



## 解説

# 酸化スズナノ粒子サスペンションを用いたマイクロスケールのパターンニング

目 義雄\*, 今須 淳子, 不動寺 浩

物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

## Formation of Uniform Wide-area Pattern by Applying Ceramic Suspension to Micromolding in Capillaries (MIMIC) Method

Yoshio SAKKA\*, Junko IMASU and Hiroshi FUDOUZI

National Institute for Materials Science, 2-1, Sengen-1, Tsukuba 305-0047, Japan.

Received November 11, 2022; Revised January 18, 2023; Accepted January 18, 2023

### ABSTRACT

This review focuses on our results on the fabrication of large-area patterning of tin oxide suspensions by the “micromolding in capillary” (MIMIC) method, one of the soft lithography techniques. Usually, suspensions with high solid loadings have been experimented, but since the filling mechanism of the MIMIC method is capillary action, the viscosity increases during the process, resulting in a smaller patterning area. We have confirmed that a low solids ethanol suspension of tin oxide nanoparticle can be used to achieve large-area patterning, forming a stripe pattern with a thickness of almost 1/3 the depth of the mold channel, resulting in a dense structure. Confirming the patterning mechanism, we found that controlling solvent evaporation during the process was very effective. It is expected that this MIMIC process for low solids loading suspensions of nanoparticles will be widely deployed for other types of ceramic suspensions.

### KEY WORDS

microscale patterning, soft lithography, ceramic suspension, tin oxide, nano particle

## 1 はじめに

近年における電子デバイスのめざましい小型化, 集積化に対応するため, セラミックスにおいても様々な微細構造作製技術の開発が進められている<sup>1-3)</sup>. 従来からのトップダウンプロセスではレーザー加工が広く研究されており, 現在ではエキシマレーザーを利用して10 μm オーダーのサイズの加工も可能となっている<sup>4)</sup>. また国内では微細砥粒を吹き付けることにより切削加工をするマイクロプラスト法が開発され, MEMS (Micro-ElectroMechanical System) 部品などに利用され始めている<sup>5)</sup>. しかしセラミックスは硬脆材料であるため, バルクからの加工による微細化には限界がある. そこで最近では, ゴルゲル法などの液相プロセスや粒子から成形するボトムアッププロセスの開発が盛んになってきている. 例えば, ねじ, 歯車などの部品や高アスペクト比を持つパターニ

ングに, リソグラフィー技術を利用して作製した鋳型の中にセラミックスサスペンションを充填して固化させるLIGA (Lithographie Galvanoformung und Abformung, ドイツ語) プロセス<sup>6)</sup>が開発され, これにより製造された数10 μmサイズの微細構造を有する部品が販売されている. さらに微細構造のパターニング技術も用途, 目的に応じてさまざまな特徴を持つ技術が研究されてきている. それらは, 個別に形状を設定でき多品種少量生産に適したダイレクト・ライティング法<sup>7-10)</sup>, とモールドやマスクを使うためにプロセスが簡単で低コストである単品種大量生産に適した技術<sup>11,12)</sup>に大別できる. ソフトリソグラフィーの一つにMIMIC (MICROmolding In Capillaries) 法があり, 大量生産に適した方法である<sup>12)</sup>.

## 2 MIMIC プロセスの概要と

### セラミックスサスペンションへの応用

MIMIC 法は, 1995年にハーバード大学のWhitesides教授のグループによって開発された技術で<sup>13)</sup>, ソフトリソグラフィーの一つである<sup>12)</sup>. ソフトリソグラフィーは, 自己集積

\* Corresponding author, E-mail: ysakka1955@gmail.com

本論文はCC BY-NC-NDライセンスによって許諾されています.  
ライセンスの内容を知りたい方は,  
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja でご確認ください.

やモールドの複製による成型を利用したナノあるいはマイクロスケールのパターンニング法で、下面に微細構造を施したシリコンゴムなどの柔軟なブロックをスタンプやモールドとして使用してその形状と同じパターンを作製する方法である。1つのマスターモールドからレプリカであるシリコンゴムのモールドを多数複製できるので、低コストに微細構造を作製できるという特徴がある。Fig. 1に一連の工程を示す。マスターモールドは通常フォトリソグラフィ技術でシリコンウエハに作製する。微細構造をレプリカ法でフレキシブルスタンプ/モールドに反転構造を複製する。マスターモールドは再利用できるため、同じものを簡単にいくつでも作ることができ、単品種大量生産に適している。このソフトリソグラフィの中でMIMIC法は毛細管現象を成型プロセスに利用する方法<sup>13)</sup>、パターンニングする物質の原料である流体がフレキシブルモールドの溝に自発的に浸入し固化あるいは乾燥することによりパターンを形成する。

Fig. 2にMIMIC法概念図を示す。モールドの充填メカニズムが毛細管現象であることにより、MIMIC法には次のような利点がある<sup>12,14)</sup>。それは、様々な流体に応用できること、手順がモールドの溝の入り口部分に流体を滴下するという1つのステップだけで簡便であること、モールドの溝の深さを変えることにより生成するフィルムの厚みも変えることができることである。以上のようなことから、MIMIC法はポリマー、セラミックス、生体材料などのパターンニングに広く応用され始めている。

このMIMIC法を使ったセラミックスのパターンニングは、その出発材料により大きく分けて2つの方法が研究されてい

る。一つは、ゾルゲルや高分子前駆体を利用する方法<sup>15-17)</sup>、広範囲への均一なパターンニングが容易なため、電子デバイス、光学デバイスへの様々な応用が研究されている。もう一つはセラミック粒子のサスペンションを使う方法である<sup>18,19)</sup>。この方法で作製したフィルムは、有機物などの残存がないため高密度で焼成時の収縮が小さいことや、入手できる様々なセラミック粒子を利用することができるため応用範囲の広いパターンニング法であるなどの長所がある。しかし、この方法によるアプリケーションはHeuleらによる酸化スズガスセンサー<sup>19)</sup>以外にはほとんど報告されていない。それは、セラミックサスペンションを利用した場合は広範囲へのパターンニングが難しいという問題があるからである。彼らのサスペンション濃度と形成されたラインの長さを調べた研究<sup>16)</sup>では、40 vol%のサスペンションを使用した場合はほぼモールドの形状にラインが形成されるが長さはわずか0.5 mmであった。低濃度になるとラインの長さは長くなり15 vol%では5 mmにまで達するが、ラインの厚みは薄く不均一でその上面には凸凹ができた。さらに薄い1 vol%のサスペンションでは粒子がモールドの両側の壁の部分にのみ堆積し、モールドの幅のラインは形成されなかった。この結果は、広範囲のパターンニングにはサスペンションの濃度の影響も十分考慮する必要があることを示唆している。

高濃度のセラミックスサスペンションでの広範囲のパターンニングが難しいということは、そのようなサスペンションは粘度が高く塑性流動を呈することと、プロセス中に溶媒の蒸発によりサスペンションが濃縮してしまうことに起因する問題で、それは以下のような理由による。一般の流体の毛細管現象の運動方程式は

$$dz(t)/dt = R(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/4\eta(t)z(t) \quad (1)$$

と表される<sup>14)</sup>。Fig. 3に、その模式図を示す。ここで $z(t)$ は時間 $t$ における先端部の到達位置、 $R$ は毛管の直径、 $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ は空気と流体の毛管との間の界面自由エネルギーの差、 $\eta(t)$ は時間 $t$ における粘度である。この式より、サスペンションの毛管に浸入する速さ $dz(t)/dt$ は粘度に反比例する。そしてサスペンションが濃縮されると粘度 $\eta(t)$ が非常に大きくなるため、先端部の移動速度がほとんど0となり止ってしまう。これより、サスペンションが浸入する距離はサスペンションの粘度と濃縮して止まるまでの時間によって決定されることがわかる。したがって動き始めの粘度が高い塑性流動を呈す

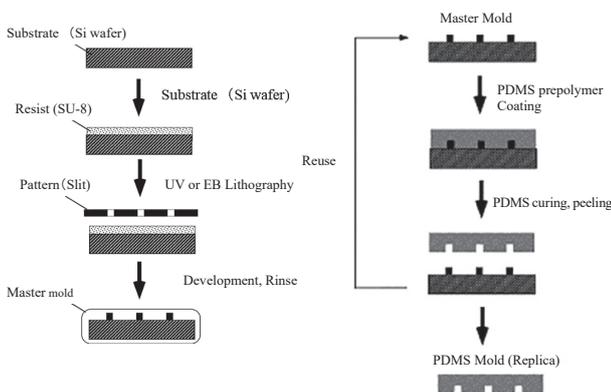


Fig. 1 Series of processes to fabricate a PDS mold. The master mold is fabricated on a silicon wafer using photolithography technology, and the structure is replicated on a flexible stamp/mold using the replica method to duplicate the inverted structure.

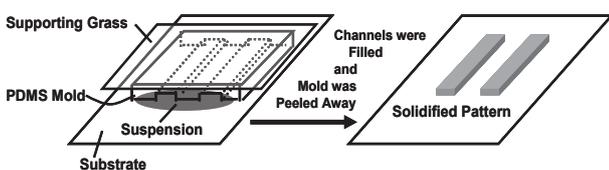


Fig. 2 Schematic diagram of the MIMIC method the profiles of the fabricated films.

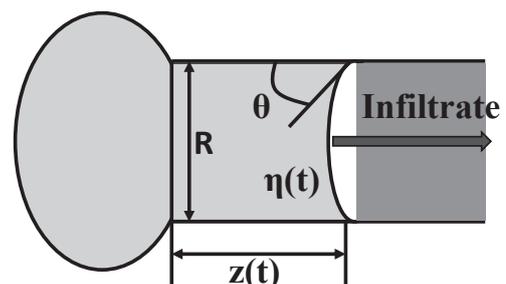


Fig. 3 Schematic diagram of penetration by capillary force.

る高濃度のセラミックスサスペンションはごく短い距離しか浸入できず、パターンニング範囲がごく狭くなるという結果になる。そこで、この問題を解決し広範囲へのパターンニングを行うため、充填へのアシスト法も研究された<sup>20,21)</sup>。

### 3 ナノ粒子を使用した手法の概要

我々はサスペンションの自発的な浸入を利用して広範囲なパターンニングを行うことを目的に、数vol%の濃度のセラミックスサスペンションによるMIMIC法の研究を行ってきた<sup>21-23)</sup>。このような低濃度のコロイドサスペンションからでも、モールドと同程度の厚みのフィルムが作製されたという報告は、いままでにポリスチレン球とカーボンペイントについてなされている<sup>14,24)</sup>。しかし、酸化スズでは、我々の研究開始以前にはなされていなかった。そこで、ポリスチレン粒子と酸化スズ粒子の違いをサスペンション中の粒子のブラウン運動と沈降速度から検討してみる。一秒間に室温(20°C)水中でブラウン運動により移動する距離 $x$ および沈降速度 $u$ は、次式で表される。

$$x = (2kT/6\pi\eta a)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 $k$ ボルツマン定数、 $T$ 絶対温度、 $\eta$ 溶媒の粘度、 $a$ 粒子半径、である。

$$u = 2a^2(\rho - \rho_0)g/9\eta \quad (3)$$

ここで、 $\rho$ 粒子の密度、 $\rho_0$ 溶媒の密度、 $g$ 重力加速度、である。

酸化スズ、ポリスチレンの比重は、それぞれ6.3、1.05であり、粒径を変えたときの計算結果をTable 1に示す。

パターンの形成のためには、毛細管現象による浸入だけではなく、それに引き続きモールド内で溶媒の蒸発に伴うサスペンションの移流も必要である。しかしながら、ポリスチレンやカーボンのように比重が小さい粒子ではサブミクロンサイズ以上でもパターンを形成するまで十分な時間沈降しないが、酸化スズのように比重の大きな粒子の場合パターンを形成させるためには100 nmより小さなナノ粒子を用いる必要があることを示唆している。

我々の研究でも、酸化スズナノ粒子の数vol%のエタノールサスペンションから、厚みがあり密な内部構造を持ったストライプ状のフィルムをミリスケールの範囲に作製することができており<sup>23)</sup>、ここでは、パターンニングプロセスを観察し、作製されるフィルムの均一性を向上させるための研究を行った。まずプロセスの観察では、毛細管現象後にもサスペンションが流入していること、さらに高濃度に濃縮されたモ

ールド内のサスペンションが急速に凝集していると推定される現象を確認した。次に、このMIMICプロセスをエタノールガスを混合した雰囲気中で行うことで、モールドの充填には溶媒の蒸発速度が関与していることが明らかになった。さらにこの操作により幅10 mm、長さ5 mmの範囲に厚みが均一で欠損部分が1%程度のフィルムを作製することができた。本報告ではこのプロセスのパターンニングメカニズムと雰囲気を変えることによる溶媒の蒸発制御の効果、および作製した酸化スズのフィルムの形状について紹介する。

### 4 実験手法

シリコンエラストマー製のマイクロモールドを基板の上に密着させて置き、モールド入り口部分のサスペンション溜まりにサスペンションを注入する。自発的にサスペンションが浸入し溶媒が乾燥し固化した後、モールドを剥離する。

実験に使用したモールドはPoly-DiMethylSiloxane (PDMS) elastomer kit (Sylgard 184, Dow Corning Inc., Midland, MI)で、フォトリソグラフィ技術により作製したシリコン製のマスターモールドから複製して作製した。代表的な溝の形状は長さ15 mm、幅23  $\mu$ m、深さ5.6  $\mu$ mの124本のラインから構成された幅10 mmのストライプであった。溝の入り口部分にはサスペンションプールとして12 mm  $\times$  4 mmの長方形をくりぬいてある。基板にはガラスあるいは酸化膜をコーティングしたシリコンウエハをUV-オゾンクリーナーで表面を洗浄して用いた。サスペンションは市販の酸化スズナノ粒子(NanoTek, KANTO Chemical Co., Inc. Tokyo, Japan)を蒸留水あるいはエタノールに超音波で分散して1~5 vol%に調整した。蒸発による影響を検討した実験は空気中および、窒素とエタノールの混合ガスを流量2 L/minで流している箱の中で行い、サスペンションは80  $\mu$ lを最初にまとめて注入した。

サスペンションの $\zeta$ 電位はDT-1200 (Dispersion Technology Ltd., U.S.A) Acoustic and Electroacoustic Spectrometerで、粘度はViscometer, RC-500 (Toki Sangyo Co. Ltd., Japan)で測定した。作製したフィルムの観察と解析はSKDCE-2EX (Sigma Koki Inc., Ltd., Japan) USB camera, JSM 6500 (Jeol Ltd., Tokyo, Japan) Scanning Electron Microscope and SPI 3700 (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japan) probe stationで行った。

### 5 MIMICのメカニズム

MIMICプロセスの実施のための基本的な条件として、まずサスペンションが十分に分散していることが必要である。MIMICプロセスでは特に動き始めの粘度が低いことが重要であるため、サスペンションは低粘度であるだけでなくニュートン流体であることが要求される<sup>16)</sup>。酸化スズのTEM写真(Fig. 4a)より粒子は凝集しており、粒径30~40 nmであった。Fig. 4bに粒子の粒度分布を示す。この2 vol%エタノールサスペンションの $\zeta$ 電位は+47 mVと十分に帯電していて、粘度は1.2 mPasでニュートン流動を呈した(Fig. 4c)。この酸化スズパウダーの1 vol%エタノールサスペンションを用いて以下の実験を行った。

Table 1 Particle radius vs Brownian motion distance, and settling distance of polyethylene and tin oxide particles in water for 1 second.

particle radius (nm)	Brown motion distance ( $\mu$ m)	settling distance of polyethylene ( $\mu$ m)	settling distance of tin oxide ( $\mu$ m)
10	6	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
100	2	$1 \times 10^{-3}$	0.1
1000	0.6	0.1	10

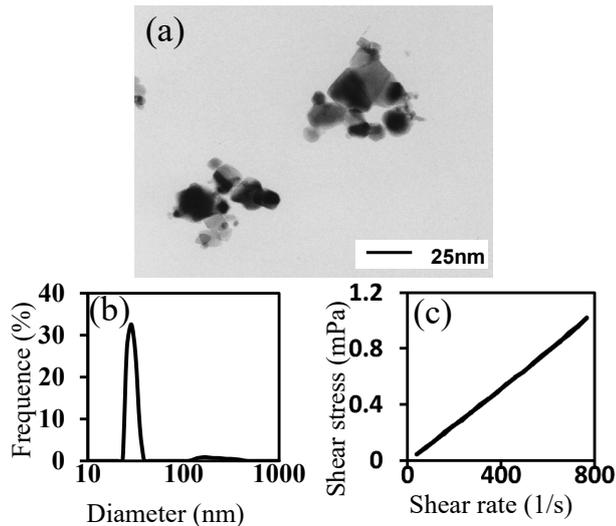


Fig. 4 (a) TEM image and (b) particle size distribution of tin oxide powder used, and (c) shear rate vs shear stress of tin oxide suspension.

Fig. 5 (a) の一連の写真は空気中での MIMIC プロセスをモールドの上から USB カメラで撮影した映像からのコマ取り写真である。サスペンションは写真の左側から浸入した。0 秒の時点の写真に見えているストライプ模様はモールドの溝の映像で、それ以下の写真ではこの模様が見えていないところがサスペンションの浸入した部分である。これらの写真より、フィルムの形成には 3 つの異なる現象が連続して関わっていることがわかった。その模式図を Fig. 5 (b) に示す。(I) 最初はサスペンションのモールドの溝の奥への浸入で、これは毛管現象によるものだと考えられる。12 秒ほどでサスペンションの先端部の変移はなくなりこのステップは終わった。(II) 次に、サスペンションが濃縮していると思われる白く見える部分が先端部から入り口方向に拡大していく様子が観察された。これは今まで報告されているポリスチレン球の例と同様に、出口からの溶媒の蒸発によりモールド内にサスペンションの移流が起こったことによる現象であると考えている。この移流により入り口外部のサスペンションは引き続きモールド内に流入し出口方向に向かって流れており、溶媒の蒸発により出口側から濃縮されると考えられる。(III) さらに 20 分後から 100 分後まで、モールド内の濃縮されていた部分が溝ごとに急に色が濃くなって行く様子が観察された。モールド内での粒子の凝集がこの色の変化として現れていると推定している。

以上のことから、懸濁液からの溶媒の蒸発速度が内部粒子の形状に大きく影響すると推測された。そこで、溶媒の蒸発を制御するためにエタノールを混合した雰囲気中でプロセスを実施し、溶媒の蒸発の影響を調べた。

## 6 蒸発の影響

窒素ガスにエタノールガス (Gas1) を飽和状態の 0%, 25%, 50%, 75% 混入した雰囲気ガスを用いることにより、溶媒であるエタノールの蒸発を制限してプロセスを行った。

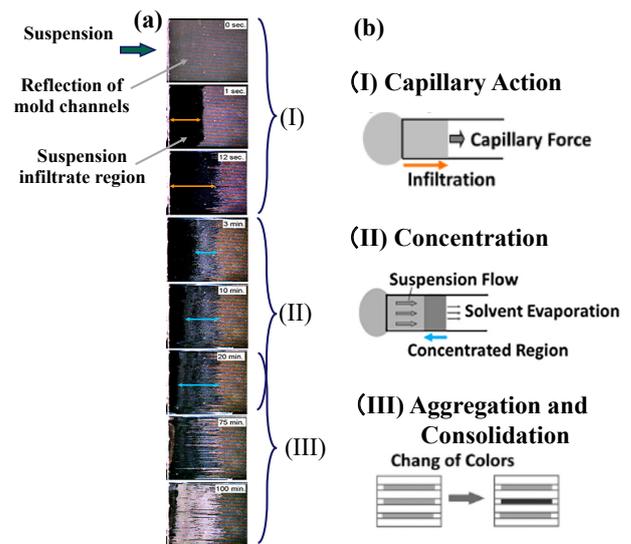


Fig. 5 (a) Series of CCD images of the MIMIC process taken from above the mold. (b) Schematic diagrams of the patterning process.

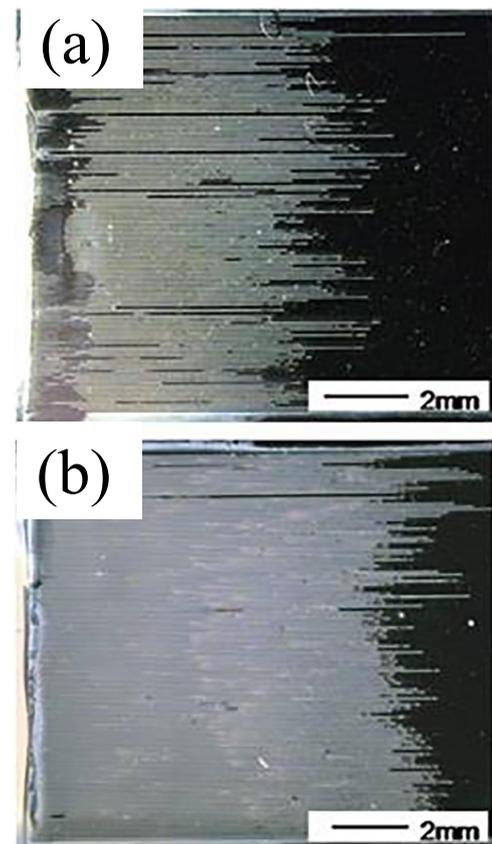


Fig. 6 Typical CCD images of fabricated films in the ambient where Gas 1 was mixed at ratios of (a) 0% and (b) 75%.

Fig. 6 に、0% と 75% のときの作製されたフィルムの CCD 写真を示す。実験はプロセス開始の 20 分以上前からモールドをセットしてガスフローし、その後は 4 時間以上ガスを流したまま静置した。

毛管現象による充填長、入り口部分に広がる粒子の堆積がない部分の長さ、堆積部分の欠損率を調べた (Fig. 7)。堆積

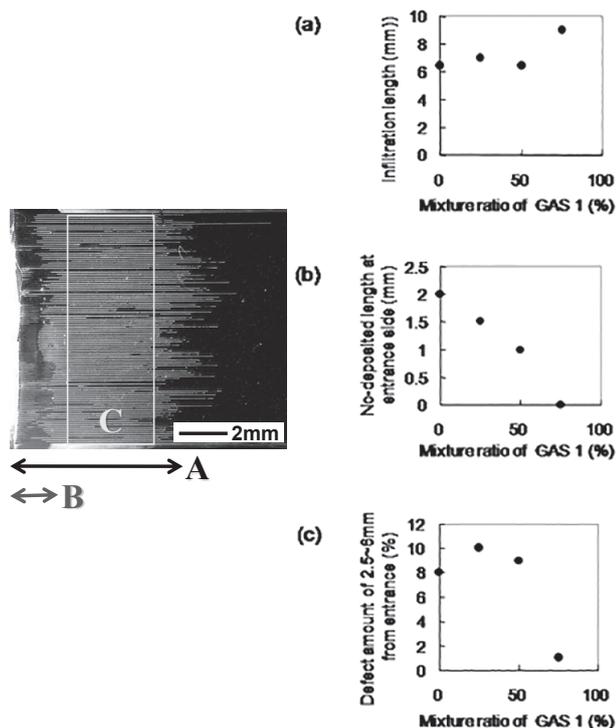


Fig. 7 CCD image of Fig. 6 (a), where A shows infiltrating length, B shows non deposition length at entrance side, and C shows the range of 2.5 ~ 6 mm from entrance. Graphs of the ratio of gas1 (ethanol gas) mixture and (a) infiltrating length. (b) Non deposition length at entrance side. (c) Defect concentration 2.5 ~ 6 mm from entrance.

部分の欠損率については各条件により作製したすべてのフィルムで堆積していた入り口から2.5 mmから6 mmまでの範囲とした。Fig. 7 (a)は、主に毛細管現象による浸入長に及ぼすGas 1の比率の影響を示している。75%で長さが若干大きくなった以外は、ほぼ同じ長さであった。しかし、Fig. 7 (b)に示すように、入り口の未堆積部分の大きさは、ガス1の比率が大きくなるにつれて単調に減少し、75%で消滅することが分かった。蒸着領域の欠陥濃度については、Fig. 7 (c)に示すように、75%において欠陥濃度が1%となり、他のエタノールガス混合比の値の約1/10となる顕著な結果が得られた。なお、エタノールガスを飽和状態まで混合した雰囲気中では、プロセス中にサスペンションがモールドと基板の間に入ってしまうパターンニングを行うことが困難であった。モールドの材質であるPDMSはエタノールに親和性があるため、特に飽和雰囲気中ではモールド表面に接触したエタノールが液化してモールド表面に浸透しわずかに膨潤させることが考えられる。このためモールドと基板との界面の密着性がガスに接しているところから徐々に弱まり、そこからサスペンションが入ってしまったのではないかと推定している。

飽和状態の75%までエタノールガスを混合して作製したフィルムの形状について調べた。Fig. 6 (b)は等間隔で精密にパターンニングされている様子を示している。厚みをSPMにより測定した結果をFig. 8に示す。Fig. 8 (a)は一本のラインに沿って0.5 mmおきに測定した結果である。入り口から5 mmまではほぼ平らな形状になっていた。またラインを10

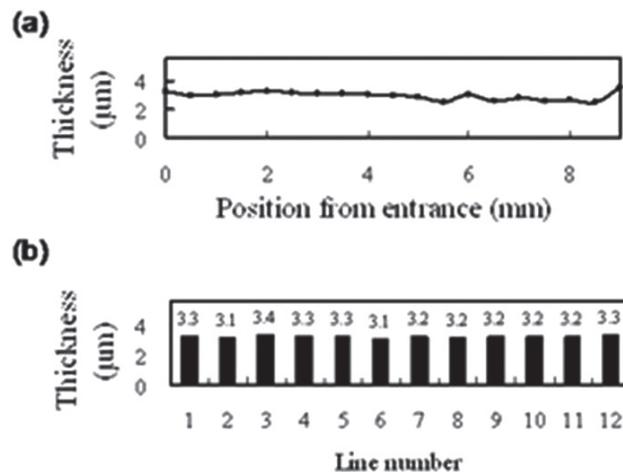


Fig. 8 Profiles of (a) line measured every 0.5 mm from the entrance, and (b) thicknesses of 12 different lines measured at a point 2 mm from the entrance.

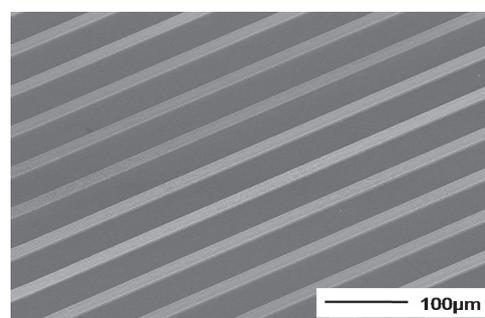


Fig. 9 Typical SEM microstructures of (a) large-area patterning and (b) one line patterning of tin oxide.

本おきに、入り口部分から2 cmのところを測定した結果がFig. 8 (b)である。平均の厚みは3.2 μmでモールドの深さの約60%に相当していた。さらに最大値と最小値の差は0.3 μmで平均の厚みに対してわずか9%で、ライン毎の厚みのばらつきが小さいことが確認された。これらの厚み測定から、幅10 mm、長さ5 mmの範囲にほぼ均一な厚みのストライプ状フィルムが作製出来ている。

典型的なパターンとそのうちの1つのパターンを拡大したSEM写真をFig. 9に示す。全体として、粒子が高密度に連結していることがわかる。

## 7 蒸発とMMICプロセス

溶媒の蒸発は、懸濁液の濃縮やモールド内での懸濁液の流動を引き起こし、Fig. 5の(I), (II)の工程でのパターンニングに影響を及ぼす。しかし、エタノールのように、溶媒がPDMSモールドを膨潤できる場合、溶媒のモールド内への拡散も金型内の懸濁液に影響を与える。MIMICプロセスにおけるエタノールのPDMSエラストマーへの拡散はDuineveldにより以下のように観測されている<sup>25)</sup>。モールド内部への拡散により溶媒がモールドへ吸収される量は、プロセス開始時には非常に大きくモールドの出口方向からの空気中への蒸発

がほとんど無視できるほどであるが, その後急速に減少し数100秒後には拡散が平衡状態に達するためほとんど0となることが示されている. この結果をもとに, 各パターンニングステップにおいて, プロセスに寄与する主要因を示す.

Fig. 5 (b)のステップ (I) は, 最初に10秒程度, 毛細管力によって誘導される. 浸潤の長さは懸濁液の濃度によって次のように決定される. 毛細管力による浸潤の速度は式(1)で与えられ, 懸濁液の粘度は濃度によって変化するので, モールド内に浸潤する懸濁液の前端領域が高濃度になると, その領域の粘度 $\eta(t)$ は非常に大きくなり浸潤速度 $dz(t)/dt$ はほぼ0になり, その後浸潤が停止する. このように, 浸潤長は内部懸濁液の濃度のみに関係する. この間, PDMS エラストマー内部への拡散速度はモールド出口からの蒸発速度よりはるかに大きいので, 懸濁液の濃度上昇は主に拡散によってもたらされる. したがって, このステップでは, 溶媒の蒸発を抑制する効果はほとんど認められないと考えられる. 実際に我々の実験でも, Fig. 6 (a)に示すように, ガス1混合比75%で浸潤長が若干増加する程度の効果であった.

次のFig. 5 (b)のステップ (II) では, 懸濁液が流路の入り口から浸入し, 失われた溶媒と置換されるが, これが約20分間続く. この間, 出口からの蒸発が徐々に金型内への拡散に優先し, 特にこのステップの後半は溶媒の蒸発の影響が無視できなくなる. 従って, 懸濁液の流れは主に溶媒の蒸発によって生じる. このステップで膜を形成し金型に流入する粒子数が最も多いため, 粒子堆積の観点から蒸発制御の効果が現れると考えられる. 実際, 粒子析出に関しては, エタノールガスの混合比に関連して, 以下の2つの結果が得られている. 一つは, エタノールの混合比の増加に伴い, 入口側の非堆積領域の大きさが単調に減少する (Fig. 6 (b)). もう一つは, ガス1の混合比が75%の時に欠陥が大きく減少していることである.

Fig. 5 (b)のステップ (III) で観察された現象は, 金型内部の色の変化として現れており, これは粒子の凝集と圧密によるものと推定される. しかし, 金型内の懸濁液の移動は観察されなかった. この結果は, パターン化された構造物の構成が主にステップ (II) で決定されることを示している.

## 8 まとめと今後の課題

酸化ズナノ粉末の低固形分エタノール懸濁液を用い, エタノール混合雰囲気ガス中でMIMIC処理を行うことにより, mmスケールで欠陥の少ない均一厚さのストライプ膜を作製することに成功した. この解説では, 観察結果よりパターンニングのメカニズムを確認し, 蒸発速度を制御することで膜質を向上させることができたことを中心に紹介した. サスペンションや雰囲気を調整することでフィルムの品質を向上させることが実証されたことで, これらの成果は, 様々なセラミックナノ粉末のパターンニングに応用できるものと期待している. このパターンは, ガスセンサーとしても作動することが確認されているが<sup>26)</sup>, 他の手法と比較しての特徴, 交差したパターンが作製できるか, 直角や曲率のあるパターン

が作製可能かどうかなど, 実際の適用に当たってはまだ課題が多々ある. 本報告が, 実用化を検討する際の端緒となれば幸いである.

## 文 献

- 1) M. Heule, S. Vuillemin, L. J. Gauckler: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1237-1245.
- 2) J. E. ten Elshof, S. U. Khan, O. F. Göbel: *J. Europ. Ceram. Soc.*, **30** (2010) 1555-1577.
- 3) A. M. Baracu, L. A. D. Gugoasa: *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 037503.
- 4) J. Heitz, J. D. Pedarnig, D. Bäuerle, G. Petzow: *Appl. Phys. A*, **65** (1997) 259-261.
- 5) M. Hirayama, M. Izawa, K. Kitajima: *J. Jpn. Soc. Abras. Technol.*, **46** (2002) 111-115 (in Japanese)
- 6) N. Miyano, K. Tagaya, K. Kawase, K. Ameyama, S. Sugiyama: *Sensors and Actuators A*, **108** (2003) 250-257.
- 7) X. Zhao, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, J. Song: *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 2113-2115.
- 8) Q. Li, J. A. Lewis: *Adv. Mater.*, **19** (2003) 1639-1643.
- 9) D. B. Chrisey, A. Pique, R. Modi, H. D. Wu, R. C. T. Auyeung, H. D. Young: *Appl. Surf. Sci.*, **168** (2000) 345-352.
- 10) H. Hassanin, K. Essa, A. Elshaer, M. Imbaby, H. H. El-Mongy, T. A. El-Sayed: *J. Adv. Ceram.*, **10** (2021) 1-27.
- 11) J.-P. Viricelle, B. Riviere, C. Pijolat: *J. Euro Ceram. Soc.*, **25** (2005) 2137-2140.
- 12) Y. Xia, G. M. Whitesides: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28** (1998) 153-184.
- 13) E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides: *Nature*, **376** (1995) 581-584.
- 14) E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides: *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 5722-5731.
- 15) W. S. Beh, I. T. Kim, D. Qin, Y. Xia, G. M. Whitesides: *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1038-1041.
- 16) C. R. Martin, I. A. Aksay: *J. Electroceramics*, **12** (2004) 53-58.
- 17) S. U. Khan, J. E. ten Elshof: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **13** (2016) 025002.
- 18) M. Heule, J. Schell, L. J. Gauckler: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 407-412.
- 19) M. Heule, L. I. Gauckler: *Sens. Actuators B*, **93** (2003) 100-106.
- 20) S. J. Ahn, J. Moon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (2005) 1171-1174.
- 21) J. Imasu, H. Fudouzi, Y. Sakka: *J. Ceram. Soc. Japan*, **114** (2006) 725-728.
- 22) J. Imasu, Y. Sakka: *J. Ceram. Soc. Japan*, **115** (2007) 697-700.
- 23) J. Imasu, Y. Sakka, H. Fudouzi: *Ceram. Trans.*, **198** (2007) 251-256.
- 24) J. A. Rogers, Z. Bao, V. R. Raju: *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2716-2718.
- 25) P. C. Duineveld: *Langmuir*, **18** (2002) 95549-9559.
- 26) H. Fudouzi, Y. Sakka: *J. Ceram. Soc. Japan*, **118** (2010) 202-205.