プロジェクト報告「複合機能化への材料協調設計」

粒子制御配列法による材料の機能複合化 —粒子配列技術—

渡 辺 龍 三* 川 崎 亮**

* 東北大学教授;大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉02)

** 東北大学教授;大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻

Harmonic Design and Fabrication of Functional Composite Materials by Controlled Particle Assembling —Development of Assembling Methods—; Ryuzo Watanabe*, Akira Kawasaki** (Department Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *particulate technology, sintered composite, particle assembling, micro device, percolation design, bismuth-antimony, thermoelectric device*

2002年2月7日受理

例を紹介する。

1. はじめに

複合材料の製造に好んで用いられる粉体加工法の複合組織制御は、一般に異種粉体の混合の原理に基づいている。すなわち適当な条件下では、粉体は重力や界面エネルギーの影響をあまり受けずに、均一に混合することがこの場合の組織制御の基本となっている。したがって、物質種を選ばずに混合できるので多種多様な複合組織が得られるわけである。しかし、一方において、粉体の混合は構成種の均一な分散を目指すものであり、原則として規則的な構造を作ったり、材料に異方性を付与するには適さない。著者らは、粉体プロセスにおけるこの限界を取り払うべく、粒子一個一個をあらかじめ決められた位置に配置し、制御された複合構造を形成することにより、新規な機能特性を発現させる粒子制御配列法を提案し、これまでそのプロセス開発に取り組んできた。一つはサイズのそろった球形粒子の制御配列による複合構造あるいはマイクロデバイスの構築、もう一つは粉体スラリーを用いたディスペンサー方式による複合構造の構築である。具体的には、金属およびセラミックス単分散粒子の作製⁽¹⁾、単分散粒子の制御配列技術の開発、ディスペンサー方式による複合配列体の作製技術の開発とそのための粉体スラリーの調製、粒子配列体の粒子間ボンディング形成条件の解明、粒子配列複合体の特性評価などの研究項目より成り、順次あるいは一部並行して研究を進めてきた。

本稿ではそのうち、単分散粒子を用いた制御配列技術について解説し、あわせてボンディング形成および特性評価の一

2. 単分散粒子の制御配列

小さな粒子を決められた位置に正確に並べるために、著者らは吸引ペンによる粒子搬送方式⁽²⁾、線状溝への落とし込み方式およびテンプレートへの流し込み方式を試みた。図1(a)に吸引ペン方式による配列模式図を、図1(b)にその装置主要部を示した。本配列装置は、粒子供給パレットおよび配列パレット、供給パレットから粒子を一個一個つまみ上げ配列パレットへ搬送して定められた位置へ配置する吸引ペン、および平面配列体を積層するための積層バケットよりなる。供給パレットは3種類の粒子をストックする事ができるようになっている。一方、配列パレットは粒子のサイズに見合った孔が穿たれており、背面から吸引により配列した粒子が固定されるようになっている。格子点の数は最大20×20であり、計400個の粒子を配列することができる。図2に直径0.5 mmのベアリングボールとジルコニアボールを11:29の割合で乱数を使って無秩序に位置を指定して並べた例を示した。吸引ペン方式によれば、規則的な粒子配列構造から無秩序なものまで自在に配列を制御できるが、吸引ペンの内径や、位置決め精度などから現状では粒径数100 μm程度が限界である。

図3に模式的に示した線状溝への落とし込み方式は、吸引ペン方式におけるサイズの制限を緩和するために考案したものであり、この方式によれば数10 μm程度の粒子まで線状に配列することができる。この方式では、線状配列体に一度

図1 吸引ペンによる粒子搬送方式, (a) 模式図, (b) 装置主要部(①吸引ペン, ②配列パレット, ③供給パレット, ④積層バケット).

図2 吸引ペンによる配列例(直径 0.5 mm のペアリングボールとジルコニアボール).

軽いボンディング処理を施してから平面配列することになる. 一方, テンプレートへの流し込み方式は, プロセスを模式的に図4に示したが, 相補完する孔列を作り込んだ2枚

図3 線状溝への落とし込み方式模式図.

図4 テンプレートへの流し込み方式.

のテンプレートに粒子を流し込み, 配列状態をテンプレート裏側からの吸引で固定した後, 重ね合わせて平面的複合構造を作る. 三次元構造は平面配列体を積層して作る. テンプレートはシリコン基板に写真リソグラフィーにより穿孔加工して作製した. 一辺が 10 mm で 50×50 の正方配列とし, 直径 $200 \mu\text{m}$ の球形粒子を用いると密な配列状態になるようにした. 図5(a)にテンプレートにパルスオリフィス噴射法⁽¹⁾による Bi-Sb 粒子を一部配置した状態を示し, 図5(b)に補完的な孔列をもつ2枚のテンプレートに Bi-Sb 粒子を流し込み配列した例を示す. 二つの平面配列体が重ね合わせにより一つの複合構造を形成することがわかる. この流し込み方式は, 適当な懸濁液を併用すれば数 μm 程度の粒子にも適用可能と考えられ, 粒子制御配列法の可能性を大きく広げるものであるが, 各層に構成成分の数だけテンプレートが必要となり, 相当時間のかかる準備作業を要する. なお, 原料粒子のサイズのばらつきが大きい場合, 配列体における各列の長さには差が生じ, 正方配列が大きくゆがみ正常な粒子接触が得られないおそれがある. そこでこの点を確かめるために, 初期粒径にパルスオリフィス噴射法に付随するばらつきを与え, 平面配列シミュレーションを行った⁽³⁾. その結果, 各列

(a)

流し込み配列 A

流し込み配列 B

(b)

図5 テンプレートへの粒子の配列, (a) 拡大図, (b) 補完的な孔列への粒子配置.

全長のばらつきは正方配列一辺の長さの高々5%以内に収まり, 粒子接触部が大きくずれることはないことを確認している.

3. 粒子間ボンディングの形成

粒子配列体を機能材料化あるいはマイクロデバイス化する場合, 一般には粒子間に焼結などによりボンディングを形成させる必要がある. 同一種の粒子間には結晶粒界をもつネックが形成される. 合金系では偏析が起こったり, 異種粒子間には通常異相界面が形成されるが, 構成種の組み合わせによっては液相や金属間化合物のような第3相が形成される場合もある. このような粒子結合形態は材料機能におけるキャリアやフォノンなどが関与する輸送特性に大きく影響すると考えられ, その制御にはとくに注意を払う必要がある. 図6はBi-Sb球形粒子の線状配列体を, 570 K, 1 h, Ar-H₂ ガス気流中で焼結して得られた粒子間ボンディングである. この場合の焼結温度は全率固溶系であるBi-Sb合金の液相線と固相線の間温度であり, Biリッチの液相が粒間接触部に流れ込みボンディングを形成したものである. 焼

図6 粒子間ボンディング処理されたBi-Sb粒子の線状配列体(マーカーは1 mm).

結条件を適当に選ぶことにより, 均一な粒子間ボンディングが得られることがわかる. ただし, 粒子間結合部の成分偏析がこの系における熱電変換特性に悪影響がある場合は, ボンディング形成後さらに適当な均一化処理が必要となる. 著者らは粒子列に対して放電焼結を施し⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 初期凝固組織を維持しつつ偏析のない粒子間ボンディングを得ている.

4. 粒子配列体のサイズ

配列粒子数が小さく比較的粒径が大きい配列体は、たとえばフォトリソグラフィのような一種のマイクロデバイスやマイクロマシンパーツのような用途に向いている。粒径がより小さく、従って多数の粒子からなる配列体は、本プロジェクトが目指す材料機能特性の発現に適していると考えられる。それでは一体どの程度の個数があれば材料としての特性が発現するのかということについて、複合構造の主として電気的あるいは熱的な特性に大きな影響を及ぼす複合粒子系のパーコレーション挙動をシミュレーションにより調べてみた⁽³⁾。まず、 $n \times n \times n$ ($n=8, 10, 12 \dots$) の立方格子を考えそこに2種の粒子を無秩序に配置し、組成比を変えてパーコレーションクラスタの存在確率を求めた。その結果、 $n=12$ ではほぼ滑らかなパーコレーション遷移曲線が得られ、遷移曲線の変曲点として求めたパーコレーション閾値も0.36となり、単純立方格子に対する理論値の0.3117に近い値となった。つまり、著者らが現在開発している $10 \times 10 \times 10 \sim 50 \times 50 \times 50$ の粒子配列格子は、とくに伝導特性に関わる材料機能を目指す場合には十分なサイズということができよう。

5. 粒子配列体の機能発現

ボンディング処理を施した粒子配列体の機能発現は、構成粒子それ自体の特性はもとより、配列複合構造、粒子間ボンディングの状態などに依存すると考えられる。これらについては現在考察中であるが、粒子を並べてボンディングしたものが現実にはバルク材料と同様な材料機能を発現するのかという点を確認する意味で、BiSb 粒子の線状配列体についてゼーベック係数、電気抵抗、キャリア濃度およびホール係数の測定を試みた⁽⁵⁾。パルスオリフィス噴射法で作製した直径500 μm の Bi-16 at% Sb 粒子を10個線状に並べて放電焼結によりボンディング処理⁽⁴⁾⁽⁵⁾を施した後、エポキシ樹脂で固定し、長手方向に沿って粒子中心面が表に出るように研削・研磨して供試体とした。ゼーベック係数の測定は、図7に模式的に示したように、配列体両端に温度差を与え、両端の粒子に接触させた探針により温度差および熱起電力を測定した。その結果、本粒子配列体のゼーベック係数として約83 $\mu\text{V}/\text{K}$ というのが得られた。この値は単結晶のゼーベック係数の報告値90 $\mu\text{V}/\text{K}$ ⁽⁶⁾⁽⁷⁾と比べてわずかに小さい程度である。一方、電気抵抗、キャリア濃度およびホール係数は、図8に示したようなマスク金蒸着により電極を形成した試料について測定した。測定の詳細はここでは省略するが、電気抵抗、キャリア濃度、ホール係数およびホール移動度に対して、それぞれ $2.4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $-3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$, および $1.3 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られた。以上の熱電特性測定値は粒子配列体が構成成分の本質的な材料特性を反映した機能特性をもつことを示している。

図7 Bi-1.6 at% Sb 粒子配列体のゼーベック係数の測定模式図。

図8 Bi-1.6 at% Sb 粒子配列体の電気抵抗、キャリア濃度、ホール係数の測定のための結線図。

6. おわりに

粒子制御配列による機能複合化と新規機能発現の探索の研究は、ようやく複合構造構築のための技術的な展望を得た段階である。著者らが現在開発しているいくつかの方法は、それぞれ、原料粒子の性状、配列体のサイズ、粒子間ボンディングのための条件、さらには得られる複合構造の形態など様々な点で異なっている。比較的粒子数が少ないマイクロマシンやフォトリソグラフィなどのマイクロデバイスへの応用から多数の粒子の配列が必要と考えられる電気・磁気的複合材料機能への応用など、目的とする機能に応じて配列技術を完成させていきたいと考えている。

文 献

- (1) 市来浩一, 川崎 亮, 康 燕生, 渡辺龍三: まてりあ, 41(2002), 166-169. (本特集)
- (2) R. Watanabe, K. Ichiki, T. Hayama and A. Kawasaki: Material Science Forum, 308-311(1999), 19-24.
- (3) 福島雄司: 東北大学修士論文, (2001).
- (4) 康 燕生, 川崎 亮, 市来浩一, 渡辺龍三: 日本金属学会秋期大会講演概要, (2001), p. 359.
- (5) 川崎 亮, 康 燕生, 渡辺龍三, 市来浩一: マテリアルインテグレーション, 14(8)(2001), 51-55.
- (6) S. Tanuma: J. Phys. Soc. Japan, 16(1961), 2354.
- (7) G. E. Smith and R. Wolfe: J. Appl. Phys., 33(1962), 841-846.