

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560363

研究課題名(和文)高機能な応用を目指した新奇形状な純鉄微粒子の作製と評価

研究課題名(英文)Preparation and characterization of Fe fine particles with various shapes

研究代表者

石井 清(Ishii, Kiyoshi)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30134258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガスフロースパッタ法を用いると、80nm程度の立方体や小さな粒子が凝集した新規な形状をしたFe粒子が作製できる。その成長メカニズムを明らかにし、再現性良く作り分けできれば、様々なことに応用することが可能である。本研究では、実際にガスフロースパッタほうにより様々な条件においてどのような形態の粒子が成長するか詳細に調べるとともに、粒子成長に大きな影響をもつ移送ガスの流れについて計算機シミュレーションにより調べ、両者の結果を対応付けることにより、粒子成長メカニズムを考察した。その結果、かなりの精度により形状制御が可能になった。

研究成果の概要(英文)：The shape of Fe fine particles formed during gas flow sputtering was examined. Simultaneous formation of truncated dodecahedron particles with an average size of 80 nm and small particles with an average size of 20 nm was observed in an Ar gas flow. Truncated dodecahedron particles deposited on a substrate were observed to grow and change their shape as a result of collisions with the small particles. Under conditions of short substrate-target separation or a high gas flow rate, particles with a novel shape and possessing {100} facets of a body-centered-cubic structure and a staircase-like structure on the edges of the cubes were formed. On the other hand, under conditions of long substrate-target separation and a low gas flow rate, aggregated particles, which were almost round particles covered with smaller particles, were formed.

研究分野：電子電気材料

キーワード：磁性微粒子 鉄微粒子 微粒子成長 ガスフロースパッタリング スパッタリング

### 1. 研究開始当初の背景

ガスフロースパッタ法は宇都宮大学で発明されたスパッタ成膜技術であり、ニッチな物が多いが、ガスタービン断熱膜、インプラントなどの作製に広く利用されている。通常は成膜を行うが、ホローターゲットの中空部分を非常に小さくするなど、新しく工夫したガスフロースパッタ法(GFS法)により、他に報告例がない(作製できなかった)“いがぐり”状やサイコロ状の純鉄(Fe)の微粒子が作製できることがあった。それら様々な形状の純鉄微粒子は、高機能な磁性流体の実現、高効率な磁気分離(ドラックデリバリーなど)また本学と自治医科大学において共同出願により特許化している“急速変換磁場細胞膜開孔法”と呼ばれる新しいガン治療法、などへの応用を可能にする。図1に、それらGFS法によって作製可能な様々な純鉄微粒子の写真を示す。

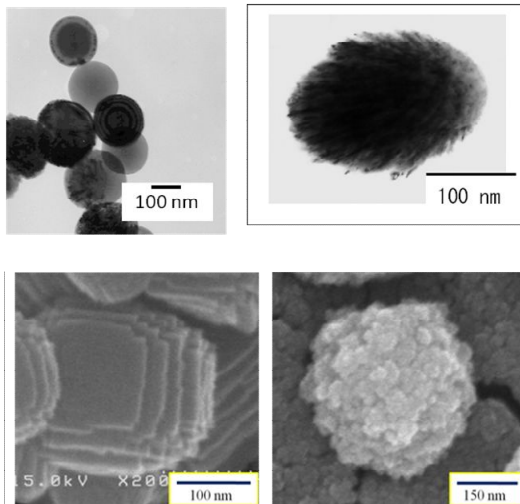


図1 GFS法によって作製される鉄微粒子

ただし、従来においてはGFS法における微粒子の作製において様々な問題があり、再現制良く上記の微粒子を作り分けることが難しかった。

そこで、GFS法における、従来得られたことのない“いがぐり”状やサイコロ状のFe微粒子の生成機構を明らかにするとともに、

それらの微粒子を再現制良く得る技術の確立が強く求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、GFS法において様々な形状の鉄微粒子を作り分ける条件を明らかにし、『新しいコンセプトの微粒子作製法の確立』を目指す。また、従来磁性微粒子の応用にはほとんどマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が用いられてきたが、純鉄の磁化はマグネタイトの3倍以上あり、また大きな形状磁気異方性を持つので、磁界に対する運動が特異なものとなり、前述の応用上極めて有用と考えられる。電子材料分野における『非球形磁性微粒子の応用』というイノベーションに対しても挑戦する。

### 3. 研究の方法

実際に様々な条件で鉄微粒子を作製し、その構造を詳細に調べた。また、微粒子の成長はスパッタ蒸気がターゲットから収集器(基板等)までスパッタガス(Ar)によって移送される課程で進行するはずである。すなわち、移送ガスであるArガスの流れが粒子成長にとって重要であることが推察されていたので、ガス流に対するシミュレーションによる検討も行った。

すなわち、実験とシミュレーションを対応させながら様々な条件について詳細に調べた。具体的には次の二つの点について考察した。

1. スパッタガスの流れをチャンバー形状や遮蔽版などにより制御して粒子成長を促進できないか。
2. 補助ガスを与えてガスの流れを乱すことにより粒子成長を促進できないか。

シミュレーションは「プラズマ材料プロセス/希薄気体統合シミュレーションツール(PEGASUS)」を用いた。一方、GFS装置の概略を図2に示す。

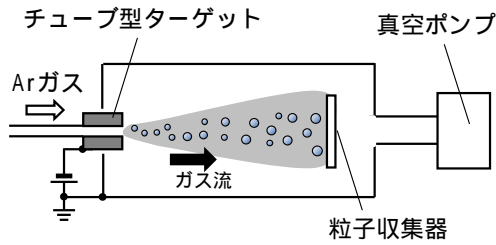


図2 微粒子作製用ガスフロースパッタ装置の概略

図2の装置において、チューブ型ターゲットの内部においてホローカソード放電生じさせ、内面をスパッタする。スパッタ蒸気はスパッタガス (Ar) によって外部に移送され、その途中において凝縮と成長が進み微粒子が得られることになる。本研究では、微粒子の形状を決めるものは、この過程における、蒸気密度、ガスの温度、ガスの流れ (渦流の発生) が重要なパラメータであると推察して実験を進めることにした。

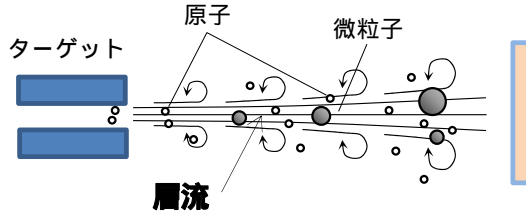


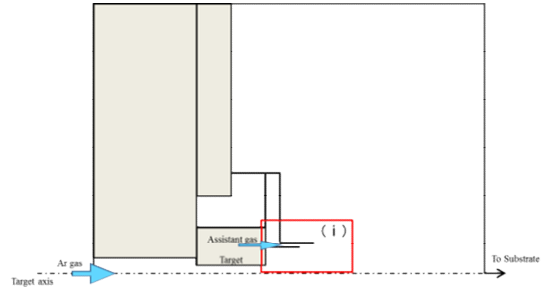
図3 微粒子の成長過程

なお、微粒子の形状制御に加えて、大きな課題があった。それは、図3の過程で明らかのように粒子の分布がかなり大きくなることである。ところが、従来の実験によると、流径分布は他の蒸発源を用いたガス中凝縮の場合よりむしろ分布は狭いことが分かっている。ただし、非常に小さな粒子が微粒子に取り込まれず残ってしまうことが分かっている。言い換えると、分布は非常に広いともいえる。これらの、クラスター程度の小さな粒子蒸気が残ってしまうこと、すなわち、本プロセスでは粒子成長が完了しづらいことが大きな問題であった。本研究では、この

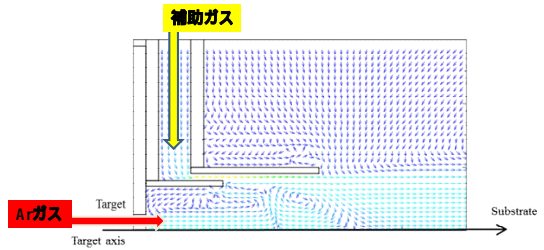
点も重要な課題として検討を加えた。

#### 4. 研究成果

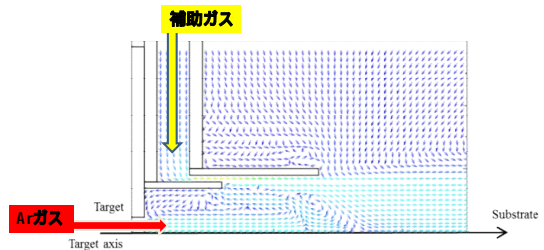
(1) ターゲット出口からの補助ガス導入した影響について



(a)



(b) (a)の赤の部分



(c) (a)の赤の部分

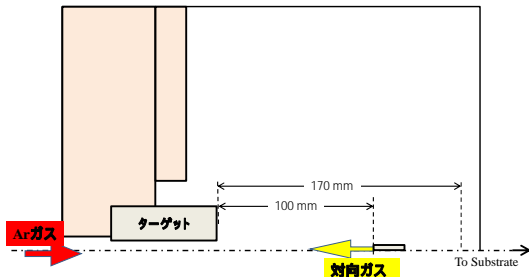
図4 ターゲット出口からの補助ガスの効果を示すシミュレーション結果 (3次元の計算結果の断面を示す)

図4(a)にターゲットで口の構造を示し、同図(b)と(c)にガス流のシミュレーション結果を示す。同図(b)と(c)において、ターゲットからスパッタ蒸気を移送してきた Ar ガスが、補助ガス (ここでは Ar) の影響で乱れが生じていることが見て取れる。

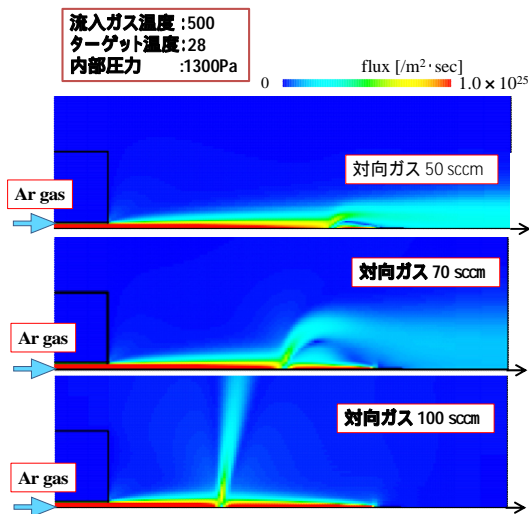
この場合に得られる Fe 微粒子について詳細に調べたが、残念ながら、このガスの渦に起因したと明確に分かる効果が見られな

った。

(2) スパッタ蒸気を移送するガス流に対向させた補助ガスを流した影響について



(a)



(b)

図 5 移送ガスに対向する補助ガスを流した影響を示すシミュレーション結果 (3次元の計算結果の断面を示す)

この場合、ターゲットの内径は5mmであったが、対向ガスは内径1mmのステンレスパイプから放出させた。(b)図から、対向ガスは移送ガスを回りに吹き飛ばしているように見える。

そこで、スパッタ蒸気の運ばれる方向を捕集器によって集め調べたところ、対向ガス流量のずれは見られたがスパッタ蒸気は移送

ガスによって運ばれていることが確認できた。

さて、この実験における目的は、移送ガスと対向ガスが衝突するところで微粒子成長が完了してほしいことである。

残念ながら、この点の実験は進んでおらず、本研究の最終目的は達することができなかったので必ず結論を得たいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

H. Sakuma, T. Taniyama, and K. Ishii: Anomalous relaxation in magnetoresistance of Fe/Fe-O granular system, IEEJ Trans. Fund. Mater., 132, pp.920-923 (2012).

査読あり

H. Sakuma, S. Sakamoto, A. Naoi, Y. Saito, and K. Ishii: Growth of Fe cubical particles on substrates during gas flow sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A, vol.30, no.6, pp. 061604/1-6 (2012). 査読あり

H. Sakuma, Y. Shidara, Y. Kagi, R. Suzuki, and K. Ishii,

Formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs Heterostructure via Surface Oxidation of GaAs Substrate,

J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 61, S1, pp.311-313 (2014).

査読あり

K. Nagamoto, T. Hara, H. Sakuma, and K. Ishii: Highly Moisture Resistant IGZO Films with a Barrier Layer for Flexible Transparent Conductive Substrates,

IEEE Transactions on Components,  
Packaging and Manufacturing  
Technology 査読あり (印刷中)

[学会発表](計 5 件)

近藤裕邦、佐久間洋志、石井清; RF パイ  
アスパッタによる Al ドープ ZnO 薄膜の  
低抵抗化, 第 2 回電気学会東京支部栃  
木・群馬支所合同研究発表会, pp.138-139  
(2012/2).

佐藤芳樹、佐久間洋志、石井清; 結晶配  
向した FePt 薄膜の規則度に関する研究,  
第 2 回電気学会東京支部栃木・群馬支所  
合同研究発表会, pp.140 (2012/2).

H. Sakuma, K. Matsumoto, A. Naoi, S.  
Sakamoto, Y. Saito, K. Ishii,  
Growth of Faceted Fine Particles by  
Gas Flow Sputtering,  
Collaborative Conference on 3D &  
Materials Research (CC3DMR), Ramada  
Jeju, Korea, pp. 618-619 (2013).

松本和真, 中村 修, 佐久間洋志, 石井  
清, 第 4 回電気学会東京支部栃木・群馬  
支所合同研究発表会, pp. 205-207  
(2014).

中村修, 福田卓也, 石井清, 佐久間洋志,  
GFS 法による鉄微粒子の作製に関する研  
究, 第 5 回電気学会東京支部栃木・群馬  
支所合同研究発表会, pp.181-184  
(2015).

[産業財産権]

取得状況(計 1 件)

名称: 磁性微粒子, その製造方法及びその  
製造装置並びに腫瘍細胞破壊用磁性微  
粒子, 細胞破壊方法, 細胞破壊装置及  
び治療装置

発明者: 佐久間洋志, 石井 清, 青島 光, 大  
平 猛

権利者: 国立大学法人宇都宮大学, 学校法人  
自治医科大学

種類:

番号: 特許第 5570131 号

出願年月日: 2009/3/9

取得年月日: 2014/8/13

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

石井 清 (ISHII KIYOSHI)

宇都宮大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30134258

(2)研究分担者

佐久間 洋志 (SAKUMA HIOSHI)

宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40375522