

令和元年6月18日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14555

研究課題名(和文) 省エネプロセスによる金属ナノコイル網の創製・電気特性評価・応用展開

研究課題名(英文) Fabrication, electric characterization and application of metallic nanocoil network based on energy conservation process

研究代表者

趙旭(ZHAO, XU)

秋田大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20650790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、室温真空プラズマ処理による樹脂ナノファイバの分解消失および金属被膜の不整合ひずみエネルギーの解放により、ナノコイルが自発的に形成される新規創製法を開発した。「低温化・省エネルギー化・短時間化」での金属ナノコイル網の創製を達成したとともに、多種材質への適用化も実現した。なお、従来のコイル創製では形状制御が困難であるのに対して、本手法ではプラズマ処理条件を調整することにより、コイルの形状制御が可能であることを見出した。さらに、創製した銀ナノコイル網を透明な樹脂シートに付着させ、透明ヒータを試作した。優れた光透過率および良好な発熱性、回復性および柔軟性を有することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された金属ナノコイル網の創製法は、多種材質への適用化を実現することにより、現在のナノコイル網の創製方法・工程による材質の制限から本質的に解放し、ナノテクノロジーの研究に大きく貢献する。また、その低温化・省エネルギー化は現在のエネルギー不足の問題の解決に貢献できると考えられる。なお、金属ナノコイル網はスプリング状構造体を含め、優れた伸縮性と柔軟性を有する。さらに導電性および高光透過率を兼ね備えているため、脆性材料であるITO膜の代替品として有望視される。これは、ITOの主材料である金属インジウムの価格の高騰および毒性に誘発された資源・環境問題の不安を解消する面では意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, a novel fabrication method of metallic nanocoil was developed. Plasma treatment was employed to remove resin nanofibers for the aim of releasing the inhomogeneous strain energy. Metallic nanocoils were fabricated using a wide variety of materials, and their shapes were controlled by adjusting the plasma treatment parameters. Furthermore, the fabricated silver nanocoil network was attached to a transparent resin sheet, and a transparent heater was made. It was confirmed that the heater has excellent light transmittance and good heating property, recoverability and flexibility.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：金属ナノコイル 不整合ひずみエネルギー 透明電極 形状制御 省エネルギー プラズマ処理

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜はタッチパネルや太陽電池、ウェアラブル端末など広範囲に利用され、高い導電性・透明性・伸縮性が求められる。従来から使用されてきた酸化インジウムスズ (indium tin oxide, ITO) 透明導電材は脆性かつ高コストであるため、その代替材料としてカーボンナノチューブや金属ナノワイヤなどの研究が進められているが、導電性または透明性が低いという問題点が挙げられ、実用化には至っていない。一方、村岡ら(特開 PCT/JP2016/053789)は最近、「力学的自己組織化」を利用した革新的な透明金属ナノコイル網の創製技術を開発した。樹脂ナノファイバ (NF) 網を犠牲型として用い(図 1 a)、これに金属膜を真空堆積させ(図 1 b)、さらに NF 網の張力緩和(図 1 c) および樹脂部の熱分解消失(図 1 d)により金属膜の不整合ひずみエネルギー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。本手法により作製された白金 (Pt) ナノコイル網は透明性(可視光透過率約 90%) および伸縮性(破壊ひずみ約 20%) に優れているが、シート抵抗が ITO 膜より数~数十倍高いのが現状である [Zhao et al., *Mech. Eng. J.* 4 (2017), 16-00698]。

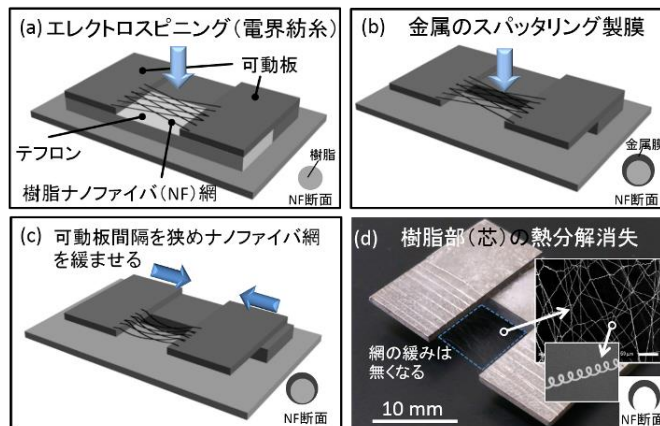


図 1 金属ナノコイル網の作製工程 (a→d) の例

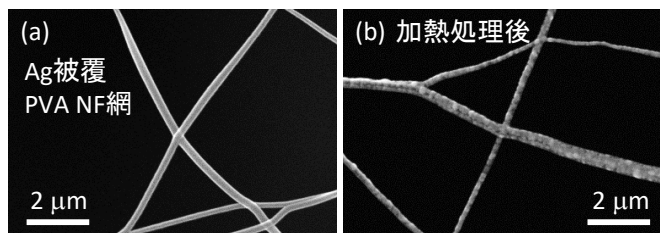


図 2 Ag ナノコイル網の作製の予備実験結果

以上の状況を鑑み、研究代表者は高導電性を有する銀 (Ag) に着目し、上記の創製法を利用して Ag ナノコイルの作製を試みたが、樹脂 NF の熱分解処理(図 1 d の工程)に問題が生じ、成功に至らなかった。この要因について、Ag 薄膜の融点(あるいは軟化温度)はナノサイズ効果によってバルク材より格段に低くなり、200°C 付近で溶融し始める [Lee et al., *Nano Lett.* 8 (2008), 689] ことが挙げられる。一方、犠牲型樹脂として使われたポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol, PVA) の熱分解温度が約 230°C であり、これ以上の温度で加熱処理を行うと、Ag 被膜は PVA NF の熱分解前に急に軟化し、ナノコイルの形成に必要な不整合ひずみエネルギーを持たせなくなってしまう。当該熱損傷により、膜表面の平坦性も失った(図 2 参照)。なお、このような問題は Ag のみでなく、他の低融点の金属膜にも起こっていた。

研究代表者は既に、室温での真空プラズマ処理により、PVA NF 網がわずか数分で完全消失させられたことを見出した。さらに、当該処理を Ag 被覆 PVA NF 網に試行した結果、Ag 被膜が曲げ変形をし、らせん状になっていく傾向を示した。この結果を踏まえ、従来の加熱処理による犠牲型樹脂 NF 網の熱分解消失の代替工程として、真空プラズマ処理を利用することにより、金属膜の不整合ひずみエネルギーを解放させ、ナノコイル網の自発形成に導くこと大いに期待できると考えられる。なお、熱損傷の抑制を達成できれば、様々な材質からなる金属ナノコイル網の創製に利用でき、応用性がさらに拡大するだろう。

2. 研究の目的

本研究は、室温真空プラズマ処理による樹脂 NF の分解消失を利用して、金属膜の不整合ひずみエネルギーを解放させ、省エネルギープロセスによる金属ナノコイル網の新規創製技術を開発すると共に、その電気特性評価および応用展開を目的とする。

3. 研究の方法

2年計画により、(I) ナノコイル網の新規創製法の確立、(II) 多種材質への適用化、(III) 電気特性評価、(IV) 透明フィルムヒータへの応用展開、となる4項目の研究を実施して目的の達成を推進した。具体的には下記となる。

- ・平成 29 年度は、Ag を対象にし、真空プラズマ処理および膜厚がナノコイル形状の形成に及ぼす影響を実験的に解明すると共に、熱損傷を抑制した金属ナノコイル網の短時間化・省エネルギー化創製技術を確立する。また、他の材質のナノコイル網も作製し、当該創製技術の多種材質への適用化を遂行する。
- ・平成 30 年度は、金属ナノコイル網の電気特性評価を実施し、そのフレキシブル透明フィルムヒータへの応用を展開する。

4. 研究成果

(I) ナノコイル網の新規創製法の確立

熱損傷の受けやすい Ag に焦点を絞りを、プラズマ処理による樹脂 NF の分解消失および成膜過程にて蓄えられる不整合ひずみエネルギーの解放により、ナノコイルが自発的に形成される新規創製法を確立した。従来の樹脂 NF の熱分解消失と異なり、樹脂がプラズマ中の活性化粒子により分解され、気化して放出される。作製した Ag ナノコイルのコイル径は $1\mu\text{m}$ 前後であり、コイルピッチが約 $4\mu\text{m}$ である (図 3 a 参照)。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、作製した Ag ナノコイルの結晶構造は欠陥がなく、緻密な多結晶構造になっていることが確認された (図 3 b 参照)。なお、高角度環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察により、生成物の組成は純 Ag であることがわかり、作製過程にて酸化銀が生成されていないと結論付けた (図 3 c 参照)。すなわち、作製された Ag ナノコイル網の導電性は高いと考えられる。

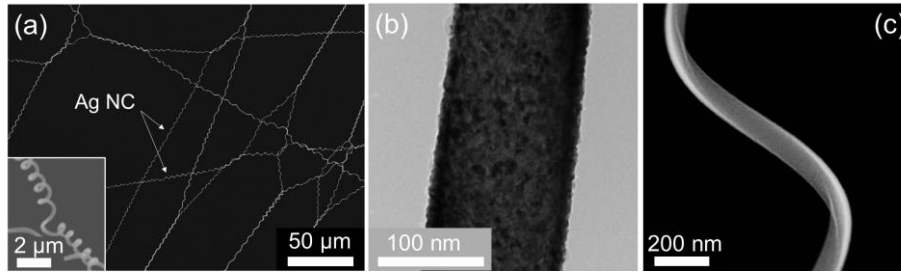


図 3 Ag ナノコイルの (a) SEM、(b) TEM、(c) HAADF-STEM 画像

プラズマ処理中の試験片温度が数十度 (プラズマ処理の出力条件によって異なるが、例えば、出力 100W 、空気ガスの場合、20 分間プラズマ処理にて、実測温度が $75\sim 80^\circ\text{C}$ である) と実測され、「低温」にてナノコイルの創製を確認した。この程度の温度は、従来 PVA 樹脂を熱分解消失に必要な温度 ($250\sim 350^\circ\text{C}$) よりはるかに低くなっている。なお、「省エネルギー化」を達成するため、空気ガス雰囲気中、圧力 20 Pa 、プラズマ処理時間を 10 分一定とし、出力を変化させて、Ag NC の形成可能性を検討した。図 4 にその結果を示す。出力が 55W 以下の際は、Ag ナノコイルは作製できなかったが、 65W 以上の際に作製できた。比較的低い出力かつ短時間にて作製可能であり、省エネルギー化が期待される。

ガス雰囲気、処理時間、出力の諸プラズマ処理条件および膜厚がコイル形状に及ぼす影響を実験的に解明し、コイル形状の制御を実現した。図 5 に処理時間によるコイル形状の変化の一例を示す。なお、水晶振動子マイクロバランス法を利用して、種々の面積率を有する Ag ナノコイルの単位面積あたりの質量を測定し、基本特性を把握した。

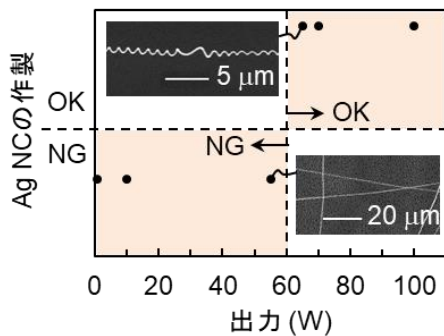


図 4 出力によるナノコイルの形成結果

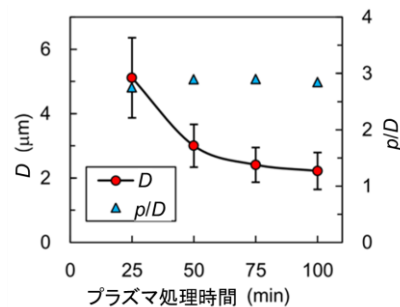


図 5 プラズマ処理時間によるコイル径 (D) とコイルピッチ (P) の変化

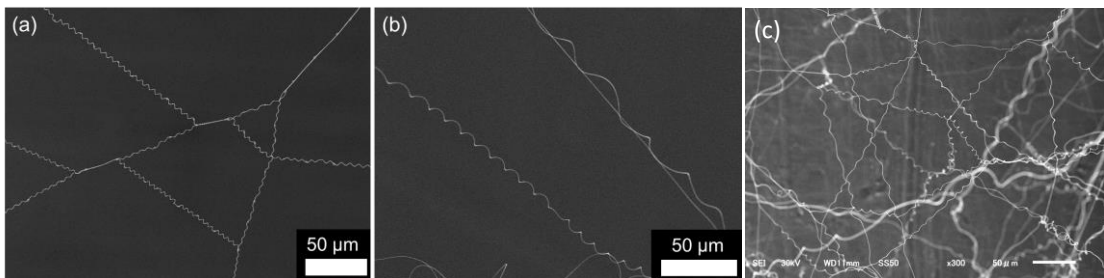


図 6 プラズマ処理後の (a) Pt、(b) Cu、(c) Ni ナノコイル網。それぞれは空気、アルゴン、アルゴンガスを使用して作製された。

(II) 多種材質への適用化

上記の作製法を用いて、Pt、Cu および Ni 多種材質への適用化を遂行した。材質の酸化特性

およびガス種との反応特性に応じて最適なガス種を選択することがナノコイルの形成要因であることを見出した。これは、金属膜がプラズマ中のイオン・ラジカルと反応し、膜の微細構造が物理的あるいは化学的に変えられ、コイル形成に必要な不整合ひずみエネルギーを持たせなくなってしまうと考えられる。

(III) 電気特性評価

マイクロ四端子法を利用して、Ag ナノコイル網の電気特性を評価した。わずか数%の Ag ナノコイル面積率に関わらず、電流-電圧の線形関係より、当該コイル網が金属特性を有することを確認した。また、樹脂 NF のエレクトロスピンニング時間を調整することによってナノコイル網の面積率を変え、シート抵抗の数十から数百 Ω/\square の Ag ナノコイル網を得た。シート抵抗が面積率に顕著に影響されることを明らかにした。

(IV) 透明フィルムヒータへの応用展開

シート状にした透明な樹脂材に Ag ナノコイル網を付着させ、Au 電極膜を被覆し、透明フィルムを試作した (図 7 参照)。ナノコイル網の面積率および積層数を変化させたフィルムの光透過率を測定し、透明性を調査した。結果、面積率数%の Ag ナノコイル網を 3 層積層したフィルムに対しても、85%以上の優れた光透過率が得られた。また、大気・室温環境で直流電圧を印加しながら、フィルムの表面温度を計測した。迅速な発熱性・回復性があることを確認した (図 8 a, b 参照)。さらに、種々の曲率半径での曲げ変形時の発熱特性を調査した結果、曲げ変形によらず表面温度がほぼ一致であることを確認した。ただし、実験で使用された Ag ナノコイル網のシート抵抗が相対的に高く (約 500 Ω/\square)、低電圧での発熱効率が低下したと思われる。今後、低シート抵抗のフィルムヒータの作製が課題として残っている。

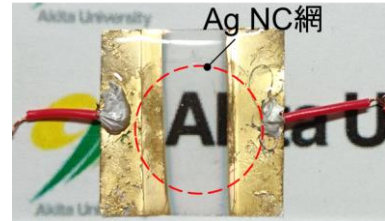


図 7 作製した透明フィルムヒータ (25 mm×25mm)

Ag ナノコイル網のシート抵抗が相対的に高く (約 500 Ω/\square)、低電圧での発熱効率が低下したと思われる。今後、低シート抵抗のフィルムヒータの作製が課題として残っている。

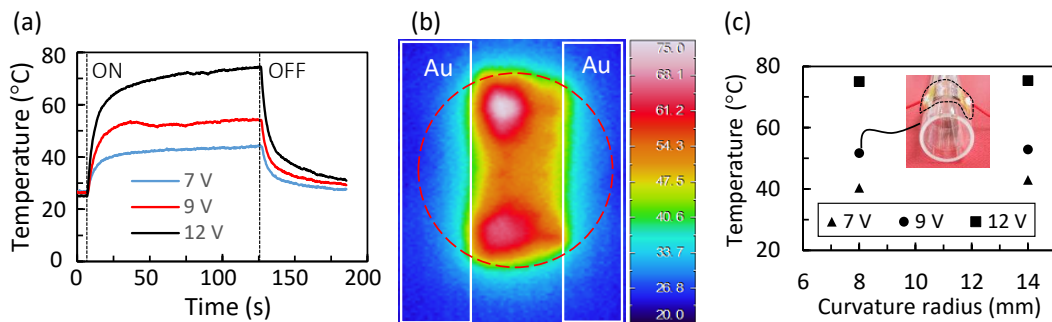


図 8 (a) 電圧および時間による透明フィルムヒータの最高温度の変化、(b) 12 V 印加、120s 通電後の熱画像、(c) 曲げ半径による最高温度の変化

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 櫻庭 龍磨、趙旭、村岡幹夫、銀ナノコイルによる透明フィルムヒータの発熱特性、日本機械学会東北支部第 54 期総会・講演会、2019、仙台。
- (2) X. Zhao, S. Takaya, N. Kamihara, and M. Muraoka, Optimum process conditions for metal helical nanostructure formation, The 5th Asian Symposium on Material and Processing (ASMP2018), 2018, Bangkok, Thailand.
- (3) X. Zhao, N. Kamihara, and M. Muroaka, Low-temperature plasma treatment for releasing residual strain and forming helical nanostructures, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2018), 2018, Nagoya, Japan.
- (4) 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、八戸。

[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、趙、他 3 名
 権利者：三菱重工、秋田大学
 種類：特許
 番号：2018-034681
 出願年：2018
 国内外の別：国内