

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18783

研究課題名（和文）プラズマ誘起気泡による異種金属析出と電場勾配付与による材料知能化の研究

研究課題名（英文）Plasma-induced bubbles for heterogeneous metal deposition and material intelligence by applying electric field gradients

研究代表者

山西 陽子（Yamanishi, Yoko）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：50384029

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：2022-2023年度と2年間にわたり局所合金析出のための気液界面の析出の条件を絞り込み、溶液の組成に応じた堆積物が得られることを明らかにした。原因としてはプラズマ誘起気泡による反応が $\mu$ 秒単位の非常に高速な反応であるため、遠距離に存在するイオン化傾向の小さい金属や堆積速度の速い金属ではなく、近距離に存在する金属イオンが優先して還元されたと考えられ、気泡（気液界面）周辺の金属イオン量が支配的であると示唆される。これは従来法である電解めっき法とは大きく異なる特性で、学術的に非常に重要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において局所合金析出のための気液界面の析出の条件を絞り込み、溶液の組成に応じた堆積物が得られることを明らかにした。原因としてはプラズマ誘起気泡による反応が $\mu$ 秒単位の非常に高速な反応であるため、遠距離に存在するイオン化傾向の小さい金属や堆積速度の速い金属ではなく、近距離に存在する金属イオンが優先して還元されたと考えられ、気泡（気液界面）周辺の金属イオン量が支配的であると示唆される。これは従来法である電解めっき法とは大きく異なる特性で、学術的に非常に重要である。

研究成果の概要（英文）：Over the two-year period 2022-2023, the conditions for deposition at the gas-liquid interface for local alloy deposition were narrowed down, and it was found that deposits were obtained according to the composition of the solution. The reason for this is that the reaction by the plasma-induced bubbles is a very fast reaction in the order of  $\mu$ seconds, so it is thought that the metal ions in the near vicinity are preferentially reduced, rather than those in the far distance, which have a smaller ionization tendency and faster deposition speed, suggesting that the metal ion content around the bubbles (gas-liquid interface) is dominant. This suggests that the amount of metal ions around the bubble (gas-liquid interface) is dominant. This is a characteristic that differs significantly from the conventional electrolytic plating method and is of great academic importance.

研究分野：マイクロナノ工学，マイクロ流体工学

キーワード：電界誘起気泡 金属析出 反応性界面

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究ではこれまでの基盤 B(2016-, 2019-, )や萌芽(2017-, 2020-)にて培ってきた研究成果である電界誘起気泡による金属から生体組織までの幅広いターゲットへ金属を配線する技術を構築してきた[1][2]。気泡内にプラズマ放電を発生させることにより、その気液界面に生じる還元作用により周りの金属イオン性溶液を還元させると同時に気泡圧潰の力によって対象となる基板に配線を行う目的で研究を行ってきた。このエッチングとデポジションを同時に行うことができる新しいめっき法は、これまでの電解・無電解めっきとは性質のまったく異なるものであり独自に特許を申請した技術である(特願 2017-202994, PCT/JP2018/38580)。

プラズマ誘起気泡現象は高速非定常かつ物理と化学と電気の複雑場であり、その安定なシステム構築とその制御は困難を極めたが最近の知見により印加パルス電圧の Duty 比が物理現象を制御する重要なパラメータであることを突き止め安定な析出へ向けて研究が格段に進んでいる。その技術はシリコンや金属やガラス基板のみに関わらずソフトマテリアルや生体などへの適用も十分可能であり、またゲルなどの比較的柔らかい素材において金属が埋め込まれる現象も確認しており、ソフトロボットなど産業界へのブレークスルーが大きく期待できる技術である。その原理解明において様々な種類の金属イオン溶液で実験した結果これまで Au, Fe, Cu, Ni の析出と堆積を確認しており、基板においてもシリコン、ガラス、ゲル、生体試料等様々のものに金属析出を達成している。実験を行っている中で、その金属析出を司るプラズマの還元作用とイオン化傾向において、(1)金属化する時定数は異なるが、反応場はプラズマ表面のみに限定されるため合金等の析出の可能性が高いことがわかり、すでに合金鍍金などで使用されるめっき液を調合して局所パーマロイを析出させる着想を得た。パーマロイは高透磁性材料のため磁力測定によりその組成などを確認しやすいことなどが挙げられる。また本手法は小さな量の液滴で金属を析出させることができるため、異種の金属を近い距離に堆積させることが可能である。(2)イオン化傾向の違う金属を成膜すれば、ソフトマテリアル内に局所電場勾配や電池を創生する可能性がある。例えば透明電極の上に、2種類の違う金属を成膜すれば、視認性を確保した状態で、電池が必要なデバイスへ繋がられる可能性などの着想を得た。

### 2. 研究の目的

柔軟性・可塑性を有する材料へのロバストな電気回路形成は困難であり、物理的な衝撃や変位によって破損や欠落へ繋がるものが多いのが現状である。近年それを支える「レドックスフロー電池」や「ロボット血液」などが提案され電解質の循環により酸化還元反応を進行させて充放電を行い、小さな空間により多くのエネルギーを蓄えることにより、重くてかさばる電池パックを用いることなく、より長時間の稼働が可能にさせる技術が報告されている。

一方で柔軟性や可塑性を有する材料内のより小さな局所的な空間にエネルギーを蓄得させる例は数少なく持続性のある柔軟材料の知能化の発展の妨げの一因となっている。

本研究は、プラズマ誘起気泡による異種金属析出と電場勾配付与による材料知能化の研究をめざし、柔軟性・可塑性材料内部においてまったく新しい原理による合金の創生と異種金属析出による局所電場を創生することを目標に研究を進めるものである。これまで研究代表者は金属製イオン溶液の中に電界誘起気泡を発生させ、その気泡内にプラズマ放電を発生させることにより、その気液界面に生じる還元作用により周りの金属イオン性溶液を還元させると同時に気泡圧潰の力によって対象となる基板に埋め込む研究を行ってきた。その技術はシリコンや金属やガラス基板のみに関わらずソフトマテリアルや生体などへの適用も十分可能であることがわかってきた。その原理解明を進めるにあたりイオン化傾向の違いにより析出する金属が異なることがわかり、(1)金属化する時定数は異なるが、反応場はプラズマ表面のみに限定されるため合金等の析出の可能性が高いこと、(2)イオン化傾向の違う金属を成膜すれば、ソフトマテリアル内に局所電場勾配を創生し、配線を引張ることなく必要な場に直接イオンの流れを共有できる可能性があることわかった。例えば透明電極の上に、2種類の違う金属を成膜すれば、視認性を確保した状態で、電池が必要なデバイスを実証することができることなどの着想を得た。よって本研究ではこれまでにないプラズマ誘起気泡内における高速反応性界面を利用し(1)局所合金析出技術の創生、(2)局所電場勾配を作り出し電荷やイオンの流れを創生すること等を目指した。

### 3. 研究の方法

合金は、その物理的特性・化学的特性から、触媒、マイクロエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス、磁性、燃料電池、電池電極の材料として応用されている。これらの材料の物理的・化学的特性は原子組成、粒子サイズ・形状などで大きく特性が変化することが知られており、粒子の大きさ制御や均一性の制御には、還元速度や還元時間が重要なカギとなる。これまで様々なナノ材料・ナノ合金の合成方法が提案されているが、従来の代表的手法では、この還元速度や還元時間の制御が困難である。我々は従来、プラズマ誘起気泡による金属堆積手法について提案しており、この反応は液中かつ局所的にマイクロスケールで高温場を発生させることができ、 $\mu\text{m}$ ~ $\text{mm}$  スケールを急加熱・急冷することから、プラズマ誘起気泡を用いた合金生成・堆積も可能であると着想した。しかし、プラズマ誘起気泡における生成や堆積の安定性や制御性には課題があ

る。そのため、本研究ではプラズマ誘起気泡による金属還元のみならず、支配パラメータの解明によって、ナノ合金材料を自由に生成・制御することを目的とした。

本手法は、金属線と誘電体、対向電極で構成されたバブルインジェクターを電極とし、金属イオン溶液、パルス印可電源を用いて電氣的に金属堆積を行う手法である。任意の金属イオン溶液中で電極に高電圧パルス印加することで、次式(1)(2)のような還元反応を誘起し、溶液中の金属イオンを還元し、基板表面に金属粒子を析出させることが可能である。

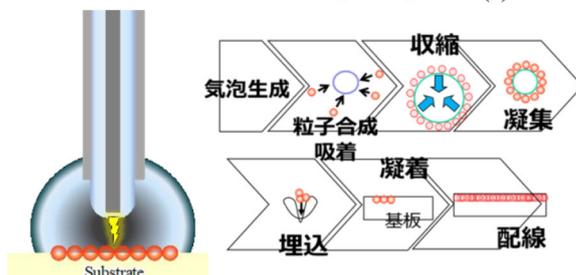
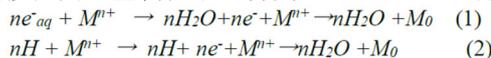


図 1. プラズマ誘起気泡の概略図と時間変化

#### 4. 研究成果

プラズマ誘起気泡による合金生成として NiFe 合金、特にパーマロイの生成を行った。パーマロイ (Ni78.5%-Fe21.5%) は非常に優れた磁気特性を有しており、低い保磁率と小さな磁場で非常に高い透磁率を持っていることが知られている。パルス印加時の気泡生成を観察するために、ハイスピードカメラを用いた透過光学系を構築した(図 2)。金属イオン溶液には硫酸ニッケル(II)六水和物と硫酸鉄(II)七水和物をそれぞれ純水で 0.5M に調製した硫酸ニッケル(II)水溶液、硫酸鉄(II)水溶液を用いた。

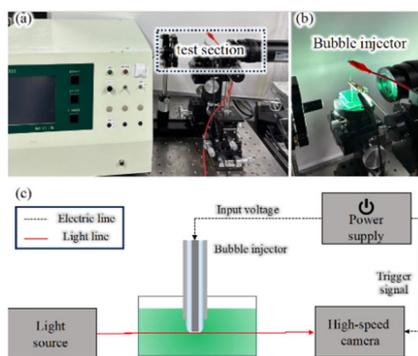


図 2. 実験セットアップ図

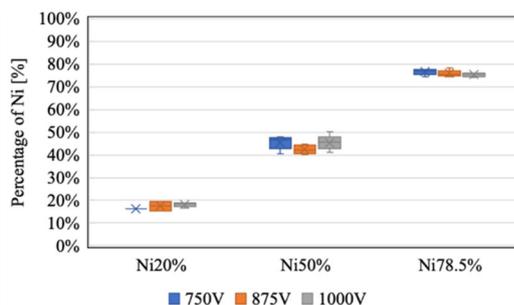


図 3. 印加電圧に伴う Fe に対する Ni の割合 (Atom%)

図 3 に印加電圧を増加させた場合の溶液比率に対する堆積した Fe に対する Ni の割合 (Atom%) を示す。印加電圧の大小によらず、堆積物の Ni と Fe の割合は溶液比率と一致することが明らかとなった。堆積割合の平均値を表 1 に示す。加えて、印加電圧・溶液比率ごとの Si に対する NiFe の堆積割合を図 4 に示す。Ni50%-Fe50%を除き、印加電圧の増加により堆積金属の割合が相対的に増加していること、Ni 割合増加に伴い金属イオン全体の堆積割合が増加していることが分かった。

表 1. 堆積割合の平均値

	750 V	875 V	1000 V
Ni 20%	16.2%	17.2%	18.3%
Ni 50%	45.5%	42.3%	45.5%
Ni 78.5%	76.6%	75.9%	75.4%

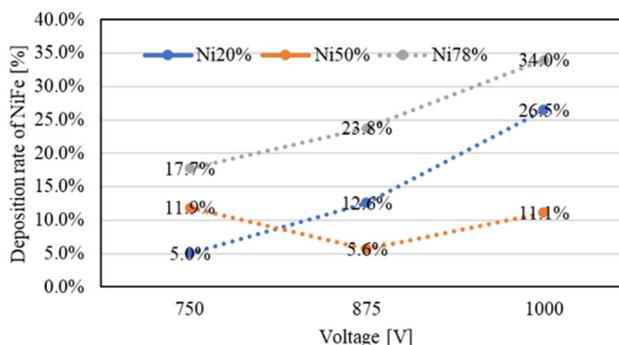


図 4. 印加電圧・溶液比率ごとの Si に対する NiFe の堆積割合

NiFe (Ni78.5%)における元素マッピングと線形マッピングの結果を図5示す。(a)に示すように、NiとFeのマッピングは両方ほぼ均一に分布しており、ナノマイクロスケールでの合金化の性質を明確に示している。(b)は(a)の赤線における元素の線形マッピングであり、NiとFeの両元素が均一に確認され、Feと比較してNiのピーク強度が常に上回っており、Niがより多く堆積していることが読み取れた。また同様にOのマッピングも確認された。

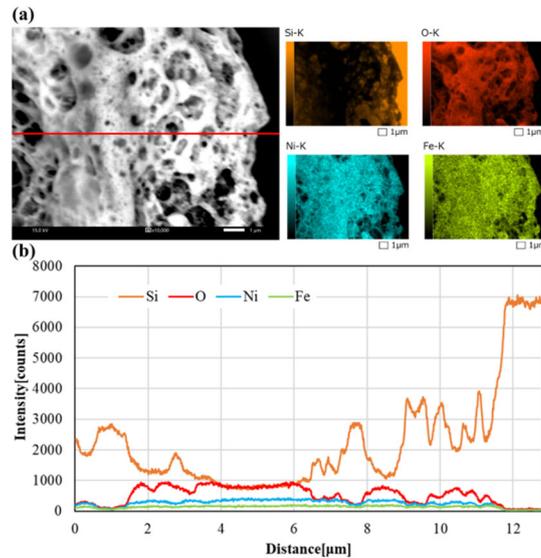


図5. 元素マッピングと線形マッピングの結果

また、各溶液条件でのXPS分析の結果Ni酸化物やFe酸化物のピークが確認されていることから、堆積したNiFe合金の化学結合状態として酸化していることが分かった。

本研究は、プラズマ誘起気泡による合金生成に向けて、プラズマ誘起気泡による金属還元堆積のメカニズム解明・支配パラメータの解明を行い、合金材料を自由に生成・制御することを目的として、現象の安定性向上を行った。本研究で得られた成果を以下に要約する。

気泡観察では、金属イオンの還元・堆積が気泡の縁で行われることを明らかにし、還元・堆積の安定性を向上させるためには、気液界面の状態(金属イオンとの反応しやすさ)を向上・制御することに焦点を当てる必要があると結論づけた。得られた知見について下記に要約する

1. 溶液の組成に応じた堆積物が得られることを明らかにした。原因としてはプラズマ誘起気泡による反応が $\mu$ 秒単位の非常に高速な反応であるため、遠距離に存在するイオン化傾向の小さい金属や堆積速度の速い金属ではなく、近距離に存在する金属イオンが優先して還元されたと考えられ、気泡(気液界面)周辺の金属イオン量が支配的であると示唆される。これは従来法である電解めっき法とは大きく異なる特性で、学術的に非常に興味深い発見である。
2. 導電率上昇による堆積量増加を確認した。原因としてプラズマ誘起気泡の発生しやすさとイオンの運動エネルギーが関係しているためであると考えられる。
3. 電圧印加時間(エネルギー量)を増加させることで、より多量の還元・堆積が可能であることがわかった。これは還元に使われたエネルギー量の増加が原因であると考えられる。
4. 得られた堆積物は磁性を持っているものの、非常に微量であるため材料の機能性を向上させるためには、セット数の増加や熱処理といった更なる改善が必要である。

結論として、本研究ではプラズマ誘起気泡によるNiFe合金の生成に成功した。しかし、生成量や酸化の問題から材料特性を自由に制御し・機能化させるには至っておらず、今後更なる原因解明と改善が必要である。

#### <引用文献>

[1] K. Ichikawa, N. Basaki, Y. Yamashita and Y. Yamanishi, "Plasma-Induced Bubble Microjet Metallization of Elastomer", *Micromachines* 2019, 10(6), 389.

[2] Y. Yamashita, S. Sakuma, Y. Yamanishi, "On-Demand Metallization System Using Micro-Plasma Bubbles", *Micromachines* 2022, 13(8), 1312.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 10 件(うち招待講演 4 件, 国際学会 3 件)）

①高橋 晴菜, 山下 優, 佐久間臣耶, 山西陽子, “マイクロプラズマバブルを用いたハイドロゲルへの金属堆積”, 第 13 回日本機械学会マイクロナノ工学シンポジウム, 2022.

②Haruna Takahashi, Yu Yamashita, Shinya Sakuma, Yoko Yamanishi, “DEPOSITION OF MULTIPLE METAL SPECIES ON HYDROGEL SUSING MICRO-PLASMA-BUBBLES”, 26th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2022), 2022.

③高橋 晴菜, 山下 優, 佐久間臣耶, 山西陽子, “マイクロプラズマバブルを用いたハイドロゲルへの金属堆積”, 第 40 回日本ロボット学会学術講演会, 2022.

④Yoko Yamanishi, “Emergent Functions of Electrically-induced Bubble”, Yielding and Flow of Soft Matter Systems (招待講演) (国際学会) 2023.

⑤Yoko Yamanishi, “Emergent Functions of Electrically-induced Bubble”, Serendipity Seminar (招待講演) (国際学会) 2023.

⑥高橋 晴菜, 鳥取 直友, 佐久間 臣耶, 山西陽子, “光応答性ハイドロゲルアクチュエータのためのマイクロプラズマバブルによるオンデマンド金ナノ粒子堆積”, 第 35 回日本機械学会バイオエンジニアリング部門講演会, 2023.

⑦竹田 匠吾, 鳥取 直友, 佐久間 臣耶, 山西陽子, “高透磁率材料創生に向けたプラズマ誘起気泡の反応性界面の研究”, ロボティクス・メカトロニクス 講演会 2023.

⑧竹田 匠吾, 鳥取 直友, 佐久間 臣耶, 山西陽子, “プラズマ誘起気泡を用いた異種金属堆積と材料特性評価”, 日本機械学会第 14 回マイクロナノ工学シンポジウム, 2023.

⑨山西陽子, “分野横断研究のすすめ”, 化学工学会 第 54 回秋季大会 (招待講演) 2023.

⑩山西陽子, “電界誘起気泡による機能創発”, 日本実験力学会バイオメカニクス分科会 (招待講演) (招待講演) 2024.

〔図書〕（計 1 件）

①山西 陽子, 液中プラズマの気泡によるバイオメディカル応用技術”, 山西 陽子, 『プラズマ産業革新技術』, 大久保雅章監修, シーエムシー出版, 2023 年, pp. 305-317.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://bmf.mech.kyushu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山西 陽子 (YAMANISHI, Yoko)

九州大学 大学院工学研究院

機械工学部門・教授 研究者番号：50384029

### (2) 研究分担者

前田 真吾 (MAEDA Shingo)

東京工業大学 工学院 機械系機械コース

研究者番号：40424808

### (3) 連携研究者

該当なし ( )

研究者番号：

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 高橋 晴菜, 山下 優, 佐久間臣耶, 山西陽子
2. 発表標題 マイクロプラズマバブルを用いたハイドロゲルへの金属堆積
3. 学会等名 第13回日本機械学会マイクロナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋晴菜, 山下優, 佐久間臣耶, 山西陽子
2. 発表標題 マイクロプラズマバブルを用いたハイドロゲルへの金属堆積
3. 学会等名 第40回日本ロボット学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruna Takahashi, Yu Yamashita, Shinya Sakuma, Yoko Yamanishi
2. 発表標題 DEPOSITION OF MULTIPLE METAL SPECIES ON HYDROGEL SUSING MICRO-PLASMA-BUBBLES
3. 学会等名 26th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2022), (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoko Yamanishi
2. 発表標題 Emergent Functions of Electrically-induced Bubble
3. 学会等名 Yielding and Flow of Soft Matter Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yoko Yamanishi
2. 発表標題 Emergent Functions of Electrically-induced Bubble
3. 学会等名 Serendipity Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋 晴菜, 鳥取 直友, 佐久間 臣耶, 山西陽子
2. 発表標題 光応答性ハイドロゲルアクチュエータのためのマイクロプラズマバブルによるオンデマンド金ナノ粒子堆積
3. 学会等名 第35回日本機械学会バイオエンジニアリング部門講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹田 匠吾, 鳥取 直友, 佐久間 臣耶, 山西陽子
2. 発表標題 高透磁率材料創生に向けたプラズマ誘起気泡の反応性界面の研究
3. 学会等名 ロボティクス・メカトロニクス 講演会 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹田 匠吾, 鳥取 直友, 佐久間 臣耶, 山西陽子
2. 発表標題 プラズマ誘起気泡を用いた異種金属堆積と材料特性評価
3. 学会等名 日本機械学会第14回マイクロナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山西陽子
2. 発表標題 分野横断研究のすすめ
3. 学会等名 化学工学会 第54回秋季大会2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山西陽子
2. 発表標題 電界誘起気泡による機能創発
3. 学会等名 日本実験力学会バイオメカニクス分科会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山西陽子	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 317
3. 書名 プラズマ産業革新技術	

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担者	前田 真吾  (Maeda Shingo)  (40424808)	東京工業大学・工学院・教授   (12608)	

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
---------	---------