

平成29年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「高品位極微量塗布用ステンスマイクロノズルの表面機能制御技術の研究・開発」

研究開発成果等報告書

平成30年4月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 株式会社キャンパスクリエイト

目次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

1-1-2 研究開発の目的

1-1-3 研究の目標

1-2 研究体制

1-2-1 研究開発組織

1-2-2 研究開発の内容および担当

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1 窒素固溶技術によるステンレス表面特性制御技術開発

2-2 フェムト秒パルスレーザーによるステンレス表面へのナノ周期構造形成による撥水性制御技術開発

2-3 極微量塗布用ステンレスマイクロノズルの表面機能最適化技術開発

最終章 全体総括

1. サポイン3年間の研究開発成果

2. 研究開発後の課題・事業化展開

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

情報通信機器においては、通信容量の拡大に伴い、高周波化、高ビットレート化が飛躍的に進んでいる。それに対応する機器の小型化のために、半導体及び関連部品、素子・センサ部品、光学部材等の微小化も必須となっている。課題となるのは、これら微小部品を使い、機器を組立てる工程で、部品の化学的接合に、最少量の接着材で、安定した塗布技術である。

エレクトロニクス分野においては、カメラモジュールの小型化・高画素化、液晶・有機 EL の高精細化及び狭額縁化、LSI の小型薄型および3D パッケージ化、燃料電池の封止など、より微量の接着剤で、高精度・バラツキの少ない安定した塗布技術の確立が喫緊の課題となっている。

従来、精密塗布用マイクロノズルは、ノズル形状、ノズル内面及び先端の鏡面仕上げ等の精密機械加工の技術により、塗布性能を向上させてきた。最近の情報通信装置及びエレクトロニクスで要求される、塗布径 $10\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ の高精度極微量線引き塗布や高精度極微量点塗布において、極微量塗布に対応できる高性能マイクロノズルが要求されている。特に、スマートフォン用の有機 EL の高画素化(4K 化)に伴う EL 材料の微小画素への極微細塗布、水晶振動子及び撮像素子のパッケージの超小型化・薄型化に伴うキャップシール用の UV 硬化樹脂の微細線塗布等、高粘度塗布剤($1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上)に対応できる極微量塗布用高性能マイクロノズルが求められている。

しかし、従来ステンレスノズルでは、ノズル内径 $10\mu\text{m}$ であっても、ノズル先端の機械強度確保のためノズル外径は $50\mu\text{m}$ (肉厚 $20\mu\text{m}$)が限界である。従来ステンレスノズルの塗布状態からわかるように、塗布量はステンレスノズル先端表面の親水性により、ノズル先端表面の外径で決まるため、低粘度の塗布であっても、 100pl (ピコリットル)が限界であった。この現場での技術的閉塞性ゆえに、 1pl (ピコリットル)以下の極微量塗布に対応できる高性能マイクロノズルは、従来の精密機械加工技術では製造不可能とされてきた。

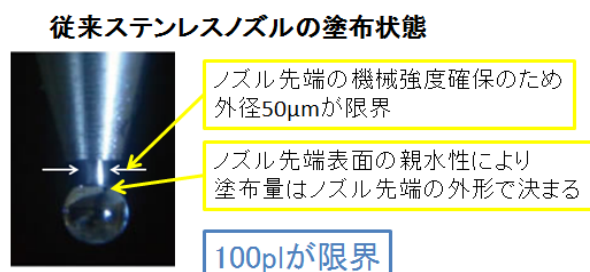


図1-1 従来のステンレスノズルの液滴状態

このような技術動向の中で、ルピーノズルの高品質極微量塗布性能とステンレスノズルの低コストを両立するノズル生産方法をここ数年調査してきた。単に、精密機械加工技術、材料選択、形状等を改善するレベルでは、上

記の塗布性能の向上と生産コスト低減の両立に大きな隔離があり、従来の精密機械加工による生産方法そのものを本質的にブレークスルーする技術の必要性がある。

1-1-2 研究開発の目的

ノズルの塗布を決める重要な要素であるノズル内面の低流体抵抗性とノズル先端孔面・孔内面の撥水性に注目して、表面特性そのものを塗布特性が最適になるように塗布剤の粘度により制御すれば、その両立がノズル形状や材料に依存しないで可能である。

そのため、ノズル生産のためのブレークスルーのコア技術として、低温高密度窒化プラズマによるステンレス表面への高密度窒素固溶技術とフェムト秒レーザーによる金属表面へのナノ周期構造技術に注目した。

すなわち、ルビー材の有する硬さ、流体抵抗の低さ、疎水性等の塗布性能向上に必要な表面特性をステンレスノズル内外面への高密度窒素固溶技術により再現し、さらにステンレスノズル先端孔面・孔内面にナノ周期構造技術による超撥水性処理を施すことにより、塗布量がノズル内径で決まるようにして、極微量塗布を可能にし、塗布量のバラツキを低減する。

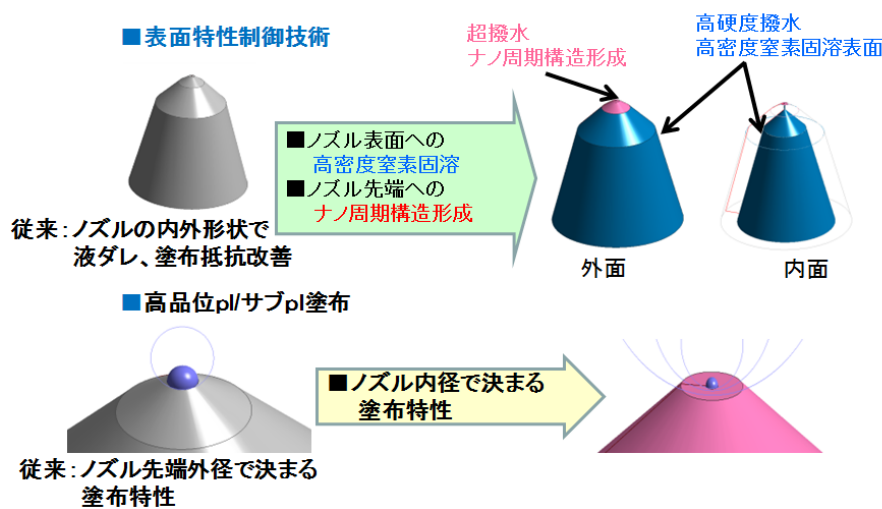
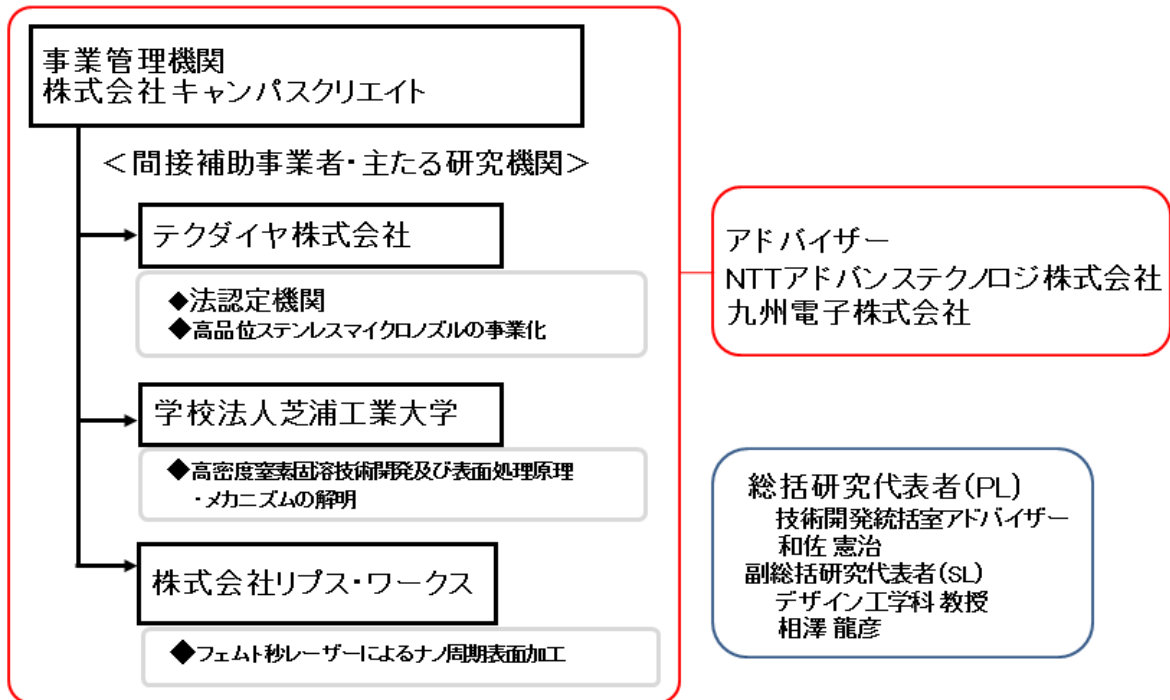


図1-2 従来のステンレスノズルと新規開発ステンレスノズルの比較

本研究開発では、従来にない新しい生産コンセプトで、精密機械加工で作られた従来の高精度塗布用ステンレスノズルの塗布性能では不可能な塗布特性領域を実現し、極微量塗布性能と安定性を備えたステンレスマイクロノズルを実証するために、従来の高精度塗布用ステンレスノズルの塗布機能を、流体抵抗及び表面濡れ性の観点から再構築する。高密度窒素固溶技術及び表面ナノ周期構造形成技術により、塗布性能に必要なステンレスノズル内外面の流体抵抗及び表面濡れ性を最適にする機能(表面機能制御技術)を開発する。

1-2 研究体制



1-3 成果概要

【1】窒素固溶技術によるステンレス表面特性制御技術開発

■ステンレスの低温高密度窒素固溶表面の特徴的な性質を解明

- ・プラズマ条件によりステンレス表面硬度を Hv.1000－Hv.2000で制御可能
- ・低温高密度窒素固溶表面では 純水接触角が増大し、約100° になる。
- ・上記の性質は高密度プラズマ固溶により、発生する弾性ひずみに起因した相変態・結晶粒微細化が均一に生じるメカニズムを解明した。

■ステンレスマイクロノズルの窒化特性

- ・芝浦工大の基礎研究を基に マルチノズル内面プラズマ窒化装置を設計・導入した。
- ・この導入装置において、多数のノズルが均一に窒化され、ノズル先端及び外面硬度が Hv.1200 以上であること 及びノズル内面においてもホローカソード効果により Hv.1000 以上であることを確認した。

【2】フェムト秒パルスレーザーによるステンレス表面へのナノ周期構造形成による撥水性制御技術開発

■ステンレス表面への超撥水ナノ周期構造形成

- ・ナノ周期構造形成を可能とする直線偏光の光デリバリ装置及び位置制御装置を開発した。
- ・この装置を用いて 2次元マイクロテクスチャーのナノ周期構造表面にて 純水接触角150° 以上の安

定した超撥水性を確認した。

・フラクタル幾何学に基づく表面の凹凸解析により フラクタル次元が $2 < D < 3$ になるような理想的なフラクタル表面の作成が撥水・離水効果が大きいことが確認できた。

■ステンレスノズル先端ノズル孔周りの表面への超撥水加工

・ノズル吐出口近傍への三次元ナノ周期構造付与を可能にする3次元機構を開発した。

・この装置により ステンレスノズル先端のノズル孔周りの微小表面(約 $100\mu\text{m}$ 径以下の領域)へのナノ周期構造を伴う加工を実証した。

【3】極微量塗布用ステンレスマイクロノズルの表面機能最適化技術開発

■ノズル径 $6\mu\text{m}$ (0.1pL)及び $10\mu\text{m}$ (1pL)のステンレスマイクロノズルの開発

・加工方法を精査し、改善することにより ノズル径 $6\mu\text{m}$ (0.1pL)及び $10\mu\text{m}$ (1pL)のステンレスマイクロノズルを製作した。

・開発した【1】プラズマ窒化と【2】微小領域へのナノ周期加工を使用して ステンレスマイクロノズル先端部への処理を行い、本事業提案の内径基準の液滴がノズル先端の孔から排出されることを確認した。

・このノズルを使用した塗布試験において 塗布技術が未熟ながら 外径 $100\mu\text{m}$ 及び内径 $50\mu\text{m}$ のステンレスノズルにおいて $70\mu\text{m}$ 幅の線塗布が可能であることを示した。

■ノズル液滴シミュレーション技術の開発

・ノズル図面及び塗布材料特性、ステンレス表面の特性、ディスペンス条件から ノズル先端から排出される液滴の形状とノズル内の塗布材にかかる圧力をシミュレートするノズル液滴シミュレーションシステムを開発した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社キャンパスクリエイト(電気通信大学 TLO)

取締役 技術開発部 ゼネラルマネージャー

佐藤公俊

〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1 電気通信大学 産学官連携センター内

Tel: 042-490-5735 Fax: 042-490-5727

E-mail: sato@campuscreate.com

第2章 本論

本研究開発において、高密度窒素固溶技術及び表面ナノ構造形成技術を用いて、高品位極微量塗布に対応したステンレスマイクロノズルを実現するためには、これらの表面処理によるステンレス表面の特性を明らかにし、塗布特性を高密度窒素固溶とナノ周期構造形成表面の組合せにより最適に制御(表面機能制御)する必要がある。そのための研究課題として以下の項目を3年間の研究開発により明らかにした。

2-1 窒素固溶技術によるステンレス表面特性制御技術開発【1】

表2-1に示すように、本低温プラズマ窒化プロセスは、市場で使用されているイオン窒化・ラディカル窒化などとは異なり、窒化クロムあるいは窒化鉄などの析出物を生成しないため、投入した窒素原子は、ステンレス中の結晶子の空隙サイトを占有し、高濃度で固溶する。この特性を利用することで、高硬度化・表面撥水化・化学的安定性などを実現し、ステンレスノズルの力学的特性・耐久性の向上をはかった。

表2-1 当該の低温高密度プラズマ窒化プロセスと市場のプラズマ窒化プロセスとの比較

特性	DCプラズマ (イオン窒化)	DCパルスプラズマ (ラディカル窒化)	PECVD	当該プラズマ 技術
プラズマ特性	大電流 高圧力	小電流 高圧力	小電流 低圧力	小電流 可変圧力
試料温度 (SKD61相当)	550℃	550℃	400-420℃	380-420℃
内部窒化挙動	CrN析出	CrN析出	窒素固溶	窒素固溶
窒化層厚さ (10時間)	100μm以上	100μm以上	20-30μm	100μm以上

【1-1】 低温高密度プラズマ窒化によるステンレス表面硬度制御技術開発

本テーマでは、ステンレスへの高密度窒素固溶を実証し、その低温プラズマ窒化メカニズムを実験的に検証する。次に高濃度窒素固溶と表面硬度との関係を調査する。

当該高密度プラズマ窒化装置は、双極子電極+DC バイアスを標準窒化デバイスとし、図 2-1に模式的に示すように、これにホローカソードデバイスを付加することで、プラズマの空間制御性を高めている。

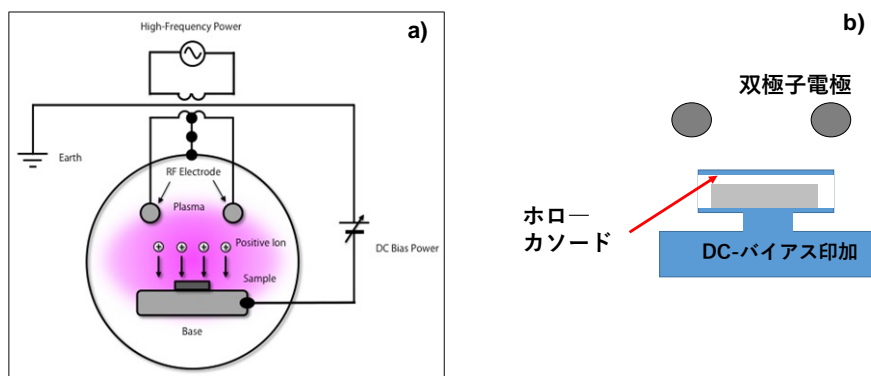


図2-1 高密度プラズマ装置の概要: a)高密度プラズマ発生システム、b)高密度化のためのホローカソードデバイスの考え方

この装置を用いて、マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS420 材を 400°C、2 時間で低温プラズマ窒化を行った。窒化メカニズムを調査するため、図2-2に示すように、試料表面に線状のマスキングを行い、マスク間だけに窒素固溶させ、その均一性・試料深さ方向への異方性窒化などを実験的に考察した。

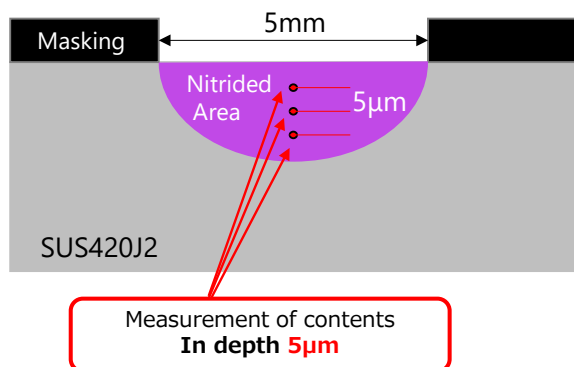


図2-2 5mmの間隔で線状のマスキングを施した SUS420 材(マスク間のみが窒化されるかを、深さ方向の窒素濃度で調査した)

マスク間の窒素固溶の状態を、EDSを用いて詳細に解析した。結果を図2-3に示す。窒素分布はマスク間で均一であり、測定位置に関係なく、窒化深さ 60 µmまで一様な窒素分布が測定された。これにより、当該低温高密度プラズマ窒化では、試料深さ方向に窒素が異方的に拡散していることがわかった。

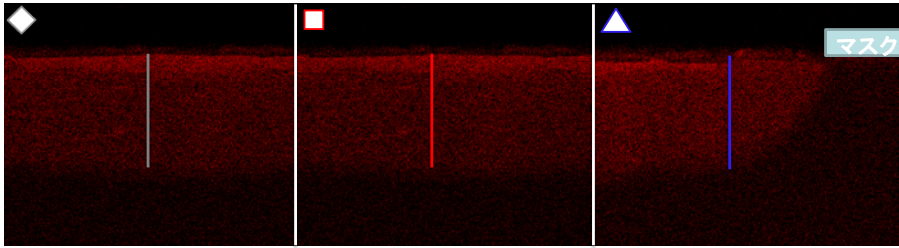


図2-3 低温高密度プラズマ窒化した試験片における均一・一様な窒素分布

次に、それぞれの測定部位における深さ方向の窒素分布を測定した。結果を図2-4に示す。測定部位に関係なく、深さ方向の窒素分布はほぼ同一であり、ここでも一様な窒素拡散が生じていることを確認した。市場のプラズマ窒化プロセスでは、導入した窒素の中で、固溶している窒素濃度は、表面濃度(ステンレス鋼の最大窒素固溶量;0.1 - 0.2 mass%)を最大として指数関数的に減少する。この窒素分布で留意すべき点は、1)表面における最大濃度は9 mass%に達していること、2)表面近傍から窒素先端近傍の広い範囲で、窒素濃度はほぼ4 - 5 mass%一定となることである。1)より、後述する化学的安定性が確保され、2)からは、固溶窒素がステンレス結晶子の8面体空隙を占有しながら拡散していることがわかった。

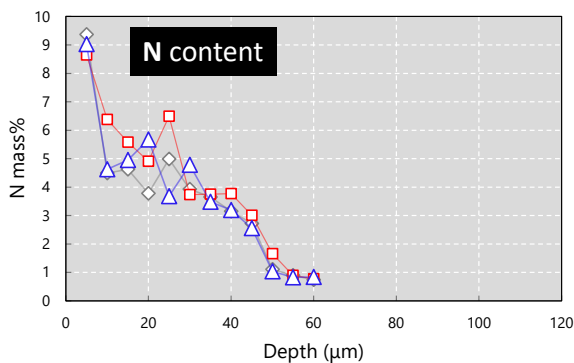


図2-4 各測定部位における固溶窒素の深さ方向分布

次に、保持温度 380°C、400°C、420°Cにて、4 時間で低温高密度プラズマ処理を行った SUS420 試験片を作成し、固溶窒素の深さ方向分布と硬さ深さ分布を測定し、その関係を実験的に調査した。図2-5に深さ方向の固溶窒素濃度分布を示す。図2-4と比較して、窒素濃度一定(図2-5中は 10at%(4-5 mass%相当)一定)の深さ領域が、80 μm以上に達していることがわかる。

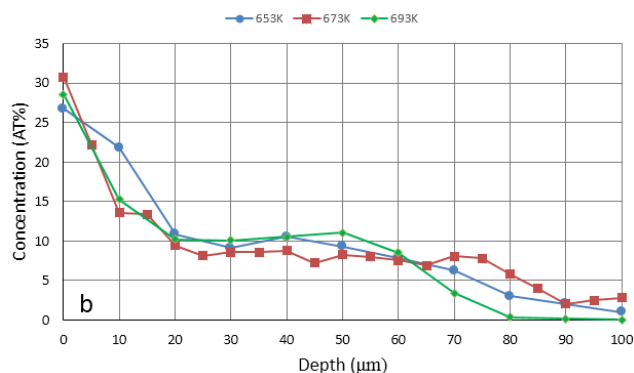


図2-5 保持温度を 380°C、400°C、420°Cと変化させた場合の 4 時間プラズマ窒化した SUS420 試験片の固溶窒素分布

このことは、窒素拡散が主に律速している、通常のプラズマ窒化とは明瞭にことなり、低温プラズマ窒化は、当該窒素濃度に対応するように固溶窒素がステンレス結晶子の 8 面体空隙を占有置換しながら拡散をするプロセスであることを実証している。次に、同試験片における硬度の深さ分布を図2-6に示す。

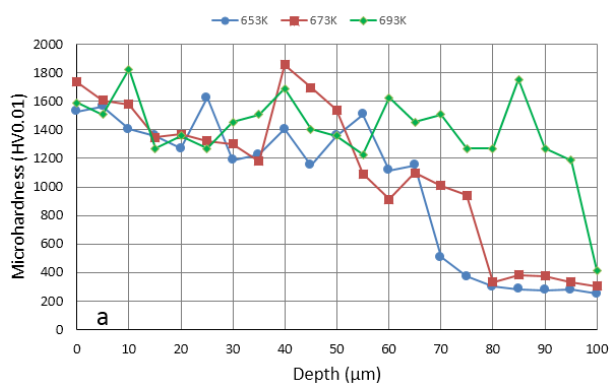


図2-6 保持温度を 380°C、400°C、420°Cと変化させた場合の 4 時間プラズマ窒化した SUS420 試験片の硬度分布

保持温度の上昇とともに、窒素拡散プロセスが活性化され、高硬度領域が拡大している。400°Cでは、75 μm深さまで硬度は 1000HV以上であり、420°Cでは、95 μmまで 1200HV以上となっている。このことは、図2-5と対応させると、固溶窒素濃度一定領域が深さ方向に進展することで、高硬度一定領域も基材深部まで到達することを示している。これにより、微小ノズルのようにノズル先端近傍の厚みが 0.1mm であれば、より低温・短時間のプラズマ窒化プロセスを用いても、厚さの 1/3 - 1/2 の領域まで、窒素濃度で 4-5 mass%、硬度 1000HV以上にすることができることを示唆している。

次に、低温プラズマ窒化による SUS420 基材の微細組織について検討しておこう。市場に使用されているイオン窒

化・ラディカル窒化あるいは最近のアトム窒化では、窒化物析出以外に明瞭な組織変化の報告がないことに加え、微小ノズルの耐久性・耐腐食性など、実用上の表面特性には、低温高密度プラズマ窒化による微細組織制御が大きく作用すると考えられる。

図2-7に、EBSDで測定した 400°C4 時間プラズマ窒化した SUS420 材表面の組織・相分布を示す。ステンレス鋼の結晶子(SUS420 では a' 相)の空孔位置を置換することで、結晶子はc軸方向に延伸する。このひずみはきわめて大きい。それゆえ、窒素濃度分布に応じて、ひずみ量も分布する。この高塑性ひずみにより、旧結晶構造は大きく変化し、そのひずみ誘起微細化により、表面近傍の結晶子サイズは、EBSD 分析では識別が困難な程度(約 0.1 μm)まで小さくなる。したがって、表面から微細化している領域は、高硬度化とともに高強度化している。表面は、微細な窒素を内部に含むステンレス鋼結晶子で構成され、粒界面積拡大に伴い、表面の撥水化ならびに表面化学特性の貴化が進む。

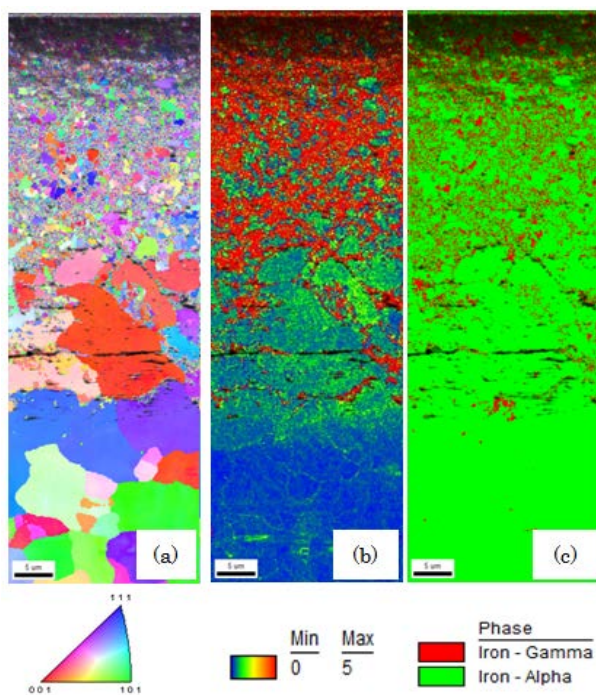


図2-7 400°C4 時間プラズマ窒化した SUS420 材表面の微細組織

【1-2】ステンレスノズル低温高密度プラズマ窒化のための装置導入

【1-1】で得られた最適化条件にて、多数本のマイクロノズルを効率的に低温高密度窒化する装置(マルチノズル内面プラズマ窒化装置)を開発した。

本装置の特徴は、従来のコーティングなどに利用されてきたプラズマ発生装置と異なり、真空容器は電氣的に中立であり、いわゆる自己バイアスを用いない。言い換えれば、RF 電圧とバイアス電圧は独立に制御でき、内部の補助デバイスの利用により、種々のプラズマ姿勢制御・電子密度分布を実現できる構造になっている。特に、マイクロノズ

ルをホローカソード化することで、窒素イオン密度・電子密度を 10^{18} m^{-3} 以上の密度に高め、マイクロノズルの内面高硬度化、噴出口近傍での表面特性向上を促進する設計仕様とした。

開発したマルチノズル内面プラズマ窒化装置を図2-8に示した。



(a) マルチノズル内面プラズマ窒化装置 (b) マルチノズル窒化治具 (c) ホローカソードプラズマ発生

図2-8 開発したマルチノズル内面プラズマ窒化装置

ステンレスのプラズマ窒化において芝浦工大で得られたプラズマ窒化と同等の窒素濃度及びビッカース硬度を導入プラズマ装置で確認した。窒化したステンレスの窒素濃度(mass%)の DC 電圧依存性と各 DC 電圧におけるビッカース硬度(ミットヨ)の加重依存性を図2-9に示した。

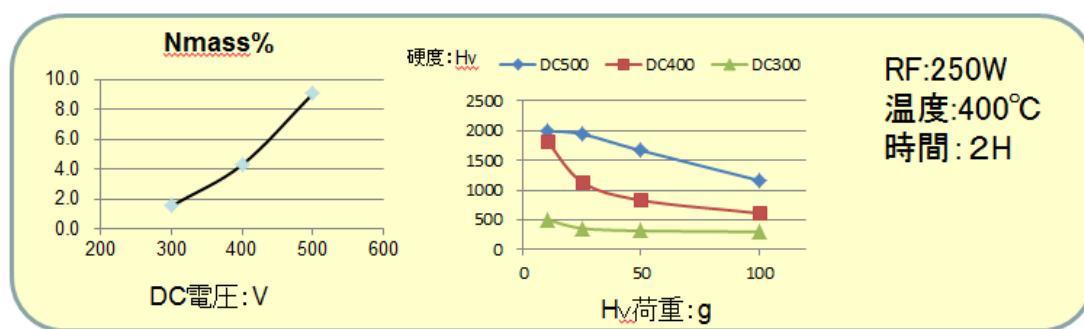


図2-9 導入したプラズマ装置で窒化したステンレスの窒素濃度と表面硬度

RF250W,基板温度400°C、窒化時間2時間で DC 電圧により窒素濃度(mass%)を2%から9%まで変えることができる。その時、ビッカース硬度(Hv)は荷重10gにおいて Hv500 からHv2000まで変えることが可能であった。

【1-3】低温高密度プラズマ窒化によるステンレス表面濡れ性制御技術開発

【1-1】における基礎データより、低温高密度プラズマ窒化のみでもステンレスの表面特性を制御できるかを検討した。マイクロノズル内面およびノズル先端近傍を低温プラズマ窒化し、その表面特性を金属表面固有の親水性から撥水性に変化することができれば、サブテーマ【2】で展開するマイクロ・ナノテクスチャ形成による撥水化をさらに促進することが可能である。最初に 420°C4時間での窒化により、代表的な親水性のステンレス鋼である SUS420 材の接触角度がどの程度変化するかを調査した(図 2-10)。

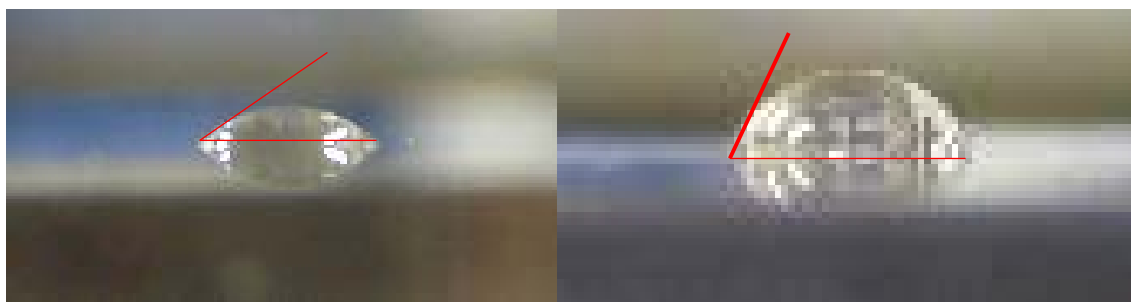


図2-10 420°C4 時間でのプラズマ窒化による純水に対する接触角度の変化。左が窒化前の表面状態、右は窒化後の表面状態

純水に対する接触角度を測定すると、420°C・4 時間のプラズマ窒化により、接触角度は 3 倍以上になり、表面は撥水化することがわかる。これは、固溶した窒素が α' 格子内の空孔位置を占有することで、水との親和性を阻害していることによる。したがって、窒素濃度をさらに向上させることで、撥水化も生じると想定される。

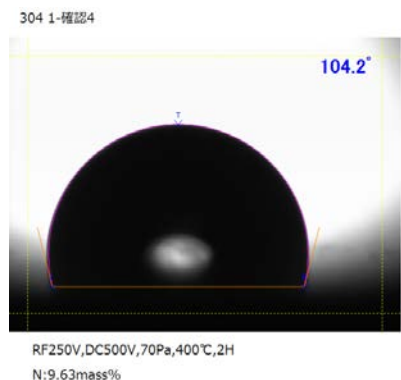


図2-11 SUS304 材を 400°C2 時間でプラズマ窒化した試験片の表面特性

次に、SUS420 材よりも窒素物生成がなく、高濃度に窒化できる SUS304 材を選択し、400°C、2 時間の窒化を行った。表面状態を図2-11に示す。表面窒素濃度は 9 mass%以上であり、これにより 100° をこえる撥水化を実現した。

【1-4】ステンレスノズル低温高密度プラズマ窒化装置による性能確認

【1-2】で開発したステンレスノズル低温高密度プラズマ窒化装置を用いて、ステンレスノズルへのプラズマ窒化を行った。マルチノズル治具を使用して窒化した24本のステンレスノズルのノズル先端の窒素濃度均一性を図2-12に示す。RF250W、DC500V、温度400℃、2時間の窒化において 平均窒素濃度7.42±0.28%が得られており、非常に均質に窒化がなされていることが確認された。

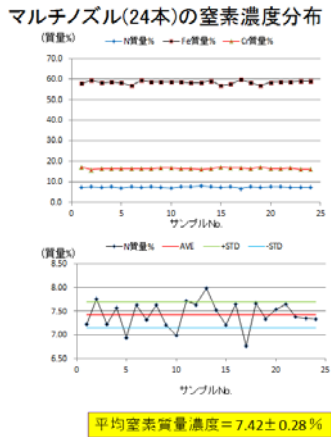
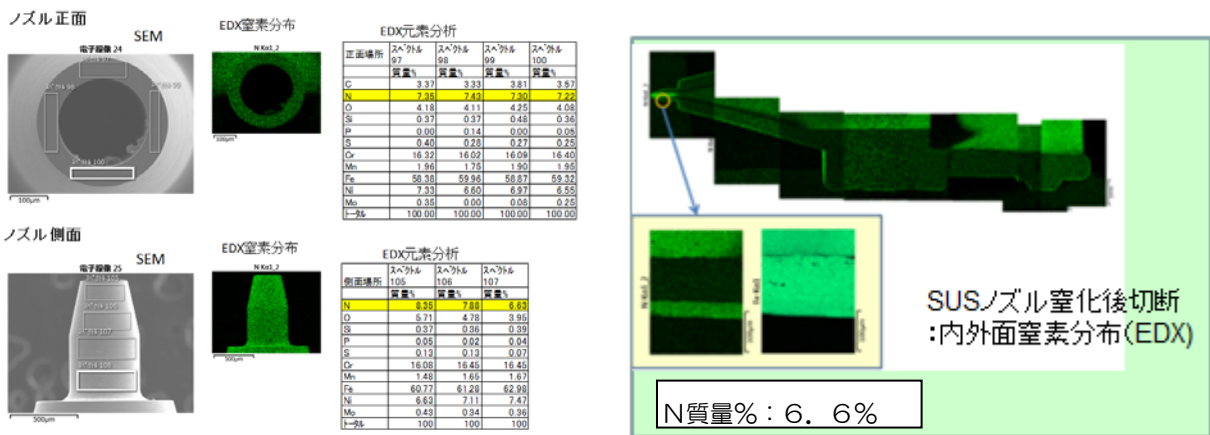


図2-12 マルチノズル治具を使用したノズルの窒素濃度均一性

また、図2-13に示すように 個々のノズルの窒素濃度の場所依存性においても ノズル先端の液滴に影響を及ぼす部分においては ノズル内外面含めて 均質に窒化されていることがわかる。



(a)ノズル先端及びノズル先端外面の窒化の様子 (b)ノズル内面の窒化の様子(窒化後切断断面)

図2-13 マルチノズル治具を使用したノズルの窒素濃度均一性

図2-9に示した窒素濃度とピッカース硬度(Hv)の関係から ノズル先端ノズル孔付近の内外面の表面硬度は

ビッカース硬度にして Hv1000以上になっていることが確認された。

2-2 フェムト秒パルスレーザーによるノズル表面へのナノ周期構造形成による撥水性制御技術開発【2】)

より少量の吐出量を制御可能にする微小ノズルを実現するにあたり、ノズル近傍に物理的な撥水効果が得られるパターンを付与することによって、ノズル口径に対応した吐出量の管理が可能になる。永続的に撥水効果が持続し、堅牢な撥水を持続させる表面機能構造を実現し、理論化・データ化する必要がある。

【2-1】直線偏光の光デリバリ装置及びナノ周期構造の付与方法を可能にする位置制御装置の開発

フェムト秒パルスレーザーによるナノ周期構造は 直線偏光のフェムト秒レーザーパルスを、基板に照射すると、基板の欠陥を起点とする表面散乱光・表面プラズマ波の干渉により、レーザー波長と同程度の周期間隔でエネルギー分布にわずかな粗密が生じることにより、加工閾値近傍のエネルギー密度にゆらぎが生じると、基板表面に形成されるレーザー波長と同程度のピッチを持つ周期構造が形成されることはよく知られている(LIPSS: Laser Induced Periodic Surface Structure)。

リプス・ワークス既設のフェムト秒レーザー(波長 515nm、パルス幅 290 フェムト秒)を用いて、ナノ周期構造創生を可能にする直線偏光デバイスを開発した。また、光学的位置制御装置の開発を行い、レーザーとの同期を確立し、ノズル先端に多様なナノ周期構造の形成が可能になった。図2-14に開発した直線偏光デバイスと光学的位置制御装置を示した。

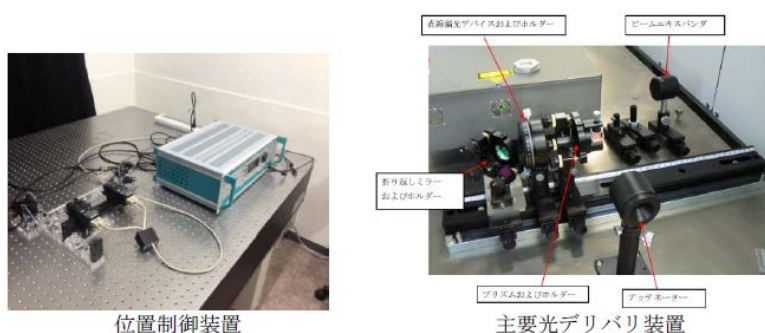
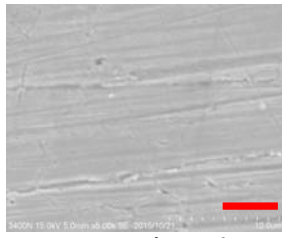
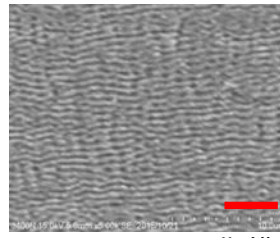


図2-14 開発した直線偏光デバイスと光学的位置制御装置

これらの装置を用いて、ステンレス表面にナノ周期構造が形成されることを確認した。



ステンレスの表面(加工前)

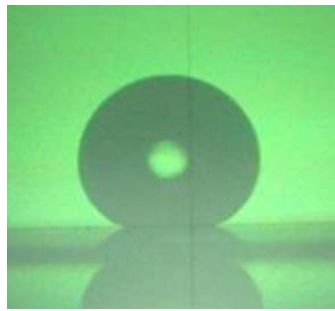
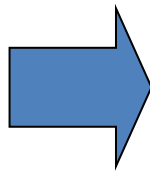
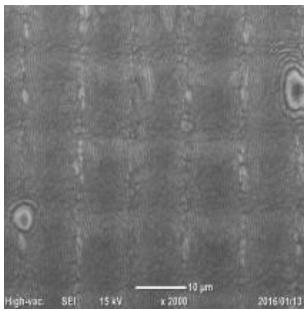


ステンレスのナノ周期構造付与表面

図2-15 フェムト秒パルスレーザーによりステンレス表面に形成したナノ周期構造(加工前後)

ステンレス表面に照射するフェムト秒レーザー光の照射条件及び掃引方法を 種々の条件での撥水性を調査した結果、ナノ周期構造とともに2次元空間制御2次元マイクロテクスチャーを形成することにより、ステンレスに安定した超撥水性表面を形成する技術を開発した。 図2-16にステンレスに形成した超撥水面と純水の接触角を示す。

図2-17に ステンレスに形成した超撥水面に水滴を落とした時の 水滴が飛び跳ねる様子をストロボ写真で示した。



純水接触角: 157.5°

図2-16 ステンレスに形成した超撥水面と純水の接触角

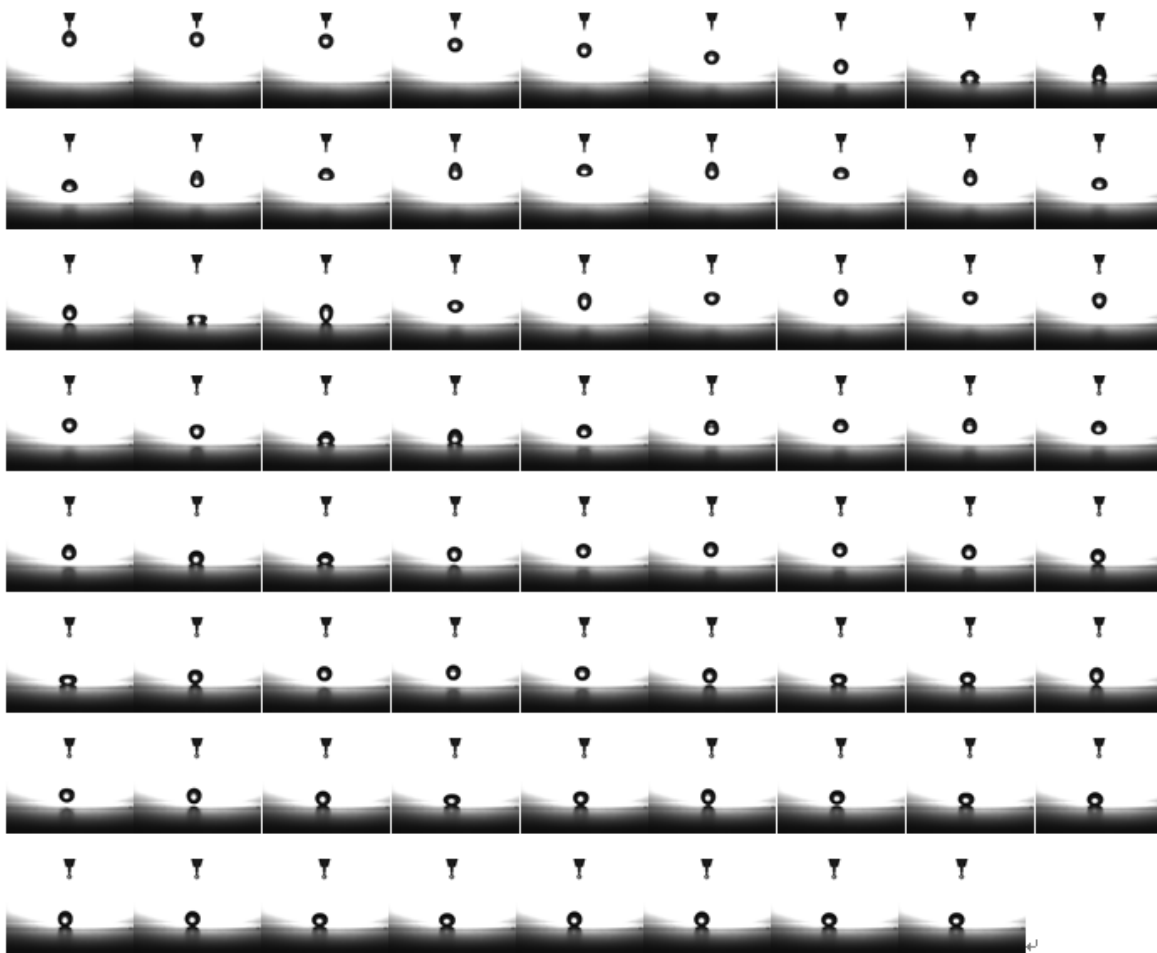


図2-17 水滴がステンレス超撥水性表面で飛び跳ねる様子

【2-2】ノズル吐出口近傍への三次元ナノ周期構造付与を可能にする3次元機構の開発

ナノ周期構造による撥水効果を探求する上で、吐出される材料の粘度、含有物によりノズル先端のみならず、ノズル外周上その他近傍の撥水効果も必要になる例が少なくない。また、ノズルの形状も、ユーザーの要求により、多くの形状に対応する必要がある。図2-18に開発した3次元付与装置の写真を示す。レーザと回転機構、X・Y軸の移動を同期させた、完全なモーションコントロールが可能な構造とした。

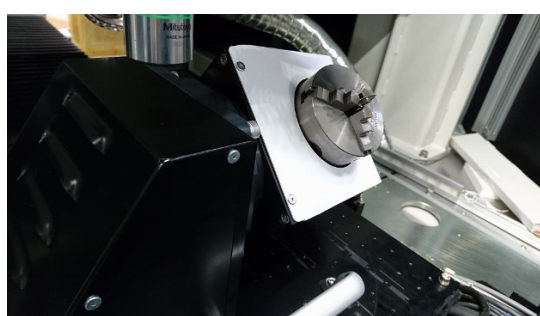


図2-18 3次元付与装置の写真

この3次元機構を用いて ステンレスマイクロノズル先端に種々のナノ周期構造を形成した。

図2-19に代表的なナノ周期構造を形成した10 μ m径ステンレスマイクロノズル先端の加工写真を示した

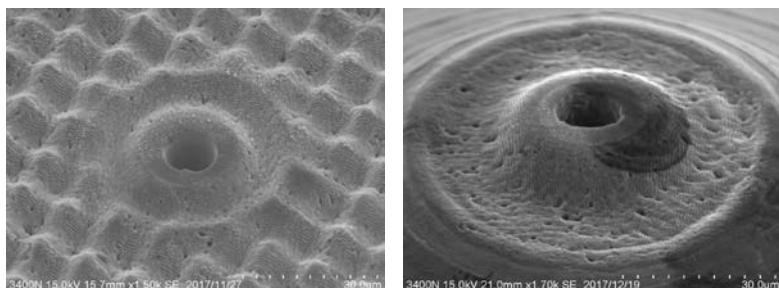


図2-19 代表的なナノ周期構造を形成した10 μ m径ステンレスマイクロノズル先端加工

【2-3】空間光位相変調装置を用いたナノ周期構造付与技術の開発

平成29年度実施事項であった空間光位相変調装置の基本原理解である光の分散技術ではナノ周期構造は得られないことが判明したため 実験結果から周期的で数種類の形状で構成された複雑なパターンが有効との結論を得て、むしろ高繰り返しのレーザーの必要性を痛感し。そこで、20MHz(従来は600KHz)のレーザーを購入することにより 空間位相変調装置の開発は中止した。

【2-4】フェムト秒パルスレーザーによるステンレス表面へのナノ周期構造形成の検証

高い撥水効果を獲得する表面機能を施工するにはビーム形状が方形であり、且つレーザー強度分布がフラットなトップハット光バイトが合理的であることは前述の通りである。即ち凹型方形窪みをセルに見立て、そのセルを高い自由度をもって周期配置する工法が本研究テーマに最適であることが判明した。このようなトップハットや線状ビームの創成には DOE が欠かせない。一方、一般的なレーザー光線は円形且つ強度分布がガウス(正規)分布を有している。自由なフラクタル次元を実現するためには、フラットなビームと、ガウシアンビームの組み合わせが重要である。またその機構がレーザー光と同期するためのフラクタル加工用ソフトの開発も同時に実施した。加えて付与されたパターンの解析装置も開発することにより、最も効果的なフラクタルパターンが定量的に算出可能になった。

これまで金属を含む材料表面の親水性を制御する試みが多くおこなわれてきた。ここには、2つの科学技術的な課題がある。

1つは表面エネルギー制御に関わる原理上の障壁である。文献1などで議論されてきたように、これまでの表面形状が及ぼす表面エネルギーへの寄与は、(材料固有の表面特性) \times (表面形状効果)であるという理解である。具体的には、材料のみの接触角度のコサインを $\cos(\theta)$ 、形状効果を γ 、形状付与した材料表面の接触角度のコサインを $\cos(\theta')$ とすると、

$$\cos(\theta') = \cos(\theta) \times g \quad (1)$$

となるという理解である。これが真とすると、もとの材料が親水性であれば、形状効果で超親水性に、もとの材料が撥水性であれば、形状効果で超撥水性になる可能性を示唆している。しかし、金属表面が化学的な修飾なしで、純粹に形状効果のみで超撥水化することはないことも同時に主張している。

他の1つは、ファムと秒レーザを用いた多くの実験において、ナノ周期構造のみあるいはマイクロ周期構造のみでは、最大で 120° までの撥水化を生じるが、超撥水化にはならないという技術的な障壁である。

上記の2つの課題を解決するために、本事業では、下記の設計方針でマイクロ・ナノテクスチャを形成し、その特性解析と超撥水化プロセス解析を行った。

第1はマイクロテクスチャ設計である。表面レーザ加工により 1 軸・2 軸の手法があるが、共通している点は、大気中の加工ゆえに表面は酸化反応・付着物などが生じていることであり、10–20 μ ピッチの低周波構造の中に化学修飾された表面を形成する。第2ナノテクスチャ形成である。LIPSSを利用することで、マイクロテクスチャ内にレーザ波長より小さい高周波数を導入する。この形成過程が、フラクタル表面形成プロセスと類似であれば、3 次元内に 2 次元よりも高次の折り畳み構造を導入できる。

3 次元内の複雑形状の表面・界面を定量化するには、フラクタル表面が規則性を持った実表面積を増大させる一つの理想的な表面と定義づける方法が利用できる。フラクタル図形は、一般に、大きな凸凹の中に小さな凸凹があり、その小さな凸凹の中に…を繰り返すことで、非常に大きな表面積が形成される。その特徴は、自分自身を 1/a に縮小した図形 b 個で構成されるとき、その図形の相似性次元 D(フラクタル次元)は $\log(b)/\log(a)$ で与えられる。例えば、フラクタル図形で有名なコッホ曲線は $D=\log 4/\log 3=1.26$ である。表面形状の次元が $2 < D < 3$ で特徴付けられる凸凹表面がフラクタル表面である。

上記のテクスチャ設計をいかに合理的に金属表面に付与するか、どのように解析するかを芝浦工業大学と共同で検討した。特にナノテクスチャの解析に関しては、完成したフラクタル次元解析装置に用いて、ブロックカウント法でフラクタル次元を求めた。実際の加工表面のSEM画像から解析ブロックを切り出し、その縮小図形の寸法から各ブロックでの次元を計算し、ブロックサイズを変化させたときの実施例として、ガラス表面に形成した表面テクスチャを用いる。3D レーザ顕微鏡(オリンパス)で表面を測定した結果を図2-20に示す。このデジタルデータより、その断面図をImageJ によるボックスカウント法によるフラクタル解析を行った。結果を図2-21に示す。マイクロテクスチャ転写面断面は 3 μ m から 32 μ m の範囲において $D=1.16$ という次元を持っている。したがって、この表面はその範囲で $D=1.16+1=2.16$ というフラクタル次元を持っていることになる。

上記で示したように、シミュレーションと実加工に於いて $2 < D < 3$ になるような理想的なフラクタル表面の作成が撥水・離水効果が大きいことが確認できた。

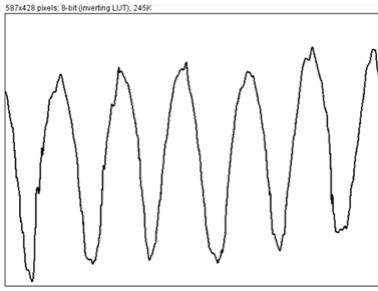


図2-20 レーザ顕微鏡で求めたガラス表面上のマイクロ・ナノテクスチャ

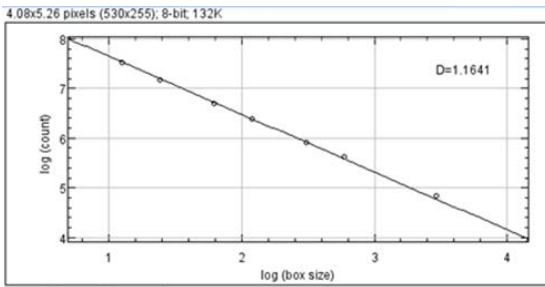


図2-21 ボックスカウント法で求めた断面テクスチャのフラクタル次元

2-3 極微量塗布用ステンレスマイクロノズルの表面機能最適化技術開発【3】

【3-1】高密度窒素固溶とナノ周期構造形成表面の組合せによる塗布性能最適化

【1】及び【2】で得られた知見をベースに、極微量塗布に必要なステンレスマイクロノズル内外面に対する高密度窒素固溶表面形成条件及びノズル先端面近傍のナノ周期構造形成条件を実験・検証することにより、内径基準での液滴塗布を可能にするノズル表面機能加工方法を見出した。

開発ノズルの塗布コンセプト

従来のステンレスマイクロノズルの液滴は 図2-22 に示すように ステンレス素材の純水接触角約 60° の表面がそのまま露出しているため 塗布時にはノズル孔の周りの先端平面に液滴が流れ、その外径に迄達した外形基準の液滴を塗布していた。

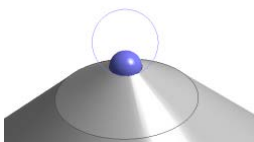


図2-22 従来のステンレスノズルから排出される液滴の様子の説明図

これに対して 開発ノズルは 図2-23の様に ノズル筐体を低温高密度プラズマ窒化により ノズル筐体表面に窒素固溶させることにより、ノズル強度をアップと撥水性(純水接触角:約 100°)をノズル内外面に付与する。さらに、先端のノズル孔の周りに フェムト秒パルスレーザーによるナノ周期構造形成する。これにより、塗布時には ノズル

孔からノズル孔の周りの先端平面に液滴が流れることなく、液滴が排出され、内径基準の液滴が塗布される。

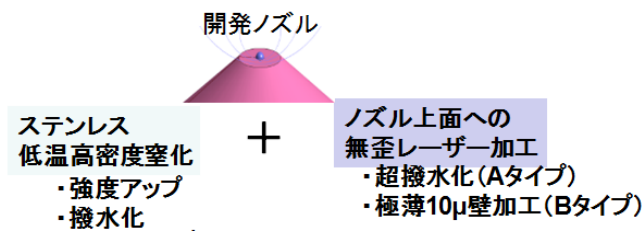


図2-23 本開発による表面機能処理ステンレスノズルから排出される液滴の様子の説明図

開発ノズルのプロトタイプ

本開発では 種々の試作を試みた中で 液滴特性が開発コンセプトに合致した2タイプのステンレスマイクロノズルを作成した。超撥水ナノ周期表面を形成したノズル(Aタイプ)と ノズル孔の周りに10μmの薄壁ナノ周期加工したノズル(Bタイプ)を図2-24に示す。

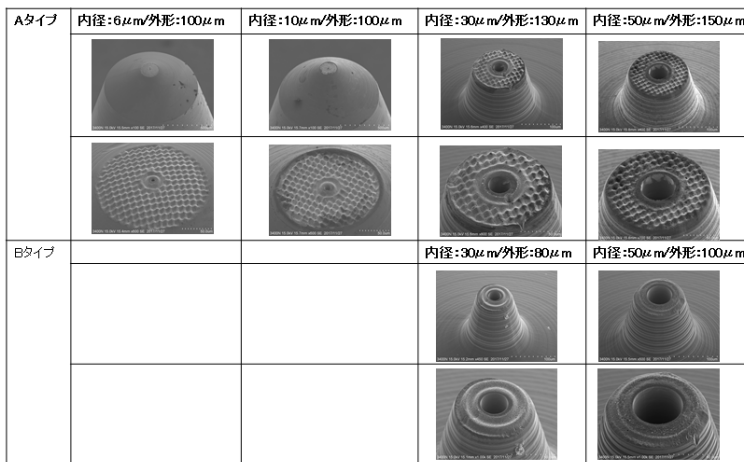
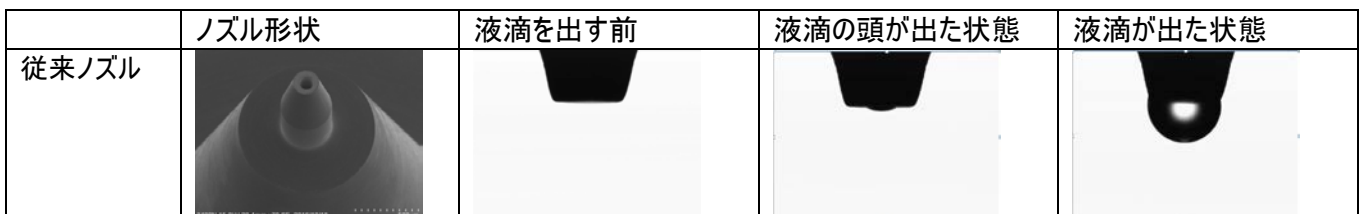


図2-24 試作した開発ノズル一覧写真

開発ノズルの液滴動作

これらのノズルのノズルから排出される液滴の動きを 従来ノズルと比較して 図2-25に示した。

従来ノズルは 先端平面に沿って液滴が広がるのに対して、 開発ノズルはノズル孔付近から液滴が拡がらずに液滴が排出されている。提案書通りの液滴が形成されている。



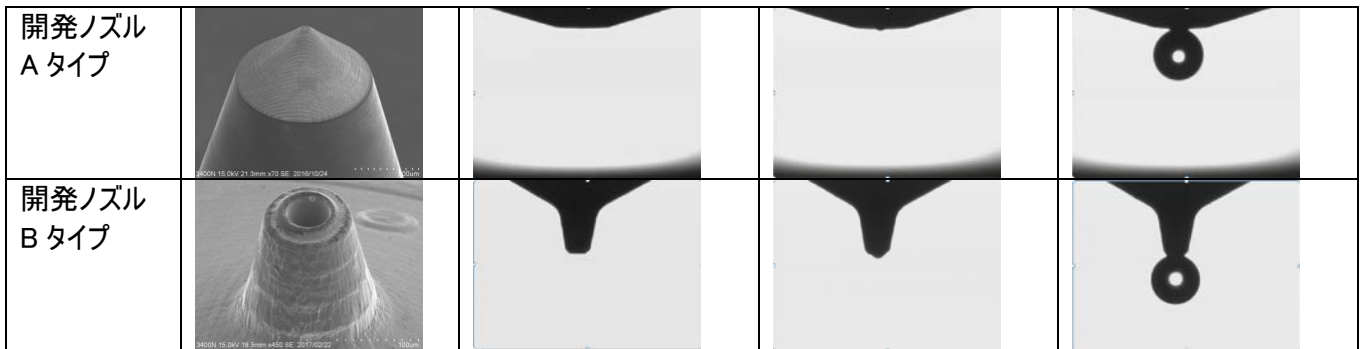


図2-25 ノズル先端から排出される液滴の様子(純水)

開発ノズルの塗布性能

開発ノズルは自社でシステムアップした塗布試験器を用いて行った。

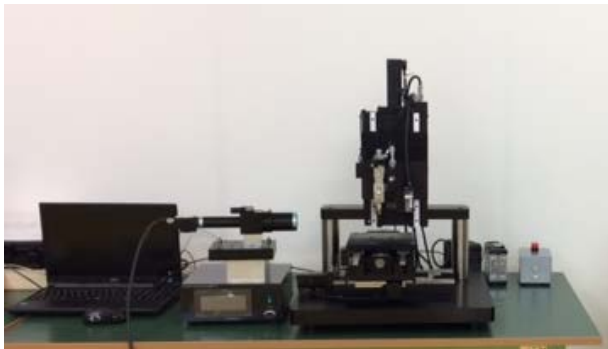


図2-26 塗布試験システム

■従来ステンレスノズルの塗布性能

外形 $200\mu\text{m}$ 通りの線塗布

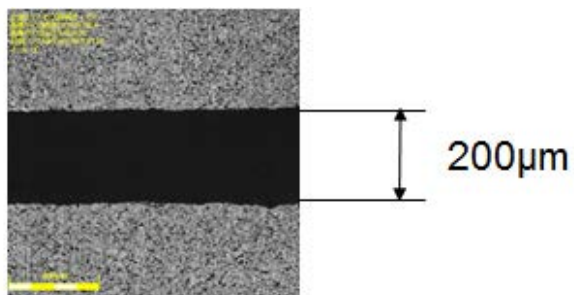


図2-27 従来 SUS ノズル(内径 $100\mu\text{m}$ 外径 $200\mu\text{m}$)の SUS 基板へのカーボンレジストの線塗布

■開発ノズルの線塗布

内径 $50\mu\text{m}$ 外径 $100\mu\text{m}$ に対して $70\mu\text{m}$ 線幅

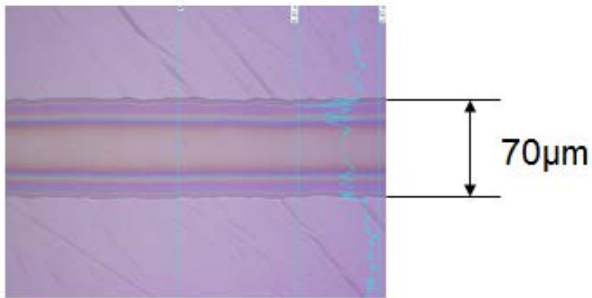


図2-28 開発Bタイプ SUS ノズル(内径 $50\mu\text{m}$ 外径 $100\mu\text{m}$)のサファイア基板へのレジストの線塗布

塗布技術は 塗布材(粘度、比重)、ノズル性能、ディスペンサー性能、塗布スピード及びノズル先端と塗布面の距離等コントロールすべきパラメータが多く、最適な塗布を行うには 非常に熟練を要する技術である。

この状況の中で 塗布技術には未熟ながら 外径 $100\mu\text{m}$ に対して $70\mu\text{m}$ の線塗布ができたことは 開発ノズルのコンセプトが妥当であることを示しているものとする。

また、今回は世界最少液滴分解エネルギー(60pl)のディスペンサーを使用したが 内径 $50\mu\text{m}$ 以下のノズルに対しては 内径基準の液滴に対する塗布に対しては最少液滴分解エネルギー(内径 $50\mu\text{m}$ に対して 10pl 程度必要)が大きく、液滴の排出量のコントロールが精度よくできない。

当初の計画では $6\mu\text{m}$ 内径ノズル(0.1pl)及び $10\mu\text{m}$ 内径ノズル(1pl)に対しての塗布性能の確認を行う予定であったが 事業期間内では未達となった。今後、ノズル性能以外のディスペンサー、塗布剤メーカーとの共同評価を通して 開発ノズルの塗布性能確認を進める予定である。

【3-2】極微量塗布用ステンレスマイクロノズルの表面機能設計指針の確立

【3-1】にも説明したが 塗布技術は 塗布材(粘度、比重)、ノズル性能、ディスペンサー性能、塗布スピード及びノズル先端と塗布面の距離等コントロールすべきパラメータが多く、最適な塗布を行うには 非常に熟練を要する技術である。

そのため、お客様から塗布材、塗布条件、塗布システムに関する詳しい情報が開示されることは難しい。用途と液滴量又はノズル径等の要求のみのアバウトな情報しか得られないケースが大半である。お客様の要望に適合するノズルを実験的に最適化するには制約が多く、リソース的にも、ディスペンサーを含めた塗布技術としても限界がある。当初の計画では 実験的にお客様の要望する塗布目的に合致するノズルの設計指針を確立する計画であったがより効率的にお客様に最適ノズルの選択肢を提供するための現実的方法として ノズル液滴シミュレーションシステムを開発した。お客様から得られる限られた情報から ノズル液滴シミュレーションシステムにより ディスペンサー条件、ディスペンサー速度、液滴粘度等を含めた最適なノズルとすることができる。

ノズル液滴シミュレーションシステム構成

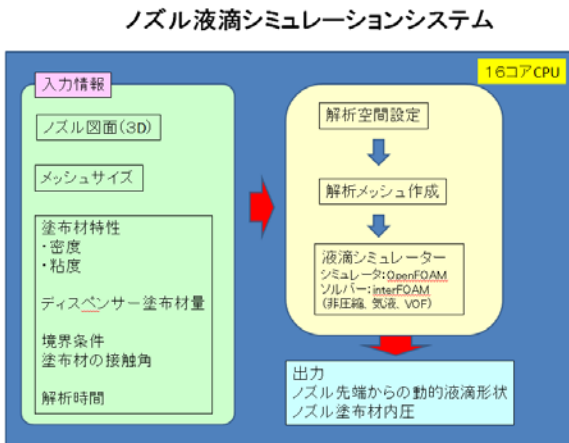
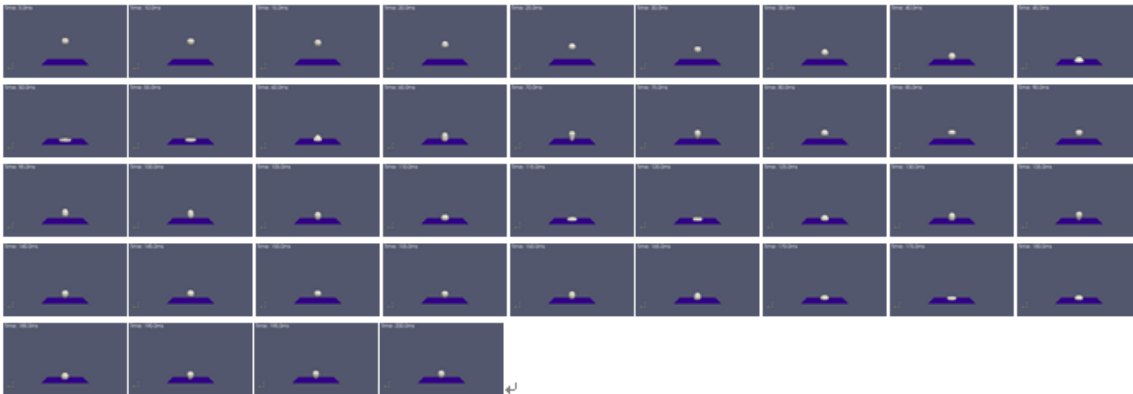


図2-29 ノズル液滴シミュレーションシステム構成

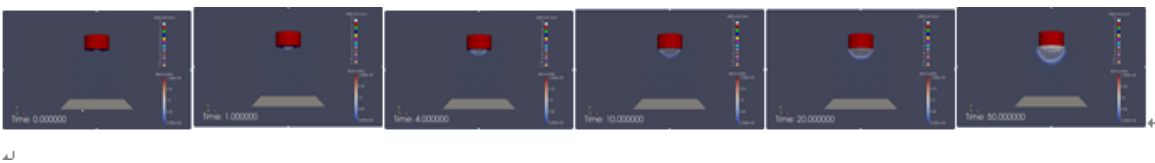
ノズル液滴シミュレーションシステムの検証例

ノズル液滴シミュレーションの妥当性を調べるためにおこなった検証例を下記に示す。

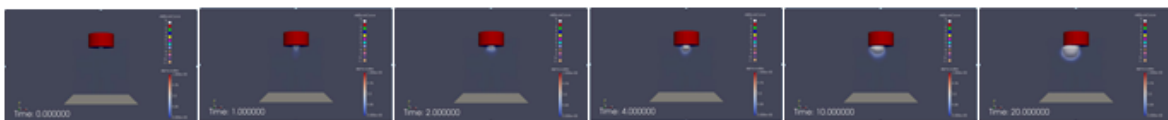
1. 接触角 150° の超撥水面で飛び跳ねる水滴 (図2-18のストロボ写真のシミュレーション)



2. 接触角 60° のノズルからの動的水滴形状 (図2-25の従来ノズルのシミュレーション)



3. 接触角 150° のノズルからの動的水滴形状 (図2-25の開発ノズルの液滴のシミュレーション)










検証に使った上記3つの例共に 現実をよく示していることがわかる。

次に、実際のノズル図面を使って 液滴の塗布に必要なディスペンサーの押込み量からノズル内圧とノズル先端の

液滴形状の変化をシミュレートした結果を2例下記に示す。


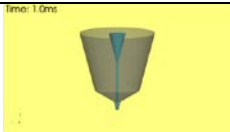
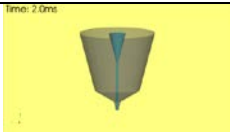
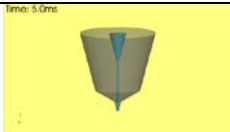

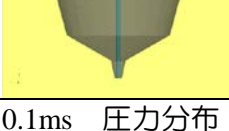
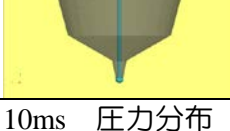
事例1. 40 μm径ステンレスノズル(タイプ1)

塗布材:水 デスペンス量:1.6nL/min 最大内圧力:0.5MPa 表面:通常ステンレス:接触角:60°

0.1ms 	1.0ms 	2.0ms 	5.0ms 	10ms 
0.1ms 圧力分布 				10ms 圧力分布 

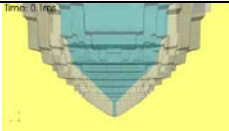
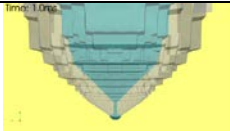
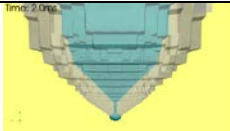
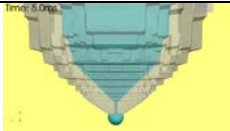
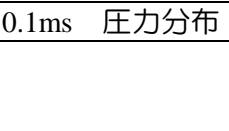

事例2. 40 μm径ステンレスノズル(タイプ2:内部形状違い)

塗布材:水 デスペンス量:0.9nL/min 最大内圧力:3.4MPa 表面:通常ステンレス:接触角:60°

0.1ms 	1.0ms 	2.0ms 	5.0ms 	10ms 
0.1ms 圧力分布 				10ms 圧力分布 

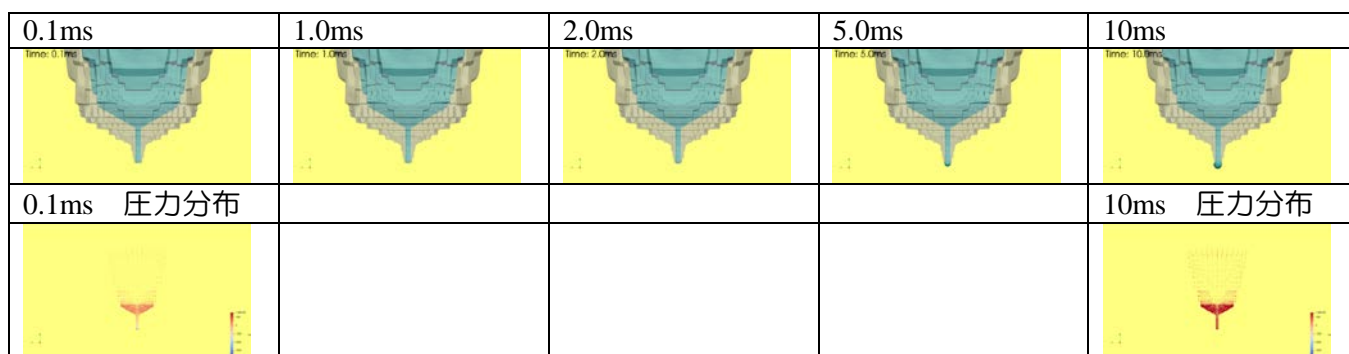
事例3. 10 μm径ステンレスノズル(タイプ3:ノズル径違い)

塗布材:水 デスペンス量:3.9nL/min 最大内圧力:12.0MPa 表面:通常ステンレス:接触角:60°

0.1ms 	1.0ms 	2.0ms 	5.0ms 
0.1ms 圧力分布 			5.0ms 圧力分布 

事例4. 40 μm径ステンレスノズル(タイプ4:タイプ1の内外面接触角:100°、ノズル先端面接触角:150°)

塗布材:水 デス Pens 量:2.0nL/min 最大内圧力:0.16MPa 表面:内外面窒化+先端面超撥水加工



これらのシミュレーション結果を見ると 押込み量及びノズル内の圧力は ほぼ現実に近い値と考えられる。また、ノズル孔の長さ又はノズル径の微小化による流体抵抗の増大等も現実に近い傾向を示している。また、本開発ノズルに適用した内外面窒化や超撥水加工の液滴も 表面張力による不安定性は見られるが それらの効果は液滴に反映されている。

【3-1】に示した塗布実験と共に その塗布条件を今回開発したノズル液滴シミュレーションに反映させることによりシミュレーション精度向上を計っていく予定である。

最終章 全体総括

1. サポイン3年間の研究開発成果

【1】窒素固溶技術によるステンレス表面特性制御技術開発

■ステンレスの低温高密度窒素固溶表面の特徴的な性質を解明

- ・プラズマ条件によりステンレス表面硬度を Hv.1000—Hv.2000で制御可能
- ・低温高密度窒素固溶表面では 純水接触角が増大し、約100°になる。
- ・上記の性質は高密度プラズマ固溶により、発生する弾性ひずみに起因した相変態・結晶粒微細化が均一に生じるメカニズムを解明した。

■ステンレスマイクロノズルの窒化特性

- ・芝浦工大の基礎研究を基に マルチノズル内面プラズマ窒化装置を設計・導入した。
- ・この導入装置において、多数のノズルが均一に窒化され、ノズル先端及び外面硬度が Hv.1200 以上であること 及びノズル内面においてもホローカソード効果により Hv.1000 以上であることを確認した。

【2】フェムト秒パルスレーザによるステンレス表面へのナノ周期構造形成による撥水性制御技術開発

■ステンレス表面への超撥水ナノ周期構造形成

- ・ナノ周期構造形成を可能とする直線偏光の光デリバリ装置及び位置制御装置の開発を開発した。
- ・この装置を用いて 2次元マイクロテクスチャーのナノ周期構造表面にて 純水接触角 150° 以上の安定した超撥水性を確認した。
- ・フラクタル幾何学に基づく表面の凹凸解析により フラクタル次元が $2 < D < 3$ になるような理想的なフラクタル表面の作成が撥水・離水効果が大きいことが確認できた。

■ステンレスノズル先端ノズル孔周りの表面への超撥水加工

- ・ノズル吐出口近傍への三次元ナノ周期構造付与を可能にする3次元機構を開発した。
- ・この装置により ステンレスノズル先端のノズル孔周りの微小表面(約 $100\mu\text{m}$ 径以下の領域)へのナノ周期構造を伴う加工を実証した。

【3】極微量塗布用ステンレスマイクロノズルの表面機能最適化技術開発

■ノズル径 $6\mu\text{m}$ (0.1pL)及び $10\mu\text{m}$ (1pL)のステンレスマイクロノズルの開発

- ・加工方法を精査し、改善することにより ノズル径 $6\mu\text{m}$ (0.1pL)及び $10\mu\text{m}$ (1pL)のステンレスマイクロノズルを製作した。
- ・開発した【1】プラズマ窒化と【2】微小領域へのナノ周期加工を使用して ステンレスマイクロノズル先端部への処理を行い、本事業提案の内径基準の液滴がノズル先端の孔から排出されることを確認した。
- ・このノズルを使用した塗布試験において 塗布技術が未熟ながら 外径 $100\mu\text{m}$ 及び内径 $50\mu\text{m}$ のステンレスノズルにおいて $70\mu\text{m}$ 幅の線塗布が可能であることを示した。

■ノズル液滴シミュレーション技術の開発

- ・ノズル図面及び塗布材料特性、ステンレス表面の特性、ディスペンス条件から ノズル先端から排出される液滴の形状とノズル内の塗布材にかかる圧力をシミュレートするノズル液滴シミュレーションシステムを開発した。
- ・極微量の塗布において必要なディスペンサー性能も予想できる。

以上 【1】プラズマ窒化と【2】微小領域へのナノ周期加工による機能性表面を付与したステンレスマイクロノズルにおいて 内径基準の液滴を排出できるノズルを実証した。

従来のノズル先端外径基準の液滴塗布にたいして 内径基準の液滴塗布では 同じ量の液滴塗布であればより大口径のノズルが使用可能であり、また、同じ径のノズルであれば より少量の塗布が可能になる。

2. 研究開発後の課題・事業化展開

高精度の従来のステンスノズル製品の出荷数は スマートフォン用カメラモジュール製造用途を中心に サポイン開始当初より約 2 倍に成長している。

電子デバイス分野においても スマートフォンの多機能化において 使用される部品はより小型・薄型化が追及され、最近では100 μ m 以下の安定した塗布が可能なステンスマイクロノズル要求が増えてきている。

本補助事業の成果をもとに、更に要素技術、量産技術及びアプリケーションサポート技術を進展させ、特に、電子デバイスの微細線塗布用途の高品位極微量塗布用ステンスマイクロノズル製品マーケットにおいて、世界の大手電子デバイス用溶剤メーカー、世界の主要電子デバイス製造メーカーを中心に攻略していく計画である。

既に 引き合いのある世界的溶剤メーカーに本開発によるサンプルノズルを提供し、評価を開始しているが 出来る限り早く本開発によるステンスマイクロノズルをノズル事業において戦力化する予定である。