

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03887

研究課題名(和文) 力学的自己組織化による金属ナノコイル網の創製と機能性透明膜への展開

研究課題名(英文) Fabrication of metallic nanocoil networks using mechanical self-assembly and its application to transparent functional films

研究代表者

村岡 幹夫 (MURAOKA, Mikio)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50190872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、樹脂ナノファイバ網を犠牲型として用い、これに金属膜を真空堆積させ、さらに樹脂の熱分解消失等により金属膜の残留応力を解放させることによって、金属ナノコイルのネットワークが自発的に形成されるという力学的自己組織化を利用した革新的な金属ナノコイル網の創製技術の基礎を確立した。また、金属ナノコイル網の透明フィルム化を行い、電磁波吸収透明膜、インピーダンス変化によるひずみセンサ、伸張性導電透明膜への応用指針を得た。これらの結果は、視認性を損なわず、ギガ周波数帯通信障害・電磁波誘発疾患などを防止できるなど、安心・安全な情報社会・生活に貢献する。

研究成果の概要(英文)：This study provided a fundamental technique of fabricating metallic nanocoil (NC) networks. The technique for mass-fabricating metallic NCs by assisting the release of residual stress, was originally developed by our research group, is referred to as “mechanical self-assembly”. Thermal decomposition of electrospun resin nanofibers (NFs) was used for releasing the inhomogeneous residual strain in the biased thick metal film coating on the NF. The process conditions were optimized to reduce the coil diameters down to around 1 micrometer. Transparent resin films containing Pt NC networks were demonstrated for stretchable electrode and electromagnetic wave absorber, which would contribute to the information-technique-based society with safety.

研究分野：材料力学・ナノテクノロジー

キーワード：ナノ材料 金属ナノコイル 電磁波吸収 透明電極 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

導電性のマイクロコイルやナノコイルは、GHz 帯など高周波数帯の電磁波と強い相互作用を起こすため、応用上極めて魅力的な微小材料である。特に、通信利用が急増する GHz 帯電磁波の吸収材として優れた性能を示すカーボンマイクロコイル(CMC)が有名である。しかしながら、CMCはその製法(触媒支援化学気相合成)に起因した形状制御の困難さ、非晶質炭素に起因した低い導電性などの問題を有し、透明電磁波吸収体への応用には至っていない。

以上のような状況を鑑み、本研究代表者は、「力学的」自己組織化と名付けた極めて斬新な現象の発見により、比較的簡便な工程によって導電性の高い金属マイクロコイルを大量作製できる手法を発明した。しかも、金属マイクロコイルは、ネットワーク状に形成されるため、母材中の分散処理の手間が省け透明フィルム作製には好適である。本技術の次なる目標はコイル径が 1 μ m 以下の金属ナノコイル網の作製と機能性透明膜への応用展開である。そのためには、金属コイル網形成の支配因子の解明とコイル形状制御法の確立、コイル網の電磁氣的・機械的特性評価が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究は、樹脂ナノファイバ網を犠牲型として用い、これに金属を真空堆積させ、さらにナノファイバ網の張力緩和および樹脂部の熱分解消失により金属膜の残留応力を解放させることによって、自発的に金属マイクロコイル網が形成される(図1参照)という申請代表者が発見した力学的自己組織化現象の支配因子を解明し、当該現象を利用した金属ナノコイル網の創製技術を構築する。また、金属ナノコイル網の透明フィルム化・塗料化を実現し、電磁波吸収透明膜、インピーダンス変化による触覚センサ等へ応用する。

3. 研究の方法

3年継続により、(1)コイル網形成の支配因子の解明と形状制御技術、(2)電磁波吸収・機械的性質等の特性評価、(3)製造工程の最

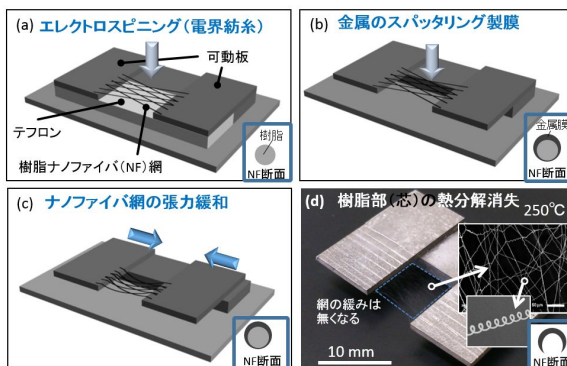


図1 金属マイクロ/ナノコイル網の製造工程

適化、(4)透明フィルム化・塗料化、(5)金属ナノコイル網のセンサへの応用、なる5項目の研究を実施して目的の達成を図る。

4. 研究成果

(1)コイル網形成の支配因子の解明と形状制御技術

種々のナノワイヤ直径と金属膜厚に実施したコイル形成実験の結果と材料力学的考察により、膜厚一定のときコイル径と線径の間に比例関係が成立し、また、コイルピッチが張力緩和率に依存することを明らかにした。さらに、白金膜を用いた場合、膜厚 30nm 程度において、最大の曲げ変形が発生することも明らかにした。以上より形状制御の指針を得た。

(2)電磁波吸収・機械的性質等の特性評価

赤外分光により THz 帯の電磁波吸収スペクトルを計測できる方法を整備した。また、RF 電源とサーモグラフィカメラを用いた RF 電場加熱法により MHz 帯の吸収特性を評価できる方法を整備した。さらに、白金ナノコイル網の電気抵抗測定を行いながら引張り試験を実施できる試験法(小型アクチュエータ利用)を開発し、白金ナノコイル網およびその透明フィルムについて、電気抵抗と機械的伸びの関係、機械的破壊挙動を明らかにした(図2参照)。

白金ナノコイル網を樹脂製透明シートに付着させた試料に対して、THz 帯(遠赤外線帯)の電磁波吸収スペクトルを計測した結果、白金ナノコイル透明シートは周波数の広範囲で良好な吸収能を有することが明らかとなった。また、吸収率は GHz 帯に近づくほど大きくなる傾向を示し、マイクロ波(2.45GHz)吸収による高効率発熱現象との整合性を確認した(図3参照)。さらに、透明シートの光学的透過性計測装置を、近赤外から紫外まで計測できるように拡張した。

白金ナノコイル網を PDMS/PET フィルムに含有させることにより、透明白金ナノコイルフィルムを作製し、マイクロ波領域における電磁波吸収特性を調査した。透明白金ナノコイルフィルムは、白金ナノコイル網の積層数と共に吸収率が増加し、白金ナノファイバ網とカーボンマイクロコイル(CMC)を含有したシートより高い吸収率を示すことがわ

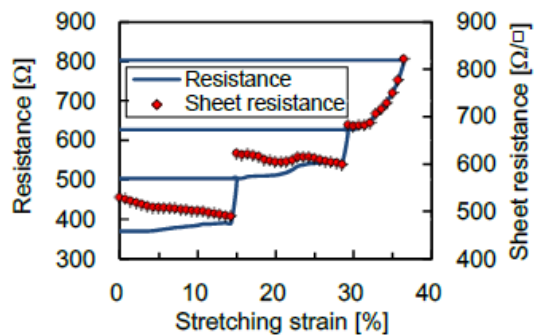


図2 白金ナノコイル透明シートの電気抵抗に及ぼす引張りひずみの影響

の単位質量当たりの吸収率を比較した結果、白金ナノコイル網の吸収率は CMC の約 170 倍の値を有することを確認した。また、配向白金ナノコイルのシールド特性を調査した。配向白金ナノコイルは積層数と共にシールド性能が向上し、配向白金ナノファイバより高いシールド性能を有することがわかった。さらに、配向白金ナノコイルと電界が平行になる場合にシールド性能が向上することを確認した。以上の結果から、白金ナノコイル網はマイクロ波領域の広い周波数帯域において利用可能な優れた透明電磁波吸収体であることがわかった。なお、白金ナノコイルの塗料化について試みたが、ナノコイル網を粉碎や溶媒への分散の課題が大きく、実現に至らなかった。

(3) 製造工程の最適化

電界紡糸法にける樹脂原液（ポリビニルアルコール）の粘性と電場（ノズルとコレクタ電極間の電場）の調整により、従来のファイバ平均径 300nm を平均径 100nm 程度まで減少させることに成功した。犠牲型である樹脂ナノファイバの細線化により、平均コイル直径ではないが、1 μ m 以下のナノコイルの形成頻度が増加することを確認した。

ニッケルや銅等のベースメタルによるマイクロコイル網の作製を試みた結果、コイル形成率が極端に低いことが明らかとなった。この原因の主なものは、熱処理時の酸化であった。熱処理を真空中で行えばマイクロコイルが生成できることを確認した。

高電気伝導性の銀によるマイクロコイル網の作製については、樹脂の熱分解工程における銀膜の熱損傷の問題が明らかとなった。これに対しては、犠牲型樹脂ファイバの熱分解温度を低下するための事前吸湿による熱分解の促進や、低温分解樹脂の利用などの対策を検討し、改善の傾向を確認した。

上記のように、コイル径の小型化を目指し、細径の樹脂ナノファイバ（直径約 100nm）が得られるエレクトロスピンニング条件を見出したが、金属製膜や熱処理などの工程でナノファイバが切れやすくなるという課題が浮上した。ナノコイルの製造歩留まりを考慮すると直径約 300nm の樹脂ナノファイバが最

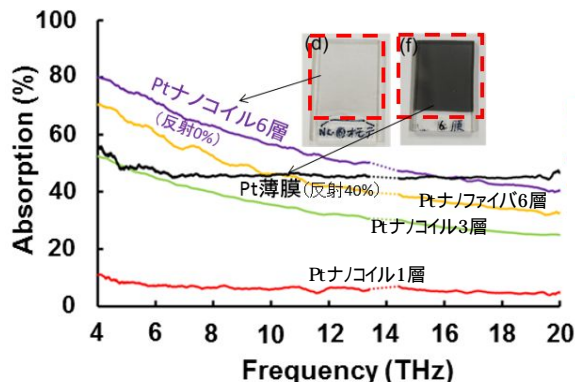


図 3 白金ナノコイル透明シートのテラヘルツ帯吸収特性

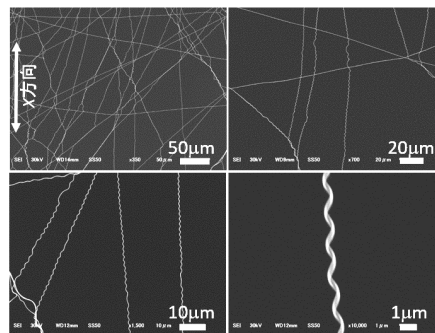


図 4 白金ナノコイル網

適であることがわかった。一方、樹脂の残滓を可能な限り少なくすることにより、平均コイル径が 1 μ m 程度のナノコイルを作製できることを確認した（図 4 参照）。

また、樹脂ナノファイバ量産の基礎として、電界を併用した回転円錐による樹脂ナノファイバ紡糸法についても調査した。

(4) 透明フィルム・塗料化

白金ナノコイル網を透明シリコンゴムフィルムに付着させた伸張性の高い導電性透明フィルムを試作した。

熱収縮リング集合体基板の導入により、金属ナノコイル網の大面积化の目処を得た。また、金属ナノコイル網の透明フィルムへの付着方法に関して、噴霧法を考案した。さらに、白金ナノコイル網を付着させた伸縮性透明電極フィルムのシート抵抗を低下させるため、白金ナノコイル網に銀の被覆を試みた。

(5) 金属ナノコイル網のセンサへの応用

シリコンゴムに白金ナノコイル網を付着させ、その上に PDMS をスピコートしたひずみゲージを試作した。電気抵抗変化により数 10% の大ひずみを検出できることがわかった。また、同様の作製法で白金ナノコイル網の積層体を試作し、その LCR 特性を計測し、微小接触力センサへの応用の可能性を調べた。

白金ナノコイル網は、1 平方 cm 当り 0.1W の出力の RF 電場に対して、赤外線サーモグラフィで計測できる程の発熱を生じることがわかった。感度の更なる向上や断熱の工夫により環境電磁波センサへの適用が期待できる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 6 件）

T. Adachi, Y. Takahashi, and J. Okajima, Film flow thickness along the outer surface of rotating cones, *European Journal of Mechanics / B Fluids*, 査読有, 68 (2018), 39-44.

T. Adachi, Y. Takahashi, T. Akinaga, and J. Okajima, Effect of viscosity on pumping-up of Newtonian fluid driven by a rotating cone, *J. Flow Control, Measurement & Visualization*, 査読有, 6 (2018), 39-44, DOI: 10.4235.

X. Zhao, Y. Shitamura, and M. Muraoka, Highly stretchable and transparent conductive film made of Pt nanocoil web, *Mechanical Engineering Journal*, 査読有, 4 (2017), 16-00698(6 pages), DOI: 10.1299/mej.16-00698.
X. Zhao, S. Takaya, and M. Muraoka, Electromigration critical product to measure effect of underfill material in suppressing Bi segregation in Sn-58Bi solder, *J. Electronic Materials*, 査読有, 46 (2017), 4999-5006, DOI: 10.1007/s11664-017-5507-8.
T. Kurabayashi, H. Shuhama, S. Yodokawa, and S. Kosaka, Identification of cellulosic fibers and determination of their blend ratio using terahertz spectroscopy, *Infrared Physics & Technology*, 査読有, 80 (2017), 153-157, DOI: 01.1016/j.infrared.2016.11.07.
M. Muraoka, X. Zhao, and S. Liu, Ultracompact planar driven by unbalanced frictional forces, *Actuators*, 査読有, 4 (2015), 171-181, DOI: 10.3390/act4030172.

[学会発表](計 14 件)

X. Zhao, N. Kamihara, and M. Muraoka, Low-temperature plasma treatment for releasing residual strain and forming helical nanostructures, *ISPlasma2018/IC-PLANTS2018*, 2018.
秋山涼介・倉林徹・淀川信一・高坂諭・越高潤哉, 固体プラズマ材料からの電磁波反射特性を利用した物性導出に関する研究、平成 29 年度日本表面科学会 東北北海道支部学術講演会、2018 年。
佐藤樹・村岡幹夫・倉林徹、白金ナノコイル網のテラヘルツ電磁波吸収特性、日本機械学会 2017 年度年次大会、2017 年。
趙旭・櫻庭龍磨・村岡幹夫、プラズマ処理を利用した金属ナノコイル網の創製、日本機械学会東北支部第 53 期秋季講演会、2017 年。
藤原航平・村岡幹夫・神原信幸、電場感応白金ナノコイルシートの開発、日本機械学会東北支部第 53 期秋季講演会、2017 年。
茂木徹・淀川信一・倉林徹、固体プラズマを挿入したサブミリ波帯特性可変方向結合器、応用物理学会東北支部第 72 回学術講演会、2017 年。
Y. Takahashi, T. Adachi, and J. Okajima, Power consumption of liquid atomization device by using rising film flow along a rotating cone and disk, *2nd Int. Conf. Fluid Dynamics & Aerodynamics*, 2017.
秋山尚裕・趙旭・村岡幹夫、白金ナノコイル透明膜の発熱特性、日本機械学会第 24 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2016)、2016 年。
櫻庭龍磨・趙旭・村岡幹夫、メタルナノコイル網の電気特性の向上、日本機械学会第 24 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2016)、2016 年。

楊澄最・倉林徹・淀川信一・高坂諭、Analysis and measurement for metamaterial sensing at THz range、電気関係学会東北支部連合大会、2016 年。

X. Zhao, Y. Shitamura, and M. Muraoka, Fracture behavior of metallic nanocoil webs, *Asia-Pacific Conf. Fracture and Strength 2016 (APCFS2016)*, 2016.

村岡幹夫・後飯塚卓也、金属ナノコイル網のマイクロ波加熱効率の評価、日本機械学会第 23 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2015)、2015 年。

下夕村勇輝・村岡幹夫・趙旭、白金ナノコイル網のシート抵抗の計測、日本機械学会第 23 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2015)、2015 年。

C. Yang, S. Suzuki, T. Kurabayashi, S. Yodokawa, and S. Kosaka, Terahertz spectroscopic analysis using a metallic hole array, *40th Int. Conf. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, 2015.

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称：ナノコイル材料形成方法
発明者：村岡幹夫、趙旭、神原信幸、高木清嘉、阿部俊夫
権利者：三菱重工業株式会社、国立大学法人秋田大学
種類：特許
番号：特願 2018-034681
出願年月日：平成 30 年 2 月 28 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村岡 幹夫 (MURAOKA, Mikio)
秋田大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：5 0 1 9 0 8 7 2

(2) 研究分担者

倉林 徹 (KURABAYASHI, Toru)
秋田大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：9 0 1 9 5 5 3 7

足立 高弘 (ADACHI, Takahiro)
秋田大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：6 0 3 4 4 7 6 9

趙 旭 (ZHAO, Xu)
秋田大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：2 0 6 5 0 7 9 0

野老山 貴行 (TOKOROYAMA, Takayuki)
秋田大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：2 0 4 3 2 2 4 7
(平成 29 年度より連携研究者)