

## レーザーCVD援用ナノ粒子エアロゾル3D積層造形によるセラミック構造物とその智能化

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 繁一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/7027">http://hdl.handle.net/10297/7027</a>

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656164

研究課題名（和文）レーザ CVD 援用ナノ粒子エアロゾル 3D 積層造形によるセラミック構造物とその知能化

研究課題名（英文）Research on aerosol deposition process of 3D structures and generation of ceramic particles through laser-cvd process

研究代表者

田中 繁一 (TANAKA SHIGEKAZU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：60197423

研究成果の概要（和文）：

本研究では、He ガス中でエアロゾル化した金属あるいはセラミック超微粒子を加速・集束し、それをレーザで選択的に堆積・焼結してマイクロ構造物を作成する技術およびレーザ CVD によるセラミック微粒子の生成プロセスに関する基礎的検討を行った。最初に、超微粒子流 - レーザ光同軸ノズルを用いたマイクロレーザ逐次焼結プロセスにより直径が数 10 $\mu\text{m}$  で高さが数 mm の高アスペクト比堆積物を製作できることを示した。さらに、レーザ CVD プロセスにより、気化した金属アルコキシドガスへの炭酸ガスレーザ照射により酸化チタン球状微粒子を生成できることを確認した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the generation of ceramic particles by laser CVD technology and a focused acceleration and ultra-fine particles or ceramic metal was aerosolized in a He gas, to create a structure micro sintered-selectively deposited with a laser it fundamental study was conducted on the process. Showed that the sediment can produce high aspect ratio of a few mm in height by the number of 10  $\mu\text{m}$  in diameter by laser micro sintering process using a coaxial nozzle sequential laser light - first, ultra-fine particles flow. In addition, the laser CVD process, it was confirmed that the spherical particles that can generate carbon dioxide gas laser irradiation of titanium oxide to the metal alkoxide was vaporized gas.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2500000	0	2500000
2011 年度	700000	210000	910000
年度			
年度			
年度			
総計	3200000	210000	3410000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：エアロゾルデポジション、CVD、マイクロマニュファクチャリング

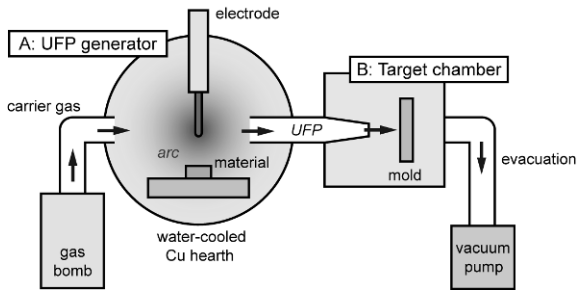
## 1. 研究開始当初の背景

MEMS に代表されるマイクロ機械が近年注目され、様々な加工法が研究されている。一方、ナノ超微粒子を用いた厚膜形成が試みられているが、超微粒子という材料単位が小さいことと、その機能を生かせば、マイクロ・

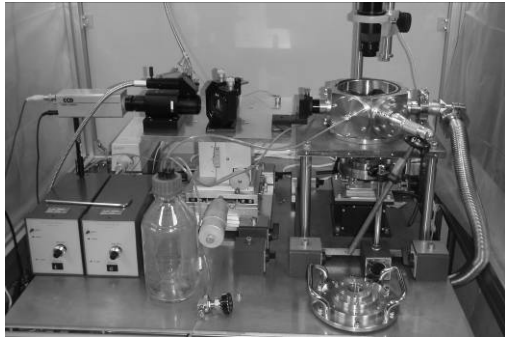
ナノ部品製作の有望な技術となる可能性がある。超微粒子を用いた類似の研究として、圧電材料の厚膜形成の試や微粒子のプラズマ熱溶射および Cold spray と称する低温溶射技術に関する研究等が進行中である。しかし、マイクロ・ナノ部品の加工への試みはま

だ少ない。提案する技術は近年の MEMS などのマイクロ機械の動向からしても今後重要性を増すのは必須である。

本研究者は、He で加速した数 100nm の金属超微粒子を図 1 のシステムを用いて融着固化させて、図 2 のようにマイクロビッカース圧痕や CD ピット等の微細形状の転写成形等を試みてきた。しかし、重要な機能をもつセラミック構造物を十分な強度で堆積造形するのは容易でない。その原因は非凝集のナノ・セラミック粒子を安定供給できないことである。そこで、レーザ CVD によりリアルタイムにナノ粒子を供給するプロセスの着想に至った。さらに、3次元構造の立体物を製作する場合には微粒子の衝突固化が不安定で十分な強度を確保し難い。これに対して、レーザで凝着を援用するシステムの採用を採用すれば高アスペクト比の構造物を連続的に自由造形できる。

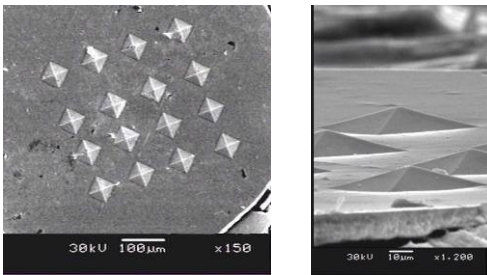


(a) アーク放電により生成した超微粒子を用いるエアロゾルデポジションプロセスの概要

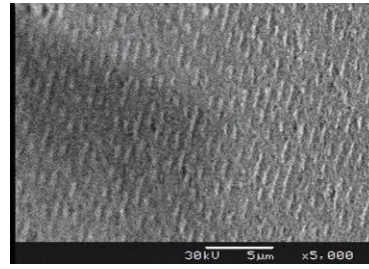


(b) 微粒子の堆積チャンバー装置

図 1 エアロゾルデポジションプロセス



(a) マイクロビッカース圧痕とその転写例



(b) CD ピットの転写例

図 2 超微粒子を用いたマイクロ転写成形

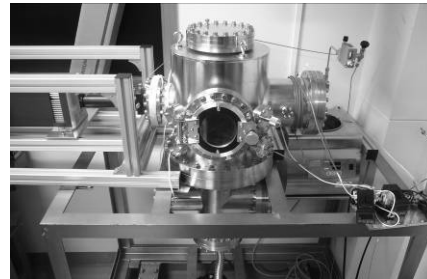
## 2. 研究の目的

「エアロゾル堆積法」とは、ナノ微粒子を気流で加速・吹付けて融着固化させる技術である。一方、セラミックはアクチュエータやセンサに利用できる重要な素材であるが、ナノ粒子の安定供給が主課題であった。当研究の目的は、(1)レーザ CVD で He 中で生成させること、および(2)微粒子がノズル内急流中でどのように振る舞うか、(3)立体構造を高強度に堆積させるレーザ援用プロセスに関する基礎的検討を進めることである。

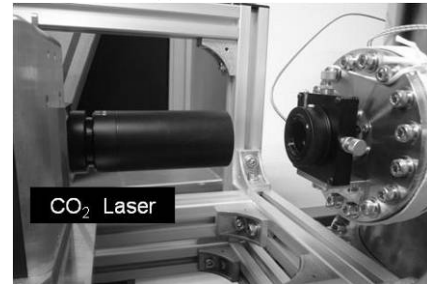
## 3. 研究の方法

### (1) レーザ CVD によるセラミック微粒子の連続生成実験の方法

本研究では、原料ガスに金属アルコキシドを CO<sub>2</sub> レーザによって熱分解して超微粒子を生成する。実験装置を図 3 に示す。レーザ光源には CO<sub>2</sub> レーザ(シンラッド製 firestarV40)を用いた。出力はレーザパルスのデューティ比を変更することにより行った。レーザ光はビームエキスパンダにより拡大したのちに集光レンズを通してチャンバー内中心へ導入される。



(a) 装置全景



(b) CO<sub>2</sub> レーザ光導入部

図 3 レーザ CVD によるセラミック微粒子生成実験装置外観

表 1 レーザ CDV 微粒子生成装置諸元

CO <sub>2</sub> laser	FirestarV40(40W)
Material : :	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
Saturated vapor pressure	
$\log_{10}P = -3425/T + 10.12$	$P$ (torr), $T$ (K)
Melting point	20°C
Carrier gas	He

(2) 微粒子流の気流中での集束に関する数値シミュレーション方法

微粒子流の気流中での集束に関して、CFD 解析コード STAR-CD Ver.3.26, を用いて考察した。図 4 と表 2 に計算モデルと条件を示す。ノズル上流配管部（上流側に 1 mm, 配管半径：3 mm）、ノズル部分および噴射領域（ノズル出口ー基板間距離：3 mm, 基板表面半径：5 mm）を計算対象とした。モデルとした領域には軸対称性を仮定して 1/8 モデルを用いて解析を行った。計算格子は中心軸部分をプリズムメッシュとし、空間領域はテトラメッシュを用いたハイブリッドモデルである。

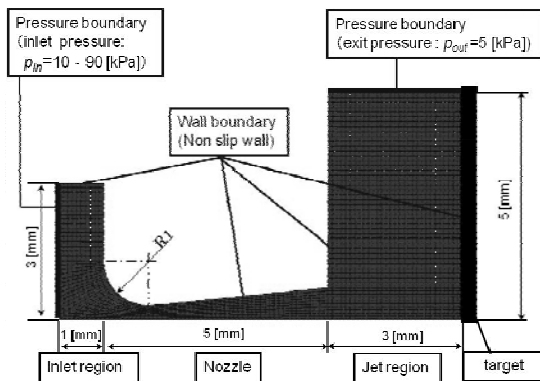


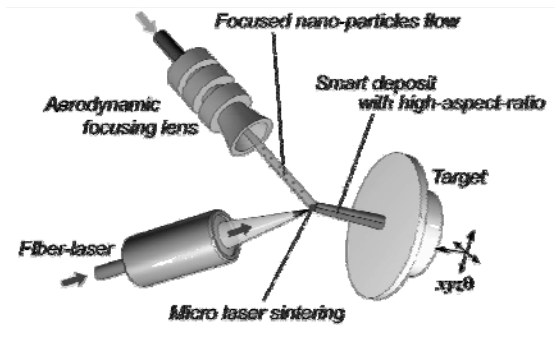
図 4 数値解析モデル

表 2 計算条件

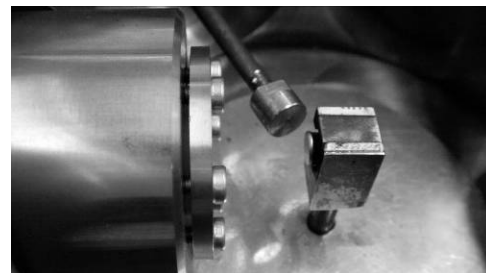
Code	STAR-CD(ver.3.26)
Flow model	Compressible steady flow
Solution method	steady state

(3) 高アスペクト比の立体構造のレーザアシスト連続堆積

超微粒子三次元構造物を得るために、微小スポットレーザを用いて超微粒子を逐次焼結していく図 5 のプロセスを導入したが、微粒子流とレーザ焦点を一致させるのは非常に難しい。そこで、本研究では図 6 のレーザ光と微粒子流を同軸配置したノズルを採用して高アスペクト比の立体構造のレーザアシスト連続堆積を試みた。さらに、同システムは図 7 に示すように 2 軸のレーザ光チルとシステムを対物レンズ前段に組み入れており、微小領域で拘束にレーザを走査できる。

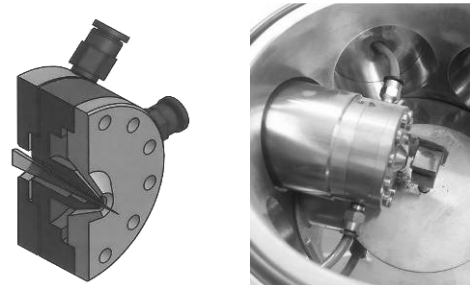


(a) レーザアシストエアロゾルデポジションの概要



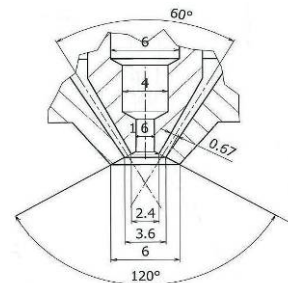
(b) 微粒子ノズル, レーザ出口外観

図 5 レーザアシストエアロゾルデポジションプロセス



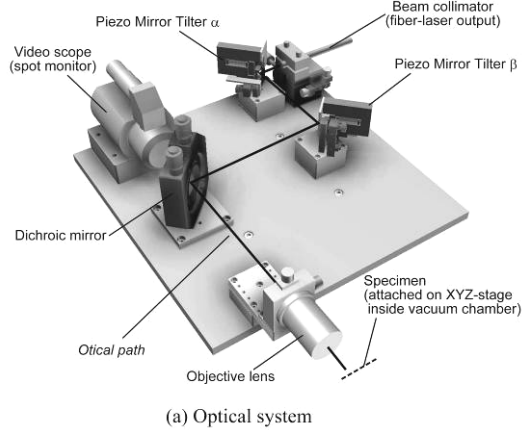
(a) 概略図

(b) チャンバー内のノズル

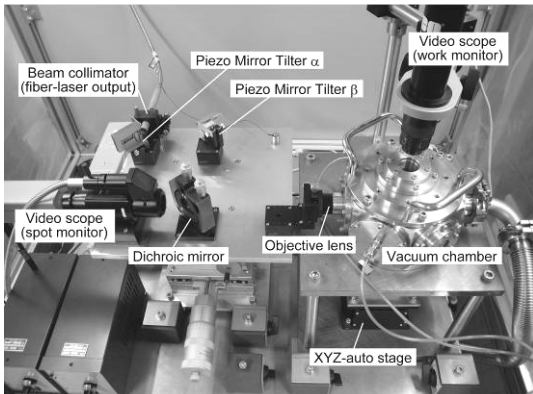


(c) 断面図

図 6 レーザ光ー微粒子流同軸ノズル



(a) Optical system



(b) Experimental setup

図7 圧電2軸走査系を組入れたレーザアシストエアロゾルデポジション装置全景

#### 4. 研究成果

(1) レーザ CVD によるセラミック微粒子の連続生成(二酸化チタン超微粒子生成)

図8は,  $Q=50\text{sccm}$ ,  $D=95\%$ とした場合の結果である. 一部に, 整った球形のミクロン・サブミクロン粒子が得られた.

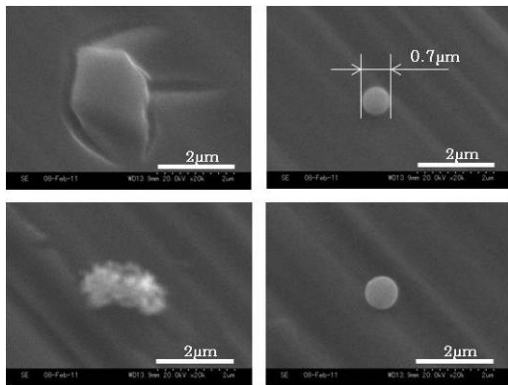


図8 レーザ CVD によりチャンバー内で生成したセラミック粒子( $Q=200\text{sccm}$ ,  $D=95\%$ )

レーザ CVD 装置を用いて酸化チタンとみられる微粒子を多数生成することに成功した. この材料の気化条件を満たす条件を変更して, レーザ CVD 装置を用いた微粒子生成実験を

行い, レーザ CVD 装置を用いた酸化チタン微粒子の生成に最も適した条件を検討した. 表3に用いた気化条件を示す. また, SEMにより取り込んだ図7のような700倍の画像を用いて, 画像処理により粒子数を計測した.

表3 実験条件

$Q$ [sccm]	$t$ [°C]	$P_c$ [Pa]	$u$ [cm/sec]	$X$ [mg/min]
10	40	1000	1.8	3
10	60	700	2.8	19
10	60	1000	1.9	12
10	60	1500	1.3	8
10	80	1000	2.1	69

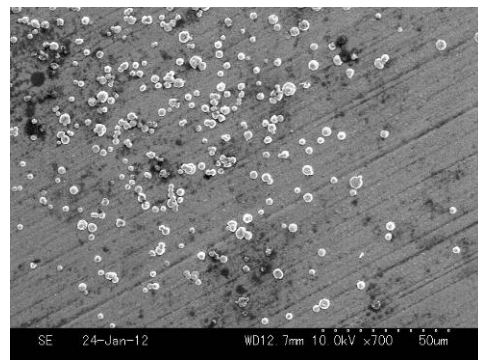


図9 レーザ CVD によりチャンバー内で生成したセラミック粒子の取込み原画像 ( $Q=10\text{sccm}$ , Pressure in chamber:  $P_c=700\text{Pa}$ , temperature of cylinder  $T_c=60^\circ\text{C}$ , laser irradiation interval:  $t=4\text{min}$ )

図10は, チャンバー内圧を  $1000\text{Pa}$ , レーザ照射時間を4分とし, シリンダ温度を変えた場合の粒度分布図である. シリンダ温度が  $60^\circ\text{C}$ の場合に粒子数が最も多いが, これは  $60^\circ\text{C}$ の場合の  $1.0\mu\text{m}$ 未満の微粒子の生成数がとくに多いため,  $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子はシリンダ温度が低いほど生成数が増える傾向がある.

図11は, シリンダ温度を  $60^\circ\text{C}$ , レーザ照射時間を4分とし, チャンバー内圧を変えた場合の結果である.

チャンバー内圧が  $1000\text{Pa}$ の場合に, 粒子数が最も多いが, これも  $1000\text{Pa}$ の場合の  $1.0\mu\text{m}$ 未満の微粒子の生成数が多いため,  $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子は, チャンバー内圧が低いほど生成数が増える傾向がある. また, チャンバー内圧  $=700\text{Pa}$ , シリンダ温度  $=60^\circ\text{C}$ の場合と, チャンバー内圧  $=1000\text{Pa}$ , シリンダ温度  $=40^\circ\text{C}$ の場合を比較したとき, 粒子数はほぼ同じであるが,  $1.0\mu\text{m}$ 以上の径の微粒子がより多いのはチャンバー内圧  $=700\text{Pa}$ , シリンダ温度  $=60^\circ\text{C}$ の場合である.

図12は, シリンダ温度を  $60^\circ\text{C}$ , チャンバー内圧を  $1000\text{Pa}$ とし, レーザ照射時間が1分と

4分の場合の結果である。レーザ照射時間を短くすることで生成される粒子数が減っているの、微粒子生成の反応が瞬間的ではなく連続的に起きているのは明らかである。また、時間が増えるほど大きな径の微粒子が多く生成されているが、粒子どうしが凝集して大きな微粒子に成長することがわかる。

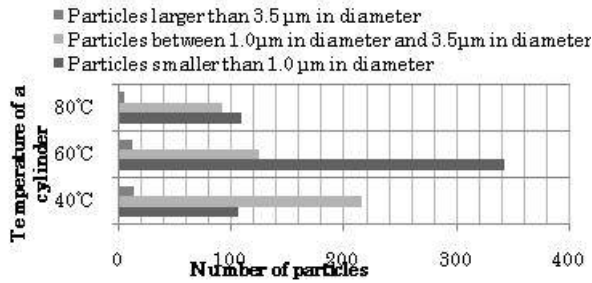


図10 微粒子サイズの分布  
(Temperature of a cylinder  $T_a$ : 40, 60, 80)

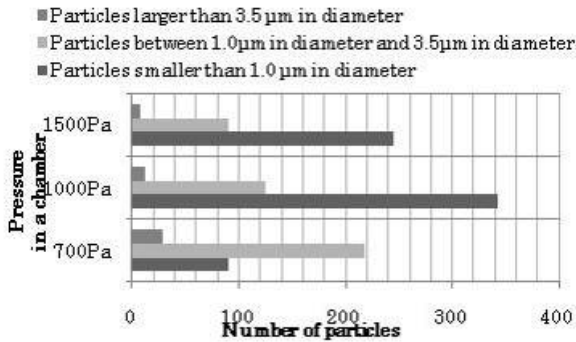


図11 微粒子サイズの分布  
(Pressure in a chamber  $p_c$ : 700Pa, 1000Pa, 1500Pa)

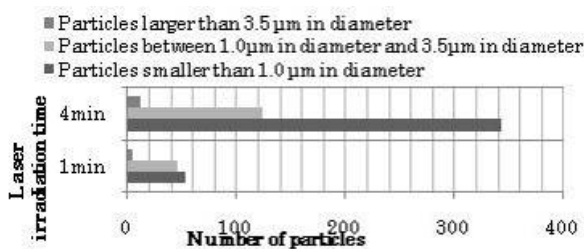


図12 微粒子サイズの分布  
(Laser irradiation time  $T_r$ : 1min, 4min)

テトラ-iso-プロポキシチタンが安定して気化できる条件 (キャリアガス流量: 10sccm, シリンダ温度: 40°C~80°C, チャンバー内圧: 700~1500Pa) を満たすとき、レーザ CVD 装置を用いて酸化チタンの微粒子を連続的に多数生成することができる。

レーザ CVD 装置を用いてテトラ-iso-プロポキシチタンから酸化チタンの直径 1.0 μm 未満

の微粒子を生成するときキャリアガス流量を 10sccm, シリンダ温度を 60°C, チャンバー内圧 1000Pa とすると最も効率的に生成できる。レーザ CVD 装置を用いてテトラ-iso-プロポキシチタンから酸化チタンの直径 1.0 μm 以上の微粒子を生成するときキャリアガス流量を 10sccm, シリンダ温度を 60°C, チャンバー内圧 700Pa とすると最も効率的に生成できる。

## (2) 微粒子流の気流中での集束に関する数値シミュレーション

図13はラバルノズルを通過して平板に到達する微粒子の軌跡を商用コード Star-CD を用いて計算した結果である。適切な条件であれば慣性の小さい超微粒子はラバルノズルにおいて短時間に加速されてターゲットへ向かって直進する。しかし、平板上のよどみ域で減速する傾向があり十分な凝着を達成できない可能性がある。

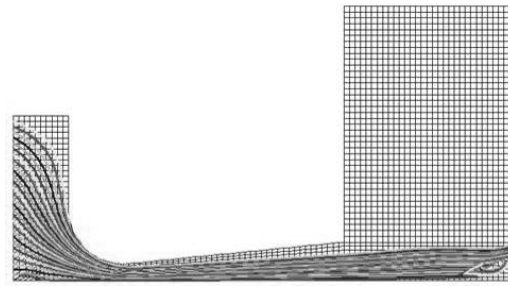


図13 微粒子の気流中での挙動に関する数値シミュレーション計算結果

## (3) 高アスペクト比の立体構造のレーザアシスト連続堆積

レーザ出力  $P=5-20W$ , 照射回数  $N=1$  回, 照射時間  $T=3s$  とした場合の堆積物を図14に示す。  $T=3s$  程度連続照射を行うことで、微小タワーが得られ、堆積物の直径は概ね出力に比例する。また、Co 堆積では予熱時間が必要であり照射開始から堆積開始までに 1~2s 程度を必要とする。

$P=10W$ ,  $N=10$  回,  $T=0.01-0.05s$  のパルス照射により作成した堆積物の形状を図14に示す。照射時間の増大は球状堆積物の直径の増大をもたらす、タワー形成は行われない。

$P=20W$ ,  $N=10$  回,  $T=0.1s$ , 照射間隔  $I=1s$ ,  $2s$  とした場合の堆積物を図14に示す。  $I=1s$  においては、直径約 46 μm の球状堆積にとどまり材料の飛散が見られたが、  $I=2s$  においては材料の飛散はなく高さ約 575 μm の微小タワーが得られた。冷却時間が 1s 程度では、堆積物が過熱状態になってしまい、飛散が発生しやすくなると考えられる。一方図15は  $P=10W$ ,  $T=0.05s$ ,  $I=0.2s$  とした場合の堆積物であるが、こちらでも高さ約 404 μm の微小タワーが得られている。適切なレーザ出力と照射

時間によれば、照射間隔が 100ms オーダーでも過熱状態になることなく堆積が可能であり、より時間効率をあげることができる。次節以降、パルス照射については 100ms オーダーの照射間隔とする。

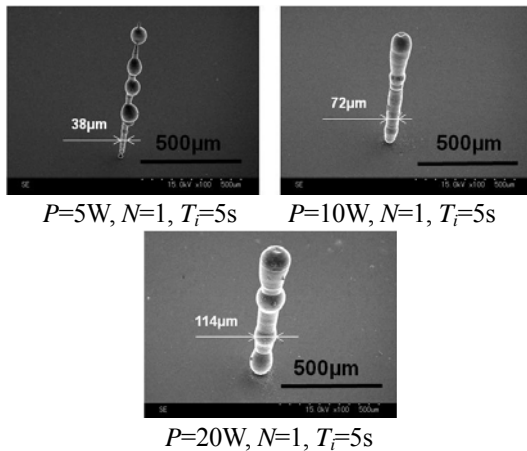


図 14 連続するパルス照射により得られたト堆積物形態

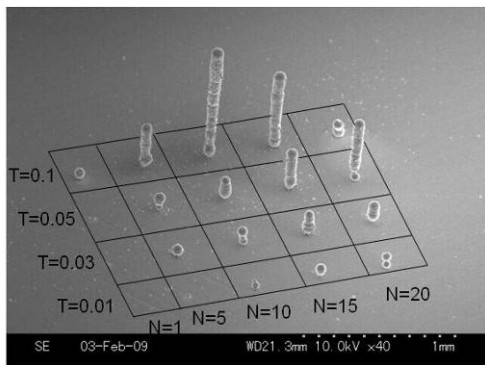


図 15 照射時間と照射回数が高アスペクト堆積物の高さに及ぼす影響

図 16 は、 $N=1$  回、 $T=10s$ 、 $v=500\mu m/s$  とした場合の堆積物を示す。堆積物下から 1/3 程の位置からターゲット後退が開始した。比較のため同様の照射条件でターゲット後退なしの場合の堆積物を図 16 に示す。後退開始まではこれまで同様のくびれが見られるが、後退中の部分は直径が一定であり、表面も非常に滑らかである。また、堆積物高さに関しても、後退なしの場合が約  $943\mu m$  であるのに対し後退ありでは約  $2110\mu m$  と、2 倍ほどになっている。ノズル-ターゲット間の初期位置での距離が約 2mm であり、従来はそれ以上長大な堆積物は作成できなかったが、その堆積限界がなくなるため基板の可動範囲であれば自由に造形できる。

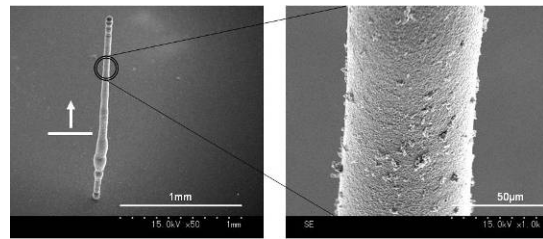


図 16 高アスペクト針状堆積物とその表面性状

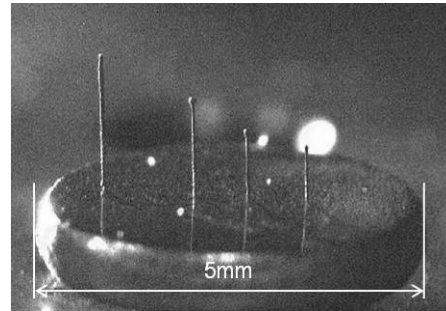


図 17 リベット頭部に形成された高アスペクト針状堆積物

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

田中, 前島. レーザ・アシスト超微粒子エアロゾルデポジション法に関する研究日本機械学会東海支部講演会, 2010.8.1, 名古屋.

NAKAMURA H, TANAKA S, KUBOTA Y, YAMAMOTO M and YOSHIKAWA F, Gas blow-assisted 3D laser process for machining zirconia crowns, IADR, 2011.3.17, San Diego

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 繁一(TANAKA SHIGEKAZU)  
静岡大学・工学部・教授  
研究者番号：60197423

### (2) 研究分担者

中村 保(NAKAMURA TAMOTSU)  
静岡大学・工学部・教授  
研究者番号：70023322

早川 邦夫(HAYAKAWA KUNIO)  
静岡大学・工学部・准教授  
研究者番号：80283399

### (3) 連携研究者

中村 英雄(NAKAMURA HIDEO)  
東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・助教  
研究者番号：60172425