

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04085

研究課題名(和文) 銀ナノコイルの形状制御および電気・光学的応用展開

研究課題名(英文) Shape control of Ag nanocoils and development of electrical and optical applications

研究代表者

趙 旭 (ZHAO, XU)

秋田大学・理工学研究科・講師

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、独自開発した金属ナノコイルの創製方法に基づき、銀ナノコイルの形状制御に成功した。従来の3次元ナノ構造体の複雑な形状および創製過程に起因する形状制御が困難である問題を打開し、形状制御の基盤技術を確立した。また、銀ナノコイルの形状効果と材質効果を活かして、高伸縮性透明ヒーターおよび表面増強ラマン散乱基板に応用し、ナノコイルの形状変化が機械・電気・光学特性に及ぼす影響を解明した。なお、独自の銀塩化物の還元メカニズムを見出し、高アスペクト比を有する銀ナノファイバの迅速創製法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、独自開発した金属ナノコイルの創製方法に基づき、「ナノ」と「コイル」創製を両立したうえで、さらにコイルの形状制御をできた。金属ナノコイルの形状制御の基盤技術を確立し、ナノテクノロジーの研究に貢献した。また、銀ナノコイルの高伸縮性透明ヒーターおよび表面増強ラマン散乱基板への応用は、新たな機能性材料の創出および高感度物性分析法の開発に貢献した。

研究成果の概要(英文)：This research succeeded in controlling the shape of Ag nanocoils based on our previously developed method of fabricating metallic nanocoils. We have solved the problem that shape control is difficult due to the complicated shape of 3D nanostructures and the fabrication process. In addition, by utilizing the shape effect and material effect, we applied Ag nanocoils to highly-flexible transparent heater and a surface-enhanced Raman scattering substrate. The effect of the shape on the mechanical, electrical, and optical properties of Ag nanocoils was clarified. Furthermore, we discovered a unique reduction mechanism for silver chloride and developed a novel method for rapidly fabricating Ag nanofibers with high aspect ratio.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：ナノコイル ナノファイバ 形状制御 表面増強ラマン散乱

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「構造が特性を決定する」は素材をナノスケールにサイズダウンすると、より顕著化する。3次元ナノ構造体は、ナノ球・ワイヤ・プレートなどの低次元構造体より形状異方性効果が大きく、異なる特性を発揮できるため、その創製および形状制御が注目されている。中でも、らせん状を有する金属ナノコイル(nanocoils: NC)は、複雑な構造による形状効果に材質効果が加わり、機械的・電磁氣的・光学のおよび生体医学的応用が大いに期待される。

研究代表者が所属する研究グループは最近、金属成膜時に生じた不整合ひずみを利用した「力学的自己組織化」という金属 NC の創製技術[特許 6342345; Muraoka et al., *Nanotechnology* **31** (2020), 015602]を開発した。さらに、本手法を発展させ、従来適用困難であった低融点金属材料[例えば、銀(Ag)]NC の作製に成功した(特願 2018-034681)。樹脂ナノファイバ(nanofiber: NF)網を犠牲型として用い(図 1a)、これに金属膜を真空堆積させ(図 1b)、さらに NF 網の張力緩和(図 1c)および低温プラズマ処理による樹脂の分解消失(図 1d)を施し、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 NC ネットワークが自発的に形成される。本手法により作製した Ag NC は高い透明性、巻き数の等しい左巻きと右巻き(図 2a)、緻密なナノ構造(図 2b)および酸化膜の形成防止(図 2c)などの特徴を有する。一方、ほとんどの自己組織化したらせん状ナノ構造体は、その合成過程の不確実性および低い制御性により、形状制御が困難である。

そこで、本手法における「NC の形状制御はできるのか?」は問われている。これに加えて、金属 NC の形状変化がその機械・電気・光学特性に及ぼす影響の解明も急務とされる。

2. 研究の目的

本研究では Ag を焦点に絞って、NC 形成の駆動源である不整合ひずみエネルギーの解放に着目し、その制御により NC の形状制御を達成することを目的とする。また、NC の形状変化がネットワークの機械・電気・光学特性に及ぼす影響を解明する。さらに、Ag NC の形状効果(可撓性と伸縮性)と材質効果(高電気伝導性)を生かして、高伸縮性透明ヒーターおよび表面増強ラマン散乱(surface-enhanced Raman scattering: SERS)基板への応用を図る。

3. 研究の方法

3年計画により、()形状制御、()特性評価、()応用展開、となる3項目の研究を実施して目的の達成を推進した。()形状制御について、カギとなる不整合ひずみエネルギーの解放による Ag 膜の曲げ変形は、低温プラズマ処理による樹脂 NF の分解消失(図 1d の工程)を制御するこ

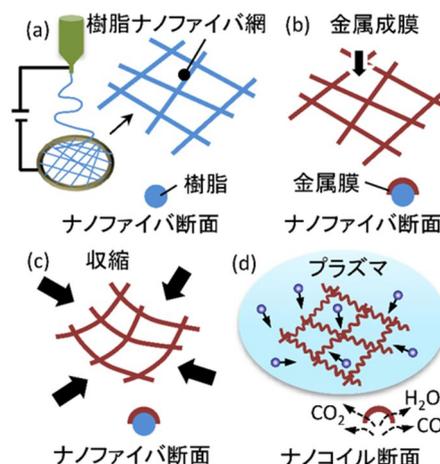


図 1 金属 NC の作製工程：(a)電界紡糸法による樹脂 NF 網の生成、(b)金属成膜、(c)張力緩和、(d)真空プラズマ処理

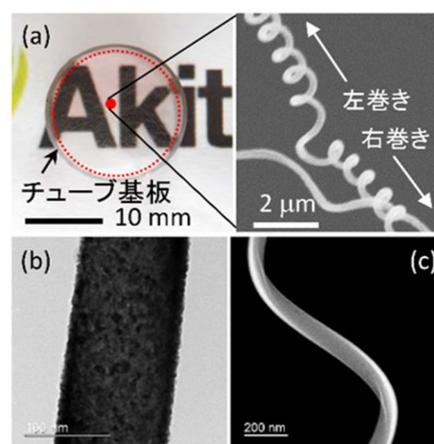


図 2 Ag NC の(a)光学および SEM、(b) TEM、(c) HAADF-STEM 画像

とによって達成した。ここで、プラズマ処理時間、プラズマガス種および出力の諸処理条件を調整し、ひずみエネルギーを拘束する樹脂 NF を選択的に除去することが可能である。さらに、コイルピッチ(p)およびらせん角はコイル直径(D)の変化と連動しており、張力緩和量(図 1c 参照)の調整により制御できた。()特性評価と()応用展開について、種々の形状を有する Ag NC ネットワークを透明フィルムに埋め込み、機械・電気・光学特性を評価した。さらに、Ag NC ネットワークを埋め込んだ透明フィルムに定電圧を印加してその温度上昇を赤外線サーモグラフィで測定し、高伸縮性透明ヒーターとして発熱特性を調べた。なお、Ag NC にレーザー光を照射し、ラマン分光することにより、表面増強ラマン散乱基板への応用も試みた。一方、Ag NC と同程度の線径および長さをもつ 1 次元ナノ材料である Ag NF の迅速創製法を開発し、その形状効果を Ag NC と比較した。

4. 研究成果

電界紡糸法の実験条件を調整することにより、Ag 被膜の基板(図 1a, b 参照)となる樹脂 NF の直径(平均 100 ~ 300 nm)を制御でき、コイル線径を制御することに成功した。また、圧力の変化が運動エネルギーに変換されるベルヌーイの定理に基づき、高压ガスの流れを利用したブロースピニング法を用いて、径の相対的に大きい樹脂 NF (平均直径 500~1000 nm)も作製できた。ブロースピニングは、溶液の電気特性に依存せず細いファイバを創製できる、装置が安全・簡便である、低コストかつ短時間で大量生産できるなどの特徴を有する。一方、 D の制御のカギとなる不整合ひずみエネルギーの解放による Ag 膜の曲げ変形は、真空プラズマ処理による樹脂 NF の分解消失を制御することによって達成した(図 3)。NF ネットワークの張力緩和率を変化させることによって、 p/D が 1.5 ~ 3.3 を有する Ag NC を作製できたとともに、 p の制御を達成した。従来の 3 次元ナノ構造体の複雑な形状および創製過程に起因する形状制御が困難である問題を打開し、形状制御の基盤技術を確立した。

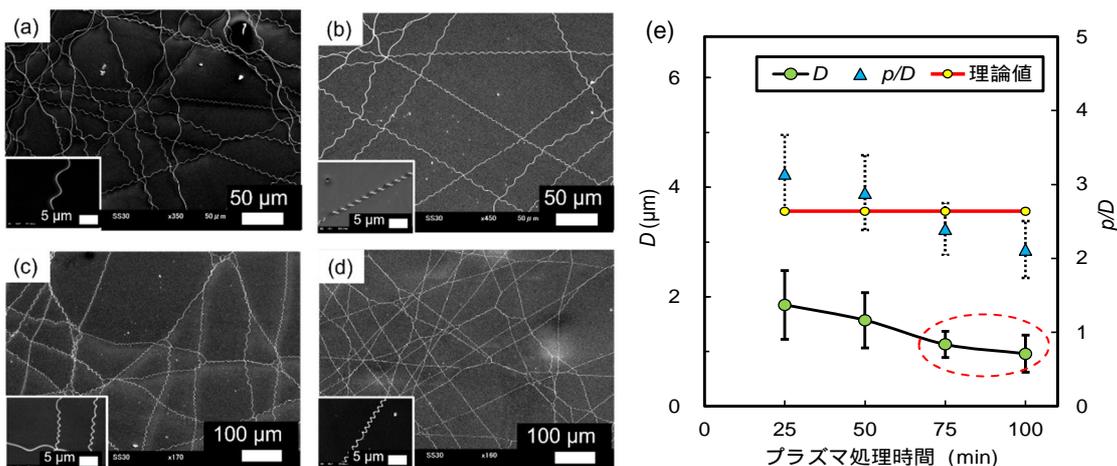


図 3 各プラズマ処理時間における Ag NC の SEM 画像: (a) 25 min、(b) 50 min、(c) 75 min、(d) 100 min および(e) D と p/D の変化

種々の形状を有する Ag NC を透明フィルムに付着し、機械・電気・光学特性を評価した。曲げ変形において優れた機械・電気特性を有することを確認した。さらに、直流電圧印加下において、高い透明性を保ちながら、優れた温度応答特性を有することを確認し、高伸縮性透明ヒーターとして有望であることが明らかになった。一方、光に対して電場増強効果を有することを定性・定量的に調査して実証し(図 4a, b)、表面増強ラマン散乱基板へ応用した。Ag NC の D および p が小さくなるにつれてラマンスペクトルのピークが明確になることが明らかにした(図 4c)。さらに、

当該SERS効果は異方性を有し、NCの形状に強く依存することを見出した。NCの軸方向が励起光の電場の振動方向と平行な時のSERS効果は、垂直な時より高いことが明らかになった(図5a)。NCの屈曲部は電場増強に重要な役割を果たすことを見出した(図5b)。Ag NCの形状を適切に制御することにより、高感度なSERS基板を作製することが可能である。

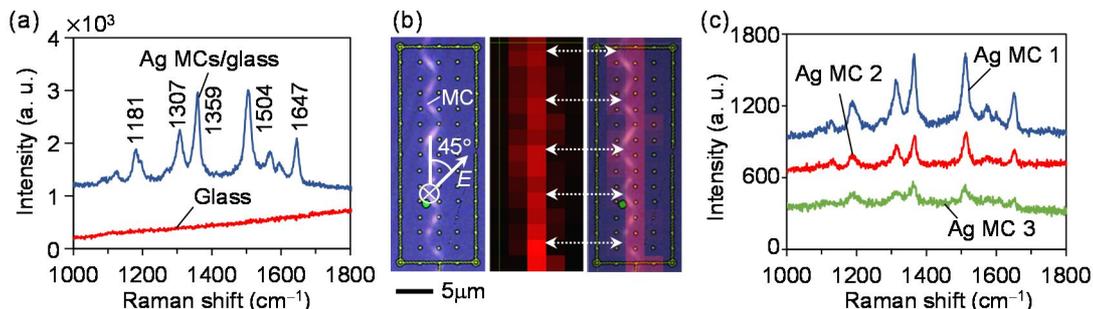


図4 (a)Ag NC/ガラス基板およびガラス基板を用いた場合のR6Gラマンスペクトル、(b)1504 cm⁻¹におけるラマンスペクトルの強度分布図、(c)形状の異なるAg NCを用いた場合のR6Gラマンスペクトル [Zhao et al., *Mater. Lett.* **300** (2021), 130178]

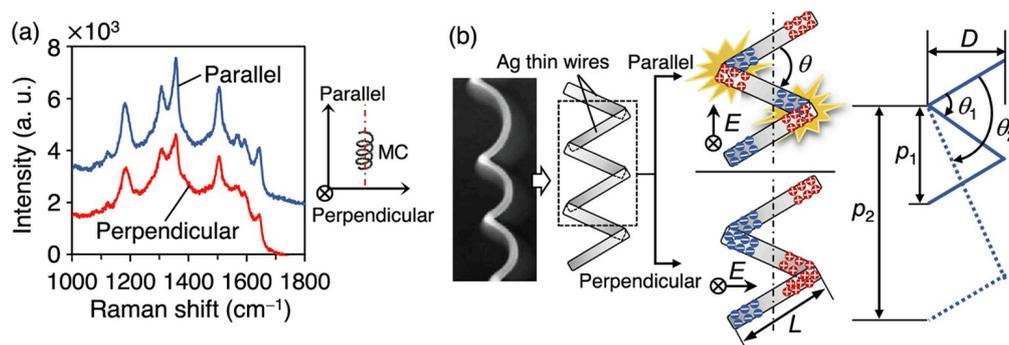


図5 (a) 励起光の偏光方向を変化させた場合のR6ラマンスペクトル、(b) Ag NCによる電場増強メカニズムの模式図 [Zhao et al., *Mater. Lett.* **300** (2021), 130178]

Ag NCの形状効果と比較するために、NCと同程度の線径および長さを有するAg NF (アスペクト比 > 10⁵)の大量・迅速創製法を開発した(図6参照)。研究代表者は、白金ナノ粒子の存在下において高分子材と硝酸銀の複合NFを大気加熱すると、高分子材が触媒熱分解して還元性ガスが生成し、Ag⁺がAgに還元されることを見出した。この独自の還元メカニズムを応用した触媒還元法は、ほとんどの金属塩・酸化物に適用できるため、金属系NFの創製にその実用化が大いに期待される。

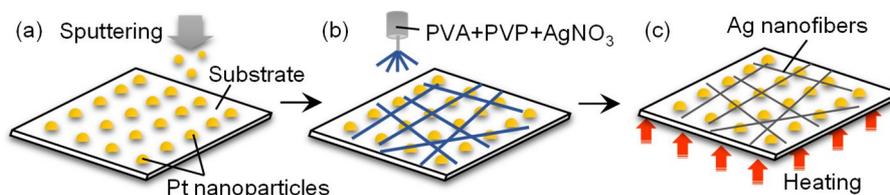


図6 触媒還元法の模式図: (a)触媒ナノ粒子の真空堆積、(b)電界紡糸法による複合NFの生成、(c)大気加熱 [Zhao et al., *Nanoscale Res. Lett.* **16** (2021), 96]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Xu Zhao, Ryuma Sakuraba, Mikio Muraoka	4. 巻 12
2. 論文標題 Plasma etching-assisted stress release for fabricating metallic nanocoil networks at low temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscience and Nanotechnology Letters	6. 最初と最後の頁 107 ~ 112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1166/nnl.2020.3078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xu Zhao, Yukiko Kawamura, Mikio Muraoka	4. 巻 16
2. 論文標題 Rapid Ag nanofiber formation via Pt nanoparticle-assisted H ₂ -free reduction of Ag ⁺ -containing polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 96 (7 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s11671-021-03549-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Xu Zhao, Kensuke Sakuma, Makoto Yamaguchi, Mikio Muraoka	4. 巻 300
2. 論文標題 Anisotropic surface-enhanced Raman scattering in shape-controlled Ag microcoils	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 130178(3 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.130178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xu Zhao, Chiho Onodera, Mikio Muraoka	4. 巻 25
2. 論文標題 Ag nanofibers with ultrahigh aspect ratios fabricated by catalytic reduction of solution blown AgNO ₃ /PVA/PVP-mixed nanofibers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources	6. 最初と最後の頁 28 ~ 32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xu Zhao, Mikio Muraoka	4. 巻
2. 論文標題 Inhomogeneous intrinsic stress in sputtering-deposited platinum films and its effect on the formation of helical structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 趙旭、川村透子、村岡幹夫
2. 発表標題 Pt触媒粒子を利用した透明導電膜の簡易作製
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐久間健輔、アハマドシャキル、趙旭、山口誠、村岡幹夫
2. 発表標題 銀ナノコイルによる表面増強ラマン散乱効果の基礎検討
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野寺千穂、趙旭、村岡幹夫
2. 発表標題 触媒還元法によるフレキシブル透明導電膜の迅速創製
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chiho Onodera, Xu Zhao, Mikio Muraoka
2. 発表標題 Mass fabrication of silver nanofibers with ultrahigh aspect ratios
3. 学会等名 The Ninth International Conference on Materials Engineering for Resources (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xu Zhao
2. 発表標題 Fabrication and application of metallic micro/nanocoils
3. 学会等名 The 32nd 2021 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 表面増強ラマン散乱の測定方法及び表面増強ラマン散乱ユニット	発明者 趙旭、村岡幹夫、山口誠	権利者 秋田大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-013968	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 銀ナノファイバの製造方法	発明者 趙旭、村岡幹夫	権利者 秋田大学
産業財産権の種類、番号 特許、6923966	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山口 誠 (YAMAGUCHI MAKOTO) (90329863)	秋田大学・理工学研究科・准教授 (11401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------