

様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9 （共通）

科学研究費助成事業

研究成果報告書



令和 5 年 6 月 1 9 日現在

機関番号：5 7 5 0 1

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：2 1 K 2 0 4 1 7

研究課題名（和文）遊星式スピコーターのせん断力制御による高粘度粒子分散液材料の塗膜制御技術の開発

研究課題名（英文）Development of coating film control technology for high-viscosity particle dispersion materials by controlling the shear force of a planetary spin coater

研究代表者

徳丸 和樹（TOKUMARU, KAZUKI）

大分工業高等専門学校・機械工学科・助教

研究者番号：8 0 9 0 9 5 2 3

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、遊星式スピコーターによる新たな高粘度スラリー材料の薄膜成形・粒子制御技術の確立である。初年度はアルミナスラリーを用いた実験により、従来のスピコートに比べ表面うねりを4%にまで抑えることが可能な遊星式スピコーターの開発に成功した。最終年度は開発できた遊星式スピコーターを使用して輝度ムラが低減された大面積無機ELの開発に取り組んだ。研究の結果、従来のスピコート法で作製した場合に比べ、遊星式スピコートでは発光面上の輝度の標準偏差が約半分となり、目標である輝度ムラの抑制を達成することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遊星式スピコーターの開発とアルミナスラリーを用いた実験、チタン酸バリウム粉末を用いた分散型無機ELの開発の結果より、遊星式スピコーターがセラミックススラリーのような高粘度粒子分散材料の製膜に対して非常に効果的であり、得られた薄膜は従来の方法と比較し格段に高い性能を得ることが可能であることが確認できた。本手法は様々なセラミックス薄膜の製膜に応用できるだけでなく、高分子分散溶液や高粘度溶液の均一成膜にも応用できると考えられる。これにより、IoT用小型センサ、燃料電池、全固体電池など研究当初に掲げていた目標以外にも、太陽電池やMEMS分野など様々なニーズに対応できる可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to establish thin film formation and particle control technology for new high-viscosity slurry materials using a planetary spin coater. In the first year, through experiments using alumina slurry, we succeeded in developing a planetary spin coater that can reduce surface waviness to 4% compared to conventional spin coaters. In the final year, we worked on the development of a large-area inorganic EL with reduced luminance unevenness using the planetary spin coater that we had developed. As a result of our research, we found that the standard deviation of brightness on the light-emitting surface was about half that of the conventional spin-coating method, making it possible to achieve the goal of suppressing brightness unevenness.

研究分野：工学

キーワード：スピコート セラミックス 薄膜 高粘度流体 粒子配向

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1．研究開始当初の背景

近年の SDGs の取り組みの中で、無機材料を原料とした IoT 用小型センサ、燃料電池、全固体電池などの需要が高まっている。これらの製品の効率化のためには、無機膜の薄膜化が重要である。無機膜の製膜法にはスクリーン印刷、ドクターブレード法、ディップコーティング、蒸着法など様々な方法があるが、薄膜作製の効率化が課題であった。そこで均一薄膜が容易なプロセスで得られ、多層化による機能性膜の開発にも適するスピコートセラミックス製膜への導入を試みた。スピコートとは材料液体を塗布した基板を高速回転させ、基板上に薄膜を作製する技法である。基板の自転による遠心力のみを加工力として用いているため、セラミックススラリーなどの高粘度スラリー材料をそのまま薄膜成形することは不可能であった。申請者は従来のスピコートとは異なる遊星式スピコート技術を開発し、自転と公転によるせん断力制御を利用して従来のスピコートでは不可能であった高粘度スラリー材料の薄膜作製技術の開発を目指した。

2．研究の目的

本研究の目的は、遊星式スピコーターによる新たな高粘度スラリー材料の薄膜成形・粒子制御技術の確立である。従来のスピコートは高粘度スラリー材料の製膜は考慮されていない製法であり、高粘度液体の製膜には環境負荷の問題も懸念されている有機溶媒を大量に使い粘度を下げる必要があった。対して遊星式スピコーターによる高粘度スラリー材料の製膜では、溶媒を大量に必要としないため低コストかつ環境負荷を低減可能である。さらに高粘度流体に対して自転と公転による回転を加えるため流体内に強いせん断力を発生させることが可能であり、せん断力を制御することにより、スラリー内の粒子分散・配向制御までも可能である。以上に示した独自性により、遊星式スピコーターは従来のスピコートが持つ、均一薄膜、容易な多層化、安価な導入コストといった利点に加え、粒子分散・配向という新たな機能を付加した革新的な製膜技術である。組織制御された高性能セラミックス薄膜の効率的な製造の実現により、センサ、燃料電池、固体電池、コンデンサ、無機 EL など幅広い分野における貢献が期待できる。

3．研究の方法

本研究で明らかにしようとするのは、遊星式スピコーターの自転・公転速度及び材料の粘性がスラリー内部に発生するせん断力に与える影響と、発生したせん断力の制御手法である。そのために以下に示す研究を行った。

(1) 遊星式スピコーターの開発

初めに遊星式スピコーターの開発を行う。遊星式スピコーターにおける基板上の遠心力は自転と公転の速度比と自転半径と公転半径によって制御することが可能である。製膜はアルミナスラリーを使用し、従来のスピコーターによる製膜結果と比較を行い、遊星式スピコーターの評価を行う。装置の開発には 3D プリンターを用いることで迅速な開発を目指す。

(2) チタン酸バリウムを用いた素子の開発

アルミナによる実験手法確立の後、チタン酸バリウム粒子を用いた素子の開発を行う。チタン酸バリウムは強力な誘電性から、分散型無機 EL の誘電層として利用されている。遊星式スピコーターによりチタン酸バリウムの誘電層を製膜することで効率化が期待できる。

4．研究成果

(1) 遊星式スピコーターの開発

遊星式スピコートにおいて、基板上に加わる力は自転による遠心力と公転による遠心力の合力で表される。基板上の点 P における公転半径と自転半径の比 $R/r = a$ 、公転と自転の速度比 $\omega_{rev}/\omega_{rot} = b$ とすると、半径比 a 、速度比 b を変えることにより、基板上の遠心力を制御することが可能である。本研究では遠心力の合力に対する自転遠心力の割合が 1% 以下になるように、半径比 $a=5$ 、速度比 $b=5$ として設計を行った。作製した遊星式スピコーターを図 1 に示す。この遊星式スピコーターは直径 50 mm 程度の基板を想定して設計しており、公転直径 250 mm である。また、公転の回転数は 100 ~ 2500 rpm で制御可

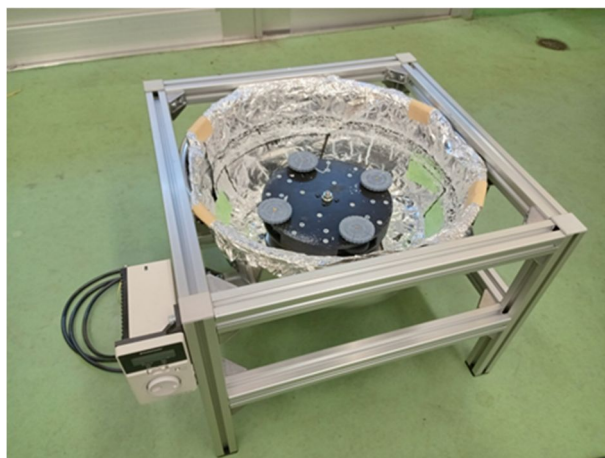


図 1．開発した遊星式スピコーター

能である．

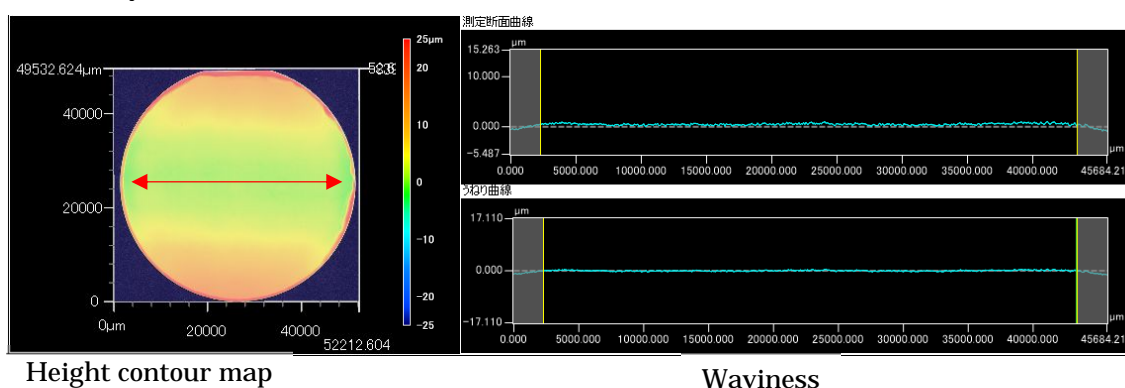
作製した遊星スピンの性能を調べるために，アルミナスラリーを用いたモデル実験を行った．粉碎処理をしたメディアン径 $D_{50}=2.25\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粒子とポリビニルアルコール，精製水を体積比 29:12:59 で混合してアルミナスラリーとした．

直径 50 mm，厚さ 1 mm の円状ガラス基板の上に調整したアルミナスラリーを 5 mL 滴下し，運転を行った．運転条件は，従来式では自転 1000 rpm，遊星式では自転 200 rpm，公転 1000 rpm とした．加速度はいずれも 200 rpm/s とした．スピンコート後に室温にて乾燥させアルミナコンパウンド膜を得た．

得られた膜表面の平均うねり Arithmetic mean waviness= W_a と最大うねり Maximum height= W_z を比較した．表面うねりの測定には 3 次元形状測定機（VR-3000, KYEYENCE）を用いた．測定によって得られた断面形状の結果を図 2 に示す．

従来のスピンコートによる製膜では， W_a が $3.67\text{ }\mu\text{m}$ ， W_z が $23.93\text{ }\mu\text{m}$ であったのに対して，遊星式スピンコートによる製膜では， W_a が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ ， W_z が $0.98\text{ }\mu\text{m}$ と大幅に減少していることが確認できた．遊星式スピンコートによる製膜では W_a ， W_z がいずれもアルミナ粒子のメディアン径よりも小さくなっており，粒子が均一に並んでいると考えられる．本実験の結果から，製作した遊星式スピンコートは製膜時の膜厚均一化に効果があることが確認できた．

Planetary



Conventional

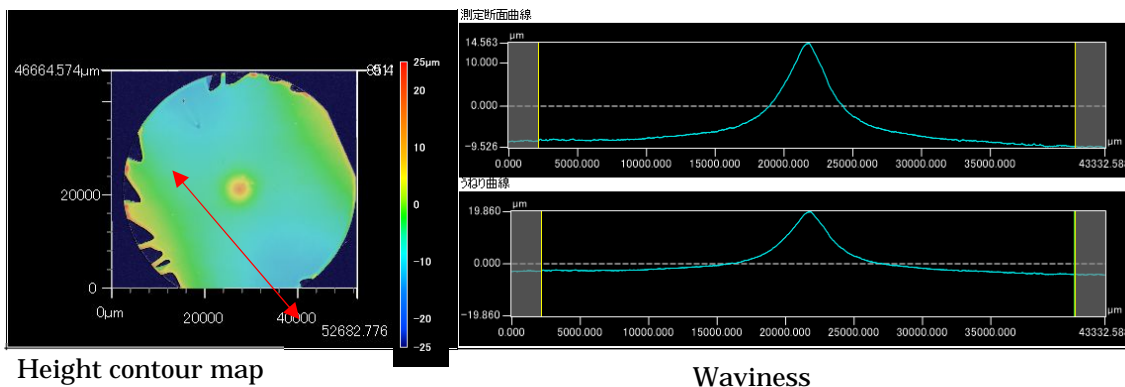


図 2．遊星式スピナーと従来式の製膜比較

(2) チタン酸バリウムを用いた素子の開発

アルミナスラリーを用いた実験と同様に，従来式と遊星式とで分散型 EL の製膜を行った．分散型 EL は ITO が塗布されたガラス基板上にそれぞれの方式のスピナーで 3 種類の機能層用ペーストを塗り重ねていくことでボトムエミッション構造の分散型 EL を作製した．

本研究で作製する分散型 EL はボトムエミッション構造とした．この分散型 EL は ITO 電極，蛍光体材料が分散した蛍光体層，誘電材料が分散した誘電体層，背面電極からなり，それらをガラス基板上に積層することで作られる．

本研究では，蛍光体材料として硫化亜鉛系蛍光体粉末，誘電材料としてチタン酸バリウム粉末を使用し，高誘電性バインダーと体積比 4：6 で混合して各機能層用ペーストとした．バインダーにはシクロヘキサノン中に高誘電性ポリマーであるシアノエチルポリビニルアルコールを重量比 7：3 の割合で混合したものを使用した．また，背面電極ペーストには市販のカーボンペーストとシクロヘキサノンを 1：1 の重量比で混合したものを使用した．

続いて，一辺 5 cm の正方形 ITO 透明ガラス電極上に従来のスピンコート法（自転速度:1000 rpm、60 秒間）または、遊星式スピンコート法（自転速度：200 rpm、公転速度：1000 rpm、

60 秒間) にて、各種ペーストを塗布し、焼成することで発光面積が $4 \times 4 \text{ cm}^2$ の分散型 EL を構築した。

図 3 に、 $\pm 200 \text{ V}$, 1 kHz の交流電圧印加時における従来スピコート法と遊星式スピコート法で作製した素子の EL スペクトルを示す。どちらの素子においても、ZnS 蛍光体に起因する 490 nm にピークを持つ EL スペクトルが観測された。このことから、どちらの作製法でも電界励起によって ZnS 蛍光体による発光が得られることが分かった。また、従来法で作製した素子と比較して、遊星式スピコート法で作製した素子の 490 nm における EL 強度は、約 1.4 倍向上していることが認められた。この結果から、遊星式スピコーターによる各機能層の製膜の均一化により、分散型 EL の EL 強度の向上が確認できた。

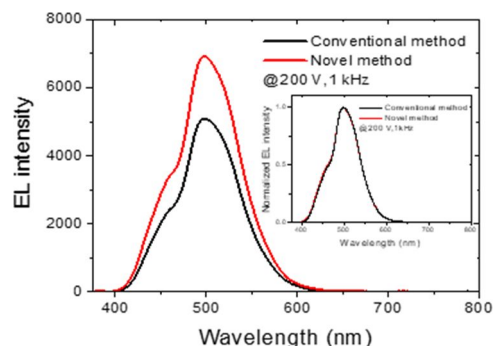


図 3 . 素子の EL スペクトル

(3) 結言

遊星式スピコーターの開発とアルミナスラリーを用いた実験、チタン酸バリウム粉末を用いた分散型無機 EL の開発の結果より、遊星式スピコーターがセラミックススラリーのような高粘度粒子分散材料の製膜に対して非常に効果的であり、得られた薄膜は従来の方法と比較し格段に高い性能を得ることが可能であることが確認できた。本手法は様々なセラミックス薄膜の製膜に応用できるだけでなく、高分子分散溶液や高粘度溶液の均一成膜にも応用できると考えられる。これにより、IoT 用小型センサ、燃料電池、全固体電池など研究当初に掲げていた目標以外にも、太陽電池や MEMS 分野など様々なニーズに対応できる可能性を秘めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 徳丸和樹 , 尾形公一郎
2. 発表標題 遊星スピコート法による膜厚均一セラミックス薄膜の作製
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳丸和樹 , 尾形公一郎
2. 発表標題 Development of uniform ceramic thin films by planetary spin coating method
3. 学会等名 9th World Congress on Particle Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳丸和樹
2. 発表標題 遊星式スピコーターによる革新的製膜技術
3. 学会等名 2022年度 粉体の機械的単位操作に関する施設見学会・討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳丸和樹
2. 発表標題 遊星式スピコーターを用いた薄膜製膜法の開発
3. 学会等名 2022年 第3回ナノインプリント技術研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 遊星式スピナーおよびスピコート方法	発明者 徳丸和樹、笠間俊次	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-03039	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------