

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630331

研究課題名(和文) ナノ触媒表面機能を有する金属材料マイクロデバイスのスケール横断創成技術の開発

研究課題名(英文) Development of Multi-Scale Forming Technology for Fabrication of a metallic micro device with nano catalyst functional surface

研究代表者

楊明(YANG, Ming)

首都大学東京・システムデザイン研究科・教授

研究者番号：90240142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：卓上型サーボプレスに小型真空チャンバーを取り付けた雰囲気制御精密プレス成形装置を開発した。プレス成形中に通電加熱による熱援用プレス成形時、素材表面の酸化膜形成の抑制、および熱間転写やCVDプロセスなどによる機能膜形成を可能にした。スケール横断の複合成形プロセスとして、精密プレス成形時、圧力を利用した機能膜の転写および素材変形に伴う表面酸化膜のき裂生成を利用した選択的CVD成膜プロセスを開発した。特に酸化膜のき裂への選択的CVD成膜がパターン化された機能膜の生成が可能であり、パターン化された機能が要求されたデバイスへの表面機能膜生成プロセスとして有効である。

研究成果の概要(英文)：An atmosphere controlled precise press-forming equipment which installed a small vacuum chamber in the desktop type servo press has been developed. It is possible to perform a heat assisted press-forming of metallic material and form a function film on the structure surface by transfer printing or CVD processes simultaneously with reducing oxidation during the processes. As multi-scale compound forming processes, a transfer printing by using pressure during the press-forming and a selective CVD of functional film to cracks of oxide film on the thin Ti material surface generated due to its plastic deformation during the precise press-forming were developed. In particular, selective CVD to the cracks of an oxidation film can generate the function film with certain patterns, and could be applied to the patterned functional surface generation in the micro devices.

研究分野：塑性加工

キーワード：スケール横断加工 プレス成形 転写プリンティング 選択的CVD 真空プレス装置

## 1. 研究開始当初の背景

近年、MEMS (Micro Electrical Mechanical Systems) の生化学分野への応用に関するものも多く見られ、廉価の生産技術や、耐腐食性や生体適合性の材料などの要求から、半導体材料及びその加工以外の MEMS 製造技術の開発が急務となっている。それに対して、金属材料はヤング率や強度が高く、耐薬品性や生体適合性も優れている。材料の延性を利用した成形加工は生産効率が高く、低コストであることから、量産技術としては大変優れた技術であり、近年、研究も多くなされている。一方、遷移金属の反応液中での析出などのプロセスによるナノ粒子化、さらに金属酸化物との複合化による高効率な触媒材料開発が盛んに行われている。燃料電池や環境浄化、生化学反応促進などの分野での利用が期待されている。今後、高効率なプロセス開発及び高精度なナノ粒子制御などの技術開発が課題となっている。

本研究申請者はマイクロ精密プレス成形を基本としたマイクロ金属部品やマイクロポンプ・バルブなどのデバイスの創製技術を研究開発してきた。従来の金属材料のトップダウン的な加工プロセスとボトムアップ的な加工プロセスを融合し、ナノからマイクロまでのスケール横断的な機能デバイスの創製が可能になれば、構造形成と各種機能付与が同時に実現する。今後のバイオ分析、環境浄化、マイクロ医療などの分野へ応用が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属材料を用いてナノからマイクロまでのスケール横断的な機能デバイスの創製技術を開発することを目的とする。具体的には、構造体表面を熱処理及び遷移金属膜形成技術などの物理的な方法でナノ触媒粒子形成を試み、従来のプレス加工によるマイクロ構造体の創製と融合することにより、機械的な構造や機能を有する金属材料デバイスの表面に触媒機能を付与し、生化学的な機能を有するマイクロデバイス創製技術を開発する。

## 3. 研究の方法

精密プレス成形によるマイクロ構造体の創製、構造体表面を熱処理及び遷移金属の膜形成技術によるナノ粒子形成あるいは金属酸化膜との複合ナノ粒子の形成を行う。プレス成形された金属表面や熱処理酸化膜形成が後工程のナノ粒子形成への影響を明確にする。マイクロバイオセンサーを設計・試作し、熱処理によるナノ粒子化及びナノ粒子触媒による酸化還元反応促進特性評価を行う。機械的な構造や機能を有する金属材料デバイスの表面に触媒機能を付与し、生化学的な

機能を有するマイクロデバイス創製技術を開発する。具体的には、まず精密プレス成形中に表面機能膜の形成を可能な雰囲気制御および温度制御可能な成形装置を開発する。チタンやステンレスなどの金属薄材を所定の3次元形状に成形すると同時に Au や Pt などの厚さナノメートルオーダーの機能膜の転写や選択的 CVD プロセスとの複合プロセスを確立させる。提案する複合プロセスによって、高機能触媒を有する金属マイクロデバイスの創製技術を確立する。

具体的な課題と取組を以下に示す。

- (1) 精密マイクロプレスと表面機能膜形成の複合成形可能な装置開発 Au や Pt などの遷移金属のチタンやステンレス薄材への転写性評価
- (2) プレス成形と機能性膜転写の複合成形プレスにおける転写性評価
- (3) プレス成形と選択的 CVD プロセスの複合成形特性の評価

## 4. 研究成果

- (1) 精密マイクロ成形と表面機能膜形成の複合成形可能な装置開発

卓上型精密サーボプレスに小型真空チャンバーを取り付けた精密プレス成形装置を開発した。装置の概要を図1に示す。プレス成形を真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で実施することを可能にした。また、金型に電極を設け、成形中に素材を通電加熱することによる熱援用プレス成形を可能にしている。真空加熱あるいは不活性ガス雰囲気中でプレスを行うことにより、素材表面の酸化膜形成を抑制、および熱間転写や CVD プロセスなどによる機能膜形成を可能にした。プレス成形と機能性膜の転写を同時に実施する複合成形プロセスの概要を図2に示す。金型表面に予め形成された機能膜をプレス成形時に素材表面に転写する。

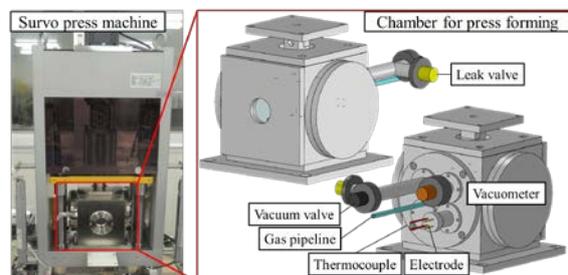


図1 表面機能膜形成を可能な複合成形システム概要

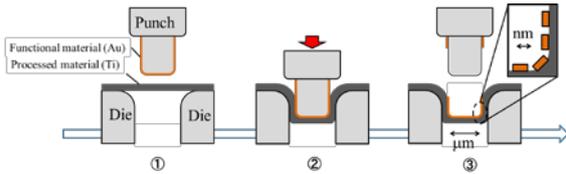


図2 プレス成形と転写の複合成形概要

(2) チタン材表面への Au 薄膜の転写

プレス成形と機能膜転写の複合成形を実現するために、チタン材表面への Au 膜の転写性を評価した。図3に実験概要を示す。

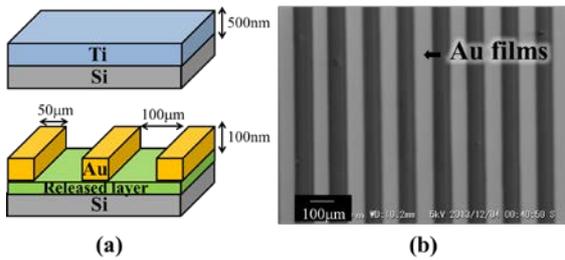


図3 Au の Ti 材表面への転写性評価実験

Ar 雰囲気あるいは H<sub>2</sub>/Ar 混合ガス雰囲気中で一定の圧力の条件下での Au 薄膜のチタン材への転写性を評価した。各種転写条件を表1にまとめた。各条件での転写結果を図4に示す。H<sub>2</sub>/Ar 混合ガス雰囲気中で、最大 43% の転写率が得られた。

表1 Au 転写条件

	Atmosphere	Temperature [°C]	TP pressure [kPa]	TP time [min]	Release Layer
A	Ar	700	150	30	SiO <sub>2</sub>
B	H <sub>2</sub> /Ar	700	150	30	SiO <sub>2</sub>
C	H <sub>2</sub> /Ar	800	450	30	SiO <sub>2</sub>
D	H <sub>2</sub> /Ar	800	450	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

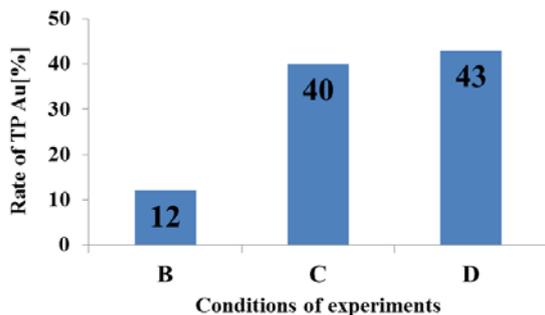


図4 Au のチタン表面へ転写率

(3) チタン薄材のプレス成形と Au 薄膜転写の同時実施

プレス成形と機能膜転写の複合成形を表2に示す実験条件で実施した。その結果を図5に示す。H<sub>2</sub>/Ar 混合ガス雰囲気中で、プレスにより素材に 8% 程度の塑性ひずみを付与することにより、最大 76% の転写率が得られた。プレス成形と薄膜転写の複合成形の有効性を示すことができた。

表2 プレス成形時における Au 転写条件

	Atmosphere	Strain [%]	TP pressure [N]
A	Ar	8.4	390
B	H <sub>2</sub> /Ar	8.4	250
C	H <sub>2</sub> /Ar	2.6	390
D	H <sub>2</sub> /Ar	8.4	390

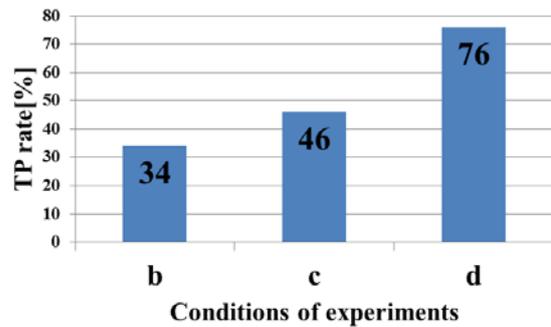


図5 プレス成形における Au のチタン表面への転写率

(4) チタン薄材プレス成形とパターン化金属ナノ粒子の転写

通電加熱によるチタン薄材の熱援用プレス成形において、素材の塑性変形に伴う表面酸化膜のき裂のパターンに沿って、CVD プロセスによる機能膜生成を試みた。図6に真空チャンバー中における通電加熱による熱援用プレス金型とプロセス概要を示す。

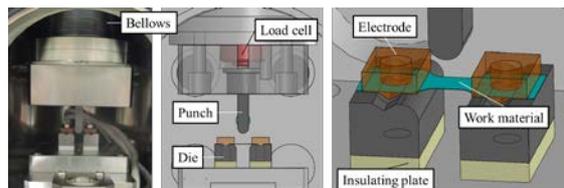


図6 精密プレス成形用金型および通電加熱システム概要

塑性変形に伴う素材表面に発生する酸化膜のき裂の大きさと進展を B. A. Latella らが提案したモデルを用いた有限要素法シミュレーションによって計算を行った。異なる酸化膜のき裂進展の結果を図7に示す。また、実際にチタン素材にひずみを付与した場合の表面酸化膜のき裂を観察した結果を図8に示す。ひずみの大きさおよび酸化膜厚さに比例してき裂のパターンや寸法が異なることが分かった。

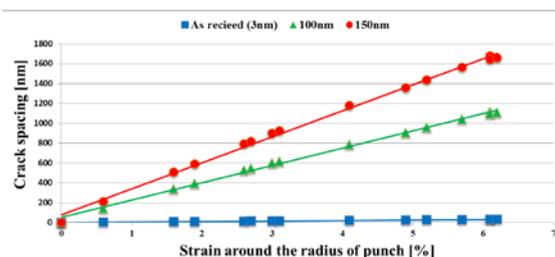


図7 プレス成形による Ti 素材表面酸化のき裂進展

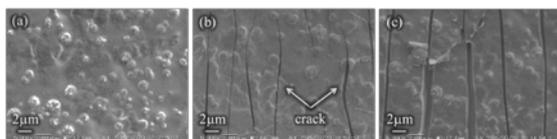


図8 Ti 素材表面酸化のき裂進展の SEM 写真  
 (a) 変形前 (酸化膜厚: 20nm)  
 (b) 6.2%ひずみ付与後 (酸化膜厚: 100nm)  
 (c) 6.2%みずみ付与後 (酸化膜厚: 150nm)

また、チタン素材表面に酸化膜の有無に対して、CVD プロセスによる選択的機能成膜の生成について評価を行った結果を図9に示す。酸化膜の有無により、機能膜の生成形態が大きく異なり、選択的成膜の可能性を示唆した。

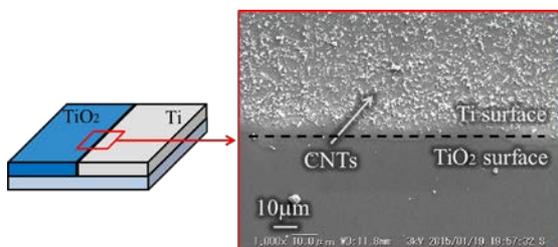


図9 Ti 素材表面酸化膜の有無により選択的な CVD 膜の形成

以上の結果より、精密プレス成形によるマイクロ構造創成と構造体表面への機能性膜

の生成を同時に実施する複合成形が可能であることが分かった。また、本研究では、プレス成形時の圧力を利用した機能膜の転写および素材変形に伴う表面酸化膜のき裂生成を利用した選択的 CVD 成膜を試みた結果、いずれの方法も膜の転写が可能であることが分かった。今後は、デバイス創製時に要求される表面機能膜に応じて、複合成形プロセスを選択して実施する。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Kasushi Koshimizu, Qiu Zheng, Tetsuhide Shimizu, Ming Yang, Development of microforming process combined with thin film transfer printing, Manufacturing Review, 査読有, 2015, 2, 6, pp. 1-6, 10.1051/mfreview/2015009

[学会発表] (計2件)

- ① Kazushi Koshimizu, Tetsuhide Shimizu, and Ming Yang, Development of microforming process combined with selected chemical vapor deposition, The 4<sup>th</sup> International Conference on New Forming Technology (ICNFT2015), 2015年8月6日~9日, グラスゴー (イギリス)
- ② Kasushi Koshimizu, Qiu Zheng, Tetsuhide Shimizu, Ming Yang, Development of microforming process combined with thin film transfer printing, The 7<sup>th</sup> Asian workshop on Micro/Nano Forming Technology (AWMFT2014), 2014年11月9日~12日, 台北

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

楊明 (YANG, Ming)

首都大学東京・システムデザイン研究科・教授

研究者番号: 90240142

(2) 研究分担者

清水 徹英 (SHIMIZU, Tetsuhide)

首都大学東京・システムデザイン研究科・助教

研究者番号: 70614543