

補助事業番号 2024M-394

補助事業名 2024年度 ウルトラファインバブルを添加したナノ粒子分散液のインクジェット
技術の開発 補助事業

補助事業者名 東京都立大学 システムデザイン学部 機械システム工学科 金子新

1 研究の概要

本研究では、ウルトラファインバブルをナノ粒子分散液に添加したのちにインクジェットを行うことで、(a)ナノ粒子表面の清浄化、(b)基材の親水化、および(c)ナノ粒子の分散性・凝集性の変化を生じさせ、ナノ粒子膜の表面形状の制御を試みることを目的としている。具体的には、以下の(1)~(3)の研究開発を行う。

- (1) ウルトラファインバブル(UFB)を添加したナノ粒子分散液の作製し、その気泡サイズと濃度に対するインクジェット吐出条件の最適化を行う。
- (2) UFB添加ナノ粒子分散液を各種基材にインクジェットを行い、吐出～乾燥のプロセスおよび成膜結果(ナノ粒子膜の表面形状)に及ぼす影響を調査する。
- (3) 提案技術により表面形状を制御した二硫化モリブデン(MoS_2)ナノ粒子膜を応用した静電容量型MEMSガスセンサを試作し、提案技術の実用性を検証する

2 研究の目的と背景

グローバル化した社会において、化学物質による大気汚染や都市の公共交通システムでの事故は必ずしも減少しておらず、さらに新型コロナウイルス等の感染症拡大は国際的問題である。また、農業や漁業など第一次産業では、安定供給と食の安全のための工場化が著しい。さらに、第5期科学技術基本計画で超スマート社会の実現に向けたSociety5.0が提唱され、さらに安全安心に生活できる社会システムの早期実現が望まれている。そのためには、あらゆるものから情報を収集・活用するナノ・マイクロデバイス(MEMSセンサなど)の開発、そして同デバイスを製造するための持続可能なものづくり(微細加工)技術が必要不可欠である。

これからのMEMSセンサでは、高分子フィルム、繊維、紙などをフレキシブルな基材への微細構造作製技術が必要であるが、従来の半導体プロセスだけでは対応が困難な場合もあり、印刷技術を応用が期待されている。とりわけ機能性ナノ粒子をマスクレスで微細構造化できるインクジェット技術は、構造材料、基材、および設計の自由度が大きく、将来の中核技術と目されている。特に、酸化グラフェンや二硫化モリブデンなどのナノ粒子は、ガス吸着にともなって電気特性が変化するため、インクジェットで微細構造化すればセンサ素子となる。しかし、インクジェットで得られるナノ粒子膜の表面形状やパターンニング精度は、作製するデバイス性能(例:センサ感度)に大きく関わるが、(ア)分散液内でのナノ粒子の分散性・凝集性や(イ)基材上での分散液の濡れ性などに依存し、その制御性の低さが技術課題であり実用化の範囲を狭めている。さらに、基材の親水化にはUVやプラズマ照射する付加的プロセスも必要となっている。

ここで、直径 $1\mu\text{m}$ 以下のウルトラファインバブル(UFB)が安定して製造できるようになり、UFB添

加水は半導体ウェハの洗浄や工作機械の加工液(冷却効果)として有用であり、化学物質を利用しない低環境負荷で安全性の高い技術として着目されている。UFB添加によって基材の濡れ性向上が報告されており、また気泡吸着は粒子分散性も変化させる。一般に、液体内の気泡はインクジェットでの液滴吐出を妨げる要因だが、ナノ粒子と同程度の大きさであるウルトラファインバブルならば吐出への影響は少ないと考えられる。そこで申請者は、従来とは逆転の発想でインクジェットに気泡の効果を導入する着想に至った。すなわち、ウルトラファインバブルを添加したナノ粒子分散液をインクジェットすることで、(a)ナノ粒子表面の清浄化、(b)基材の親水化、および(c)ナノ粒子の分散性・凝集性の変化を生じさせ、ナノ粒子膜の表面形状の制御を試みる。

以上から本事業では、以下(1)~(3)の研究開発を行うことを目的としている。

- (1) ウルトラファインバブルを添加したナノ粒子分散液の作製と吐出条件の最適化: 球状および層状のナノ粒子を対象とし、ウルトラファインバブル(以下UFB)を添加した分散液を作製する。UFB発生器を通すことで液中にUFBが形成されるが、このときの流量と水圧によって泡サイズと濃度が異なる。この液体にナノ粒子(粉末)を分散させることで、インクジェットで吐出するUFB添加ナノ粒子分散液とする。UFBの泡サイズ、濃度、およびナノ粒子との濃度比の異なる分散液を用意し、各UFB添加ナノ粒子分散液において安定したインクジェットが実現できる吐出条件(パルス電圧、パルス幅)の適用範囲の探索および最適化を行う。
- (2) ウルトラファインバブル添加分散液のインクジェットが基材およびナノ粒子膜へ及ぼす影響調査(図2): 上記(1)の成果を利用してナノ粒子のウルトラファインバブル添加分散液を各種基材(PET, Si, ガラスなど)にインクジェットを行い、吐出~乾燥のプロセスおよび成膜結果(ナノ粒子膜の表面形状)に及ぼす影響を調査する。前述したように、本研究ではウルトラファインバブル(以下UFB)により、以下の3つの効果を期待している。すなわち、(a)ナノ粒子表面の清浄化、(b)基材の親水化、(c)ナノ粒子の分散性・凝集性の変化である。市販のナノ粒子は製造・保管中に表面に汚れ・不純物が付着している場合があるが、UFBの洗浄効果により清浄なナノ粒子表面が得られれば、ナノ粒子本来の特性を利用したデバイス作製に有用である。そこで、UFB添加ナノ粒子分散液をインクジェットした後、同ナノ粒子をFT-IR等で分析することで、その清浄化効果を検証する。
- (3) 提案技術の実用性検証: 静電容量型MEMSガスセンサ作製への展開: 上記(1)と(2)の成果、すなわちウルトラファインバブル(以下UFB)添加ナノ粒子分散液のインクジェットによるナノ粒子膜の表面形状制御のMEMSデバイス作製への応用を試みる。申請者らは、別研究でAu楕円電極と二硫化モリブデン(MoS_2)ナノ粒子によるガスセンサを作製し、ガス吸着にともなう誘電率および静電容量変化すなわちセンサ特性を実証しているが、ナノ粒子膜の表面形状のばらつきでセンサ感度の再現性が低いという課題がある。そこでUFB添加ナノ粒子分散液のインクジェットを利用して、表面形状を制御した MoS_2 ナノ粒子膜からなるガスセンサを試作し、エタノールを検出対象としてセンサ機能(感度、応答性)の調査を行う。これにより提案技術のMEMSプロセスへの応用可能性、すなわち実用性を検証する。

3 研究内容

(1) ウルトラファインバブルを添加したナノ粒子分散液のインクジェット技術の開発
<https://kanekolab.fpark.tmu.ac.jp/new1006.html>

① ウルトラファインバブル(UFB)を添加したナノ粒子分散液の作製と吐出条件の最適化

UFB発生器によりUFB水を作製し、UFBの添加によって表面張力が最大で16%低下し、接触角が5°程度の低下する濡れ性の向上を確認した。次いで、このUFB水を溶媒としたシリカ等のナノ粒子の分散液を作製し、同分散液をインクジェット装置で吐出可能であることを確認し、最適な液滴吐出条件を明らかにした。

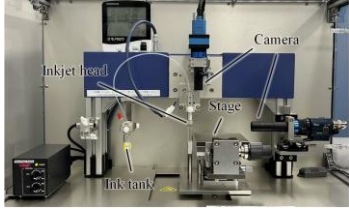
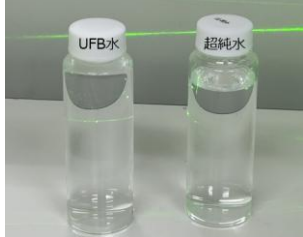
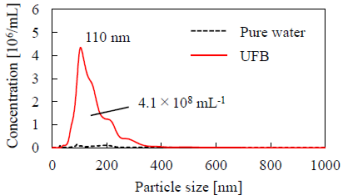
② UFB添加分散液のインクジェットが基材およびナノ粒子膜に及ぼす影響調査

0.01~1 μlの範囲でUFB添加分散液のインクジェットを行い、液滴サイズが小さいほどUFBによる濡れ性向上が顕著であることがわかった。UFB添加した200nmシリカ粒子分散液のインクジェットすると、UFBなしの分散液ではコーヒーリング現象による膜厚分布が顕著だったが、UFB添加分散液では粒子膜厚が均一になった。UFBと固体粒子との相対濃度比で粒子膜の面積および被覆率が異なり、かつ基材の濡れ性が小さいほどUFB添加の効果が大きくなることがわかった。

③ 提案技術の実用性検証

Au櫛歯電極に対し、UFB添加したMoS₂ナノ粒子分散液をインクジェット成膜し、ガスセンサの試作を行った。エタノールを試験ガスとして導入し、その曝露前後での静電容量の変化を測定したところ、UFB濃度の高い分散液で作製したセンサにおいて静電容量の変化が最も大きくなった。UFBの添加による粒子の局所的な凝集の抑制と膜厚の均一化によると考えられる。これらの結果から、提案技術の実用性すなわちMEMSセンサ作製技術への利用可能性が実証できた。

上記の研究内容に関する主な写真を以下に示す

<p style="text-align: center;">1</p> 	<p style="text-align: center;">2</p> 	<p style="text-align: center;">3</p> 
<p>本事業で機能拡張したインクジェット装置。カメラと制御ソフトにより X-Y 面内の吐出位置制御が可能。</p>	<p>本事業で実施したウルトラファインバブル (UFB) 溶液の例。見た目は純水と同じだが、レーザー光の散乱 (光線) が確認できる。</p>	<p>本事業で実施したウルトラファインバブル (UFB) の評価例。直径 110nm、濃度 4×10^6/mL の UFB が確認できる。</p>
<p style="text-align: center;">4</p>	<p style="text-align: center;">5</p>	

<p>本事業で実施したウルトラファインバブル（UFB）添加による濡れ性向上の例。UFB添加により接触角が5°程度低下している。</p>	<p>本事業で実施した UFB 添加ナノ粒子分散液のインクジェットで作製した SiO₂ ナノ粒子膜の例。UFB 添加により粒子膜厚が均一化できている。</p>	<p>本事業で実施した UFB 添加 MoS₂ ナノ粒子分散液のインクジェットで作製したガスセンサ機能の例。UFB 添加によるセンサ感度の向上が確認できる。</p>

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究で開発したウルトラファインバブルを添加したナノ粒子分散液のインクジェット技術の成果は、学術論文や書籍などで公開している。したがって、関連技術者は先行する他技術とともに同技術を利用したマイクロデバイスの開発に着手できる状況にある。インクジェットは多品種少量生産向けのMEMS等マイクロデバイスに適した技術であるが、分散液の溶媒や基材の濡れ性などの制御が煩雑・困難であった。本研究の成果を活用することでインクジェット技術の適用範囲が拡大し、結果としてマイクロデバイスの広範な普及を可能とし、人や社会を見守る安全安心で持続可能な社会システムの構築に貢献できると考えられる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業者（研究担当者、金子）は、2022～2024年度科研費（基盤B：22H01377）、2018～2020年度科研費（基盤B：18H01352）、（公財）JKA研究助成（2015、2017）などの助成のもと、「プリント技術による微細構造創成とMEMS応用」を進めてきた。金属薄膜やナノ材料のトランスファプリントによる微細構造化技術、そのためのスタンプ形成法、そしてナノ粒子のインクジェットプリントを組み合わせたガスセンサ開発などの研究を実施した。それらの研究において、インクジェットで作成したナノ粒子膜を利用したセンサでは、センサ特性に関わるナノ粒子膜の形状制御性と再現性が低いという課題を見出した。本事業者はUV照射などの付加プロセスのかわりにウルトラファインバブル（UFB）に着目し、UFB添加ナノ粒子分散液のインクジェットという新規技術を提案し、本研究では同提案技術の基礎特性を明らかにした。

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

本事業の成果は以下に示す論文で発表を行った。これらの論文リストは以下のホームページで公開している。

(<https://kanekolab.fpark.tmu.ac.jp/new1006.html>)

- [1] Naoyuki Tomura, Weigang Kong, Tatsuki Sugihara, Takahiro Kono and Arata Kaneko, Micro/Nano-transfer printing of gold thin films via atomic diffusion bonding: effects of air-exposure time and stamp modulus, Journal of Micromechanics and Microengineering, 35 (2025) 045009.
- [2] Arata Kaneko, Transfer-printing and Related Printing Technologies for Micro/Nanostructure and MEMS Fabrications, International Conference on Precision Engineering and Sustainable Manufacturing, (2024) (招待講演).
- [3] 名尾聡一郎, 河野貴裕, 金子新, MoS₂ナノ粒子膜を応用したガスセンサ作製と粒子膜厚の影響, 2024年度精密工学会秋季大会, (2024), 312-313.
- [4] 堅田康太郎, 河野貴裕, 金子新, トランスファプリントによる電極間距離の異なるAuナノ振動子の作製と評価, 2024年度精密工学会秋季大会, (2024), 310-311.
- [5] 外村尚之, 河野貴裕, 金子新, ロールスタンプによるAu薄膜の原子拡散接合援用トランスファプリントに関する研究, 2025年度精密工学会春季大会, (2025), 248-249.
- [6] 清水一輝, 河野貴裕, 金子新, 小方聡, ウルトラファインバブル添加ナノ粒子分散液のインクジェットプリントに関する研究, 2025年度精密工学会春季大会, (2025), 250-251.

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

(特になし, 出版物としては上記に記載した論文等のみ)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京都立大学 システムデザイン学部 機械システム工学科

(トウキョウトリツダイガク システムデザインガクブ キカイシステムコウガッカ)

住 所: 〒191-0065

東京都日野市旭が丘6-6

担 当 者: 教授・金子 新(カネコ アラタ)

担 当 部 署: 金子研究室(カネコケンキュウシツ)

E - m a i l: kaneko-arata@tmu.ac.jp

U R L: <https://kanekolab.fpark.tmu.ac.jp/index.html>