danov, K. D., Christov, N. C., and Kralchevsky, P. A. "Attraction between particles at a liquid interface due to the interplay of gravity- and electric-field-induced interfacial deformations.", *Langmuir*, 25, 16, **2009**, 9129–9139.
- [63] Paunov, V. N., Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D., Ivanov, I. B., and Nagayama, K. "Capillary meniscus interaction between a microparticle and a wall" *Collids and Sufaces*, 67, **1992**, 119-138
- [64] 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*, 72, 9, **2009**, 1113.
- [65] Kanamori Y., Kaneko A., Moronuki, N., and Kubo T. “Self-Assembly of Fine Particles on Patterned Wettability in Dip Coating and Its Scale Extension with Contact Printing”, *Journal of advanced mechanical design, systems, and manufacturing*, 2, **2008**,783-791.
- [66] Chae, W.-S., Gough, D. Van, Ham, S.-K., Robinson, D. B., Braun, P. V "Effect of ordered intermediate porosity on ion transport in hierarchically nanoporous electrodes.", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 8, **2012**, 3973–3979.
- [67] Blaaderen, A. Van, Ruel, R., Wiltzius, P. "Template-directed colloidal crystallization", *Nature*, 385, **1997**, 321–325.
-

- [68] Mayoral, R., Requena, J., Moya, J. S., Lopez, C., Cintas, A., Miguez, H., Meseguer, F., Vozquez, L., Holgado, M., Blanco, olvaro "3D Long-range ordering in ein SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure", *Advanced Materials*, 9, 3, **1997**, 257–260.
- [69] Gu, H., Rong, F., Tang, B., Zhao, Y., Fu, D., Gu, Z. "Photonic crystal beads from gravity-driven microfluidics.", *Langmuir*, 29, 25, **2013**, 7576–7582.
- [70] Mihi, A., Ocaña, M., Míguez, H. "Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media", *Advanced Materials*, 18, 17, **2006**, 2244–2249.
- [71] Ogi, T., Modesto-Lopez, L. B., Iskandar, F. and Okuyama, K. "Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method", *Colloids and Surfaces A*, 297, **2007**, 71-78.
- [72] Giersig, M., Mulvaney, P. "Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition", *Langmuir*, 9, **1993**, 3408–3413.
- [73] Zhang, K. Q., Liu, X. Y. "In Situ Observation of Colloidal Monolayer Nucleation Driven by an Alternating Electric Field" *Nature*, 429, **2004**, 739-743.
- [74] Wouters, D., Schubert, U. S. "Nanolithography and nanochemistry: probe-related patterning techniques and chemical modification for nanometer-sized devices.", *Angewandte Chemie Interanational Edition*, 43, 19, **2004**, 2480–95.
- [75] Baur, C., Bugacov, A., Koel, B. "Nanoparticle manipulation by mechanical pushing: underlying phenomena and real-time monitoring", *Nanotechnology*, 9, **1998**, 360–364.
- [76] García, R., Pérez, R. "Dynamic atomic force microscopy methods", *Surface Science Report*, 47, **2002**, 197–301.
- [77] Junno, T., Deppert, K. "Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope", *Applied Physical Letters*, 66, 26, **1995**, 3627–3629.
- [78] Applegate, R., Squier, J., Vestad, T. "Optical trapping, manipulation, and sorting of cells and colloids in microfluidic systems with diode laser bars", *Optics Express*, 12, 19, **2004**, 4390–4398.
- [79] 樋口 俊郎ら, マイクロマシン技術総覧, 産業技術サービスセンター, **2003**

- 
- [80] Zeng, H., Inoue, Y., Moritani, K., Nishiwaki, M., Nakajima, H., Uchiyama, K. "Controllable construction of ordered three-dimensional microbeads structure and its application in enzyme-linked immunosorbent microarray", *Sensors Actuators B Chem.*, 168, **2012**, 446–452.
- [81] Inoue, Y., Nishiwaki, M., Kudo, Y., Seino, N., Nakagama, T., Uchiyama, K. "Preparation of two-dimensionally ordered microbeads structure dispensed with an ink-jet and its application to ELISA.", *Analytical Sciences*, 25, 2, **2009**, 235–239.
- [82] Noguera, R., Lejeune, M., Chartier, T. "3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 12, **2005**, 2055–2059.
- [83] Song, J. H., Nur, H. M. "Defects and prevention in ceramic components fabricated by inkjet printing", *Journal of Materials Processing Technology.*, 155-156, **2004**, 1286–1292.
- [84] Chen, F., Mao, S., Zeng, H., Xue, S., Yang, J., Nakajima, H., Lin, J.-M., Uchiyama, K. "Inkjet nanoinjection for high-throughput chemiluminescence immunoassay on multicapillary glass plate.", *Analytical Chemistry.*, 85, 15, **2013**, 7413–7418.
- [85] Soltman, D., Subramanian, V. "Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect.", *Langmuir*, 24, 5, **2008**, 2224–31.
- [86] Masuda, Y., Seo, W., Koumoto, K. "Arrangement of nanosized ceramic particles on self-assembled monolayers", *Japanese J. Appl.*, 39, **2000**, 4596–4600.
- [87] Masuda, Y., Itoh, M., Yonezawa, T., Koumoto, K. "Low-Dimensional Arrangement of SiO<sub>2</sub> Particles", *Langmuir*, 18, 10, **2002**, 4155–4159.
- [88] Yin, Y., Lu, Y., Gates, B., Xia, Y. "Template-assisted self-assembly: a practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures.", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 36, **2001**, 8718–8729.
- [89] Dai, Q., Frommer, J., Berman, D., Virwani, K., Davis, B., Cheng, J. Y., Nelson, A. "High-throughput directed self-assembly of core-shell ferrimagnetic nanoparticle arrays.", *Langmuir*, 29, 24, **2013**, 7472–7477.
- [90] Malaquin, L., Kraus, T., Schmid, H., Delamarche, E., Wolf, H. "Controlled particle placement through convective and capillary assembly.", *Langmuir*, 23, 23, **2007**, 11513–11521.
-

- [91] Luu, X.-C., Yu, J., Striolo, A. "Nanoparticles adsorbed at the water/oil interface: coverage and composition effects on structure and diffusion.", *Langmuir*, 29, 24, **2013**, 7221–7228.
- [92] Masuda, Y., Itoh, T., Koumoto, K. "Self-Assembly Patterning of Silica Colloidal Crystals", *Langmuir*, 21, 10, **2005**, 4478–4481.
- [93] Masuda, Y., Itoh, T., Koumoto, K. "Self-Assembly and Micropatterning of Spherical-Particle Assemblies", *Advanced Materials*, 17, 7, **2005**, 841–845.
- [94] Yow, H. N., Routh, A. F. "Release profiles of encapsulated actives from colloidosomes sintered for various durations.", *Langmuir*, 25, 1, **2009**, 159–166.
- [95] 花房 竜也, 三野 泰志, 渡邊 哲, 宮原 稔. "液レベル制御式移流集積法を用いた金ナノ粒子自己集積膜の構造制御", 粉体工学会誌, 49, 5, **2012**, 356–361.
- [96] Huang, J., Kim, F., Tao, A. R., Connor, S., Yang, P. "Spontaneous formation of nanoparticle stripe patterns through dewetting.", *Nat. Mater.*, 4, 12, **2005**, 896–900.
- [97] Ghosh, M., Fan, F., Stebe, K. J. "Spontaneous pattern formation by dip coating of colloidal suspensions on homogeneous surfaces.", *Langmuir*, 23, 4, **2007**, 2180–3.
- [98] Watanabe, S., Mino, Y., Ichikawa, Y., Miyahara, M. T. M. "Spontaneous formation of cluster array of gold particles by convective self-assembly.", *Langmuir*, 28, 36, **2012**, 12982–8.
- [99] Watanabe, S., Inukai, K., Mizuta, S., Miyahara, M. T. "Mechanism for stripe pattern formation on hydrophilic surfaces by using convective self-assembly.", *Langmuir*, 25, 13, **2009**, 7287–7295.
- [100] Xiao, L., Wei, J., Gao, Y., Yang, D., Li, H. "Formation of gradient multiwalled carbon nanotube stripe patterns by using evaporation-induced self-assembly.", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 8, **2012**, 3811–3817.
- [101] Mino, Y., Watanabe, S., Miyahara, M. T. "Fabrication of colloidal grid network by two-step convective self-assembly.", *Langmuir*, 27, 9, **2011**, 5290–5295.
- [102] Mino, Y., Watanabe, S., Miyahara, M. T. "Colloidal Stripe Pattern with Controlled Periodicity by Convective Self-Assembly with Liquid-Level Manipulation.", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, **2012**, 3184–3190.



- 
- [103] Lee, D. J., Cho, K. Y., Jang, S., Song, Y. S., Youn, J. R. "Liquid slip on a nanostructured surface.", *Langmuir*, 28, 28, **2012**, 10488–10494.
- [104] Zhao, H., Law, K.-Y. "Directional self-cleaning superoleophobic surface.", *Langmuir*, 28, 32, **2012**, 11812–8.
- [105] Enright, R., Miljkovic, N., Al-Obeidi, A., Thompson, C. V., Wang, E. N. "Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale.", *Langmuir*, 28, 40, **2012**, 14424–14432.
- [106] Ressine, A., Marko-Varga, G., Laurell, T. "Porous silicon protein microarray technology and ultra-/superhydrophobic states for improved bioanalytical readout.", *Biotechnol. Annu. Rev.*, 13, **2007**, 149–200.
- [107] Brinkmann, M., Lipowsky, R. "Wetting morphologies on substrates with striped surface domains", *J. Appl. Phys.*, 92, 8, **2002**, 4296.
- [108] Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L. "Super - Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial", *Adv. ...*, 14, 24, **2002**, 1857–1860.
- [109] Wang, L., McCarthy, T. J. "Shear distortion and failure of capillary bridges. Wetting information beyond contact angle analysis.", *Langmuir*, 29, 25, **2013**, 7776–7781.
- [110] Lipowsky, R. "Morphological wetting transitions at chemically structured surfaces", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 6, **2001**, 40–48.
- [111] Lenz, P., Lipowsky, R. "Morphological Transitions of Wetting Layers on Structured Surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, 80, 9, **1998**, 1920–1923.
- [112] Gau, H., Herminghaus, S., Lenz, P., Lipowsky, R. "Liquid morphologies on structured surfaces: from microchannels to microchips", *Science*, 283, 5398, **1999**, 46–49.
- [113] Extrand, C. "Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands", *Langmuir*, 19, 9, **2003**, 3793–3796.
- [114] Li, R., Shan, Y. "Contact angle and local wetting at contact line.", *Langmuir*, 28, 44, **2012**, 15624–15628.
- [115] Shahraz, A., Borhan, A., Fichthorn, K. a "A theory for the morphological dependence of wetting on a physically patterned solid surface.", *Langmuir*, 28, 40, **2012**, 14227–14237.
-

- [116] Wang, M.-F., Raghunathan, N., Ziaie, B. "A nonlithographic top-down electrochemical approach for creating hierarchical (micro-nano) superhydrophobic silicon surfaces.", *Langmuir*, 23, 5, **2007**, 2300–2303.
- [117] Brinkmann, M. "A general stability criterion for droplets on structured substrates", *J. A Math. Gen.*, 37, **2004**, 11547–11573.
- [118] De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F. and Quéré, “表面張力の物理学 –しずく, あわ, みずたま, さざなみの世界-”, 吉岡書店, **2003**.
- [119] 中島 章, “固体表面の濡れ制御”, 内田老鶴圃, **2007**.
- [120] Pilat, D. W., Papadopoulos, P., Schäffel, D., Vollmer, D., Berger, R., Butt, H.-J. H.-J. "Dynamic measurement of the force required to move a liquid drop on a solid surface.", *Langmuir*, 28, 49, **2012**, 16812–20.
- [121] Seemann, R., Brinkmann, M., Kramer, E. J., Lange, F. F., Lipowsky, R. "Wetting morphologies at microstructured surfaces -Supporting Infomation", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 102, 6, **2005**, 1848–1852.
- [122] Tsori, Y. "Discontinuous liquid rise in capillaries with varying cross-sections.", *Langmuir*, 22, 21, **2006**, 8860–8863.
- [123] Ritos, K., Dongari, N., Borg, M. K., Zhang, Y., Reese, J. M. "Dynamics of nanoscale droplets on moving surfaces.", *Langmuir*, 29, 23, **2013**, 6936–6943.
- [124] Wang, Z., Chang, C.-C., Hong, S.-J., Sheng, Y.-J., Tsao, H.-K. "Capillary rise in a microchannel of arbitrary shape and wettability: hysteresis loop.", *Langmuir*, 28, 49, **2012**, 16917–16926.
- [125] Extrand, C. W., Moon, S. I. "Which controls wetting? Contact line versus interfacial area: simple experiments on capillary rise.", *Langmuir*, 28, 44, **2012**, 15629–33.
- [126] Raj, R., Enright, R., Zhu, Y., Adera, S., Wang, E. N. "Unified model for contact angle hysteresis on heterogeneous and superhydrophobic surfaces.", *Langmuir*, 28, 45, **2012**, 15777–15788.
- [127] Sett, S., Sinha-Ray, S., Yarin, a L. "Gravitational drainage of foam films.", *Langmuir*, 29, 16, **2013**, 4934–4947.

- 
- [128] Boruvka, L. and Neumann A. W. "An analytical solution of the laplace equation for the shape of liquid surfaces near a stripwise heterogeneous wall", *Journal of Colloid and Interface Science*, 65, 2, **1978**, 315–330.
- [129] Santos, M. J., Velasco, S., White, J. A. "Simulation analysis of contact angles and retention forces of liquid drops on inclined surfaces.", *Langmuir*, 28, 32, **2012**, 11819–26.
- [130] Matsui, H., Noda, Y., Hasegawa, T. "Hybrid energy-minimization simulation of equilibrium droplet shapes on hydrophilic/hydrophobic patterned surfaces.", *Langmuir*, 28, 44, **2012**, 15450–3.
- [131] Anantharaju, N., Panchagnula, M. V, Vedantam, S., Neti, S., Tatic-Lucic, S. "Effect of three-phase contact line topology on dynamic contact angles on heterogeneous surfaces.", *Langmuir*, 23, 23, **2007**, 11673–11676.
- [132] Darhuber, A. A., Troian, S. M., Davis, J. M., Miller, S. M., Wagner, S. "Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces", *Journal of Applied Physics*, 88, 9, **2000**, 5119.
- [133] Behrens, S. H., Grier, D. G. "The charge of glass and silica surfaces", *J. Chem. Phys.*, 115, 14, **2001**, 6716.
- [134] Jing, D., Bhushan, B. "Quantification of surface charge density and its effect on boundary slip.", *Langmuir*, 29, 23, **2013**, 6953–6963.
- [135] Lin, S., Wiesner, M. R. "Paradox of stability of nanoparticles at very low ionic strength.", *Langmuir*, 28, 30, **2012**, 11032–11041.
- [136] Israelachvili, J. N. “分子間力と表面力 –第3版–”, 朝倉書店, **2013**.
- [137] 藤田 昌大, 西川 弘之, 大久保 達也, 山口 由岐夫 "乾燥過程におけるコロイドナノ粒子系の自己組織化に対するマルチスケール・シミュレーション手法(流体工学, 流体機械)", *日本機械学論文集 B 編*, 70, 697, **2004**, 2258–2264.
- [138] Koike, O., Ohta, S. "Simulation model of concentrated colloidal rod-like nanoparticles", *Japanese J.*, 47, 10, **2008**, 8124–8130.
- [139] Fujita, M., Yamaguchi, Y. "Simulation model of concentrated colloidal nanoparticulate flows.", *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, 77, 2 Pt 2, **2008**, 026706.
-

- [140] Nishikawa, H., Maenosono, S., Yamaguchi, Y., Okubo, T. "Self-Assembling Process of Colloidal Particles into Two-Dimensional Arrays Induced by Capillary Immersion Force: A Simulation Study With Discrete Element Method", *J. Nanoparticle Res.*, 5, 1/2, **2003**, 103–110.
- [141] Oku, K., Yamaguchi, Y., Inasawa, S., Keisuke OKU, S. I. and Y. Y. "Quantitative Study of Surface Deprotonation Induced Settling Mode Transition of Silica Colloidal Particles.pdf", *J. Chem. Eng. JAPAN*, 43, 10, **2010**, 850–856.
- [142] Fujita, M., Nishikawa, H., Okubo, T., Yamaguchi, Y. "Multiscale Simulation of Two-Dimensional Self-Organization of Nanoparticles in Liquid Film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 7A, **2004**, 4434–4442.
- [143] Fujita, M., Yamaguchi, Y. "Multiscale simulation method for self-organization of nanoparticles in dense suspension", *J. Comput. Phys.*, 223, 1, **2007**, 108–120.
- [144] Fujita, M., Yamaguchi, Y. "Drying Simulation of Nanoparticle Suspension Film on Substrate", *iscst.org*, 1–9.
- [145] Carrillo, J., Dobrynin, A. "Contact Mechanics of Nanoparticles", *Langmuir*, 28, **2012**, 10881–10890.
- [146] Sun, W., Zeng, Q., Yu, A., Kendall, K. "Calculation of normal contact forces between silica nanospheres.", *Langmuir*, 29, 25, **2013**, 7825–7837.
- [147] Maenosono, S., Dushkin, C. D., Yamaguchi, Y., Nagayama, K., Tsuji, Y. "Effect of growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: modeling", *Colloid Polym. Sci.*, 277, 12, **1999**, 1152–1161.
- [148] Cao, T., Xu, Q., Winkleman, A., Whitesides, G. M. "Fabrication of thin, metallic films along the sidewalls of a topographically patterned stamp and their application in charge printing.", *Small*, 1, 12, **2005**, 1191–1195.
- [149] Xia, Y., Whitesides, G. M. "Extending Microcontact Printing as a Microlithographic Technique", *Langmuir*, 13, 7, **1997**, 2059–2067.
- [150] Shevchenko, E. V, Talapin, D. V, Kotov, N. A., O'Brien, S., Murray, C. B. "Structural diversity in binary nanoparticle superlattices.", *Nature*, 439, 7072, **2006**, 55–9.

- 
- [151] Kumnorkaew, P., Weldon, A. L., Gilchrist, J. F. "Matching constituent fluxes for convective deposition of binary suspensions.", *Langmuir*, 26, 4, **2010**, 2401–2405.
- [152] Kumnorkaew, P., Gilchrist, J. F. "Effect of nanoparticle concentration on the convective deposition of binary suspensions.", *Langmuir*, 25, 11, **2009**, 6070–6075.
- [153] Yu, J., Yan, Q., Shen, D. "Co-self-assembly of binary colloidal crystals at the air-water interface.", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 7, **2010**, 1922–6.
- [154] L. Lu, I. Randjelovic, R. Capek, N. Gaponik, J. Yang, H. Zhang, A. E., Lehui Lu, Igor Randjelovic, Richard Capek, Nikolai Gaponik, Jianhui Yang, Hongjie Zhang, and A. E. "Controlled Fabrication of Gold-Coated 3D Ordered Colloidal Crystal Films and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", *Chem. Mater.*, 17, **2005**, 5731–5736.
- [155] Trueman, R. E., Lago Domingues, E., Emmett, S. N., Murray, M. W., Keddie, J. L., Routh, a F. "Autostratification in drying colloidal dispersions: experimental investigations.", *Langmuir*, 28, 7, **2012**, 3420–3428.
- [156] Sadakane, M., Sasaki, K., Nakamura, H., Yamamoto, T., Ninomiya, W., Ueda, W. "Important property of polymer spheres for the preparation of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) metal oxides by the ethylene glycol method: the glass-transition temperature.", *Langmuir*, 28, 51, **2012**, 17766–17770.
- [157] Lu, L., Eychmüller, A., Kobayashi, A., Hirano, Y., Yoshida, K., Kikkawa, Y., Tawa, K., Ozaki, Y. "Designed fabrication of ordered porous au/ag nanostructured films for surface-enhanced Raman scattering substrates.", *Langmuir*, 22, 6, **2006**, 2605–2609.
- [158] Xiao, J., Yang, L., Luo, Y., Li, D., Meng, Q. "A rapid and scalable strategy to high quality inverse opal tin dioxide porous films", *J. Mater. Chem. C*, 1, 35, **2013**, 5450.
- [159] Yu, F., Tian, S., Yao, D., Knoll, W. "Surface plasmon enhanced diffraction for label-free biosensing.", *Anal. Chem.*, 76, 13, **2004**, 3530–3535.
- [160] Petryayeva, E., Krull, U. J. "Quantum dot and gold nanoparticle immobilization for biosensing applications using multidentate imidazole surface ligands.", *Langmuir*, 28, 39, **2012**, 13943–51.
-

- [161] Cao, Y.-C., Wang, Z., Jin, X., Hua, X.-F., Liu, M.-X., Zhao, Y.-D. "Preparation of Au nanoparticles-coated polystyrene beads and its application in protein immobilization", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 334, 1-3, **2009**, 53–58.
- [162] Dahint, R., Trileva, E., Acunman, H., Konrad, U., Zimmer, M., Stadler, V., Himmelhaus, M. "Optically responsive nanoparticle layers for the label-free analysis of biospecific interactions in array formats.", *Biosens. Bioelectron.*, 22, 12, **2007**, 3174–3181.
- [163] Ray, S., Chandra, H., Srivastava, S. "Nanotechniques in proteomics: current status, promises and challenges.", *Biosens. Bioelectron.*, 25, 11, **2010**, 2389–2401.
- [164] Tokareva, I., Minko, S., Fendler, J. H., Hutter, E. "Nanosensors based on responsive polymer brushes and gold nanoparticle enhanced transmission surface plasmon resonance spectroscopy.", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 49, **2004**, 15950–15951.
- [165] Bauer, G., Pittner, F., Schalkhammer, T. "Metal nano-cluster biosensors", *Microchim. Acta*, 131, **1999**, 107–114.
- [166] Kuwabara, K., Ogino, M., Ando, T., Miyauchi, A. "Enhancement of fluorescence intensity from an immunoassay chip using high-aspect-ratio nanopillars fabricated by nanoimprinting", *Appl. Phys. Lett.*, 93, 3, **2008**, 033904.
- [167] Himmelhaus, M., Takei, H. "Cap-shaped gold nanoparticles for an optical biosensor", *Sensors Actuators B Chem.*, 63, 1-2, **2000**, 24–30.
- [168] Lahav, M., Vaskevich, A., Rubinstein, I. "Biological sensing using transmission surface plasmon resonance spectroscopy.", *Langmuir*, 20, 18, **2004**, 7365–7367.
- [169] Steinhauer, C., Ressine, A., Marko-Varga, G., Laurell, T., Borrebaeck, C. a K., Wingren, C. "Biocompatibility of surfaces for antibody microarrays: design of macroporous silicon substrates.", *Anal. Biochem.*, 341, 2, **2005**, 204–213.
- [170] Niu, Y., Matos, A. I., Abrantes, L. M., Viana, A. S., Jin, G. "Antibody oriented immobilization on gold using the reaction between carbon disulfide and amine groups and its application in immunosensing.", *Langmuir*, 28, 51, **2012**, 17718–17725.
- [171] Han, X. X., Jia, H. Y., Wang, Y. F., Lu, Z. C., Wang, C. X., Xu, W. Q., Zhao, B., Ozaki, Y. "Analytical technique for label-free multi-protein detection based on Western blot and surface-enhanced Raman scattering.", *Anal. Chem.*, 80, 8, **2008**, 2799–2804.

- [172] Takei, H., Yamaguchi, T. "A combinatorial approach toward fabrication of surface-adsorbed metal nanoparticles for investigation of an enzyme reaction.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 17, **2010**, 4505–4514.
- [173] Xue, M., Guo, S., Zhao, X. S. X., Cao, T. "Fabrication of ultrafine protein arrays on easy-fabricated metallic nanostructures", *Scr. Mater.*, 58, 10, **2008**, 854–857.

---

## 本論文との関連研究論文

### 2 章

- ・西尾 学, 諸貫 信行, 金子 新: 親水・疎水パターンを設けた溝構造への選択的微粒子整列と微粒子整列開始条件のモデル化, 精密工学会誌, 80 巻 2 号, pp.172-176, 2014
- ・M. Nishio, N. Moronuki A. Kaneko: Instability Phenomenon in Dip-Coating Process for Self-assembly of Fine Particles and Design Countermeasures, International Journal of Automation Technology, Vol. 5, No. 5, pp.688-693, 2011

### 3 章

- ・西尾 学, 諸貫 信行: 微粒子整列技術の三次元曲面上への拡張, 日本機械学会論文集, 80 巻, No.810, p.MN0031, 2014
- ・M. Nishio, N. Moronuki, Y. Tanaka, A. Kaneko: Self-assembly of Functional Particles on Optical Element for Sensitivity Improvement of Biochemical Sensor, Key Engineering Materials, Vol. 516, pp. 60-65, 2012
- ・M. Nishio, N. Moronuki: Patterned Self-assembly of Fine Particles on Cylinder, Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, (投稿中)

### 4 章

- ・M. Nishio, N. Moronuki A. Kaneko: Instability Phenomenon in Dip-Coating Process for Self-assembly of Fine Particles and Design Countermeasures, International Journal of Automation Technology, Vol. 5, No. 5, pp.688-693, 2011
- ・西尾 学, 諸貫 信行, 金子 新: 親水・疎水パターンを設けた溝構造への選択的微粒子整列と微粒子整列開始条件のモデル化, 精密工学会誌, 80 巻 2 号, pp.172-176, 2014

### 5 章

- ・N. Moronuki, M. Nishio: Self-assembly of Fine Particles on Optical Element for Sensitivity Improvement of Biochemical Sensor, Key Engineering Materials, Vol. 523-524, pp. 668-673, 2012
- ・M. Nishio, N. Moronuki, Y. Tanaka, A. Kaneko: Self-assembly of Functional Particles on Optical Element for Sensitivity Improvement of Biochemical Sensor, Key Engineering Materials, Vol. 516, pp. 60-65, 2012
- ・N. Moronuki, M. Nishio, Y. Tanaka: Micro-/Nano-structuring Based on Self-assembly of Particles to Improve Surface Functionality in Biomedical Applications, Procedia Engineering, Vol. 19, pp. 276-281, 2011



---

## 謝辞

本論文は、筆者が2008年4月に首都大学東京システムデザイン学部諸貫研究室に配属されてから今日までの6年間の研究成果をまとめたものである。その間、多くの方々にご指導、ご協力頂きましたことを、個々に深く御礼申し上げます。

本論文の主査および所属研究室の指導教員である諸貫信行教授には、研究計画からはじまり研究内容の細部に至るまで熱心にご指導いただきました。諸貫先生には国内外の様々な学会で筆者に研究発表の場を多く与えて下さり、貴重な経験を多数させていただきました。博士課程に進学後は、そして、本論文の主査を担当していただき、本論文をまとめる際にご意見を伺うことができ、より良い論文を作成することができました。ここに謹んで御礼申し上げます。そして、本学において歴史ある研究室を卒業したことを誇りに今後も精進していく所存です。

楊明教授には、本論文の副査を担当していただき、細部の考察に至るまで幅広いご指摘およびご助言を頂きました。特に論文を仕上げる際の構成から今後の展開における研究の広げ方などご指摘頂き、本論文の完成度を高めることが出来ました。心より感謝を申し上げます。

内山教授には、ご多忙中であるにもかかわらず、本論文の副査を担当していただきました。本論文の審査会において、分析化学の観点から極めて有用なご指摘およびご助言を頂きました。筆者自身が気づかなかった今後の研究の指針を示していただき、大変勉強になりました。心より御礼を申し上げます。

金子新准教授には、諸貫研究室配属時から研究活動全般にわたって指導していただき、そして本論文の副査を受けていただきました。金子先生には、研究の基礎となる論文の書き方から研究発表の仕方など多くの部分についてご指導頂きました。本論文作成時においても非常に丁寧にご指摘やご助言頂きました。研究室生活における様々な場面においてご配慮いただきました。ここに深く御礼を申し上げます。

角田准教授ならびに田中先生には、研究内容や実験について多くのことをご指導およびご助言していただきました。厚く御礼申し上げます。佐久間助教ならびに清水助教には様々な形で研究のご支援を頂きました。ここに深く感謝いたします。

---

東京工業大学の古田健二特任教授，増沢隆太特任教授，田邊小百合氏には，連携講座にて多くのご指導およびご支援を頂きました。自身の視野の拡大，研究者としての今後の指針についてご教授頂きました。ここに深く御礼を申し上げます。

本研究室秘書の野田久美子氏には，事務手続きや私生活まで様々ご配慮いただきました。深く感謝いたします。

諸貫研究室，金子研究室，楊研究室で苦楽を共に歩んできた，有賀泰佑氏，金森義仁氏，小林隼人氏，内山翔氏，崔奇峰氏，高田健一郎氏，木佐貫悠里さん，劔持紘明君，成田行人君，小川征進君，鮫島達哉君，西川颯二君，藤岡正治君，菊池風奈さん，石田ゆいさん，高田健君，張文儒君，桑原英二君，下村達彦君，田辺啓之君，藤枝良平君，矢部卓也君，櫻徳人君，増田一樹君，宮内貴史君，後藤竜也君，武田伊織君，吉野健作君，小菅慎吾君，幾島崇君，青山達哉君，小山雄平君，佐藤勇人君，田邊広之君，杉原達記君，村上大宙君，鈴木達也君，鈴木悠午君，米岡孝君，江原有斗君，岡田直樹君，館宏和君，時田明樹君には，研究生活において様々な意見や相談に乗っていただき，心より御礼を申し上げます。

阿野佳隆君，出原慎君，大園智章君，小山友一君，鈴木進吾君，鈴木隆之君，前田亮君，手塚央君，千田将史君には，筆者の友人として多大なるご支援を頂きましたことをここに深く感謝いたします。そして，失礼ながらもここに記すことができなかった多数の方々にも感謝いたします。

最後になりましたが，小学校から数えて21年間というとても長い期間学校に通わせてくれて，これまで筆者を支えてくれた両親と祖父母に熱く御礼を申し上げます。小さい頃からの夢であった研究者としての道を最後まで応援してくれてありがとうございました。

研究室に配属されてから6年という短い間においても，世界情勢が大きく変化しております。一日一日ごとに新たな技術が誕生しており，科学技術の発展も日々加速しております。その中で，情報の奔流に負けないような骨太な研究者になり，次世代を担っていけるようこれからも精進してきたいと思えます。

2014年3月

西尾 学