

令和元年6月19日現在

機関番号：82645

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14238

研究課題名(和文)3Dプリンティングによる半導体微細多結晶の直接製作

研究課題名(英文)Direct fabrication of semiconductor fine polycrystals by 3D printing

研究代表者

稲富 裕光 (Inatomi, Yuko)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号：50249934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体微細多結晶の3Dプリンティングに必要な融液射出部の試作および微小融液の形成と射出のための条件探索を行った。ガリスタン、ビスマスを用いた予備検討を経て、ビスマス・アンチモン合金での造形に成功した。そして、造形物の熱電特性・組成・粒径分布の計測を行ったが、強磁場で一方向凝固により育成したバルク結晶に比べて優れた特性は得られなかった。その原因として、融液中のアンチモン濃度の経時変化、液滴の射出量や射出速度・融液温度のばらつきによる凝固速度の違いが考えられた。ミクロンオーダーの高温微小液滴を安定して生成することが今後の大きな技術的課題であることが再認識された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

インクジェットプリンタと同様の原理に基づき、半導体材料の微小融液を射出して被造形物上に凝固堆積させる「融液ジェット3Dプリンティング法」の基本的動作の確認に成功した。本手法では、金属粉末床を作る必要がなく、被造形物の形状の高度化、帯電量による射出粒径の制御・冷却速度、およびマルチノズルによる異なる組成の原料供給により材料の組織微細化・多層化・傾斜機能化を可能とするなど、柔軟な材料設計が期待される。

研究成果の概要(英文)：Trial production of a melt injection part and condition searches for formation and injection of micro droplets were conducted for a development of 3D printing of semiconductor fine polycrystals. After preliminary examinations using Galinstan and bismuth, it succeeded in shaping with bismuth antimony alloy. Measurements of thermoelectric properties, composition, and grain size distribution of the shaped object was carried out, but superior properties were not obtained as compared with the bulk crystals grown by a unidirectional solidification in a strong magnetic field. It was considered that a time-dependent change of antimony concentration in the melt, a difference of solidification speed due to variation of injection quantity of the droplet, injection speed and temperature of the droplet caused the undesirable results. It has been recognized again that stable generation of high-temperature droplets with micron-order size is a major technical issue in the future.

研究分野：凝固・結晶成長、熱物性、熱物質輸送、非接触計測

キーワード：3Dプリンティング 精密部品加工 半導体 微細多結晶

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

3Dプリンターは、米国で1980年代に登場し、自動車や航空機などの試作品作りに使われてきた。しかし近年では、低価格化と大幅な性能向上、メーカーの市場開拓への積極的進出、米国、欧州による3Dプリンター研究促進のための補助金プログラムの計画・創設、等によって市場拡大が見込まれ、プラスチックのみならず金属素材へとその応用が急速に展開されつつある。

これまでの金属用3Dプリンティングに関する研究では、Laser Solid Forming (LSF) 法に代表されるように金属粉末床を作りレーザーや電子ビームの2次元スキャンにより粉末床を選択溶解し造形している。この方法は従来の鋳造法では困難な形状も製作可能だが、粉末床を維持するために大量の金属粉末を必要とするのが大きな欠点である。

一方、低温焼結性金属インクを用いたインクジェット方式で3Dプリントする方法が米国で開発中である。このインクはナノ金属粒子が水中に分散したもので、通常のインクと同じように塗布しレーザーで加熱により粒子同士が接触し100℃程度の低温で皮膜を形成する。この方式では金属粉末床が不要である一方、現状では素材に限られている上、分散に必要な有機化合物が蒸発した後に体積が収縮し被造形物に歪を与えるので被造形物が大きくなるほど歪が顕著になり致命的欠点となっている。従って、製造コストと製品品質の観点から、LSF法と金属インクジェット法の欠点を補った新しい3Dプリンティング方法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、帯電した高温微小融液を射出し静電力によりスキャンして被造形物上に凝固堆積させる「融液ジェット3Dプリンティング法」を開発し、組織の微細化が実現することで熱電特性の向上が期待されるビスマス・アンチモン微細多結晶を直接製作する。そして、材料としての電気的・熱的・機械的特性を評価し、本手法の優位性を確認する。

本方法はインクジェットプリンタと同様の原理に基づくものであり、静電力制御技術を積極的に取り込んでいる。本方法は金属粉末床を作る必要がなく、被造形物の形状の高度化、帯電量による射出粒径の制御・冷却速度、およびマルチノズルによる異なる組成の原料供給により材料の組織微細化・多層化・傾斜機能化を可能とするなど、柔軟な材料設計が期待されるので、世界最先端の高機能成形法となる。

3. 研究の方法

申請者が考案した「融液ジェット3Dプリンティング法」の概略を以下に、原理の概略を図1に示す。

- 1) 不活性ガスの加圧で溶解素材金属を射出ノズルに送る。
- 2) 射出ノズルと帯電電極の間に高電圧を印加し、溶解原料を超音波振動子（駆動回路は現有）により振動を与えながら射出し同時に帯電する。ノズル先端形状を細く鋭くし射出口をある程度小さくすることで、射出口での融液表面に電荷を多く貯めることが出来る。
- 3) ノズルから射出された微小融液は高電圧が印加された1対の偏向電極の間を通過する。この際に融液の帯電量に応じて曲げる力が働くため、飛ぶ方向が図中のY方向で変化する。一方、帯電されない微小融液は真っ直ぐガターに入り回収される。この変化量を射出毎に制御しつつ微小融液のY方向のラインスキャンを行う。
- 4) 微小融液は被造形物上で凝固する。微小融液のY方向のラインスキャンが終了した時点で液滴射出部をX方向に僅かにずらして再びY方向のラインスキャンを行うというプロセスを繰り返し、1層分が堆積する。そして液滴射出部をZ方向にずらして、新たな2次元スキャンを繰り返すことで、3次元プリンティングが進行する。

本研究では、上記造形法の実用的応用として、ビスマス・アンチモン微細多結晶の3Dプリンティングを行う。

4. 研究成果

(1) 融液射出部の開発

微小融液の射出とその後の偏向を行うための2台の静電チャック専用電源とXステージ・Z昇降ステージの2次元的移動の同時制御、そして放射温度計を用いたノズル先端温度の計測を可能にする装置を開発した。この電源は試料漏洩による電極短絡やアーク放電時の装置保護を行うと共に印加電圧をゼロにしても試料を脱離できない現象を回避するものであり、本研究に

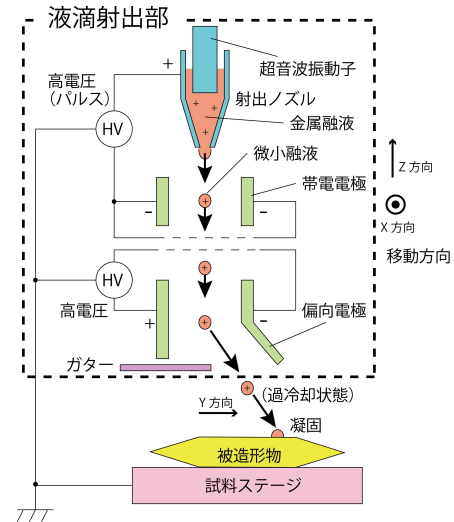


図1 融液ジェット3Dプリンティング法の原理

おける有効性が確認された。これらの装置の統合的制御のために、計測および制御システム用ソフトウェア LabVIEW でのプログラム開発を行った。

射出ノズルと帯電電極の間に高電圧を印加し、熔融原料をノズルから射出し同時に帯電する。射出口での融液表面に電荷を多く貯めるために、ノズル先端形状を細く鋭くし射出口を小さくすることが本研究におけるキー技術の1つであった。従って、微小融液を吐出する石英ガラス製微細ノズルを試作した。そして、ノズル先端近傍の電場を乱さない赤外線集光加熱装置によりノズル先端を加熱し、アルゴンガスを用いた加圧によるガリウム・インジウム・スズの共晶合金、融点：-19℃)の射出過程を光学的その場観察により確認した。ガリウムは室温で液体状態であるため、ガリウムに比べて融液射出の繰り返し実験が容易であった。その後、ビスマス(融点 272℃)の融液射出そして凝固に成功した。

(2) 微小融液の形成と射出のための条件探索および造形

既設の一方向凝固装置で得たビスマス・アンチモン合金を原料として、ボールミリング装置を用いて原料用微粉末を作った。そして、ビスマス・アンチモン合金試料の表面分析に必要な切断・研磨・エッチング技術を、研究代表者が有する化合物半導体結晶育成・評価における経験を基に検討を進めた。

金属製小型冷却板を製作して試料移動用の X ステージ・Z 昇降ステージ上に設置し、射出された微小融液を速やかに冷却させることに成功した。射出口で微小融液を得るために射出ノズル先端形状を細くすると、不活性ガスによる融液への印加圧力を高く設定する必要があるため、その両者のバランスを最適化することが求められた。加工精度の高い石英ガラス製射出ノズルを試行錯誤により製作し、射出された融液量の再現性を高めた。

既設のステンレス製真空グローブボックスを一部改造して実験に必要な真空およびガス配管と電気配線を行い、試料移動用 X ステージ・Z 昇降ステージおよび微小融液射出装置を組み込んで、窒素およびアルゴンの不活性ガス中でビスマス・アンチモン融液の射出実験を行った。特に、赤外線集光加熱を採用しかつノズルの内容積を減らして試料の加熱効率を上げることで、最終的に実際のターゲット試料にて溶融・射出・造形という本研究独自の 3D プリンティングの一連のプロセスの基本的動作の確認に成功した。

(3) 造形物の評価

得られた外形 10mm×10mm×5mm の多結晶試料の熱電特性を得るために、ビスマス・アンチモン多結晶を切断・研磨して、同じくアンチモン系化合物半導体であるインジウム・ガリウム・アンチモン結晶と共に熱伝導率、電気伝導率、ゼーベック係数を測定し無次元性能指数を求めた。その結果、得られたビスマス・アンチモン多結晶の無次元性能指数は 0.5 を超えることはなかった。得られたビスマス・アンチモン多結晶中の組成・粒径分布は強磁場中で一方向凝固により育成したバルク結晶に比べて不均一であった。その主な理由として、融液中のアンチモン濃度の経時変化、液滴の射出量や射出速度・融液温度のばらつきによる凝固速度の違いが考えられる。

(4) 実用化に向けた今後の課題

偏向電極の印加電圧と融液の偏向量との関係にばらつきが大きいことが課題として残っている。その一因として、射出された融液量が一定でないことが考えられるので、加圧ガスの圧力と、射出ノズル・帯電電極間の印加電圧のさらなる最適化が求められる。また、水や有機溶媒に比べて半導体試料の密度が高いために電場による偏向量が小さいため、ミクロンオーダーの高温微小液滴を安定して生成することが大きな技術的課題であることが改めて明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Nirmal Kumar Velu, Yasuhiro Hayakawa, Haruhiko Udono, and Yuko Inatomi, "Enhanced thermoelectric properties of InSb: Studies on In/Ga doped GaSb/InSb crystals", *Intermetallics* 105 (2019) pp. 21-28. 査読有。

〔学会発表〕(計 1 件)

Nirmal Kumar Velu, Yasuhiro Hayakawa, Haruhiko Udono, and Yuko Inatomi, "Thermoelectric studies on III-V binaries: GaSb and InSb solid solutions doped with In and Ga elements", *IUMRS ICA 2018*, 2018.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名： VELU NIRMALKUMAR

ローマ字氏名： VELU, nirmalkumar

所属研究機関名： 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構

部局名： 宇宙科学研究所

職名： 宇宙航空プロジェクト研究員

研究者番号（8桁）： 60804482

(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。