

論文の内容の要旨

論文題目 ミストジェットを用いた Si 微粒子吐出に関する研究

氏 名 横山 吉典

第 1 章. 序論

本研究の目的は、サブミクロンサイズの大きな Si 微粒子（結晶）を必要な個所に堆積させることである。そのために、微小液滴の中に Si 微粒子（結晶）を入れて吐出する技術の確立を目指す。この技術によって、フレキシブル基板の必要な個所のみ、結晶の Si 微粒子を吐出して堆積することが可能になる。結晶の Si 微粒子により近赤外光を受光できるようにもなり、Si 微粒子の不要な個所でフレキシブル基板を折り曲げることも可能となる。

Si 微粒子(結晶)を微小液滴の中に入れて必要な箇所に吐出し堆積させる手法には、主に凝集と純度に関する課題がある。Si は容易に酸化されるため、Si 微粒子はすぐに自然酸化膜が形成され、絶縁されてしまう。その上、基板に吐出後、液滴の蒸発時に液滴のエッジにピン止めされて、Si 微粒子が凝集すると、その微粒子間の自然酸化膜を還元できない。結果、微粒子を堆積させても、そのままでは、電気特性を評価できない。また、高純度な Si 微粒子を不純物なく堆積させることができないと、電気特性が劣化するという課題がある。

Si 微粒子の凝集を防ぐためには、吐出する液滴が小さいほうが、液滴の蒸発時間が短縮し、凝集を抑制する効果がある。このため、非常に小さい液滴を吐出できる方法としてミストジェットを提案した。プリンターとして開発されたミストジェットは、圧電素子から発生させた振動を吐出液体に超音波として伝達し、集束超音波とノズルを併用して、キャピラリー波を発生させ、10 MHz という低い圧電素子の共振周波数で、2.5 μm の液滴群として吐出可能な技術である。しかし、これは、微粒子を含まない液滴（染料インク）だけ

の吐出であり、微粒子の吐出は実現されていない。従って、本研究の課題は、サブミクロンサイズの高純度な結晶 Si 微粒子を吐出することである。

第 2 章 原理・設計・製作

ミストジェットでは、圧電素子から発生させた超音波圧力を放物面反射板とノズルを使用して集束し、ノズルエッジにピン止めされた液体表面を加振し、キャピラリー波を発生させている。このキャピラリー波の固有振動数と、圧電素子による超音波の振動数が一致したときに、キャピラリー波の振幅が大きくなり、非常に小さなミストが吐出していることを原理として示した。

Si 微粒子を結晶として使用するためには、キャリアの移動度が単結晶 Si 並みになるといわれている 100 nm 以上が必要である。サイズが数 μm と大きくなると、すぐに沈殿し所望の位置に堆積できない。従って、サブミクロンから 1 μm 程度の Si 微粒子がよい。このサイズの微粒子を吐出するためには、液滴サイズは 2, 3 μm 程度がよいと考えられる。

また、高純度 Si 微粒子を吐出するために、Si 微粒子と接触するミストジェットヘッドの超音波を集束する放物面反射板やノズルを、吐出する材料と同じ高純度 Si で作製する。脆性材料のため Si 放物面反射板の機械加工精度は、SUS より落ちる。しかし、5 MHz の水中の超音波の波長 300 μm の反射板と考えると、波長の 1/10 程度の十分な精度はあることを検証した。さらに、ノズルエッジはキャピラリー波の生成時に固定端となり、液面がピン止めされる必要があり重要な個所である。キャピラリー波の波長は 5 MHz で 2.6 μm であるので、単結晶 Si の結晶異方性ウエットエッチングにより作製したノズルを適用すれば、波長より十分小さいノズルエッジを作製できることを確認した。

第 3 章 ミスト吐出の基礎特性

上向きに吐出したミストの液滴径分布をレーザー光散乱方式粒度分布測定装置により測定し、作製したミストジェットヘッドの比較を行った。Si 製 $\Phi 6$ mm 開口放物面とノズルのヘッドで、基本周波数が高くなると、吐出液滴径が小さくなり、キャピラリー波の波長と同程度の SMD 値（体表面積平均径）をもつミストが吐出できることを検証した。比較検討により、Si 微粒子吐出には、Si 放物面と結晶異方性ウエットエッチングによる Si ノズルを使用することとした。また、Si 微粒子の吐出に使用するヘッドの基本周波数は、平均液滴径 2 μm のミストを吐出した $\Phi 6$ mm 開口放物面の 5 MHz、 $\Phi 20$ mm 開口放物面の 2 MHz を選定した。また、このミスト吐出の現象を、運動エネルギーと表面自由エネルギーの関係から考察した。

第 4 章 Si 微粒子吐出

高純度合成石英製の遊星ミルを使用し、湿式（純水中）で結晶 Si を粉碎し、高純度 Si 微粒子を作製した。粉碎時に微粒子が、ボールやミルに接触しても、混入する元素は、Si

と O だけなので、高純度 Si 微粒子を作製できると考えられる。純水中で粉碎しており、粉砕面も純水に触れるとすぐに自然酸化膜を形成するので、微粒子表面が親水性になるため、分散剤という不純物も必要ない。

CR 内の大気中環境で、この高純度 Si 微粒子分散水を Si 製ミストジェットヘッドで吐出し、Si 微粒子を堆積させた。この堆積物の不純物量を ICP-MS で分析し、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度であることを検証した。さらに、Si 微粒子分散水を使用して、ステージ温度 100°C、移動速度 60 mm/s、400 μm ピッチでパターンニング吐出を実施し、200 μm 程度の分解能があることを検証した。ステージ温度 100°C で堆積できるため、フレキシブル基板に対しても堆積できる可能性を示唆することができた。さらに、膜状に堆積させた Si 微粒子を FT-IR にて評価した結果、厚みに対して自然酸化膜量が増加し、また、水素結合により微粒子が堆積していることを確認した。

第 5 章 微粒子膜の特性評価

石英ガラス基板上に Si 微粒子をミスト吐出後、真空チャンバー内で、表面の自然酸化膜を還元し、アモルファス Si を成膜して作製した Si 微粒子膜の特性を評価した。その結果、n 型 Si 微粒子膜では、近赤外領域ではアモルファス単体膜の 4.5 倍の光伝導度を示し、結晶の Si 微粒子がアモルファス Si の膜内で機能できることを示唆している。さらに、p 型 Si 基板の上に、n 型 Si 微粒子膜を作製した結果、光電流は照度に対して比例しており、フォトダイオードとして機能する可能性を示唆することができた。

第 6 章 結論

本研究によって、Si 微粒子（結晶）を所望の位置に堆積させるために、以下の 2 点の結論が導かれた。サブミクロンサイズの結晶 Si 微粒子が平均 2 μm 径の微小液滴（ミスト）に含有され、60 μm ノズルから吐出したのは、ノズルエッジの鋭角化により、液面がピン止めされ、液面のキャピラリー波の固有振動数の高次のモードで、微小液滴を形成するためである。さらに、堆積した結晶 Si 微粒子が不純物 1 ppm 程度を実現できたのは、ヘッド材料を吐出材料と同じ高純度な結晶 Si で作製し、高純度な合成石英製遊星ミルにより、高純度な Si 微粒子分散水を作製したためである。