

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：53302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560516

研究課題名(和文) 新規な熱波顕微鏡システムによる透明電極 - 樹脂基材層の熱物性評価法の開発

研究課題名(英文) Development of thermo-physical properties evaluation method of transparent electrode layer by thermal wave microscope system

研究代表者

南出 章幸 (Minamide, Akiyuki)

金沢工業高等専門学校・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) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱波顕微鏡システムによる透明電極 - 樹脂基材層の熱物性の簡単な評価法を開発することを目的とする。

まず、透明電極のみの熱拡散率を推定する前段階として、その基材とな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た。透明高分子透明膜として入手しやすい高分子シートを準備し、それぞれの熱拡散率の推定を行った。従来提案した理論では、透明膜を固定するための接着剤の影響が大きくなり、補正する方法を提案した。その結果、推定値がメーカー公表値とかなり良い一致を示し、新たに提案した方法が透明膜の簡単な熱拡散率の推定に使えることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The main goal of our present research is to develop a multi-purpose type of laser induced thermal wave microscope (LITWM) which can be fully used for transparent electrode. As a first step to develop, we intend to develop measurement technique of thermal diffusivity of the high polymer transparent film such as polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC), polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polyvinylidene fluoride (PVDF). Actual thermal diffusivity may be different remarkably with a value estimated from physical parameters of film published by maker because it depends strongly on the crystallization temperature, mechanical stress, casting solvent, electric field and other conditions.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：熱波顕微鏡 熱拡散率 透明膜

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。しかし、インジウム資源の枯渇問題が深刻化し、ZnO(酸化亜鉛)薄膜など、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。ZnOであれば地球上に豊富にある材料であるため、安価でしかも資源問題を考慮する必要がほとんどないこと、毒性や環境汚染の心配がないことなどから非常に期待されている。

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。特に次世代ディスプレイと言われる有機ELは熱に非常に弱く、現状では大画面化が困難とされている。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のではなく、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“透明電極層”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・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。

フラットディスプレイなどに使われている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熱源を形成することが困難であり、それらを実験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

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、(1)バックキング材を利用する方法と(2)表面プラズモンを利用する方法を検討したが、簡単に信号を測定できる利点がある(1)バックキング材を利用する方法による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。

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、測定原理の概要図を示す。図2は、測定した位相情報を示す。透明高分子膜で検出される位相 θ_{0s} は、熱拡散率の測定に必要な透明膜の位相遅れ θ だけでなく、黒鉛表面で光から熱に替わるときの位相遅れ $\pi/4$ や、計測装置の位相遅れ θ_0 を含んでいる。このため、 θ_{0s} を用いての熱拡散率の測定では、正確な値を求めることができない。そこで、透明高分子膜が存在しない黒鉛基板の熱波信号の位相を測定し、前者 θ_{0s} との位相差 θ_0 (規格化熱波信号の位相差)を求めることで、それらの影響(θ_0 、 $\pi/4$)をとりのぞき θ だけを求めることができる。また、測定においては透明高分子膜と熱拡散距離の関係が、1.2から2の範囲にて行う。位相差と変調周波数の近似直線から求めた傾きを以下の式(1)に代入することで、熱拡散率を測定する。

$$\alpha = \frac{d^2 \pi}{a^2} [m^2/s] \quad (1)$$

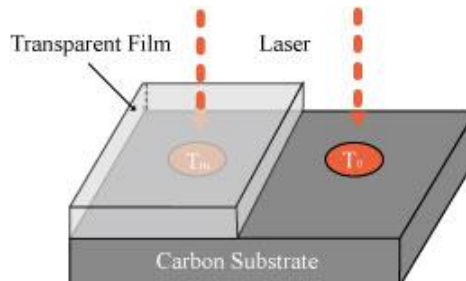


図1 熱拡散率の測定原理

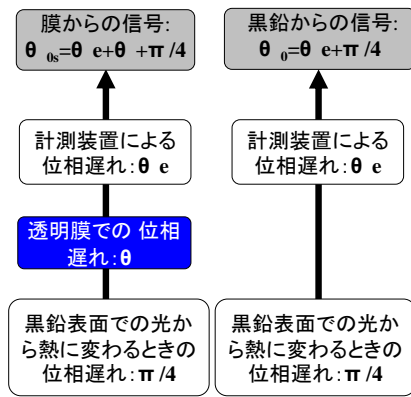


図2 測定される位相情報

図3は測定系を示す。試料表面でビーム径は300 μm、その出力は9mWである。レーザー光を、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。レーザー熱波信号は、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。

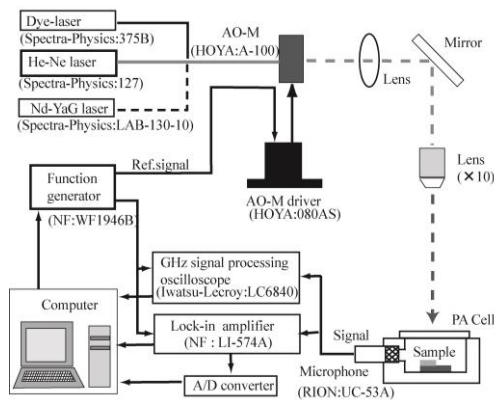


図3 測定システム

4. 研究成果

今回測定に用いた試料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) である。これは、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4)を用いた。



図4 PET フィルム

図5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。

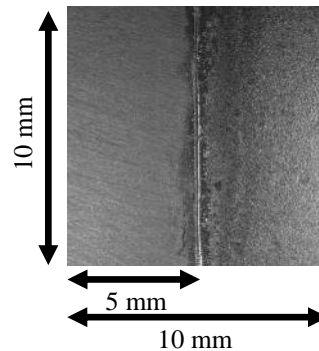


図5 測定試料 (PETの膜厚100 μm)

図6はPETフィルム100[μm]の熱拡散率の測定結果を示す。また、表1は測定結果とメーカー公表値をまとめたものである。

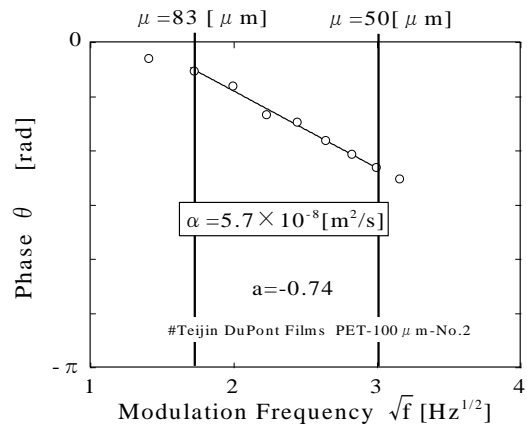


図6 PETの測定結果

表1 PETフィルムの測定結果

膜厚 d ₀ [μm]	測定値 α ₀ ×10 ⁻⁸ [m ² /s]	誤差 [%]
100	5.7	20
100	5.7	20
100	5.8	18
50	5.9	17
50	6.0	15
50	6.2	14

メーカー公表値と測定した熱拡散率に差が生じていることが分かる。その差は14~20%となっており、無視できる程度の誤差ではない。ここで黒鉛とPETを貼り付けるために使用しているエポキシ系接着剤が測定結果に影響を与えていると考え、理論式を再検討し、熱拡散率の測定結果にどれほどの影響

を与えるかを検討した。

今回測定したPETの熱拡散率の推定結果をシミュレーションした。図7はその結果を示す。

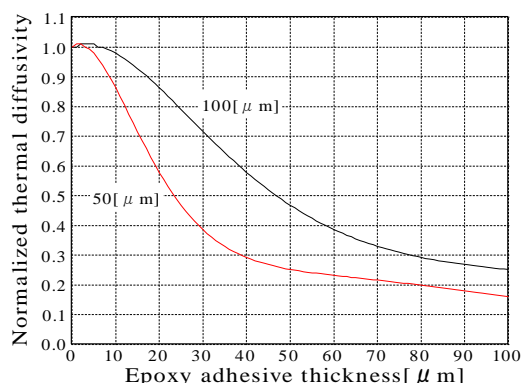


図7 接着剤の厚みの違いによる熱拡散率推定値の相違

シミュレーション結果から、熱拡散率の測定結果は接着剤の厚さによって変動することが分かる。また、接着剤の影響は透明膜の厚さが薄いほど顕著に現れてくることが明らかであるが、少なくとも5μm程度までの接着剤の厚さに対してはほとんど誤差無く測定出来ることが分かる。しかし、接着剤の厚さを10μm以下にすることは非常に困難である。そこで測定結果を補正することにした。補正は、図7の計算結果を逆算した値を測定結果にかけて補正をした。表2は先の測定結果を補正したものをまとめたものである。測定結果と公表値は誤差±5%以内となった。

表2 補正後の測定結果

PETの膜厚 [μm]	接着剤の厚み [μm]	熱拡散率 $\alpha \times 10^{-8}$ [m ² /s]		誤差 [%]
		測定値	補正後	
100	25	5.7	7.2	1
100	25	5.7	7.3	3
100	20	5.9	6.8	4
50	10	5.9	6.9	3
50	10	6.0	7.0	1
50	10	6.2	7.1	0

表3は各種透明高分子膜の熱拡散率推定結果を示す。接着剤の厚みを20[μm]程度に抑え込むことができれば公表値と推定値(補正値)の誤差を6%以内に抑えることが可能となり、我々の測定法はかなり正確に熱拡散率を評価できることが明らかになった。

表3- 各種透明膜の測定結果

材料	透明膜の膜厚 [μm]	熱拡散率 $\alpha \times 10^{-8}$ [m ² /s]		誤差 [%]
		推定値	公表値	
PC	100	12.2	12.1	1
PS	100	7.2	7.3	1
PP	58	5.0	5.3	6
PE	54	15.8	16.0	1
PVDF	52	7.6	7.9	4

PC: polycarbonate

PS: polystyrene

PP: polypropylene

PE: polyethylene

PVDF: polyviniliden fluoride

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高分子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10mW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

(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 3件)

- ① Akiyuki Minamide, Haruki Fukada, Atsushi Yamaguchi, Yoshiaki Tokunaga: “Research for engineering applications of laser-induced thermal waves and emergent stress waves” The 34th Symposium on Ultrasonic Electronics (2013.11) CD-ROM. 査読有
- ② 得永嘉昭、深田晴己、山口敦史、南出章幸: “レーザー光と物質との相互作用による超音波に関する基礎研究” 電子情報通信学会技術報告誌・超音波研究会 (2013.11) pp.1-4. 査読なし
- ③ 南出章幸、小木美恵子、得永嘉昭: “植物カボックの葉のレーザー誘起光熱信号の計測研究 ～葉の切断前後の信号の周波数依存性の検討～” 電子情報通信学会技術報告誌・超音波研究会(2013.11) pp.49-52. 査読なし

[学会発表] (計 1件)

- ① 南出章幸、深田晴己、山口敦史、得永嘉昭: “レーザー誘起熱波を使う高分子材料の熱拡散率の測定法の開発”、日本音響学会秋季研究発表会 (2013. 9. 25、豊橋技術科学大学)。

[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 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南出 章幸 (MINAMIDE AKIYUKI)

金沢工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号 : 20259849

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :