

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02044

研究課題名（和文）レーザー支援電気泳動堆積およびプラズモン加熱焼結による超微細立体造形法の開発

研究課題名（英文）Development of micro three-dimensional fabrication by laser-assisted electrophoretic deposition and plasmon heated sintering

研究代表者

岩田 太（Iwata, Futoshi）

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：30262794

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はサブミクロン精度の微細立体造形法であるレーザー支援電気泳動堆積法（LAEPD；代表者の独自技術）において、金属ナノ微粒子の基板表面への堆積と同時に局所加熱焼結させながら立体造形する手法を確立することである。LAEPD法はレーザー集光スポット内に補足したナノ微粒子を電気泳動堆積法で局所的に基板に堆積する立体造形法である。本研究において、堆積中のナノ微粒子に近赤外光レーザーを照射することで、インプロセスでナノ微粒子凝集体のみを局所的に加熱焼結させる手法を開発した。実験では構築した装置および手法を用いて堆積加工した微細構造物のヤング率が向上することを実証し、本手法の実用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの金属ナノ微粒子の物理吸着での微細立体造形であったLAEPD法に対して、本研究は焼結しながら高効率に堆積することで機械物性を飛躍的に改善した。焼結手法としてコロイド溶液の劣化や沸騰を避けるため、堆積した金属ナノ微粒子凝集体の吸収波長帯である近赤外レーザーを照射することで、堆積した微粒子のみを焼結させる手法を実現した。このように、ナノ微粒子の電気泳動堆積とプラズモン加熱焼結を組み合わせた本手法は学術的意義が高く、また本手法は電子デバイスやMEMSプロセスなど工学分野での応用展開が期待できるなど社会的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：This research is to establish a method of localized heating and sintering of metallic nanoparticles on a substrate surface while depositing them on the substrate surface in laser-assisted electrophoretic deposition (LAEPD), which is a method of microstructuring with sub-micron precision. The LAEPD method is a stereolithographic fabrication method in which nanoparticles trapped in the focused laser spot are deposited locally on the substrate by electrophoretic deposition. In this study, we developed a method to locally heat and sinter nanoparticle aggregates in-process by irradiating the nanoparticles during deposition with a near-infrared laser beam. Experimental results demonstrated that the Young's modulus of the deposited microstructures was improved by using the developed method, and that this method can be a practical microfabrication technique.

研究分野：微細加工

キーワード：レーザートラップ 電気泳動堆積 ナノ微粒子 アディティブマニュファクチャリング 微細加工

## 1. 研究開始当初の背景

近年、微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems: MEMS) などの三次元微小デバイスの重要性が高まっている。現在広く利用されている微細加工法としては、フォトリソグラフィ利用したエッチングが挙げられる。この技術はマスクパターンを用いて加工を行うため、大量生産に適している一方で、加工プロセスの複雑化が問題点として挙げられる。そこで、マスクレスでシンプルな加工プロセスとしてマイクロスケールでの積層造形 (Additive Manufacturing: AM) 技術の開発が注目されている。従来の手法としては、集束イオンビーム化学気相成長法 (Focused Ion Beam-Chemical Vapor Deposition: FIB-CVD) や、中空な原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) カンチレバーを使用した局所電気めっきなどがある。FIB-CVD は、真空環境の必要性から装置が高価であり、初期費用が高額になるという問題点を有する。SPM プローブを使用した局所電気めっきは、プローブ内の空洞に目詰まりが発生するといった問題点がある。

研究代表者はこれまでに、低コストかつ加工プロセスがシンプルな三次元立体造形法として、レーザートラップと電気泳動堆積法を組み合わせたレーザー支援電気泳動堆積法 (Laser Assisted Electrophoretic Deposition: LAEPD) の開発を行ってきた。レーザートラップとは、集光したレーザー光を使用し、その焦点付近に微粒子を捕捉する技術である。また電気泳動堆積法は、コロイド溶液内に挿入した電極に電界を印加することにより、帯電した粒子をその荷電と反対の電極に堆積させる技術である。これらの技術を組み合わせることにより、レーザートラップによって捕捉した金属ナノ微粒子のみを、電気泳動によって選択的に堆積することが可能となる。この手法は、造形の自由度が高い反面、作製した構造物の機械的強度が小さいという問題点を有している。これは、作製した構造物の形状がナノ微粒子の凝集力 (物理吸着) によって保持されていることに加え、コロイド溶液の保護剤が同時に堆積されるため、堆積された材料の結合力が低いことに起因する。造形後のポストアニーリングを施すことで凝集したナノ微粒子が焼結し、ヤング率が改善するが、体積縮小により構造物の変形が生じることが問題となっていた。よって変形が生じないでアニーリングする手法の開発が望まれていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来の LAEPD 法に局所加熱用レーザーを追加することで、堆積しながら加熱を行う手法の開発に取り組んだ。堆積時に局在表面プラズモン共鳴を利用して局所加熱を行い、保護剤を堆積物から離脱させることで金微粒子同士を結合させ、堆積構造物の機械的強度を向上させるインプロセス局所加熱手法を確立させることを目的とする。これにより、構造物を変形させることなく機械的物性を改善させることができる。また、この手法により作製した微細構造物の機械的強度計測および内部構造観察を行い、加熱効果を確認する。加熱条件を変化させた複数の構造物を作製し、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 内で動作可能なミニピュレータを使用し、機械的強度評価を行う。これにより、インプロセスでのアニーリング手法における加工パラメータを最適化させ、本手法の加工法を確立する。

## 3. 研究の方法

本研究で使用している、インプロセス局所加熱機構とコロイド溶液流動機構を組み合わせた LAEPD の装置構成を図 1 に示す。LAEPD 装置によって構造物の堆積を行った後に炉によって加熱を行うと、材料が収縮することによる大きな変形が伴う。これを防ぐために、本手法では、堆積用のレーザー ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) とは別に加熱用のレーザー ( $\lambda = 785 \text{ nm}$ ) を使用し、加工中に溶液セル内で構造物の局所加熱を行う。2つのレーザーは、対物レンズによって基板表面の同一箇所に集光される。溶液セルは酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO) がスパッタされた 2枚のガラス基板がスペーサを介して構成され、Au コロイド溶液で満たされている。2枚の基板間に電界を印加した状態で、レーザー光を溶液セル内のガラス基板表面に集光させると、焦点付近に捕捉された金ナノ微粒子が堆積される。さらに、微粒子が堆積されている状態で Z 軸微動圧電ステージを徐々に降下させることにより、三次元微細構造物を作製する。それぞれのレーザーは、レーザー直後に取り付けられた光学シャッターにより、任意のタイミングでの照射が可能である。図 2 に示すように、堆積用レーザーと加熱用レーザーは交互に照射を行う。電極間への電界の印加および Z 軸ステージの降下は堆積用レーザー照射時のみ行う。コロイド溶液の流動は、堆積中と加熱中の両方で行う。各軸のステージ、および電極間に印加する電界は、AD/DA コンバータによって制御用パソコンで制御される。また、溶液セルの下からハロゲンランプを照射し、その透過光を CCD カメラに入射させることにより、堆積中の基板状の様子をリアルタイムで観察することが可能である。コロイド溶液流動機構は、シリンジ、シリンジポンプ、シリコンホース、ピペットチップを使用して作製された。シリンジに挿入されたコロイド溶液を、シリンジポンプを用いて押し出すことにより、溶液を流動させる。ピペットチップは溶液セル内に挟み込まれており、直に溶液を流動させる。溶液セル内の溶液は、シリンジポンプによって凝集した微粒子を常に排出しながら堆積を行う。

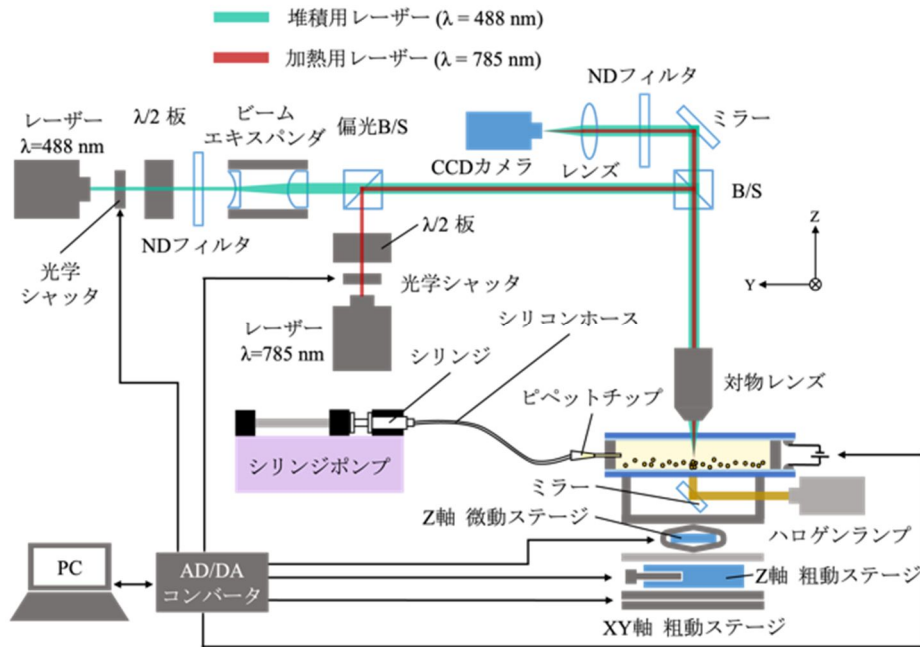


図1 装置構成

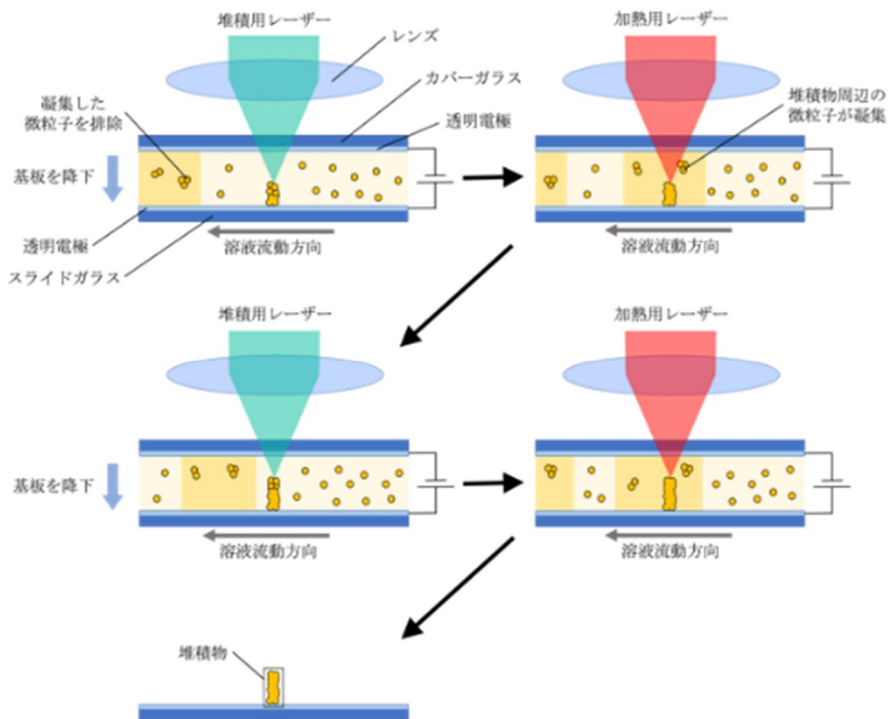


図2 インプロセス局所加熱とコロイド溶液流動機構を有する LAEPD

#### 4. 研究成果

##### 1) 堆積物内部構造の評価

本研究で開発した、インプロセス局所加熱とコロイド溶液流動機構を組み込んだ LAEPD 装置によって、ピラー形状の構造物を作製した。インプロセス局所加熱の効果を確認するため、局所加熱の有無による構造物の内部構造の観察を行った。堆積条件は、堆積用レーザー強度 1.6 mW、加熱用レーザー強度 3.8 mW、基板間印加電圧 2 V、Z 軸ステージ降下速度 372 nm/s、Z 軸ステージ移動量 13 μm、金コロイド溶液濃度 0.2 wt%とした。また基板は同一のものを使用し、局所加熱以外の要因によって差が出ることはないよう実験条件を設定した。まず FIB を使用し、堆積物の断面を観察するための切断加工を行った。次に、その露出させた断面を電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM) を使用し、観察を行った。図 3 に観察結果の SEM 像を示す。局所加熱の有無によって、内部構造に違いがあるのが確認でき

る。局所加熱を行わなかった堆積物は、全体に小さなグレインが見えるのに対し、局所加熱を行った堆積物は結晶化している様子が確認できる。加熱を行った堆積物の内部には、100 nm 程度の間隙が確認された。これの要因としては、加熱による材料の収縮および溶液に含まれている保護剤の脱離が考えられる。本研究で使用している金コロイド溶液中には、コロイド状態を安定させるための保護剤(メルカプトコハク酸)が含まれている。局所加熱機構を行わずに作製した構造物では、この保護剤が同時に堆積されてしまうため、微粒子同士の結合力が低く、機械的強度が小さくなる。一方、加熱を行いながら堆積した本手法では、溶液内の保護剤を脱離させることができたと考えられる。

## 2) 堆積物の機械的強度評価

構造物の機械的強度を評価した。SEMの真空チャンバー内で動作可能なマイクロマニピュレータを用いて、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) のカンチレバーで堆積物に荷重を印加することで、ピラーの機械的強度を評価した(図4)。ばね定数が既知であるカンチレバーをピラーに接触させ、その時の両者のたわみ量をSEM像から計測することにより、ピラーのばね定数およびヤング率の算出を行った。その結果、熱処理により、機械的強度が3倍以上増加しており、本手法の局所加熱による機械的強度の改善効果を実証することができた。

本研究では、インプロセス局所加熱機能を有する LAEPD 装置によって微細構造物を作製した。構造物の局所加熱は、堆積用レーザーと加熱用レーザーを2つ使用し、それらを交互に照射することによって行った。さらに、作製した構造物の内部構造および機械的強度の評価を行い、加熱効果の確認を行った。その結果、局所加熱を行ったピラー内部には結晶化している様子が確認された。また100 nm 程度の間隙も観察された。これは、材料の結晶化やコロイド溶液内に含まれている保護剤の脱離による体積の減少が原因と考えられる。SEMの真空チャンバー内で動作可能なマニピュレータを使用した構造物の機械的強度測定では、局所加熱を行うことによって、ヤング率の向上が確認された。これらの結果より、本手法は堆積物の機械的強度を向上させる有効な手法であると考えられる。

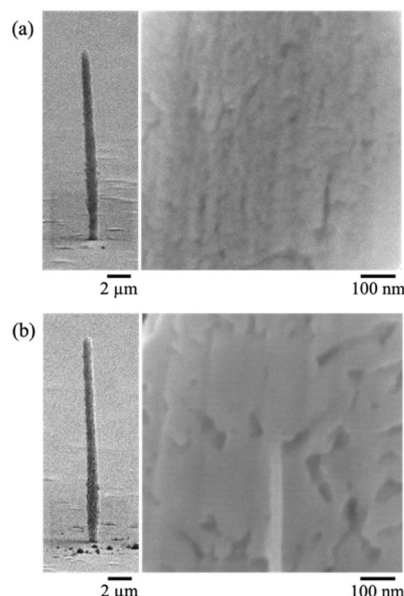


図3 堆積物断面のFE-SEM像  
(a) 局所加熱なし, (b) 局所加熱あり

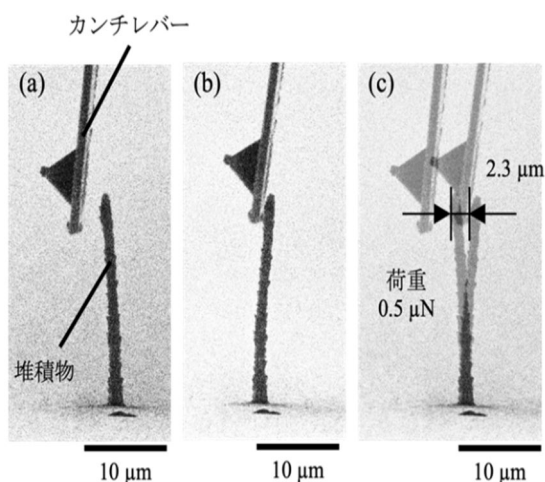


図4 AFMカンチレバーを用いてピラー状構造物に荷重を印加している様子のSEM像  
(a) 接触前, (b) カンチレバーによって荷重印加させたピラー, (c) (a)と(b)の重ね画像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Nakazawa, S. Ozawa, F. Iwata	4. 巻 4
2. 論文標題 Additive Manufacturing of Metal Micro-ring and Tube by Laser-Assisted Electrophoretic Deposition with Laguerre Gaussian Beam	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomanufacturing and Metrology	6. 最初と最後の頁 271-277
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s41871-020-00087-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田中 匠, 中澤 健太, 岩田 太
2. 発表標題 堆積中の光強度モニタリングを用いたレーザー支援局所電気泳動堆積法の加工再現性向上
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 匠, 中澤 健太, 岩田 太
2. 発表標題 加工再現性向上のためのビームスポットモニタリングを用いた レーザー支援局所電気泳動堆積法による微細立体造形
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Yoshimoto, K. Nakazawa, A. Ono, and F. Iwata
2. 発表標題 In-process anneal treatment for laser-assisted electrophoretic deposition
3. 学会等名 The 24th Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉元 裕貴、中澤 謙太、小野 篤史、岩田 太
2. 発表標題 レーザー支援電気泳動堆積法におけるインプロセスでの局所熱処理の効果
3. 学会等名 2022年度第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉元 裕貴，中澤 謙太，岩田 太
2. 発表標題 レーザー支援電気泳動堆積法におけるインプロセス局所加熱の検証
3. 学会等名 2022年度精密工学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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	小野 篤史 (Ono Atushi)  (20435639)	静岡大学・電子工学研究所・教授  (13801)	
研究分担者	中澤 謙太 (Nakazawa Kenta)  (50824520)	静岡大学・工学部・助教  (13801)	

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