

令和 6 年 6 月 1 7 日現在

機関番号：5 7 5 0 1

研究種目：若手研究

研究期間：2022 ~ 2023

課題番号：2 2 K 1 4 5 1 5

研究課題名（和文）遊星式スピコートにおける基板上材料挙動の解明による高度な膜組織制御法の開発

研究課題名（英文）Development of advanced film microstructure control methods by elucidating on-substrate material behaviour in planetary spin coaters.

研究代表者

徳丸 和樹（TOKUMARU, KAZUKI）

大分工業高等専門学校・機械工学科・助教

研究者番号：8 0 9 0 9 5 2 3

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、遊星式スピコートによる薄膜製膜により、従来のスピコートにおける課題であった製膜後の膜厚ムラの低減と、板状粒子を用いた配向制御に成功した。従来のスピコートでは定常な遠心力により基板上に膜を塗り広げるため、中央部の盛り上がりと放射状のムラがどうしても発生していたが、遊星式では基板上の遠心力の時間変化によりいずれの膜ムラも解消できた。また、板状粒子の配向により膜組織を一樣な方向に配向でき、得られた膜の熱・電気的特性に期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、高速度カメラを用いた材料挙動の観察により、膜厚ムラの改善する仕組みをある程度把握できたところであると考えられる。これにより、当初のターゲットであった無機材料だけでなく、高分子材料などの多くの製膜の膜厚ムラの改善に効果的であることが期待できる。また、社会的意義として、膜厚ムラ低減による性能の均質化とともに、板状粒子の配向による熱・電気的特性の向上が期待でき、将来的に電池材料や圧電材料などの各種素子の性能改善に寄与できると考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, a planetary spin-coating method was used to form a thin film, which successfully reduced uneven film thickness after film formation and controlled orientation using plate-like particles, which had been a problem in conventional spin-coating. In conventional spin-coating, the film is spread on the substrate by steady centrifugal force, which inevitably results in a raised centre and radial irregularities, but with the planetary method, both film irregularities can be eliminated by time variation of centrifugal force on the substrate. In addition, the orientation of the plate particles allows the film structure to be oriented in a uniform direction, which is expected for the thermal and electrical properties of the resulting films.

研究分野：材料加工

キーワード：スピコート セラミックス 薄膜 高粘度流体 粒子配向

1. 研究開始当初の背景

近年の SDGs の取り組みの中で、IoT 用小型センサ、燃料電池、全固体電池などの需要が高まっている。申請者は微細パターンニング技術に応用し、上記製品の基盤技術となる高性能セラミックス薄膜製造技術の開発を行ってきたが、被加工材となる薄膜作製の効率化が課題であった。そこで均一薄膜が容易なプロセスで得られ、多層化による機能性膜の開発にも適するスピコートセラミックス製膜への導入を試みた。スピコートとは材料液体を塗布した基板を高速回転させ、基板上に薄膜を作製する技法である。基板の自転による遠心力のみを加工力として用いているため、セラミックススラリーなどの高粘度スラリー材料をそのまま薄膜成形することは不可能であった。申請者は従来のスピコートとは異なる遊星式スピコート技術を開発し、自転と公転によるせん断力制御を利用して従来のスピコートでは不可能であった高粘度スラリー材料の薄膜作製技術を開発する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、遊星式スピコータによる新たな高粘度スラリー材料の薄膜成形・粒子制御技術の確立である。従来のスピコートは高粘度スラリー材料の製膜は考慮されていない製法であり、高粘度液体の製膜には環境負荷の問題も懸念されている有機溶媒を大量に使い粘度を下げる必要があった。対して遊星式スピコータによる高粘度スラリー材料の製膜では、溶媒を大量に必要としないため低コストかつ環境負荷を低減可能である。さらに高粘度流体に対して自転と公転による回転を加えるため流体に強いせん断力を発生させることが可能であり、せん断力を制御することにより、スラリー内の粒子分散・配向制御までも可能である。以上に示したスピコータンコータコーターは従来のスピコートが持つ、均一薄膜、容易な多層化、安価な導入コストといった利点に加え、粒子分散・配向という新たな機能を付加した革新的な製膜技術である。組織制御された高性能セラミックス薄膜の効率的な製造の実現により、センサ、燃料電池、固体電池、コンデンサ、無機 EL など幅広い分野における貢献が期待できる。

3. 研究の方法

本研究で明らかにしようとするのは、遊星式スピコータの自転・公転速度及び材料の粘性がスラリー内部に発生するせん断力に与える影響と、発生したせん断力の制御手法である。具体的には、材料粒子の粒度分布と溶媒の調整によりスラリーの粘度調整を行い、自転公転速度と膜厚・膜組織との関係を実験的に観察する。初年度はアルミナスラリーを用いたモデル実験を行う。安く、様々な形状の粒子を容易に準備でき、溶媒中の分散に優れて扱いの容易なアルミナ粒子をモデル材料として用いることにより、実験と CFD の組み合わせによる実験手法の確立を目指す。アルミナによる実験手法確立の後、板状粒子を用いた粒子配向実験を行う。解析による粒子配向予測や、製膜・焼成後の SEM、XRD による配向の確認を行いながら粒子配向薄膜を作製する。

4. 研究成果

(1) アルミナスラリーによる製膜実験

従来式スピコータと遊星式スピコータで膜表面の状態がどのように変わるのか、アルミナスラリーを用いた実験を行った。粉碎処理をしたメディアン径 $D_{50}=2.25\ \mu\text{m}$ のアルミナ粒子とポリビニルアルコール、精製水を体積比 29:12:59 で混合してアルミナスラリーとした。アルミナスラリーの動粘度は $0.42\times 10^{-3}\ \text{m}^2/\text{s}$ であった。直径 50 mm、厚さ 1 mm の円状ガラス基板の上に調整したアルミナスラリーを 5 mL 滴下し、運転を行った。運転条件は、従来式では自転 1000 rpm、遊星式では自転 200 rpm、公転 1000 rpm とした。加速度はいずれも 200 rpm/s とした。スピコート後に室温にて乾燥させアルミナコンパウンド膜を得た。

従来式スピコータと遊星式スピコータの製膜後の膜形状を比較するために、非接触 3D 形状測定機 (VR-3000, 株式会社 KEYENCE) を用いて膜の高さデータを取得し、コンター図と線うねりを計算した。Fig. 1 にそれぞれの製膜後の膜表面の 3D コンター図を示す。いずれの結果も、外縁部に膜厚の熱い部分があるが、これは表面張力により基板上から排出されなかったスラリーが残ったものである。中央部を見ると、従来式スピコータでは山のような盛り上がりが見えているのに対し、遊星式スピコータでは凹凸がほとんど見られず、膜厚が均一になっている様子が確認できる。

それぞれの外縁部を除いた膜表面の算術平均うねり W_a を比較すると、従来式スピコータでは $W_a = 3.65\ \mu\text{m}$ 、遊星式スピコータでは $W_a = 0.15\ \mu\text{m}$ となり、外縁部を除くと膜厚ムラを 4 % にまで低減することに成功している。

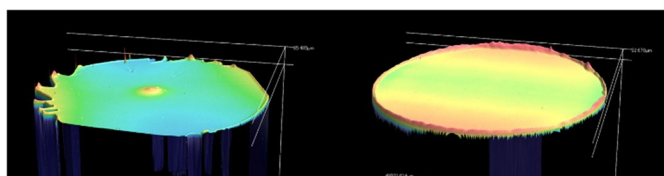


Fig. 1 従来式スピコータと遊星式スピコータで製膜した膜表面の 3D コンター図

(2) バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池 (BHJ 型太陽電池) の製膜実験

Fig.2 は太陽電池のひとつである、バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池 (BHJ 型太陽電池) の発電層の製膜実験を行った比較画像である。BHJ 型太陽電池では、活性層中に p 型半導体と n 型半導体が 3 次的に絡み合った構造をもち、従来の有機薄膜太陽電池に比べ高い発電効率を有している。この活性層は、p 型半導体となる高分子溶液に、n 型半導体となる金属アルコキシドが分散したものを電極基板上に塗布することにより得られる。このとき、塗布状態によって 3 次元 p-n 接合の形状が変化し、発電能力が変化する。

Fig.2(a)が遊星式スピコータによる製膜結果であり、Fig.2(b)が従来式スピコータによる製膜結果である。(b)の方には(a)には無い放射状の線が確認できる。(b)の方にある放射状の線はストライエーションとも呼ばれる膜厚のムラであり、製膜時の濃度勾配によって発生すると言われている。従来式スピコータでは基板に滴下された材料は遠心力に従って基板の縁へ様に広がっていくため、液滴内部の濃度勾配がそのまま膜の均一さに影響を及ぼす。対して遊星式スピコータでは、製膜中に基板上を渦を描くように広がっていくため、材料が製膜中にミキシングされ、放射状のムラができなかったのではないかと推測される。

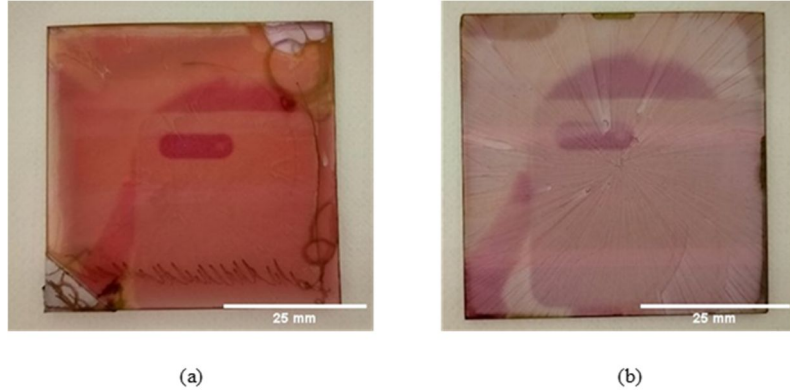


Fig. 2 従来式スピコータと遊星式スピコータで製膜した BHJ 型太陽電池の発電層

(3) 材料流動可視化実験

製膜時の材料の流動挙動を把握するために、白のインクと黒のインクを滴下し、高速度カメラで撮影することでマクロ的な材料溶液の流れを可視化することを目的とする。インクの動粘度は白が $1.10 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 、黒が $1.16 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、密度は白が 1.11 g/cm^3 、黒が 1.05 g/cm^3 であった。動粘度・密度ともほぼ同じといえる。

製膜後の結果を Fig. 3 にしめす。Fig. 3(a)は従来式スピコータでの製膜前の様子、Fig. 3(b)は製膜後の様子を示し、Fig. 3(c)は遊星式スピコータでの製膜前の様子、Fig. 3(d)は製膜後の様子を示す。従来式スピコータでは黒のインクが中心から縁に向かって放射状に延びていることがわかり、滴下した状態からそのまま材料が広がっている様子がわかる。対して遊星式スピコータでは黒のインクが白のインクと複雑に絡み合っており、製膜中に材料が良くかき混ぜられていることがわかる。この結果から、BHJ 型太陽電池の製膜実験で見られた放射状のムラの改善は、遊星式スピコータでの製膜中に材料が良くかき混ぜられていたためだと考察できる。遊星式スピコータの製膜中の材料攪拌によって膜厚だけでなく、材料内部の均質さも向上できることが期待できる。

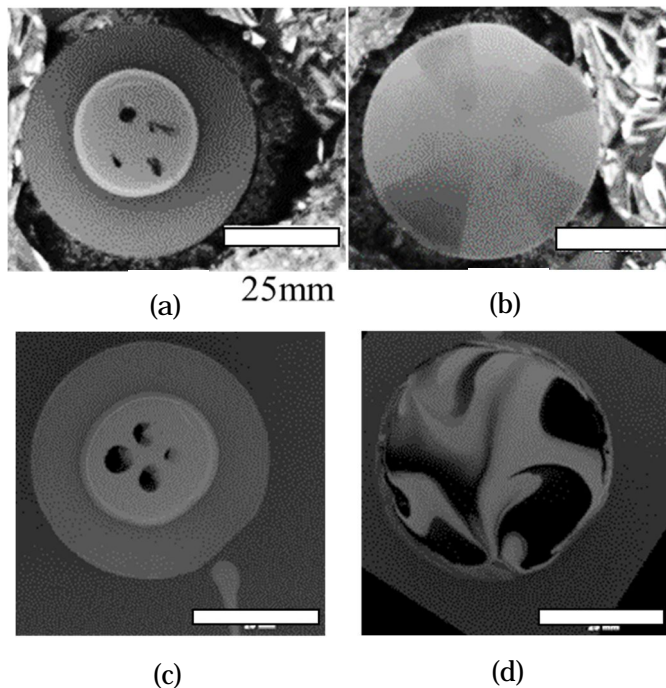


Fig. 3 2 色インクの製膜の様子。

(4) 板状アルミナの製膜実験

遊星式スピコートによるスラリー内の粒子分散・配向制御を確認するために、板状アルミナ粒子を用いたアルミナスラリーの製膜を行った。製膜した膜は XRD による解析を行い、粒子配向の様子を確認した。使用した板状粒子は長辺 100 μm 、短辺 50 μm 、厚さ 10 μm であり、厚さ方向に[006]方向の配向を持つ粒子である。Fig. 4 は板状アルミナ粒子を無作為に敷き詰めたものを XRD 測定したものと、遊星式スピコートにより製膜した膜を XRD 測定したものを比較したものである。無作為に敷き詰めたものは結晶方向がバラバラであり、様々な箇所にピークが見られるが、遊星式スピコートによる製膜を行ったものは[006]方向にのみピークが表れており、配向制御ができていると考えられる。板状粒子を用いたスラリーは、スピコートのような材料にせん断力がかかる製膜方向ではこのような配向挙動が見られることは報告されてきたが、遊星式スピコートにおいても同様の配向が得られることが確認できた。遊星式スピコートではこのような配向に加えて、製膜中の内部の均質さも向上できることが確認されているため、より高性能な電池材料や素子の開発に貢献できると考える。

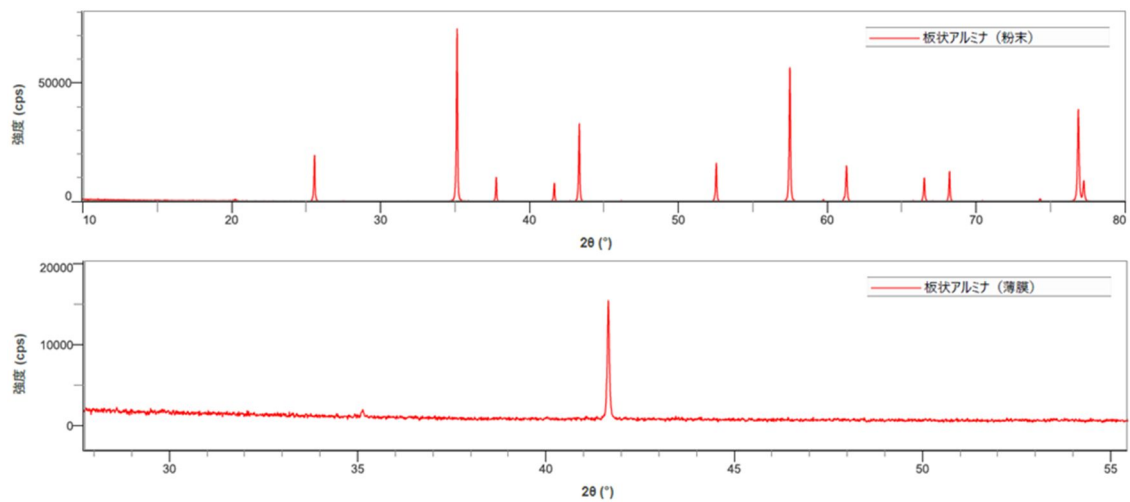


Fig. 4 板状アルミナ粒子の製膜後の XRD 結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 徳丸和樹, 尾形公一郎
2. 発表標題 遊星スピコート法による膜厚均一セラミックス薄膜の作製
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳丸和樹, 尾形公一郎
2. 発表標題 Development of uniform ceramic thin films by planetary spin coating method
3. 学会等名 9th World Congress on Particle Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遊星式スピコーターによる革新的製膜技術
2. 発表標題 徳丸和樹
3. 学会等名 2022年度 粉体の機械的単位操作に関する施設見学会・討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遊星式スピコーターを用いた薄膜製膜法の開発
2. 発表標題 徳丸和樹
3. 学会等名 2022年 第3回ナノインプリント技術研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1．発表者名 遊星式スピナーにおける粒子運動の可視化
2．発表標題 徳丸和樹，尾形公一郎
3．学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2023
4．発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 遊星式スピナーおよびスピナーコート方法	発明者 徳丸和樹、笠間俊次	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-030397	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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