

精密制御した固液・気液・固固界面でのオペランド分析プラットフォーム創出

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所研究科

山口 明啓*

1. はじめに

燃料電池は、排出するものが究極的には水のみなので、環境負荷が小さいエネルギー蓄積・発電などへの展開に注目されている。しかし、自動車用燃料電池は、なかなか実現しない。その理由は、触媒に Pt や Pd 等の貴金属を用いているためである。Pt の埋蔵量から考慮すると、現在のすべての車を燃料電池に置き換えることができない。そこで、Pt や Pd に代わる触媒の探索が世界中で行われている。新しい水素発生触媒が探索されている他、酸素発生反応に着目するグループも出現してきた。例えば、オレゴン大学のグループから、ニッケル・鉄酸化物 $Ni_{1-x}Fe_x(OH)_2/Ni_{1-x}Fe_xOOH$ 薄膜における酸素発生反応の X 線回折実験を電気化学反応中に行うことで、Fe 不純物が NiOOH (β 型と γ 型が存在) の層間に入り込んで結晶化する際に、大きな酸素発生反応を起こすことを発見した報告などがあった。

また、着剤は異種材料を接合する用途で良く用いられるが、機械的結合だけではなく、表面同士が相対する界面では物理的結合及び化学的結合が働いている。日常的な摩擦現象においても、界面での物理・化学的結合に関する事象は、当然のごとく発生しているが、原子・分子レベルで何が起きているのか？認識している人は少ない。

接着・接合だけに留まらず、同じような物理現象や化学現象は、電池の固液界面電極反応や燃料電池での電極反応、マイクロギアにおける摩擦など身近なところで起きている。特にそれらの物理的あるいは化学的特性に大きく影響を与えるのは、触媒の例でもわかるように、界面付近での電子状態や化学結合状態である。逆に、この界面付近での物性を理解し制御することができれば、電池の特性や性能を向上させることもできるし、接着剤の特性（例えば、強力な接着を実現させたり、ポストイットのように剥がせる接着を実現させたりすること）を操作することも可能である。機械的な特性に注目すれば、今後のロボット技術に欠かせない微小部品の動作保証や信頼性及び性能の向上は、界面での一連の電子状態制御に掛かっているといっても過言ではない。

本研究開発では、燃料電池や 2 次電池、マイクロギア、全固体電池、固体 THz 発振・検波素子など理想的な実験系を作製し、その動作中におけるマイクロ界面領域での科学と工学応用を確立する。そのために、微小領域での分光測定と理想的な実験系を組み合わせたシステムを構築することで、素子動作中の電子状態あるいは化学状態を実空間・実時間分解で分光計測できるようなプラットフォームの構築を目指す。本研究では、顕微ラマン分光や放射光分析と組み合わせた、その場実験系の創出と界面ダイナミクスの解明を行うことを目的として研究開発を実施した。誌面に限りがあるので、ここでは、代表的な 4 つの研究実施例について以下で報告する。

2. 研究実施例の紹介

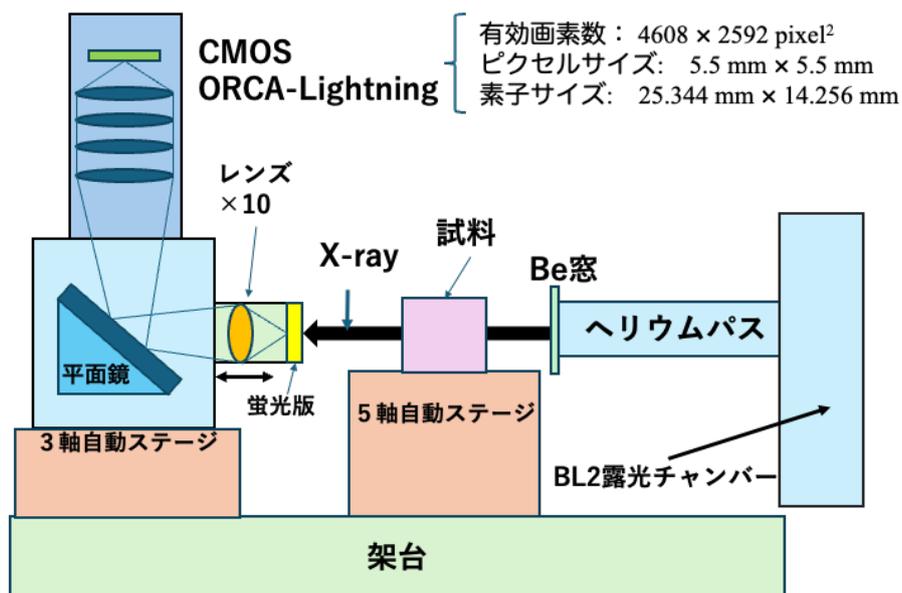


図 1 放射光施設ニュースバル・ビームライン BL2 に設置した間接型 X 線イメージングシステム

一つ目の実施例¹⁾として、マイクロ流路や固体デバイス動作中の X 線透過イメージングを実施するためのプラットフォーム形成を行なった結果について報告する。図 1 に兵庫県立大学保有する放射光施設ニュースバルにおけるビームライン BL2 に構築した X 線イメージングシステムの概要を示す。BL2 では、2–20 keV 程度の高いエネルギー X 線と 2 keV 以下の低いエネルギー X 線を分岐して利用することができ、X 線リソグラフィーを行うことができる。X 線リソグラフィーを行う露光チャンバーの下流側にヘリウムパスを取り付けて、Be 窓による真空隔壁で X 線を大気中に取り出して、観察したい試料の X 線透過像を間接型 X 線イメージングする撮像系を構築した。1 ピクセルの有効撮像単位は 0.55 mm×0.55 mm であり、直径 3 μm の貫通穴のイメージングが簡単にできる。詳細は省略するが、数 mm 以上離れた構造体であれば見分けることができる。撮像システムの構築と評価として、以下の試料について撮像を行った。図 2(a)では、水中の観察対象物を直接 X 線イメージングするためのマイクロ流路と実験配置の概念図である。SiC メンブレンなどを窓にすることで、水中に分散したものを直接撮像できる。図 2(b)は、SiC メンブレンに閉じ込めたミジンコ浮草と気泡の概念図であり、実際の撮像結果が図 2(c)である。浮草ミジンコとマイクロスケールの気泡を観察することができた。X 線リソグラフィーで 200 μm 厚の PMMA 板に円錐状の構造体を加工した例についても図 2(d)のように、サンプルを非破壊にて観察することができることを示した。撮像システムは、試料を回転させて CT 画像を撮像できる。その例として、図 2(e)に黒蟻の X 線 CT 撮像の一部結果を示す。

一本のビームラインでサブミクロン X 線微細加工、ミクロンサイズの高アスペクト比 X 線微細加工および X 線イメージングができるプラットフォームとして上梓することに成功した。このプラットフォームでは、マイクロ流路、引張試験や曲げ試験、加熱・冷却実験などを行いながら、その場で X 線イメージングを行うことができ、今後の研究開発及び各種半導体実装部品などの信頼性評価などへの展開が期待できる。

二つ目の実施例²⁾は、プラズマ処理によるフッ素樹脂と銅基板接合試料における引張試験破断面分析イメージングによる破断機構に関する研究例である。接合処理であるプラズマ処理の概念図を図 3(a)に示す。プラズマ処理によって、図 3(b)に示すようにフッ素樹脂表面が一部ア

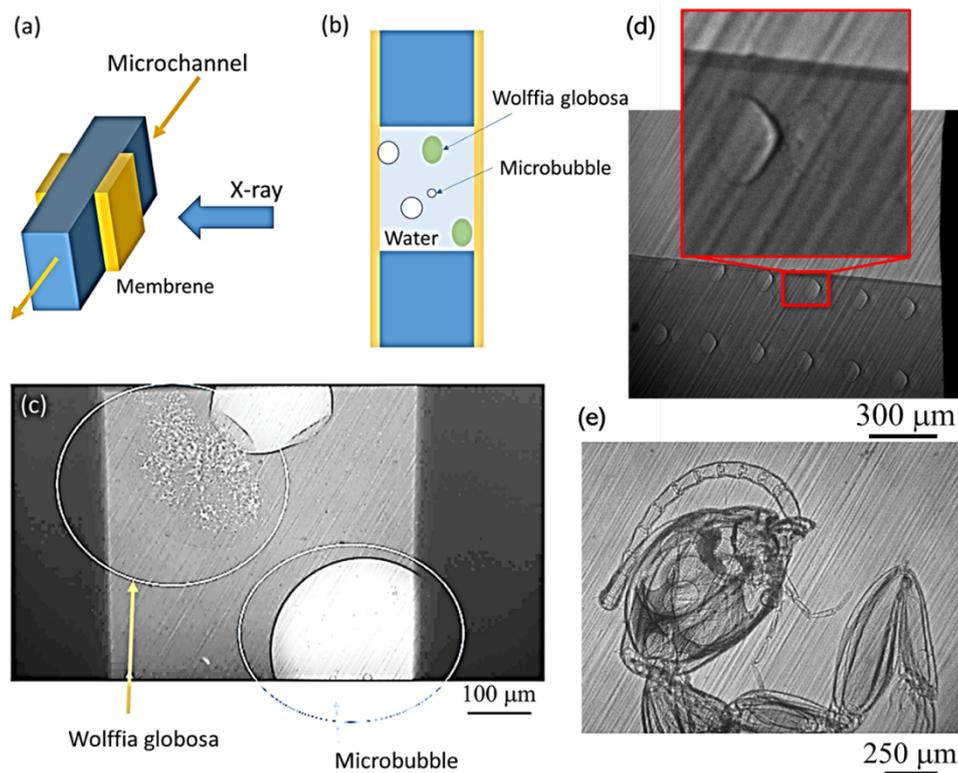


図 2(a) マイクロ流路と X 線イメージングの組み合わせ. (b) SiC メンブレンに閉じ込めたミジンコ浮草と気泡の概念図と(c) その X 線透過撮影像. (d) X 線微細加工によって PMMA 基板に加工した円錐構造体の X 線透過撮影像. (e) 黒蟻の X 線 CT 撮影像の一部.

ミノ化される。このプラズマ処理されたフッ素樹脂と銅基板をプレス加工することで接合し一体化することが可能である。次に、図 3(c)のように剥離試験を行った後、フッ素樹脂を剥離した領域の銅基板表面の電子顕微鏡観察像(SEM 観察像)を図 3(d)から 3(h)に示す。図 3(d)および 3(e)は、FEP/Cu(銅)試料であり、図 3(f)と 3(h)は PFA/Cu 試料である。それぞれ、低倍率観察と高倍率観察結果を示している。FEP/Cu では、高倍率の SEM 観察で魚の鱗状の模様が観察できる一方、PFA/Cu では比較的一様な表面をしているように見える。さらに観察倍率を上げると、PFA/Cu では、針状の構造体がみられるが比較的平坦で一様である。これは、破断面がどのような状態になっているのかを示しており、SEM+EDX 観察で元素マッピングすると FEP/Cu の鱗状の模様は FEP の樹脂が残っていることが分かった。一方で、PFA/Cu では、EDX の検出感度限界で特に残渣などの構造があるようには見えなかった。

そこで、SPring-8 BL17 の Microprobe X-ray fluorescence (mXRF) mapping システムを用いて測定を実施した。その結果、FEP/Cu 試料では、図 4(a)および 4(b)のように炭素(C)とフッ素(F)が鱗の端部に分布していることが分かった。このことから、FEP/Cu 試料ではフッ素樹脂での破壊がおきて、樹脂内部で破断していることが分かった。一方、PFA/Cu 試料では、SEM+EDX 分析で見えなかった C と F の構造を観察することができ、破断が界面剥離と樹脂内で同時に起きていることが分かった。この結果は、引張試験での破断強度の関係ともよく一致しており、樹脂破壊がおきる FEP/Cu のほうが破断強度が小さいことをよく説明できる。さらに、SPring-8 BL24 の Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)測定において、窒素が接合に関与していることとプラズマ処理の後、酸素が混入してくることによってフッ素樹脂の表面にカルボキシル基が形成されている可能性があることが分かった。

次に、プラットフォームに欠かせない機構として、マイクロ流路内での液体や粉体の混合機構である。³⁾マイクロ流路を用いれば、固・液界面反応などの精密制御を実施するための単位化学操作を容易に行うことができる。それは、流路が小さくレイノルズ数が小さいので、層流

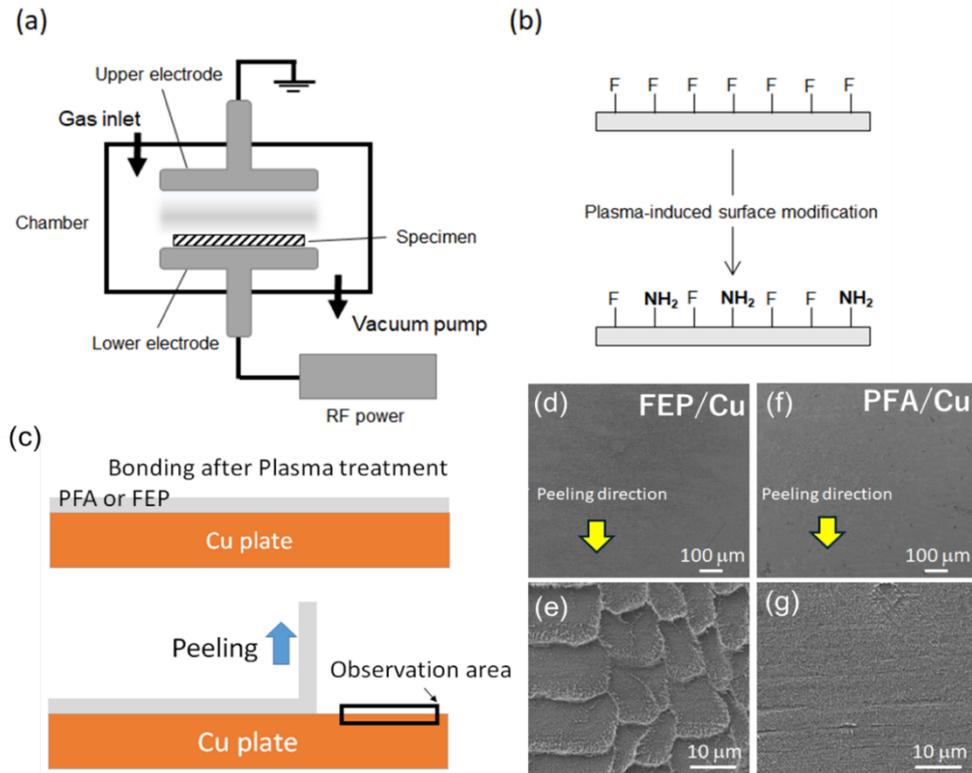


図 3(a) フッ素系樹脂のプラズマ処理プロセス概念図. (b) フッ素系樹脂のプラズマ処理前後の表面化学状態の概念図. (c) フッ素系樹脂(FEP 及び PFA)と銅(Cu)基板を接合した試料の剥離試験を行い、フッ素系樹脂を剥離した Cu 基板表面の電子顕微鏡観察像(d, e) FEP/Cu (f, g) PFA/Cu. (d)および(f)は低倍率観察、(e)と(g)は高倍率観察結果.

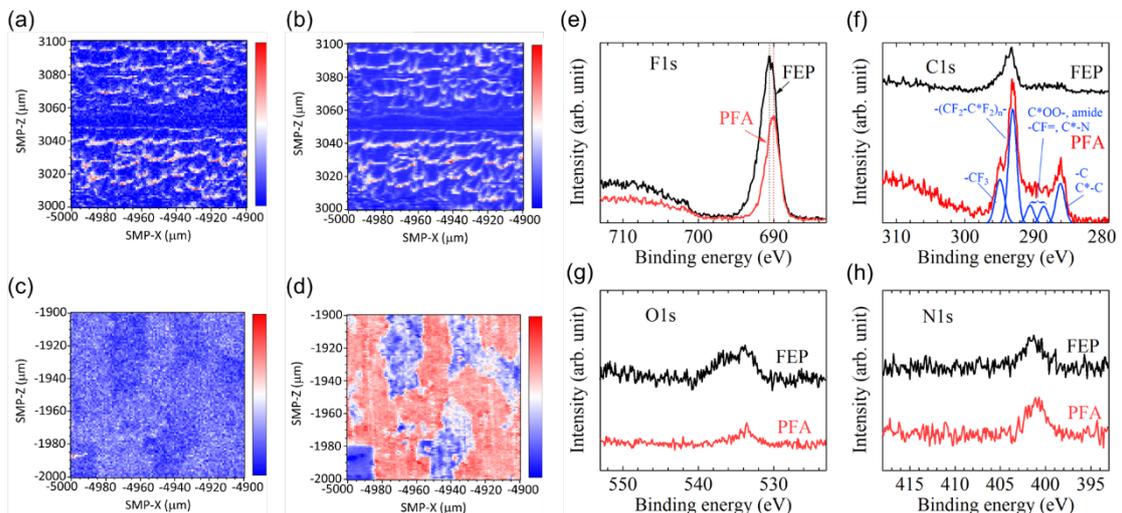


図 4 FEP/Cu 試料における FEP 剥離 Cu 面 mXRF マッピング : (a)炭素(C)と(b)フッ素(F). PFA/Cu 試料における FEP 剥離 Cu 面 mXRF マッピング : (c) C と(d) F. HAXPES 測定結果 : (e) F1s, (f) C1s, (g) O1s, (h) N1s.

になるからである。しかし、層流は混合することが難しいために、化学反応を促進するための反応速度を向上させることは難しい。そこで、表面弾性波(Surface Acoustic Waves: SAW)を用いた混合や粉体分注操作などが提案されている。しかし、圧電体基板に直接、マイクロ流

路を形成し、何度も同じシステムを用いることは試料の汚染を引き起こすことになる。そのため、マイクロ流路や医療関連分野及び Point of Care Test ではマイクロチップの使い捨てが基本的な利用である。しかし、圧電体基板に作り込んだ SAW 励起機構を使い捨てにするには、コストが高すぎる。また、マイクロ流路構造を対象とする生体機能解明や化学反応に合わせて作り直すことを考えると、SAW 励起機構とマイクロ流路構造を分離して別々に操作できる仕組みが必要不可欠である。そこで、本研究では、圧電基板とチップの分離が可能なマイクロディスプレイ攪拌器を作製し、特性評価を行った。この攪拌器を用いれば、どんな試薬を使用したとしても基板を汚染することはなく、チップを置くだけで簡単に攪拌することができる。それだけでなく、大幅なコスト削減や工場や研究施設の自動化を可能にする。

マイクロディスプレイ攪拌器の原理図を図 5(a)と図 5(b)に示す。圧電基板上の櫛歯電極 (IDT : Inter Digital Transducer) に高周波信号を供給することにより SAW が発生する。SAW は圧

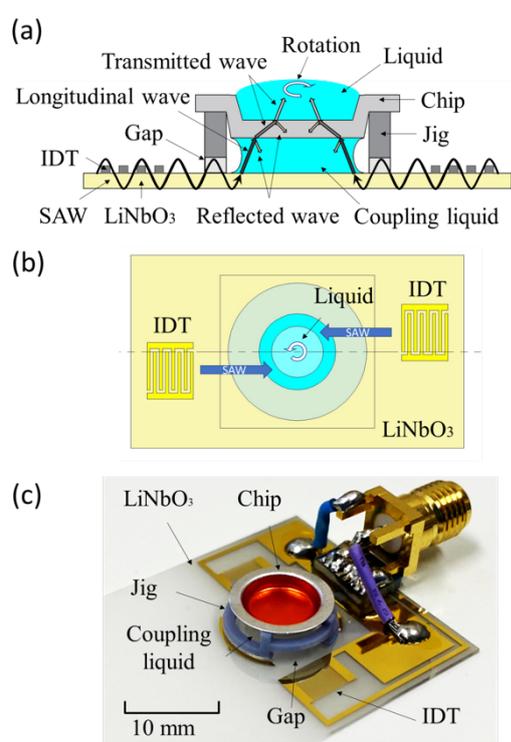


図 5 (a) SAW を用いたマイクロディスプレイ攪拌器の原理図の断面図。(b) 攪拌器の上から見た概念図。(c) 実際に作製したマイクロディスプレイ攪拌器の光学写真。

電基板表面を伝搬し、カップリング液に縦波を放射する。その縦波は、カップリング液、チップ、チップ上の溶液に伝搬していく。IDT は平行にずらしてパターンングすることにより、SAW が中心軸から離れて対抗して伝搬するため、モーメントが発生し、溶液は攪拌される。実際に作製したマイクロディスプレイ攪拌器の画像を図 5(c)に示す。ここでは、攪拌器としての基本特性を調べるため、バッチ式の SAW デバイスを作製した。2つの IDT(ピッチ 200 μm , 開口幅 4.0 mm, 対数 20)で発生し圧電基板表面を伝搬した SAW は液溜めの中心軸に対して平行にずらして入射されるように設計されており、溶液を回転させることができる。実験の詳細は省略するが、図 5(c)に示したアルミ容器内の純水 60 μL を回転させ、トレーサーとしてジルコニアボール(直径 0.9 mm, 密度 4.0 g/cm^3)の回転を追跡することで、デバイスの特性評価を行なった。その結果、入力する電力やカップリング液の比重などでアルミ容器内の回転数を精密に制御できることを明らかにした。アルミ容器は、自由に取り外し可能であり、汚染を防止することが可能なシステムへ展開

することができる。

最後に、固・固界面や歪みによる物性変化などを精密制御して、その場検出するためのシステムを創出した例を報告する。固体で精密に歪みを加えながら、その物性変化を調べるため、

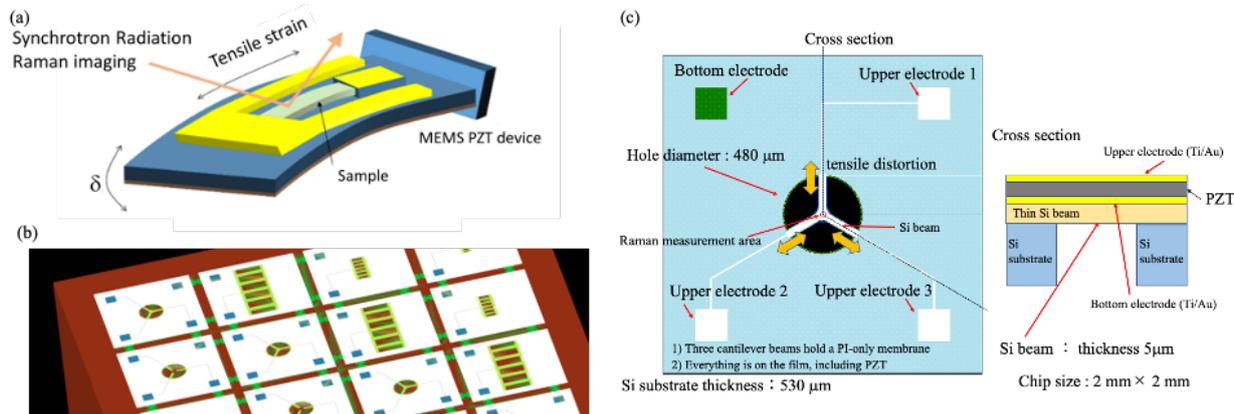


図 6 (a)放射光分析や顕微ラマン分光と MEMS を組み合わせたシステムの概念図.(b)PZT をベース作製した MEMS 素子のシリコン基板上的レイアウト.(c) 3 点引っ張り試験用 MEMS の概念図：上面から図と梁構造の断面構造の模式図。

本研究では、MEMS を導入した。⁴⁾図 6 に MEMS の概念図と典型例を示す。接合界面や引っ張り・圧縮応力下での電子状態や化学結合状態を調べるために、MEMS 素子を作製し、放射光分析や顕微ラマン分光測定と組み合わせることに成功した。図 7 に 3 点引っ張り試験を実現できる MEMS の電圧印加時の歪みをシミュレーションした例を示す。このデバイスを用いて、顕微ラマン分光測定を行いながら、シリコンのラマンスペクトル変化を MEMS 駆動させながら測定を行なったところ、シリコンの本来のラマンスペクトルがデバイス形成時の歪みによって縮退が解けて、 514 cm^{-1} と 521 cm^{-1} の 2 つのピークが観察されることが分かった。MEMS を動作することで、歪みが加わるため、ラマンピークの位置が本来はシフトするが、今回はそこまで大きな歪みを印加できなかったため、ピーク形状が変化するに止まっていることがわかった。さらに、このシステムを SPring-8 のビームライン BL17SU PEEM に導入した。図 8 に両持ち梁構造の MEMS デバイスを導入し、イメージングしながら、両持ち梁を上下させて歪ませることができていることを確認した。今後、これらの MEMS デバイスを顕微ラマン分光や X 線分析システムに導入することで、固・固界面における接合界面の化学状態分析や電子状態変化、および歪み印加時における破断時の化学変化などを検出するプラットフォームへ展開できること

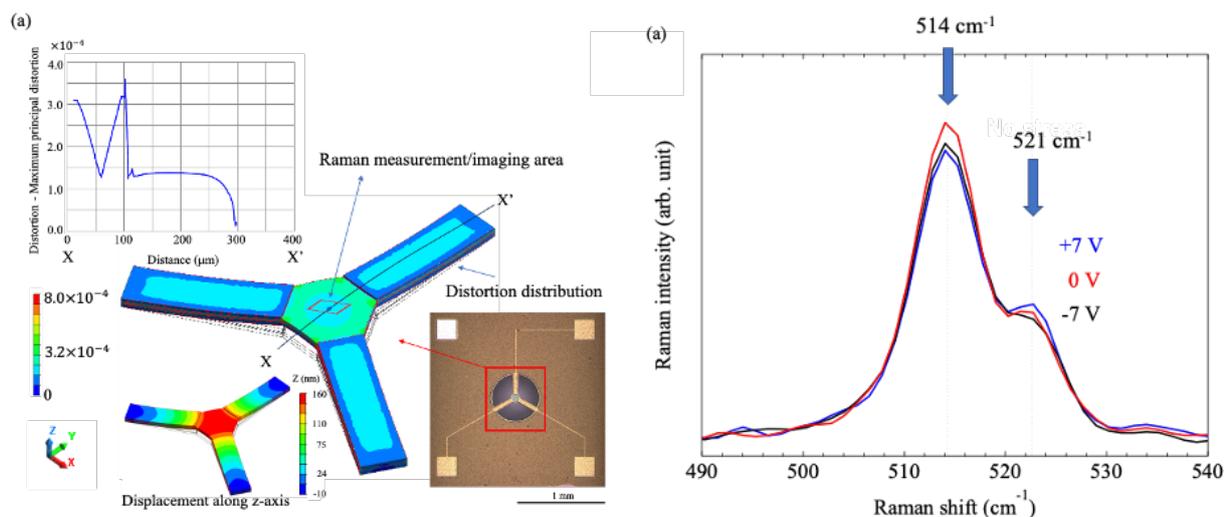


図 7 (a) 3 点引っ張り試験 MEMS 素子の歪み分布シミュレーション結果.(b) 3 点引っ張り試験 MEMS を用いて中央のシリコンのラマンスペクトルを MEMS 素子動作中に測定した結果。

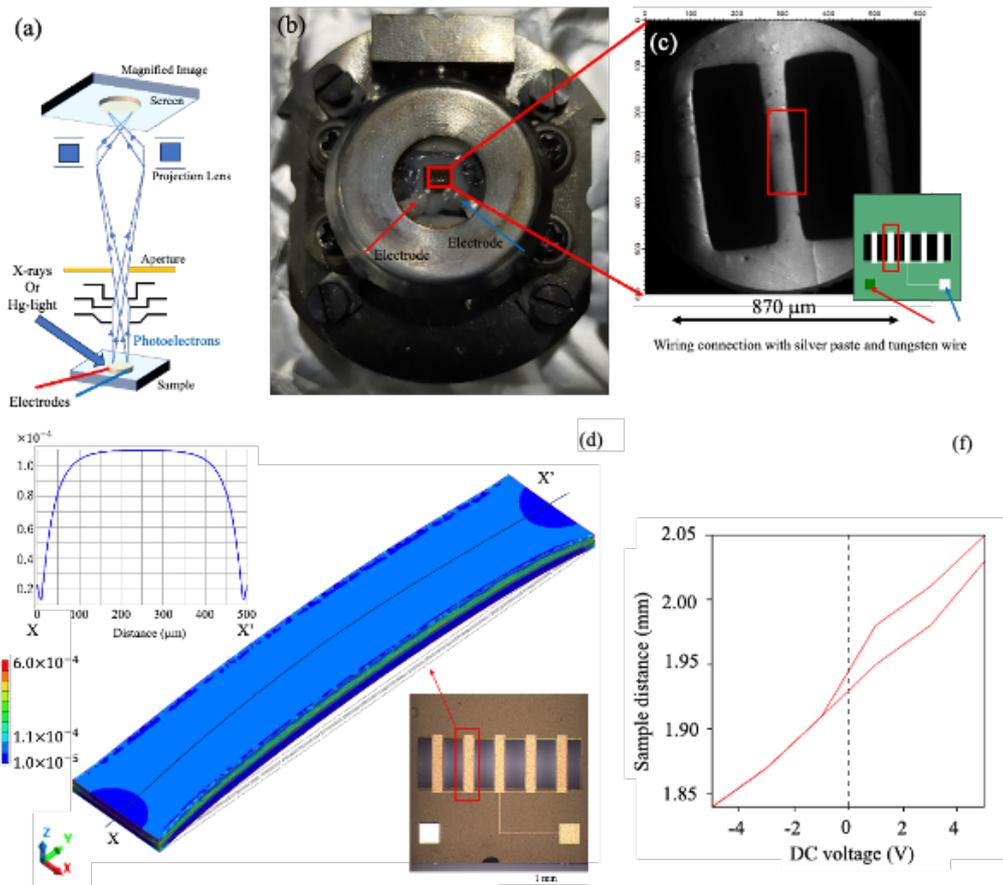


図 8 (a)放射光 PEEM に MEMS を導入した場合のセットアップ概念図.(b)両持ち梁構造 MEMS を PEEM に導入し、(c)梁の一部をイメージングした例.(d)両持ち梁構造 MEMS の電圧歪み特性のシミュレーション結果.(e)イメージング・フォーカスから MEMS 素子の駆動を確認した結果。

が期待できる。(例えば、K. FUJITANI, Y. UTSUMI, A. YAMAGUCHI, H. SUMIDA, S. SUZUKI, "Preferential side chain scission of polytetrafluoroethylene by bending stress", Applied Surface Science 637, 157891(2023).)

3. 電気化学セルへの展開⁵⁾

本研究では、さらに電気化学反応中の固液界面での化学状態変化や電子状態変化をその場検出したりイメージングする機構の創出を行なっている。⁵⁾本研究では、固液界面での化学状態分析に非常に感度の高い表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) に注目した。SERS には、金属ナノ構造あるいは誘電体ナノ構造が必要である。そこで、ナノ構造体のテンプレートとなる構造を水酸化アルミニウムにて作製し、図 9 のように斜めスパッタプロセスによって金属ナノ構造を創出し、これをマイクロ流路および電極構造に実装することで、マイクロ流路での電気化学反応中の SERS 検出に成功した。現時点で、このマイクロシステムを用いることで、酢酸銅水溶液において電気化学反応を進めながら、銅の酸化還元制御を行いつつ、電極表面に生成、成長する Cu_2O の SERS スペクトルを計測することに成功した。今後は、単位化学操作を行い、化学制御を実施しつつ、 CO_2 水などを流路に流して、その反応状態や銅触媒の化学反応ダイナミクスを明らかにすることで、電極表面での OH 基が関与する C_2 化合物生成過程を究明し、応用研究へ展開する。

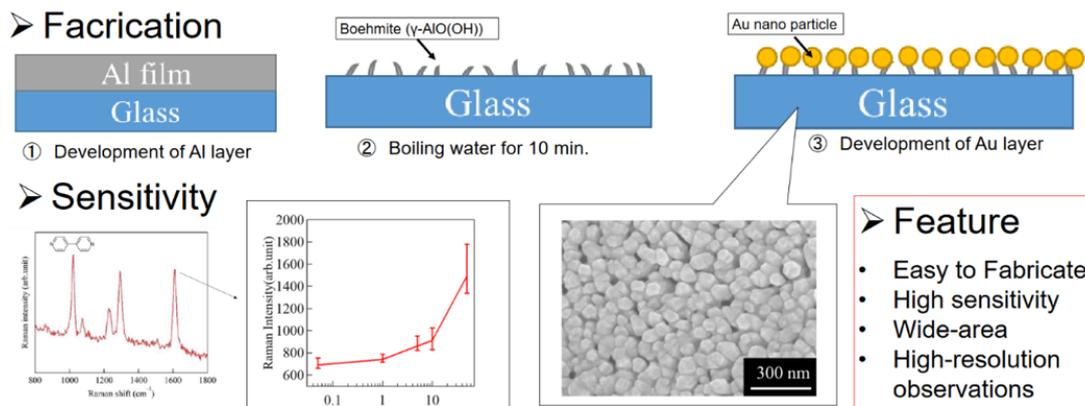


図5 ①表面増強ラマン散乱活性な貴金属ナノ構造を創製する方法. 貴金属ナノ構造体を形成したい領域以外をマスクングして貴金属ナノ構造体を形成したい領域のみにアルミニウムをスパッタする. ②沸騰した水に基板を浸漬させて、水酸化アルミニウム構造を形成. ③金をスパッタすることで、所望の領域に金ナノ構造を作製できる. 表面増強ラマン活性を測定した結果をSensitivityに示す. 金ナノ構造の典型的なSEM観察像.

4. まとめ

本研究では、異種材料に関する接合界面を精密制御し、その界面での化学状態や電子状態が歪みや電気化学などでどのように変化するかを系統的に精密に研究するためのプラットフォーム形成を目指した研究開発を行なった。X線CTとマイクロ流路や接着界面破断後の化学状態イメージングやMEMSを用いた歪み印加機構などを分光イメージングシステムに導入することで、基礎研究および応用研究におけるプラットフォーム化を図った。目的に応じた実験システムを構築できることを示し、基礎科学だけではなく産業応用への展開も期待できる結果を示した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献(論文発表成果)

1. K. Yamamoto, Y. Utsumi, I. Sakurai, I. Okada, K. Hanada, H. Ishizawa, M. Takeo, T. Watanabe, S. Amano, S. Suzuki, K. Ssumitomo, A. Yamaguchi, "X-ray multi-scale microfabrication system and X-ray imaging evaluation system all in one beamline", *Journal of Vacuum Science and Technology B* 41, 062602(2023).Editors' Selection
2. A. Yamaguchi, S. Ikeda, M. Nakaya, Y. Kobayashi, Y. Haruyama, S. Suzuki, K. Kanda, Y. Utsumi, H. Sumida, M. Oura, "Soft X-ray microspectroscopic imaging studies of exfoliated surface between Fluoropolymer and Cu plate directly bonded by plasm irradiation with nitrogen-based gas", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 267, 147385 (2023).
3. A. Yamaguchi, M. Takahashi, S. Saegusa, Y. Utsumi, T. Saiki," Removable and replaceable micro-mixing system with surface acoustic wave actuators," *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 030902 (2024). *Rapid Communication*, 63, 030902 (2024).
4. A. Yamaguchi, T. Ohkochi, M. Oura, T. Yokomatsu, and K. Kanda, "Consideration of Experiment to Introduce MEMS Devices into Spectroscopic Systems for Bending and Three-point Tension Tests," *Sensors and Materials*, accepted.
5. 現在、投稿準備中のものがあります。