

令和元年9月2日現在

機関番号：53302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06399

研究課題名(和文) 熱波顕微鏡システムによる透明電極 - 高分子基材の同時熱物性評価法の開発

研究課題名(英文) Development of thermal property evaluation method of transparent electrode-polymer substrate layer by thermal wave microscope system

研究代表者

南出 章幸 (Minamide, Akiyuki)

国際高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号：20259849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：透明電極および透明高分子基材は光吸収率が低いため、従来の光音響顕微鏡では材料内に熱源を形成することが出来なかった。本研究ではこの問題点を解決するために熱波励起の高効率化を検討し、透明電極内に熱源を形成する方法として、バックング材を利用して透明電極を透過したレーザー光を光学的に不透明なバックング材で吸収させ、そこで熱波を生成し、透明膜の熱拡散率を推定する方法を理論と実験の両面から検討した。照射レーザー光の変調周波数を変化し、発生した信号位相を測定することで、透明層の熱拡散率が簡単に測定できた。得られた値は文献値とも一致し、提案した手法が透明膜の簡単な熱拡散率推定法になり得ることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池、タッチパネルなどに使われている透明電極は光吸収率が低いため、従来の光音響顕微鏡ではレーザー光吸収による熱源を形成することが困難であり、それらを評価することが難しかった。デバイスの高度化・高集積化をするためには発生熱エネルギーの除去が深刻な問題であるという指摘もあり、薄膜の熱物性の把握が必要不可欠である。

本研究で開発した熱波顕微鏡による透明膜の熱拡散率推定は、これまで評価することが困難であった透明膜の熱拡散率を大気中で簡単に測定できる利点を有する。使用するレーザー光の出力も10 mW以下と極めて低出力であり、将来的には生産現場での製品検査にも使える装置となり得ると考えている。

研究成果の概要(英文)：Since the transparent electrode and the transparent polymer substrate have low light absorptivity, the conventional photoacoustic microscope could not form a heat source in the material. In order to solve this problem, high efficiency of thermal wave excitation was studied, and a backing material was used as a method of forming a heat source in the transparent electrode. The method of absorbing the laser light transmitted through the transparent electrode by the opaque backing material, generating a thermal wave there, and estimating the thermal diffusivity of the transparent film was studied from both theory and experiment. By changing the modulation frequency of the irradiation laser light and measuring the generated signal phase, the thermal diffusivity of the transparent layer could be easily measured. The obtained values are consistent with the literature values, and it is clarified that the proposed method can be a simple thermal diffusivity estimation method.

研究分野：計測工学

キーワード：透明膜 熱拡散率 熱波

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

近年、産業界では薄膜を使った製品が数多く造られている。特に透明電極であるITO（酸化インジウムスズ）膜は液晶パネルや有機ELパネルなどのフラットパネルディスプレイ用の電極として、さらには太陽電池、タッチパネル、青色発光ダイオードの電極としても使用されており、現在の産業界にはなくてはならないものとなっている。ITO膜は抵抗を低くでき、透明度にも優れている特長を有する反面、原料にレアメタルが用いられていること、導電膜形成にスパッタリングプロセスが用いられていること等からコストが高くなる傾向がある。さらにITO膜は無機結晶膜であり、一般的に割れやすく、低コスト、フレキシブル化への対応が望まれている。そのため、ポリチオフェンやポリピロールなどに代表される透明導電性ポリマー、金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブなどを利用したインジウムを使わない新しい代替材料を使った透明電極の開発も活発化している。

しかし、このように次々に新しい透明電極が開発されてきているが、いずれの薄膜もその光学特性や電気特性についてはかなり把握されている一方、その熱特性についてはほとんど調べられていないように思われる。デバイスの高度化・高集積化をするためには発生熱エネルギーの除去が深刻な問題であるという指摘もあり、薄膜の熱物性の把握が必要不可欠となる。このような背景で、透明電極の熱特性の把握は極めて重要な問題であるが、透明電極薄膜の代表的な熱物性である熱拡散率や熱伝導率ですら測定されていない場合が多い。この原因には、薄膜はバルク材料とは異なり作成手法や作成時の蒸着環境によってその物性が変化することに加え、薄膜の熱物性を容易に測定する方法がないことに起因していると考えられる。さらに透明電極薄膜はそれ単体で使用することではなく、フラットディスプレイのパネルに代表されるように、透明電極と透明高分子基材（例えば、PETなど）が一体化しており（以下、これを“透明電極基板”と略す）、この両者が接合された状態での熱物性の評価が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、従来の光音響顕微鏡システムを改良した“新規な熱波顕微鏡システム”による透明電極基板（透明電極-透明高分子基材）の同時熱物性評価法を確立することにある。太陽電池、タッチパネルなどに使われている透明電極および透明高分子基材などは光吸収率が低いため、従来の光音響顕微鏡ではレーザー光吸収による熱源を形成することが困難であり、それらを評価することが難しかった。本研究では、①これまでに申請者らが提案した透明材料の新しい熱源形成方法の適用を検討し、②この方法を取り入れた“新規な熱波顕微鏡システム”を提案、③透明電極-透明高分子基材の同時熱物性評価法の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 理論的検討

光音響顕微鏡システムを改良した“熱波顕微鏡システム”を試作する。透明膜は光透過率が高いため、いかにして熱源を形成させるかがこの研究の鍵となる。光吸収率が低いため熱源が形成しにくい材料の熱源形成方法として黒鉛基板を利用し、透明膜の熱拡散率推定法の確立を検討する。

透明電極の熱拡散率を推定する前段階として、比較的入手しやすく、その物性値が明らかとなっている高分子透明膜を使って、本研究で提案した透明膜の熱拡散率推定法が実際の測定に使えるかどうかを確かめる。透明電極と透明高分子基材は一体化されており、透明高分子基材の熱物性が測定できれば、透明電極-透明高分子基材一体の熱物性評価ができると予想している。

実際の測定の前にシミュレーションにて、材料の物性値と発生信号および熱物性評価法を検討する。理論的な検討を行った後、実験的な検討を行った。図1は透明膜の熱拡散率測定の理論モデルを示す。高分子透明膜、基板、バッキング材に相当する層をそれぞれ0層、1層、2層とする。測定対象に照射されたレーザー光は、透明膜を透過し、基板表面で100%吸収されると仮定する。基板表面で発生した熱波の一部は透明膜を伝搬し、透明膜表面の温度変化をもたらす。透明膜の表面温度  $T_{0s}$ 、高分子透明膜がない場合の表面温度  $T_0$  はO-R理論より、それぞれ次式で与えられる。

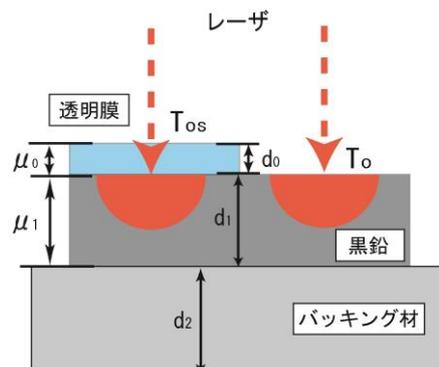


図1 熱拡散率の測定モデル

$$T_{0s} = T_0 e^{-q_0 d_0} \left( \frac{1 + \tanh q_0 d_0}{1 + \frac{Z_0}{Z_1^{\text{in}}} \tanh q_0 d_0} \right) \quad \dots (1)$$

$$T_0 = \left( \frac{Q_0}{Z_1^{\text{in}}} \right) \quad \dots (2)$$

ここで、

$$Z_1^{\text{in}} = \left( \frac{Z_2 + Z_1 \tanh q_1 d_1}{Z_1 + Z_2 \tanh q_1 d_1} \right) \quad \dots (3)$$

$$Z_n = k_n q_n \quad \dots (4)$$

$$q_n = (1 + j) \left( \frac{\omega}{2\alpha_n} \right)^{1/2} = \frac{1 + j}{\mu_n} \quad \dots (5)$$

であり、 $T_{0s}$  は透明膜だけでなく基板とバッキング材の影響を受けることが分かる。しかし、図1で示した熱拡散率測定の実験モデルにおいて、基板が熱的に厚く ( $d_1 \gg \mu_1$ ) バック材の影響を受けないとすると透明膜の表面温度  $T_{0s}$  を高分子透明膜がない時の基板の表面温度  $T_0$  で規格化したものは、次式で与えられる。

$$\frac{T_{0s}}{T_0} = \frac{1}{\cosh q_0 d_0 + \frac{Z_0}{Z_1} \sinh q_0 d_0} \quad \dots (6)$$

$T_{0s}/T_0$  には、基板の特性熱波インピーダンス  $Z_1$  が大きく影響し、その影響は  $Z_1/Z_0$  の大きさによって決まる。しかし、 $d_0/\mu_0 > 1$  の場合  $T_{0s}$  を  $T_0$  で規格化した規格化表面温度  $T_{0s}/T_0$  の位相成分  $\theta$  は  $Z_1/Z_0$  に関係なく  $d_0/\mu_0$  に比例し、次式が成り立つ。

$$\theta = -d_0 \left( \frac{\pi f}{\alpha_0} \right)^{1/2} \quad \dots (7)$$

以上のことより、 $d_0/\mu_0 > 1$  の場合  $\theta$  は次式に近似できる。

$$\theta = -\frac{d_0}{\mu_0} = a\sqrt{f} \quad \dots (8)$$

ここで

$$\alpha_0 = \frac{d_0^2 \pi}{a^2} \quad \dots (9)$$

式(9)より、熱拡散率  $\alpha_0$  は熱波信号の位相から、その変調周波数依存性における傾き  $a$  より、高分子透明膜の厚さ  $d_0$  が既知であれば測定できる。傾きを求めるためのレーザ光変調周波数の範囲は、シミュレーションにより膜厚  $d_0$  と熱拡散距離  $\mu_0$  の関係式(10)および、式(11)より求めた。この範囲での傾き  $a$  より、式(9)を用いれば熱拡散率  $\alpha_0$  を求めることができる。

$$\frac{d_0}{\mu_0} = 1.2 \sim 2.0 \quad \dots (10)$$

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi \rho c f}} \quad \dots (11)$$

### 3. 2 測定システム

図2は測定系を示す。試料表面でビーム径は300 μm、その出力は9 mWである。レーザ光を、音響光学変調器 (AOM) によって断続光に変換した後、試料に照射した。レーザ熱波信号は、マイクロフォンで電気信号に変換し、ロックイン増幅器に入力した後、パソコンでデータ処理をした。

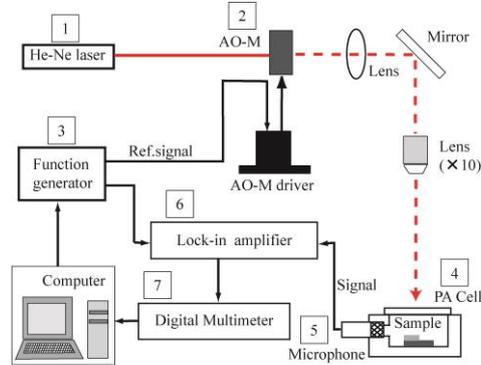


図2 測定システム

### 4. 研究成果

測定に用いた試料には透明電極の基材としてもよく利用されているポリエチレンテレフタレート (PET) を準備した。また比較のために、防弾ガラスなどに使われるポリカーボネート (PC)、電気機器の外装などに使われるポリスチレン (PS) も準備した。

各試料の物性値を表1に示す。

表1 高分子透明膜の物性値

| 材料  | 熱伝導率 $\kappa$<br>[W/m·K] | 密度 $\rho$<br>×<br>10 <sup>3</sup> [kg/m <sup>3</sup> ] | 比熱 $c$<br>[kJ/kg·K] | 熱拡散率 $\alpha$<br>×10 <sup>-8</sup> [m <sup>2</sup> /s] |
|-----|--------------------------|--|---------------------|--|
| PC  | 0.19                     | 1.2  | 1.3                 | 12.1   |
| PS  | 0.1                      | 1.05   | 1.3                 | 7.3  |
| PET | 0.147                    | 1.33   | 1.17                | 9.4  |

PET はエチレングリコールとテレフタル酸から合成される高分子で、熱成形（真空成形、圧空成形）が可能な飽和ポリエステルシートである。測定には、帝人デュポン社製の PET フィルム（図3）を用いた。図4は黒鉛上に PET フィルムを貼り付けた測定試料の写真を示す。



図3 PET フィルム

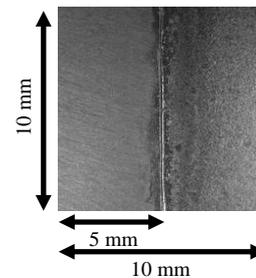


図4 測定試料 (PET の膜厚 100 μm)

図5～図7は各高分子フィルム 100[μm]の熱拡散率の測定結果を示す。また、表2は測定結果とメーカー公表値をまとめたものである。

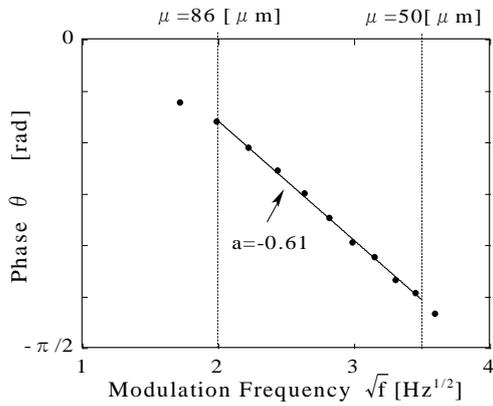


図5 PETの測定結果

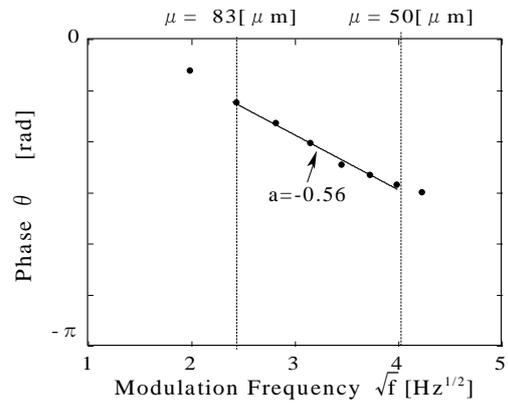


図6 PCの測定結果

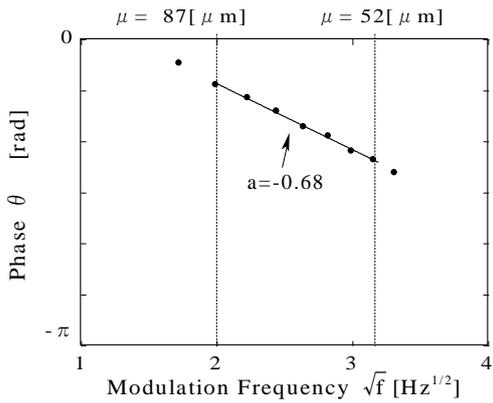


図7 PSの測定結果

表2 高分子フィルムの測定結果

| 材料  | 測定値<br>$\alpha_0$<br>$\times 10^{-8}$ [m <sup>2</sup> /s] | 公表値<br>$\alpha$<br>$\times 10^{-8}$ [m <sup>2</sup> /s] |
|-----|---|---|
| PET | 9.5   | 9.4   |
| PC  | 12.2  | 12.1  |
| PS  | 7.2   | 7.3   |

メーカー公表値と測定した熱拡散率にかなり良い一致が見られた。このことより、提案する方法は透明膜の熱拡散率推定に十分使えることが明らかとなった。

さらに高分子材料以外でも測定できるかを確かめるために、ガラスで測定を行った。図8は測定したガラス(松波ガラス、カバーガラス)を、図9はこれを用いて作成した試料(試料厚さ144 [μm])をそれぞれ示す。



図8 使用したガラス材

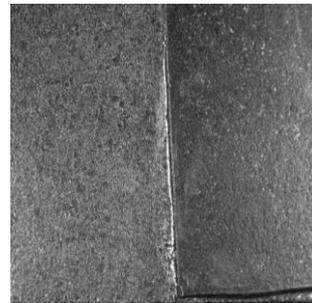


図9 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>測定試料

図10はガラスの測定結果を示す。測定範囲は15~40[Hz]、測定結果は $6.9 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s]となった。公表値との比較を表3に示す。

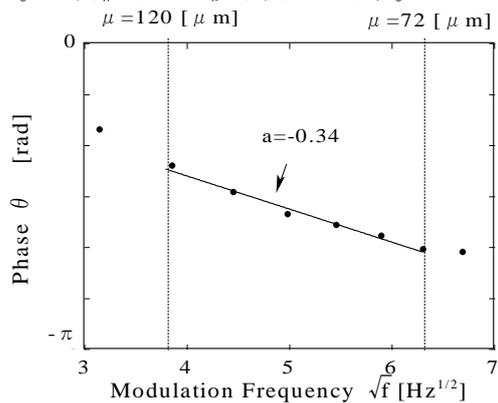


図10 ガラスの測定結果

表3 ガラスの測定結果

| 材料  | 測定値<br>$\alpha_0$<br>$\times 10^{-8}$ [m <sup>2</sup> /s] | 公表値<br>$\alpha$<br>$\times 10^{-8}$ [m <sup>2</sup> /s] |
|-----|---|---|
| ガラス | 6.9   | 6.8   |

測定結果と公表値がよく一致したことから、高分子材料以外の透明材料の熱拡散率の測定ができる可能性があることが明らかとなった。

本研究で開発した熱波顕微鏡による透明膜の熱拡散率推定は、これまで評価することが困難であった透明膜の熱拡散率を大気中で簡単に測定できる利点を有する。使用するレーザー光の出力も 10 mW 以下と極めて低出力であり、将来的には生産現場での製品検査にも使える装置となり得ると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 0 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。