

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656105

研究課題名(和文)多層金属微粒子の製造実現と新機能創発への挑戦的研究

研究課題名(英文)Fabrication of multilayered metallic particles and their emergence functions

研究代表者

生津 資大(Takahiro, Namazu)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90347526

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：瞬間発熱ナノ粒子を作製するため、まず、霧化加熱装置の設計を行った。装置開発後、ポリスチレンとシリカナノ粒子から成るスラリーをミスト化し、それを加熱することで多孔質シリカナノ粒子を様々な条件で作製した。電子ビーム照射とプラズマ誘起電解法で多孔質シリカナノ粒子の還元を試みた結果、完全に還元は出来なかったものの、酸素が脱離していく様子を確認できた。今後は可能な限り酸素量を減らした後、多孔質Si粒子の空隙にTiを充填し、発熱機能を持つTi/Siナノ粒子を実現する。

研究成果の概要(英文)：In this work, new porous nano particles fabrication equipment was first designed for realizing exothermic reactive nano particles. After the development, by heating mists consisting of polymer particles and silica nano particles, porous silica nano particles were fabricated with various fabrication conditions. After the fabrication, by using electron beam irradiation and plasma-induced electrolysis techniques, we have tried to reduce silica particles to silicon particles. As the result, although the silica particles could not be completely reduced to silicon particles, atomic oxygen was gradually reduced from the particles. In future, after reducing oxygen content as low as possible, Ti will be filled in the pores in silicon particles. Then we will realize the fabrication of Ti/Si nano particles with self-propagating exothermic function.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学, 生産工学・加工学

キーワード：マイクロ・ナノ加工 発熱ナノ粒子 熱機械物性

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ粒子を用いた研究開発が盛んに行われている。例えば、セラミックス分野では、 β -SiC ナノ粒子と前駆ポリマーのポリカルボシランナノ粒子を混合して焼成することで、SiC セラミックスパーツを製造する研究 (H. Kudara, et al., J. Mater. Sci., 2011) や、ブロック重合体を用いて金とポリマーの多層ナノ粒子を生成して表面増強ラマンに応用する研究 (H. Yabu, et al., Macromolecules, 2011), 水中の金ナノ粒子を直流磁場で移動させ、癌細胞近くで交流磁場を与えて強制振動させて細胞を破壊する研究 (K. Yamada, et al., Int. Journal of Hyperthermia, 2010), などがあり、今後の発展が大いに期待できる。しかし、これらの研究開発のほとんどはナノ粒子一粒一粒が何らかの機能を有しているのではなく、単に小さいことのみを利用したものである。ナノ粒子一粒にアプリケーションに関連した機能を持たせることができれば、その利用価値は更に上昇することとなり、今後、ナノテクノロジーが多くの産業に更に積極的に取り入れられるものと期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ粒子に自己伝播発熱機能を付与するため、霧化加熱自己組織化法と金属メッキ技術を融合させた独自の多層もしくは複合金属ナノ粒子生成技術を開発する。申請者らの独自材料である自己伝播発熱多層膜 (Al/Ni もしくは Ti/Si) をナノ粒子自体の構成素材とし、発熱開始から 0.1 秒後に 200°C 程度 (総膜厚 30 μ m の多層膜の場合、1000°C に到達) の熱量を発生可能な発熱ナノ粒子を創製する。

3. 研究の方法

本研究では、ナノサイズの空間/空隙を自己組織的に生み出す技術を基に、様々な三次元形状と発熱特性を持つ発熱ナノ微粒子の実現を目指す。すなわち、多孔質ナノ粒子のある金属で形成し、その後、粒子の空隙に別の金属を充填することで、2 種類の異種金属から成る複合ナノ粒子を作る。これらの金属が例えば Al と Ni, Si と Ti のように軽金属と遷移金属の組み合わせであれば、複合ナノ微粒子は発熱機能を発現するものと考えられる。

多孔質ナノ粒子製造のため、図 1 に示すような霧化加熱法を採用する。この技術は、金属ナノ粒子とポリスチレン (PS) 粒子のミストを自己組織化した後に PS を気化することで、多孔質ナノ粒子を作ることができるものである。まず、 ϕ 10nm 程度のシリカナノ粒子と 300nm~1 μ m 程度の PS 粒子とを様々な配合で純水と混ぜ、懸濁液を作る。それを超音波霧化装置でミスト化し、窒素フローで炉内上方へ送る。電気炉には温度勾配をつけ、低温では液体の気化とシリカおよび PS 粒子の最安定構造への自己組織化およびシリカ

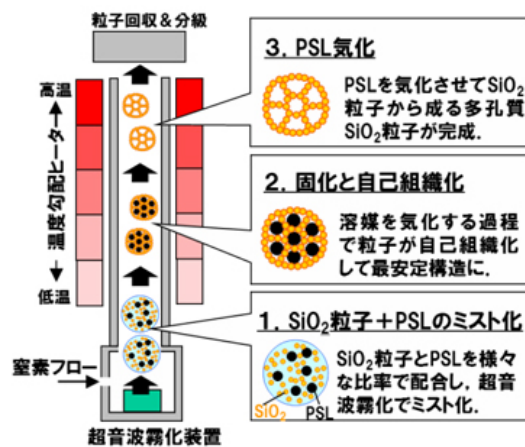


図 1 霧化加熱自己組織化法の模式図

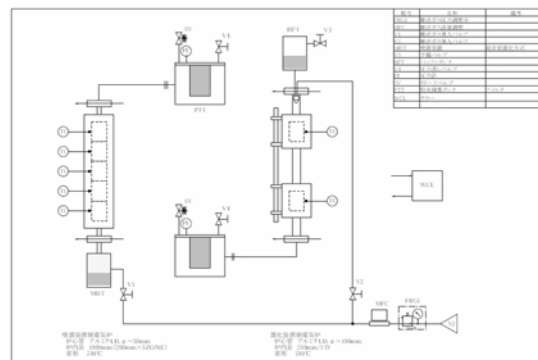


図 2 霧化加熱装置の構成図

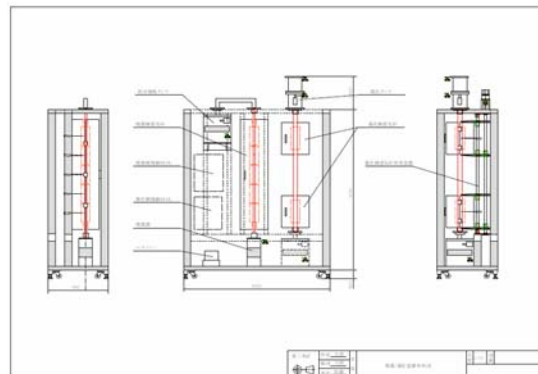


図 3 霧化加熱装置の外観図

粒子最表面の熔融による粒子間の結合力向上、等が起こる。高温では PS 粒子が気化し、結果としてシリカナノ粒子から成るフレームのみが残るため、多孔質シリカ粒子ができる。

装置の設計・製作後、多孔質シリカ粒子の安定製造条件を抽出する。その後、作製した多孔質シリカ粒子の還元を様々な方法で行う。還元が実現できれば、多孔質 Si 粒子の空隙に Ti を充填して、Si と Ti から成る複合ナノ粒子を完成させる。最後に粒子一粒の発熱性能を調べる。

4. 研究成果

図 2 に霧化加熱/噴霧加熱複合装置の構成図を示す。本研究では、多孔質ナノ粒子の製造をより確実なものにするため、霧化したミストを気流に乗せて下から上に移動させて

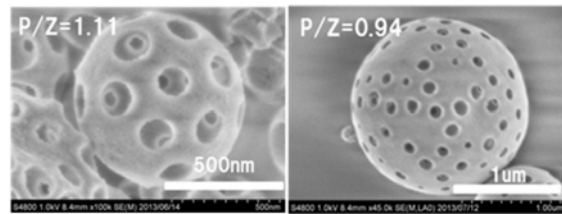


図4 霧化加熱装置外観写真

多孔質ナノ粒子化する霧化加熱装置と噴霧したミストを自由落下させて多孔質ナノ粒子化する噴霧加熱装置の2システムを設計・製作することにした。図3に、霧化/噴霧加熱複合装置の外観図を示す。いずれも縦型の霧化加熱装置と噴霧加熱装置を並列配置し、制御部は共通とした。また噴霧加熱装置の2ゾーンの電気炉は、ミストの自由落下の速度を考慮して加熱のタイミングを自由に調整できるようにそれらの位置を自由に変更できる仕様とした。架台は制御部と霧化/噴霧加熱部を一体とし、自由に移動できるようにした。

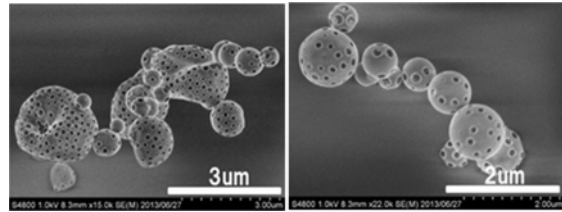
設計した霧化/噴霧加熱複合装置を組み上げた結果を図4に示す。設計通りに制御部と霧化/噴霧加熱部が1つの架台の中に順に配列されていることがわかる。設計段階では粒子捕集部はフィルタを用いたものを検討していたが、この装置で作製可能と予測された多孔質微粒子の粒径がサブミクロンもしくはそれ以下であり、それに適切なフィルタを選定できなかった。よって、暫定的に、炉心管出口に水平方向に管を伸ばし、粒子を自由落下させることで粒子の捕集と分級の双方を行う機構とした。装置導入後、各部位の調整を行った。調整はアルミナ炉心管をアクリル製の円筒部材に置き換え、水蒸気を用いて行った。すなわち、水蒸気がアクリル円筒の内壁に付着しにくいような条件の抽出を目指した。

多孔質シリカナノ粒子の粒径を変化させるためには、超音波霧化の振動数を変化させるかシリカゾル濃度を変化させることが必要である。今回はシリカゾル濃度変化による多孔質シリカナノ粒子の粒径変化を調査した。図5(a), (b)にシリカゾル0.5および4.8wt%で作製した多孔質シリカナノ粒子のSEM画像の一例をそれぞれ示す。シリカゾル濃度の増加により多孔質シリカナノ粒子の粒径が大きくなっていることがわかる。これは、ゾル濃度の増加に伴って、霧化された液滴内に存在するシリカの絶対数が増加するためである。図5(a)では、PS粒子の自己組織化による空孔が規則正しく配列しており、均質な多孔質シリカ粒子作製にはシリカゾル濃度とPSL濃度の最適値が存在することがわかった。



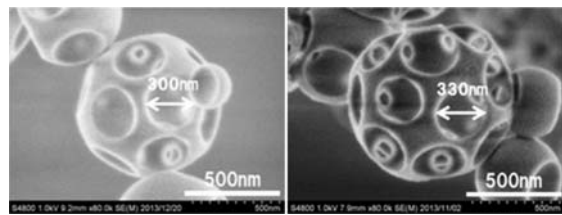
(a) SiO₂ 0.5wt% (b) SiO₂ 4.8wt%

図5 多孔質シリカ粒子作製例



(a) 流量 1l/min (b) 流量 0.4l/min

図6 多孔質シリカ粒子作製例



(a) PS 300nm (b) PS 330nm

図7 多孔質シリカ粒子作製例

図6(a), (b)に窒素ガス流量1および0.4l/minで作製した多孔質シリカナノ粒子のSEM画像の一例をそれぞれ示す。図(a)の多孔質シリカナノ粒子の形状は非球形であり、これは、窒素ガス流量が多いことにより霧化された液滴が加熱炉内に存在する時間が短かったため、自己組織化が完了する前にミスト内の水がすべて蒸発したことが原因と考えられる。一方、図(b)に示すように流量が0.4l/minと少なくなると真球状の多孔質シリカナノ粒子が増えており、球状の多孔質シリカナノ粒子の作製には窒素ガス流量は少ない方が良いことがわかった。

図7(a), (b)に直径300および330nmのPS粒子を用いて作製した多孔質シリカナノ粒子のSEM画像の一例をそれぞれ示す。SEM観察よりPS粒子径と空孔サイズがほぼ同等であることがわかる。シリカ粒子の粒径はおおよそ等しいことから、PS粒子径を変化させることで多孔質粒子の空孔径が変化し、結果として空隙率を変えることができることがわかった。

SEMの電子ビームを多孔質シリカナノ粒子に直接照射することで還元を試みた。図8(a), (b)に電子ビーム照射前後の多孔質シリカナノ粒子のSEM画像の一例をそれぞれ示す。電子ビーム照射前の空孔径はおおよそ160nmだったが、加速電圧30kVで12時間電子ビーム照射後はおおよそ110nmと約50nmも小さくなっていった。これは、電子ビーム照射によりシリカ粒子内の酸素が脱離し、粒子全体が縮小した結果と考えられる。EDXを用い

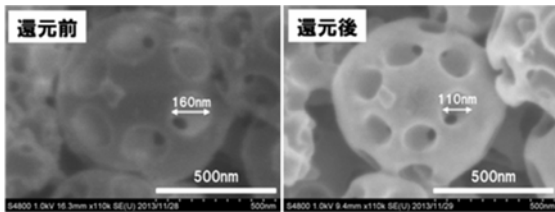


図8 電子ビーム照射前後のシリカ粒子

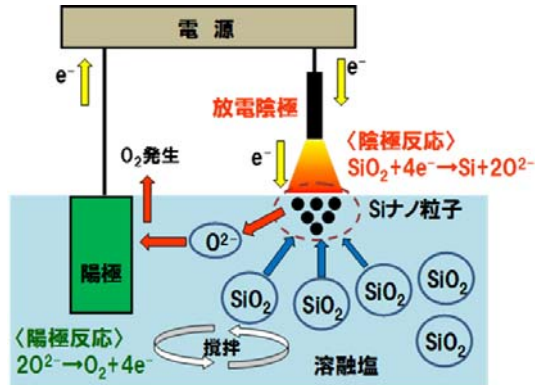


図9 プラズマ誘起電解法の模式図

た組成分析では酸素組成に大きな変化は見られなかったが、形状変化が起こっていることから還元は起こっているものと考えられる。

熔融塩とプラズマ誘起電解法を用いて多孔質シリカナノ粒子の還元を試みた。図9にプラズマ誘起電解法の模式図を示す。シリカ粉末を塩化リチウムと塩化カリウムの共熔融塩中に懸濁させ、陰極を電解浴面より上に離して設置し電解を開始すると、陰極と熔融塩浴面の間で放電が発生し、熔融塩中に電子が供給される。これにより、熔融塩中のシリカ粉末は電気化学的に直接還元されシリコンナノ粒子が形成される。図10にプラズマ電解後の多孔質シリカナノ粒子のSEM画像の一例を示す。図より、プラズマ電解後の粒子形状は多孔質形状を維持できている粒子と超微粒子の2種類を確認することができた。

粒子形状の違いが酸素組成に及ぼす影響を調べるためEDX相分離を行った。EDX相分離とは組成が同じような場所を同じ色でマッピングし色分けすることであり、似た組成の分布を可視的に見ることが出来る。図11にプラズマ電解後粒子の相分離結果を示す。赤色部分はプラズマ電解後も粒子形状に変化がなかった部分、緑色部分はプラズマ電解後に粒子が崩れた部分を示している。粒子形状に変化がなかった赤色部分の酸素組成は約47%と通常のシリカ粒子表面の酸素濃度とほぼ等しく、還元が進んでいないことがわかる。一方、粒子形状が変化した緑色部分の酸素組成は約15%と大幅に減少しており、この方法で酸素の脱離が起こり、完全ではないものの還元が進んでいることがわかった。図12にプラズマ電解後粒子形状を維持している粒子の組成分析結果を示す。この粒子は酸素組成が約27%と還元が進んでいることが

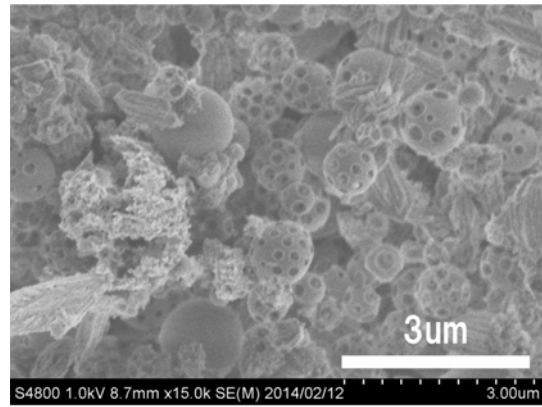


図10 プラズマ誘起電解後の多孔質シリカ

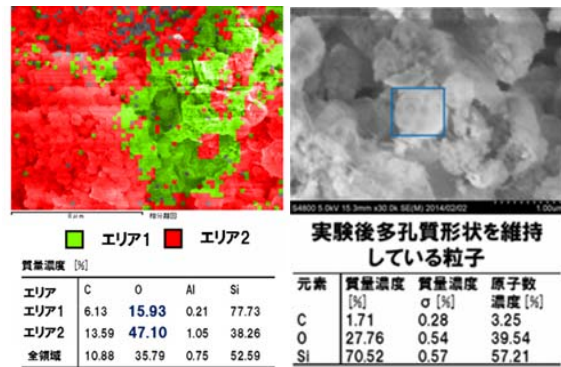


図11 EDX 相分離

図12 EDX 組成分析

確認できた。このことから、還元条件を最適化することで多孔質形状を維持したままシリカをシリコンに還元できる可能性が期待できる。

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1件)

① T. Matsuda, S. Inoue, and T. Namazu, “Self-propagating Explosive Al/Ni Flakes Fabricated by Dual-source Sputtering to Mesh Substrate”, Japanese Journal of Applied Physics. (In press)

[学会発表] (計5件)

① T. Morikaku, T. Matsuda, T. Namazu, and S. Inoue, “Low Temperature Crack-less Solder Bonding Technique Using Self-propagating Exothermic Nanolayers”, Proceedings of 3rd IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration, LTB-3D 2012, Tokyo, pp. 175-176, 2012年5月23日, 東京(日本)

② T. Fujii, T. Namazu, K. Ohtani, M. Fujii, and S. Inoue, “Mechanical Reliability of Micron-size Solder Joints Fabricated by Explosively Reacting Nanolayers”, Proceedings of 3rd IEEE International Workshop on Low Temperature

Bonding for 3D Integration, LTB-3D 2012, Tokyo, pp. 195-196, 2012年5月23日, 東京(日本)

③ S. Ito, S. Inoue, and T. Namazu, “The Size Limit of Al/Ni Multilayer Rectangular Cuboids for Generating Self-propagating Exothermic Reaction on a Si Wafer”, Proceedings of the 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers 2013, Barcelona, pp. 1927-1930, 2013年6月17日, バルセロナ (スペイン)

④ S. Minamibata, T. Namazu, K. Yoshiki, and S. Inoue, “Self-propagating exothermic reaction in Ni-free multilayer film”, Proceedings of the 12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, ISSP 2013, Kyoto, pp. 299-302, 2013年7月11日, 京都 (日本)

⑤ T. Matsuda, S. Inoue, and T. Namazu, “Micro-sized Exothermic Reactive Particles Fabricated by Sputtering to Mesh Substrates”, Proceedings of 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2013, Hokkaido, 8B-8-4, 2013年11月8日, 仙台 (日本)

〔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

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/mse/mse12/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

生津 資大 (NAMAZU TAKAHIRO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90347526

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし