

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4152600号
(P4152600)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.		F I			
B O 1 J	19/12	(2006.01)	B O 1 J	19/12	G
G 1 1 B	5/842	(2006.01)	G 1 1 B	5/842	A
G 1 1 B	5/855	(2006.01)	G 1 1 B	5/842	B
			G 1 1 B	5/855	

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-79093 (P2001-79093)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成13年3月19日(2001.3.19)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2002-273209 (P2002-273209A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成14年9月24日(2002.9.24)	(74) 代理人	100082670
審査請求日	平成18年1月17日(2006.1.17)		弁理士 西脇 民雄
		(72) 発明者	飯島 喜彦
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		審査官	橋本 憲一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子の配列方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

界面活性剤を用いて微粒子を媒体に分散させた分散液を酸化物基板表面に展開する微粒子展開工程、酸化物基板に所定のパターンによりエネルギー線を照射するエネルギー線照射工程、前記媒体を除去する媒体除去工程を組み合わせることを特徴とする微粒子の配列方法において、

前記界面活性剤の使用量を調整して前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を調整することにより、

前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を小さくするか、前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を大きくするか、又は前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域と非照射領域との界面における微粒子の濃度を大きくすることを特徴とする微粒子の配列方法。

【請求項 2】

前記エネルギー線照射工程は、フォトマスクを介して選択的領域にエネルギー線を照射することを特徴とする請求項 1 記載の微粒子の配列方法。

【請求項 3】

前記媒体除去工程は、前記媒体の沸点以下で行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の微粒子の配列方法。

【請求項 4】

前記微粒子が少なくとも酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記

載の微粒子の配列方法。

【請求項 5】

前記微粒子の大きさは概ね均一なものを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の微粒子の配列方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかにより微粒子の配列された酸化物基板は、熱処理工程に付されることを特徴とする微粒子の配列方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上に微粒子を 2 次元に規則的に配列させる微粒子の配列方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒子の配列技術は、高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等が可能であるため、触媒、記録材料、センサー、電子デバイス、光デバイス等の材料の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。

【0003】

例えば、特許第2,828,374号公報によれば、微粒子の液状分散媒体を基板上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を 2 次元で凝集させる微粒子の凝集形成方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この公報記載の発明によれば、1 粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べることが可能になったが、所望の領域に微粒子を配列させることは困難である。

【0005】

そこでこの発明は、所望の領域に 2 次元に微粒子を配列させることのできる、微粒子の配列方法を提案することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の発明は、界面活性剤を用いて微粒子を媒体に分散させた分散液を酸化物基板表面に展開する微粒子展開工程、酸化物基板に所定のパターンによりエネルギー線を照射するエネルギー線照射工程、前記媒体を除去する媒体除去工程を組み合わせることを特徴とする微粒子の配列方法において、前記界面活性剤の使用量を調整して前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を調整することにより、前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を小さくするか、前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を大きくするか、又は前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域と非照射領域との界面における微粒子の濃度を大きくすることを特徴としている。

【0007】

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の微粒子の配列方法において、前記エネルギー線照射工程は、フォトマスクを介して選択的領域にエネルギー線を照射することを特徴としている。

【0008】

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 記載の微粒子の配列方法において、前記媒体除去工程は、前記媒体の沸点以下で行われることを特徴としている。

【0011】

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の微粒子の配列方法において、前記微粒子が少なくとも酸化物を含有することを特徴としている。

【0012】

10

20

30

40

50

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の微粒子の配列方法において、前記微粒子の大きさは概ね均一なものをを用いることを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

請求項 6 記載の発明は、請求項 1 ~ 5 のいずれかにより微粒子の配列された酸化物基板は、熱処理工程に付されることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の一例を図面を用いて説明する。

【 0 0 1 5 】

図 1 は、酸化物基板 1 に、光などのエネルギー線が透過する円形の複数の透光部 2 0 1 を備えたフォトマスク 2 を介して光 3 を照射している模様の概念図である。酸化物基板 1 にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、光 3 が照射された照射部 1 0 1 では伝導帯に電子が生じ、価電子帯に正孔が生じる。この電子正孔対が酸化物基板 1 自体の結晶格子と反応することにより、表面状態が光を照射していない部分（非照射部 1 0 2）と異なったものになる。この表面状態の違いを利用して、あるいは、表面状態の違う領域同士の界面を利用して、界面活性剤を用いることにより微粒子を配列させるのが本発明の基本事項である。従って、照射する光 3 は用いる酸化物基板 1 のエネルギーギャップより大きいエネルギーを有する光を含有していることが好ましい。これにより、所望のパターンにより光を照射することにより所望のパターンに微粒子を配列させることができる。なお、図 1 においては、光はフォトマスク 2 を介して照射されていたが、本発明に従えば、照射部と非照射部との関係で微粒子の配列方法が定まるので、フォトマスクに限らずに、他の照射方法により所定又は所望のパターンに光を照射することにより、照射部 1 0 1 と非照射部 1 0 2 とを形成することができる。

【 0 0 1 6 】

酸化物基板 1 としては、酸化物からなる基板又は酸化物以外の基板表面に酸化物薄膜をコーティングした基板を用いても差し支えない。

【 0 0 1 7 】

この酸化物基板上に展開する分散液としては、界面活性剤を用いて微粒子を媒体に分散させたものを用いる。ここで微粒子として酸化物を選択する場合は、酸化物基板との相性が良く、種々の機能材料に応用が可能となる。微粒子の粒径に関しては、用いる界面活性剤、溶媒並びに照射部 1 0 1 及び非照射部 1 0 2 のパターンによりその最適値は変化するため、適宜調節する必要がある。

【 0 0 1 8 】

界面活性剤としては特に限定するものではなく、その種類、濃度等は、用いる微粒子の種類、その粒径並びに溶媒の種類等で最適値が変化するため、個々の場合に依じて適切なものを選択することができる。

【 0 0 1 9 】

微粒子を配列する方法は、界面活性剤を用いて微粒子を溶媒等の媒体に分散させた分散液を酸化物基板表面に展開する微粒子展開工程、酸化物基板に所定のパターンにより光を照射する光照射工程、媒体を除去する媒体除去工程の各工程を組み合わせることにより行うことができる。

【 0 0 2 0 】

ここで、これらの各工程の組み合わせ及び順序は自由であり、微粒子展開工程、光照射工程、媒体除去工程が順次行われても、光を照射した後に微粒子を展開するなど、光照射工程、微粒子展開工程、媒体除去工程を順次行ってもよい。

【 0 0 2 1 】

例えば、上述の微粒子を分散させた分散液を酸化物基板表面に展開し、該分散液が展開された酸化物基板表面を所定のパターンにより光照射し、ついで、乾燥させて微粒子を分散させた媒体を除去する方法を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

また、初めに、酸化物基板に所定のパターンにより光照射を行い、その後微粒子を分散させた分散液を酸化物基板表面に展開し、続いて乾燥させて媒体を除去するという方法を用いることもできる。

【 0 0 2 3 】

さらに、酸化物基板表面の所定位置に所定のパターンにより光を照射しつつ微粒子を分散させた分散液を酸化物基板表面に展開するなど、光照射工程と微粒子展開工程とが同時平行的に行われた後に媒体除去工程が組み合わされても、微粒子展開工程の後に、光照射を照射しながら媒体の除去を行う等光照射工程と媒体除去工程とを同時並行的に行ってもよい。

【 0 0 2 4 】

また、予め所定のパターンにより酸化物基板表面の光照射を行い、ついで微粒子を分散させた分散液を展開して微粒子を酸化物基板表面に分散させ、ついで微粒子の分散された酸化物基板表面に所定のパターンにより光照射を行った後、媒体を除去するなどの組み合わせでもよい。適切な方法を適宜選択すれば問題ない。いずれの場合にも、媒体除去工程が微粒子展開工程及び光照射工程に先行することはない。

【 0 0 2 5 】

微粒子の配列の仕方、特にどの部分に微粒子を配列させるかには、以下に説明する3種類の方法がある。なお、以下の説明は、図2に示すように、円形の複数の透光部201を備えたフォトマスク2により所定の領域に光を照射する例を用いて説明する。

【 0 0 2 6 】

まず、第1の方法は非照射部102に微粒子を集める方法である。すなわちこの第1の方法では、図3に示したように、照射部101の微粒子Aの濃度が小さくなるように、微粒子及び界面活性剤並びに溶媒を調整した場合である。この場合、微粒子は、界面活性剤が吸着あるいはミセル等を形成した状態になっており、光照射による酸化物基板の表面性の違いにより、光を照射していない領域(非照射部102)に集まりやすくなっている。これにより、フォトマスク2の透光部201のパターンを適切に設計することにより、非照射部102に微粒子を集めることにより、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列することが可能になる。

【 0 0 2 7 】

2番目の方法は照射部101に微粒子を集める方法である。すなわちこの第2の方法では、図4に示したように、照射部101の微粒子の濃度が大きくなるように、微粒子及び界面活性剤並びに溶媒を調整した場合である。この場合、界面活性剤が吸着あるいはミセルを形成している微粒子は、光照射による酸化物基板の表面性の違いにより、光を照射した領域(照射部101)に微粒子が集まりやすい状態になっている。この場合もまた、フォトマスク2の透光部201(又は非透光部)のパターンを適切に設計することにより、照射部101に微粒子を集めることにより、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列することが可能になる。

【 0 0 2 8 】

3番目の方法は照射部101と非照射部102との界面に微粒子を集める方法である。すなわちこの第3の方法では、図5に示したように、照射部101と非照射部102の界面の微粒子の濃度が大きくなるように、微粒子及び界面活性剤並びに溶媒を調整した場合である。この場合、界面活性剤が吸着あるいはミセルを形成している微粒子は、光照射による酸化物基板の表面性の違いにより、光を照射した領域と照射していない領域の界面103に集まりやすい状態になっている。この場合もまた、フォトマスク2の透光部201のパターンを適切に設計することにより、境界領域に微粒子を集めることにより、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列することが可能になる。

【 0 0 2 9 】

このような、三つの方法の使い分けは、例えば、界面活性剤の濃度を調整することにより行える。界面活性剤及び微粒子の種類にもよるが、例えば界面活性剤の濃度を上昇させることにより照射部101の微粒子の濃度を高めることができ、一方界面活性剤の濃度を低

10

20

30

40

50

めることにより照射部 101 と非照射部 102 との境界領域の微粒子の濃度を高めることができる。また、この濃度を適切に設定することにより非照射部 102 での微粒子の濃度を高めることができる。

【0030】

展開された分散液を乾燥させる場合は、用いた媒体の種類により最適温度が異なるが、用いる溶媒の沸点以下にすることが好ましい。これにより、適切に設計したフォトマスク 2 の透光部 201 のパターンを用いて、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列させることが可能になる。

【0031】

ここで、用いる微粒子の粒径を概ね均一にすることにより、再現性良く所望の領域に所望の形状で微粒子を配列させることが可能になる。もちろん、大きさのみならず、微粒子の形状までも概ね同一にすることがさらに望ましい。但し、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列させるために、種々の粒径並びに種々の形状の微粒子を混合しても問題ないことはいうまでもない。

10

【0032】

また、微粒子を所望の領域に所望の形状で配列させた後、熱処理を施すことにより、微粒子を酸化物基板に固着する強度を大きくすることが可能になる。また、熱処理により、配列させた微粒子の応力を緩和することも可能になる。さらには、酸化物基板上に残った界面活性剤が必要ない場合には、熱処理により、界面活性剤を取り除くことが可能になる。熱処理温度は、用いる酸化物基板、微粒子、及び界面活性剤の種類によって、また、何を目的として熱処理を行うかによってその最適温度が異なるため、適切に熱処理温度を選択することが必要となる。

20

【0033】

【実施例】

以下、実施例により本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例の構成には限定されない。

【0034】

実施例 1

石英基板上にゾルゲル法を用いてTiO₂薄膜を成膜し、これを酸化物基板 1 として使用した。この石英基板上に成膜したTiO₂はアナターゼ型であった。

30

【0035】

この酸化物基板 1 に図 2 に示す円形の透光部 201 を備えたフォトマスク 2 を介して、光を 60 分間照射した。光源としては、アナターゼ型のTiO₂のエネルギーギャップである 3.2 eV 以上のエネルギーの光が含まれている。

【0036】

光を照射した後に分散液を酸化物基板 1 上に滴下し、分散液を展開した。この分散液としては、微粒子として 型-三二酸化鉄 (γ -Fe₂O₃)、界面活性剤としてオレイン酸ナトリウム、溶媒として純水を用いた。用いた γ -Fe₂O₃ は、長径 500 nm、短径 200 nm で粒径は概ね均一である。また、オレイン酸ナトリウムの量は、 γ -Fe₂O₃ に対してモル比で 6.35 とした。

40

【0037】

続いて、この分散液の展開された酸化物基板 1 を 55℃ にて乾燥して水を除去した。乾燥後の酸化物基板 1 表面の状態を顕微鏡観察し、その一部を図 6 に示した。

【0038】

この図 6 において、下側の円形部内が照射部 101 であり、円形部の外は非照射部 102 である。この図 6 より明らかなように、照射部 101 では、微粒子濃度が小さくなり、光が照射されていない領域 (非照射部 102) に微粒子 A が集中していることが観察される。このようにフォトマスク 2 を介して光照射を行うことにより、照射部 101 の微粒子の濃度を低下させ、非照射部 102 に微粒子 A を配列させることができた。

【0039】

50

実施例 2

この実施例 2 では、実施例 1 で用いたと同じ酸化物基板 1、光源及び分散液を用い、光照射のタイミングを遅らせた実験を行った。

【0040】

実施例 1 で用いたと同じ分散液を実施例 1 で用いたと同じ酸化物基板 1 上に滴下した。ついで、実施例 1 と同じ光源を用いて光を照射させながら分散液を乾燥させて水を除去した。

【0041】

得られた酸化物基板 1 の表面を顕微鏡観察を行った結果、実施例 1 に従う図 6 と同様に、照射部 101 の微粒子の濃度が小さくなり、非照射部 102 に微粒子 A が集中し、非照射部 102 に微粒子 A を配列させることができた。これにより、光の照射は、分散液を滴下する前でも、後でもよいことが確認された。

10

【0042】

実施例 3

オレイン酸ナトリウムの量を多くし、 $-Fe_2O_3$ に対してモル比で 19.05 とした以外は実施例 1 と同様にして光照射した酸化物基板 1 上に分散液を展開し、実施例と同様に 55 にて乾燥を行い水を除去した。

【0043】

乾燥後の酸化物基板 1 の表面状態を顕微鏡観察し、その一部を図 7 に示した。この図 7 において、左側が照射部 101 であり、右側が非照射部 102 である。この図 7 から、照射部 101 の微粒子 A の濃度が大きくなり、光を照射した領域（照射部 101）に微粒子 A が集中して微粒子 A を配列させることができた。

20

【0044】

このように界面活性剤の使用割合を変化させることにより、照射部 101 に微粒子 A を配列させることができた。

【0045】

実施例 4

この実施例 4 では、実施例 3 で用いたと同じ酸化物基板 1、光源及び分散液を用い、光照射のタイミングを変えた実験を行った。

【0046】

光を照射しながら酸化物基板 1 上に滴下した分散液を乾燥させた以外は、実施例 3 と同様にして酸化物基板 1 上で分散液を乾燥し水を除去した。同様に、顕微鏡観察を行った結果、やはり照射部 101 の微粒子 A の濃度が大きくなり、フォトマスク 2 を介して光照射を行うことにより、照射部 101 に微粒子 A を配列させることができた。

30

【0047】

実施例 5

オレイン酸ナトリウムの量を少なくし、 $-Fe_2O_3$ に対してモル比で 0.13 とした以外は実施例 1 と同様にして光照射した酸化物基板 1 上に分散液を展開し、実施例と同様に 55 にて乾燥を行い水を除去した。

【0048】

乾燥後の酸化物基板 1 の表面状態を顕微鏡観察し、その一部を図 8 に示した。この図 8 において、左上側が照射部 101 であり、右側が非照射部 102 である。この図 8 から、照射部 101 と非照射部 102 の界面 103 での微粒子 A の濃度が大きくなっている。このようにフォトマスク 2 を介して光照射を行うことにより、照射部 101 と非照射部 102 の界面 103 に微粒子を配列させることができた。

40

【0049】

実施例 6

光を照射しながら酸化物基板 1 上に滴下した分散液を乾燥させた以外は、実施例 5 と同様にして酸化物基板 1 上で分散液を乾燥し水を除去した。同様に、顕微鏡観察を行った結果、やはり照射部 101 と非照射部 102 の界面 103 の微粒子 A の濃度が大きくなり、フ

50

フォトマスク 2 を介して光照射を行うことにより、照射部 1 0 1 と非照射部 1 0 2 の界面 1 0 3 に微粒子 A を配列させることができた。

【 0 0 5 0 】

実施例 7

実施例 5 により得られた $-Fe_2O_3$ を配列させた酸化物基板 1 を、電気マuffle 炉を用いて排気を行いながら、6 0 0 で 1 時間、空气中で熱処理を行った。

【 0 0 5 1 】

その後常温まで炉冷を行い、熱処理後の酸化物基板 1 表面を観察したところ、オレイン酸ナトリウムは消失しており、 $-Fe_2O_3$ のみを酸化物基板 1 上に配列させることができた。

【 0 0 5 2 】

以上、この発明の実施の形態を詳述してきたが、具体的な構成はこの実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があってもこの発明に含まれる。

【 0 0 5 3 】

たとえば、以上の実施の形態では、フォトマスクにより光を所望の領域に照射していたが、フォトマスクを用いずに、レーザ光描画装置等を用いてレーザ光等を線状を含む特定の領域に照射することにより光の照射された領域と非照射の領域とを形成しても同様の効果が得られることが容易に理解される。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

請求項 1 記載の発明によれば、界面活性剤を用いて微粒子を媒体に分散させた分散液を酸化物基板表面に展開する微粒子展開工程、酸化物基板に所定のパターンにより光を照射する光照射工程、前記媒体を除去する媒体除去工程を組み合わせるとともに、前記界面活性剤の使用量を調整して前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を調整することにより、前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を小さくするか、前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域における微粒子の濃度を大きくするか、又は前記媒体を除去後のエネルギー線照射領域と非照射領域との界面における微粒子の濃度を大きくすることにより、光照射と微粒子の集まる場所の変化を多彩とすることができ、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列することが可能になる。

【 0 0 5 5 】

請求項 2 記載の発明によれば、フォトマスクを介して選択的領域に光を照射することにより、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列させることができる。

【 0 0 5 6 】

請求項 3 記載の発明によれば、媒体の沸点以下で媒体を除去することにより、所望の領域に微粒子を配列することが可能となる。

【 0 0 5 9 】

請求項 4 記載の発明によれば、微粒子が少なくとも酸化物を含有することにより、酸化物基板との相性もよく、種々の機能材料に応用が可能となる。

【 0 0 6 0 】

請求項 5 記載の発明によれば、微粒子の大きさを概ね均一なものを用いることにより、再現性よく、所望の領域に所望の形状で微粒子を配列させることが可能となる。

【 0 0 6 1 】

請求項 6 記載の発明によれば、以上により微粒子の配列された酸化物基板は、熱処理工程に付されることにより、この熱処理工程の条件に応じて、微粒子の固着強度を向上させたり、応力緩和が行われたり、又は用いた界面活性剤を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】酸化物基板 1 にフォトマスク 2 を介して光 3 を照射する場合の概念図である。

【図 2】フォトマスク 2 の一例を示す平面図である。

【図 3】酸化物基板 1 上に微粒子 A が配列した例を示す概念図である。

【図 4】酸化物基板 1 上に微粒子 A が配列した例を示す概念図である。

【図 5】酸化物基板 1 上に微粒子 A が配列した例を示す概念図である。

10

20

30

40

50

【図6】酸化物基板1表面の微粒子Aの配列状態を示す顕微鏡写真である。

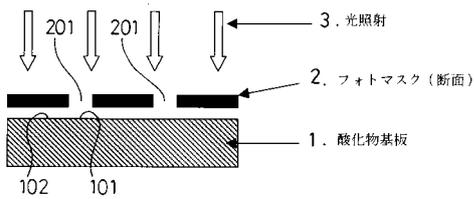
【図7】酸化物基板1表面の微粒子Aの配列状態を示す顕微鏡写真である。

【図8】酸化物基板1表面の微粒子Aの配列状態を示す顕微鏡写真である。

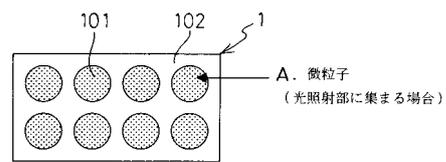
【符号の説明】

- 1 酸化物基板
- 1 0 1 照射部
- 1 0 2 非照射部
- 1 0 3 界面
- 2 フォトマスク
- 2 0 1 透光部
- 3 光
- A 微粒子

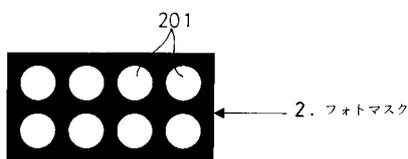
【図1】



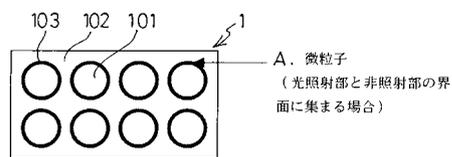
【図4】



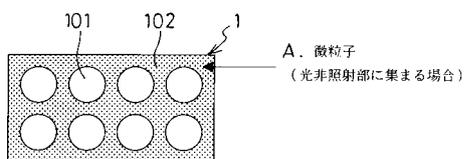
【図2】



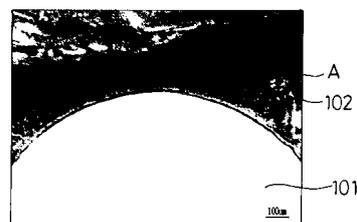
【図5】



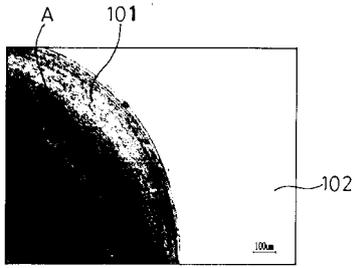
【図3】



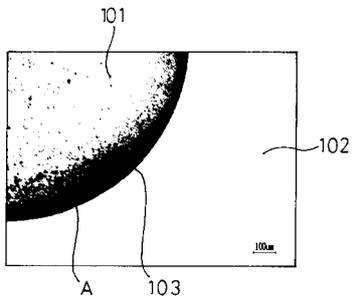
【図6】



【 7 】



【 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-268637(JP,A)
特開平05-183150(JP,A)
特開平08-155379(JP,A)
特開平10-261244(JP,A)
顧忠沢 他, 光によるコロイド結晶膜のパターニング, 日本化学会第79春期年会講演予稿集, 日本, 日本化学会, 2001年 3月15日, p.409
Hiroshi Fudouzi et al., Arrangement of Microscale Particlas by Electrification, KONA, 日本, 1999年, No.17, pp.55-63

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 19/00, 19/12

G11B 5/842

G11B 5/855