

令和元年6月21日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05968

研究課題名(和文)形状・機能性のフレキシブルデザインを可能にする多元合金薄膜のインクジェット成膜法

研究課題名(英文) Inkjet Printing for Design of Shape and Function of Thin Film Metallic Alloys

研究代表者

青野 祐子 (Aono, Yuko)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：20610033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：MEMS材料への適用を視野に、インクジェット法による形状・機能性のフレキシブルデザインを可能にする新しい合金薄膜の成膜法を提案する。本手法は、複数の金属ナノ粒子インクを基板に滴下し、組成を空間的に制御した合金薄膜を直接印刷するインクジェット成膜法である。合金組成・形状を独立に制御可能となり、同一基板内で異なる膜厚・組成・機能を有する薄膜が一括で成膜可能となることが期待される。一方で原料となる卑金属ナノ粒子の生成法が確立されていないため、本研究ではパルスアークプラズマ蒸着法による卑金属ナノ粒子の生成について研究を実施した。その結果、不活性ガス雰囲気下でFeナノ粒子の生成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した手法により、Feに代表される卑金属ナノ粒子の生成に成功した。これは、不活性ガスでの冷却と、液体による捕捉をすることで連続的にナノ粒子合成ができるため、プリンティング法による薄膜金属デバイス製造技術の材料製造法となり得る。これにより、これまでとは全く異なるプリンティング法により合金組成に基づく機能性を空間的にデザイン可能な新しい成膜法へ展開できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this research, novel inkjet printing method for thin film metallic alloys was proposed. This method uses multi-nanoparticle inks and simultaneously designs both shape and ratio of each nanoparticle. It enables deposition of composition-graded film which has unique function comparing with homogeneous film. However, synthesis of nanoparticle, especially nanoparticle of base material is not established technology, so we researched about it. Pulse arc plasma deposition method was used for the synthesis of iron and copper nanoparticles. These material became gas phase and captured in polyethylene glycol which is low vapor pressure liquid. As a result, iron and copper nanoparticles could be fabricated by the proposed method. But for material with high ionization tendency comparing with hydrogen such as iron, coolant inert gas played important role to make sub-100nm particles without reaction between ionized metal and the capture liquid.

研究分野：機械材料，材料加工

キーワード：ナノ粒子 アークプラズマ蒸着 卑金属材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

機能性合金薄膜は MEMS の駆動材料や構造材料、磁気デバイスなど、それぞれの機能によって多岐にわたる分野で応用が進められている。特に MEMS 材料としての機能性合金薄膜に着目すると、アクチュエータの駆動に使われる形状記憶合金や強磁性材料、圧電材料などが多く研究されている。これらの機能性合金は組成比により特性が大きく異なり、たとえば、Ti-Ni 系形状記憶合金ではわずかな組成の違いで超弾性合金にもなる。また、Fe-Ni 系合金は組成により、耐熱材料や高透磁率、高飽和磁束密度、磁歪、低熱膨張係数など多様な特性を示す。通常、MEMS プロセスにおいてこれらの薄膜は気相合成で成膜されるが、以下のようなデメリットがある。

- ・ 組成の微妙な調整や均質性を保つことが難しい
- ・ PVD では成膜直後は非晶質となり、成膜後に比較的高温でのアニーリングプロセスが必要
- ・ 局所的な成膜が難しいため、フォトリソグラフィなどのパターニング技術が必要
- ・ 同一合金系で組成(=機能)の異なる薄膜を成膜する場合でも、全く異なる材料を成膜する場合と同様に逐次成膜とパターニングを繰り返す必要

そこで本研究では、MEMS 材料への適用を視野に、インクジェット法による形状・機能性のフレキシブルデザインを可能にする新しい合金薄膜の成膜法を提案する。本手法は、複数の金属ナノ粒子インクを基板に滴下し、組成を空間的に制御した合金薄膜を直接印刷するインクジェット成膜法である。合金組成・形状を独立に制御可能となり、同一基板内で異なる膜厚・組成・機能を有する薄膜が一括で成膜可能となることが期待される。

2. 研究の目的

この手法の課題として、機能性薄膜合金を構成する多様な卑金属材料のナノ粒子インクの製造法が挙げられる。プリントエレクトロデバイス等に用いられる既存のインクは主に貴金属や金属酸化物である。そこで、多種類の卑金属元素に応用可能なナノ粒子の製造法として、本研究では気相合成法であるパルスアークプラズマ蒸着法により、卑金属である鉄や銅のナノ粒子を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

粒子の作製は図1に示すパルスアークプラズマ蒸着法にて行った。作製原理は、真空中にてアーク放電によりカソード材料を蒸発・プラズマ化させ、溶媒によりそれを急冷、粒子として捕捉する。この手法では、高真空中で製作可能であること、カソード材料を直接プラズマ化するため、原理的に多くの金属材料へそのまま適用できることが利点である。

パルスアークプラズマ蒸着装置は、目的材料で作られたカソードとアノードの間に放電電圧を印加し、コンデンサに電荷を溜める。次にトリガ電極にパルス状の高電圧を出力し、カソードとトリガ電極の間にトリガ放電を発生させる。この放電によって発生したカソード材料の飛散物により、カソードとアノードの間の絶縁が破壊されて、コンデンサから電荷が供給されたアーク放電が発生する。このアーク放電によりカソード上に陰極点を生じさせ、カソードが蒸発・プラズマ化、溶媒に照射される。

ナノ粒子生成は高真空中で行うため、捕捉溶媒は低蒸気圧であるポリエチレングリコール (PEG, 分子量 600) を用いた。表1の条件においてプラズマ照射した後の PEG について、チャンバから取り出し、紫外可視分光法、動的光散乱法、オージェ電子分光装置、FE-SEM を使い、生成物を分析し、ナノ粒子の生成を確認した。

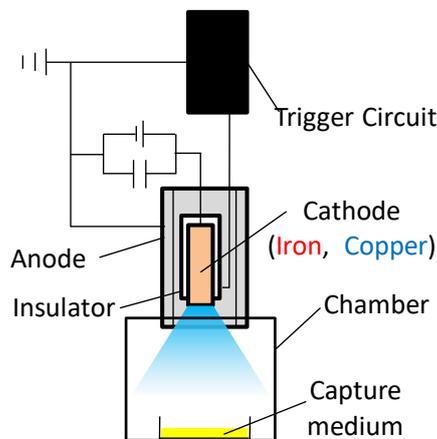


図1 パルスアークプラズマ蒸着法による微粒子生成の概念図

表1 粒子生成条件

Pressure	< 10 ⁻³ Pa
Arc discharge voltage	50-120 V
Number of discharge	8000 shot
Cathode material	Fe, Cu

4. 研究成果

鉄をカソードとして得られた試料に対し、動的光散乱法にて生成物の粒径測定を行った。PEG は高粘度のため、超純水で希釈したスラリーをメンブレンフィルター（材質：ポリエーテルスルホン、孔径 0.1µm）でフィルタリングしたものを試料とした。参照として、PEG

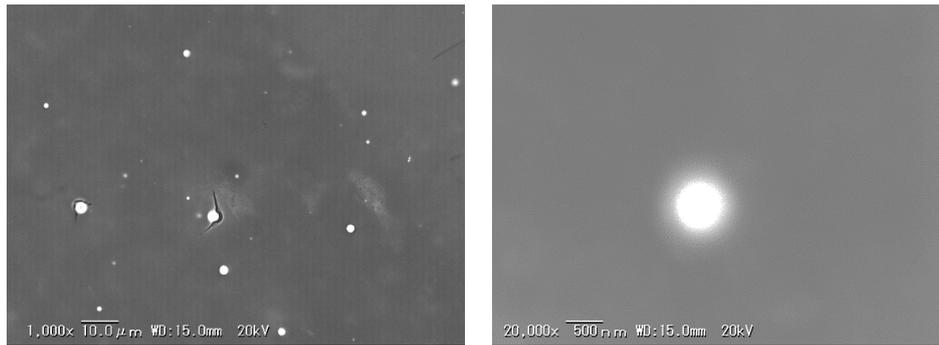


図2 高真空中で生成した Fe 粒子 (100nm フィルタ表面)

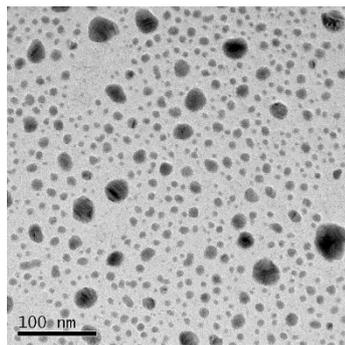


図3 Si 基板上に生成した Fe 粒子

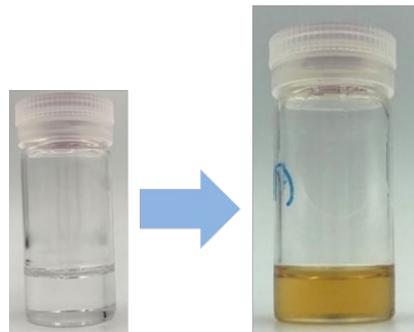


図4 プラズマ照射後に呈色した PEG

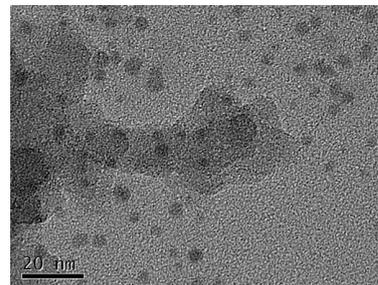
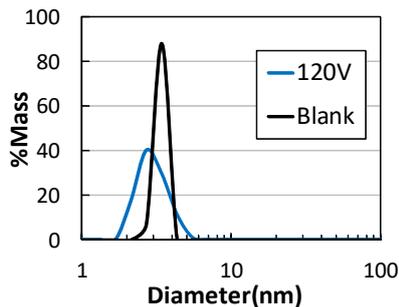


図5 PEG 中に生成した Cu 粒子の動的散乱法による粒径分布と TEM 像

のみを同様に超純水で希釈した水溶液についても測定した。この結果、試料と参照の粒径分布に大きな差異は得られなかった。以上の結果より、メンブレンフィルター径である 100nm 以下の粒径をもつ粒子の大量生成は期待できなかったため、鉄については 100nm 以上の粒径を対象に分析を行うこととした。

パルスアークプラズマにより生成された鉄のほとんどがメンブレンフィルターに補足されているであろうことから、次にフィルター表面の観察を FE-SEM で行った。その結果、図 2 に示すように粒径 200~500nm 程度の Fe の微粒子の存在が確認された。この粒径や濃度は蒸着時の充電電圧や、カソードと PEG の距離により変化した。プラズマ密度が高くなる条件の場合、一定の電圧以上または距離以下の条件では PEG の表面に膜を形成し、粒子の生成に至らなかった。

一方で、Si 基板上に同条件で数パルスの蒸着を実施した結果、図 3 に示すような 100nm 以下の多数のナノ粒子が観察された。また、プラズマ照射後の PEG は図 4 のような濃い黄色に呈色を示していることから、数百 nm の粒子生成以外にも何かしらの反応が起きていると予想される。この原因として、プラズマ化した Fe が高い活性状態で PEG に到達した際に、PEG と結合したと考えられる。従来、本手法は水素よりもイオン化傾向の小さい貴金属に適用されており、Fe のようなイオン化傾向の大きい材料ゆえにこのような問題が発生したと考えた。そこで、水素よりもイオン化傾向の小さい Cu を使用して同様に粒子生成実験を実施した、その結果、図 5 のように 100nm 以下の粒子の生成に成功し、原料金属と PEG の反応性に依存するという考察を示唆する結果となった。

イオン化傾向の高い Fe のような元素のナノ粒子を生成するため、高真空中ではなく、不活性ガスを充填することを検討した。これは、図 6 の模式図に示すように、高真空中で

はプラズマ化した Fe は急冷されず、活性のまま PEG に接触するが、圧力が上がることで PEG 到達前に急冷され微粒子化することを期待したものである。 10^{-3} Pa 以下まで減圧後、Ar により 200Pa としたチャンバ中で Fe 粒子の生成実験を行った結果を図 7 に示す。動的散乱法による粒径分布より、ナノ粒子が生成したことが示唆された。また、FE-SEM での観察であるが、粒径 10~50nm 程度の粒子の存在が確認された。

以上の結果より、本手法により卑金属材料のナノ粒子生成の可能性を示した。不活性ガスでの冷却と、液体による捕捉をすることで連続的にナノ粒子合成ができるため、プリンティング法による薄膜金属デバイス製造技術の材料製造法となり得る。ただし、現状ではまだ粒径の制御性に劣ること、生成量が限定されていること、Fe 以外の卑金属での検証が完了していないことなど、課題が残されている。今後、引き続き、PVD 法による卑金属ナノ粒子金属合成法の研究を進め、合金組成をオンデマンドに調整可能な新しい薄膜製造技術へと展開する。

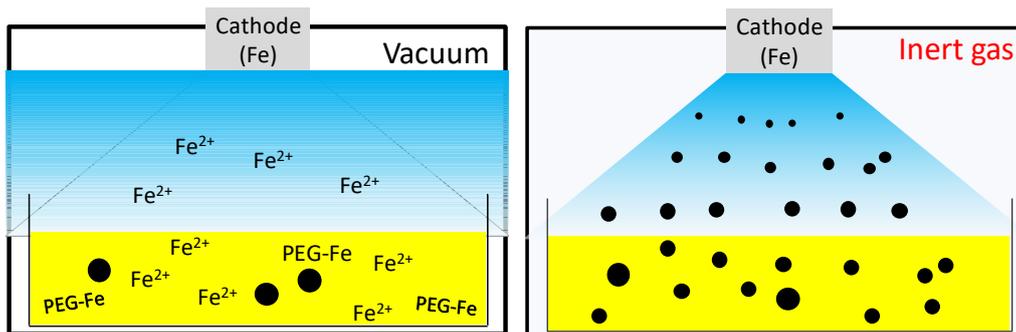


図 6 高真空中および不活性ガス雰囲気中での Fe 粒子生成プロセスの概念図

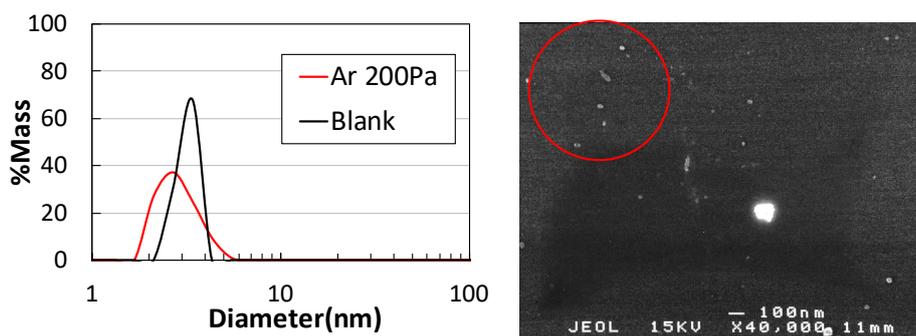


図 7 Ar 雰囲気下で PEG 中に生成した Fe 粒子の動的散乱法による粒径分布と FE-SEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 1 件)

1. 本田嵐士, 青野祐子, 平田敦. パルスアークプラズマ蒸着法による鉄微粒子の生成, 第 26 回機械材料・材料加工技術講演会, 726, Nov. 2018.

〔図書〕 (計 0 件)

〔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

東京工業大学 工学院 平田・青野研究室ウェブサイト

<http://www.surfeng.mech.e.titech.ac.jp/top/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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、研究者個人に帰属されます。