

# Uniform Growth of Metal Micro/Nano Materials with Ionic Migration

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2023-01-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 菅原, 隆寿, 李, 淵 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://tohoku-gakuin.repo.nii.ac.jp/records/24922">https://tohoku-gakuin.repo.nii.ac.jp/records/24922</a>

# イオンマイグレーションを活用した 金属微細材料の均一付与に関する研究

## Uniform Growth of Metal Micro/Nano Materials with Ionic Migration

菅原 隆寿\*

李 淵\*\*

Takahisa SUGAWARA

Yuan LI

**Abstract:** Transparent heaters are expected to be used in various applications, such as defrosting windows for vehicles and thermal therapy pads for health care. However, the most commonly used material of indium tin oxide (ITO) is facing great challenges because of its shortage, high cost and fragility. Therefore, various alternatives to ITO have been developed including carbon nanotubes and graphene. In particular, metal micro/nanomaterials, such as silver nanowires, have attracted widespread attention owing to their excellent conductivity and flexibility. In this work, the uniform fabrication of metal micro/nanomaterials on a transparent substrate in a large area was challenged by intentionally inducing ionic migration (IM) in a stepwise manner to develop a novel flexible transparent heater. The improved conductivity of the transparent substrate with the fabricated metal micro/nanomaterials indicates the superior efficacy of the proposed method.

**Keywords:** Ionic migration, Metal micro/nanomaterials, Flexible transparent heater

### 1 緒言

透明ヒーターはジュール発熱による光を透過できるヒーターであり、視認性を確保しつつ融雪、防曇、凍結防止することができるため、車両の窓やヘッドライトをはじめとした自動車部材や、着雪対策である監視カメラのような道路システム等さまざまな用途への応用研究が進められている[1,2]。現在普及している酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide, ITO) は高透明性と良導電性を兼ね備えているが、インジウムに毒性があり、希少かつ煩雑な製造プロセスを経るためコストが高い、曲げに弱く脆いといった問題がある[3]。そこで近年導電性微細材料 (カーボンナノチューブ[5], グラフェン[6], 金属ナノワイヤ[7-13]) をはじめとした代替材料の研究が盛んに行われている。これらの代替材料を用いた透明ヒーターは ITO と比較して低コストでありながら、柔軟性にも優れているという長所がある一方、

複雑な製造プロセスを要するという課題が残っている。

近年、吸湿した絶縁基板上に隔てられた金属電極間に直流電圧が印加された際に生じるイオンマイグレーション (Ionic Migration, IM) [17] は化学薬品を一切使用しないため、簡易かつ環境にやさしい金属微細材料の新規創製手法として注目されている[14-16]。これまでに純水を満たした絶縁槽内に一定距離を離れて設置されている金属電極間において、直流電圧を印加することにより IM を意図的に誘起させ、金属微細材料の創製を実現させる[13,14]とともに、印加電圧の大きさや電圧印加中の槽内温度調整によって創製速度や生成形態を制御する手法[15]に関する研究が行われている。しかし、IM によって創製された金属微細材料はランダムに成長するため、基板への均一的な付与が困難である。以上を踏まえて、柔軟な透明基板上に IM によって金属微細材料を均一に付与することを実現させることができれば、高性能なフレキシブル透明ヒーターの開発が可能になると考えられる。

\* 東北学院大学大学院工学研究科機械工学専攻

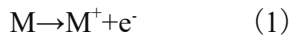
\*\*東北学院大学工学部機械知能工学科

そこで本研究では金属微細材料からなるフレキシブル透明ヒーターの新規開発に向けて、IMを活用した金属微細材料の透明基板への均一付与を実現させるため、独自の実験系を構築して段階的にIMを誘起することを試みた。

## 2 IMの原理

IMは1955年米ベル研究所のKohmanらが最初に絶縁劣化による電話交換機の故障原因として見出したものであり、銀をメッキした黄銅リレー端子の銀がフェノール樹脂の絶縁部を通して移行する現象である[19]。そのメカニズムを図1に示す。吸湿した絶縁基板上に隔てられた二つの金属電極間に直流電圧が印加されると、陽極から金属イオンが溶け出し(金属の溶解)、クーロン力によりイオンが絶縁基板の表面や内部を陰極側に移動し(イオンの移動)、陰極側で還元作用を受けて金属または金属化合物としてデンドライト状やフィラメント状もしくは雲状に陽極に向けて析出し(金属への析出)[17,18]、橋渡すことにより電極間が短絡し、絶縁破壊を誘起させる。

詳細な反応プロセスは下記に述べる(ここではMを1価の金属とする)。まず、陽極では金属が溶解し、



の反応が生じ、金属イオンが溶出する。その後水の分解により生成された水酸化物イオンと反応して金属水酸化物もしくは酸化物を生成し、コロイド状に水中に分散する。

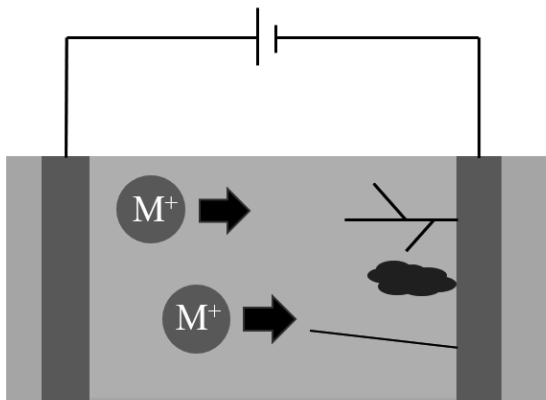
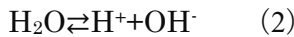
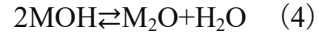


図1 IM 模式図



これらの金属水酸化物や酸化物が陰極で還元され、金属もしくは金属化合物として析出する。



## 3 実験

### 3.1 金属微細材料の均一創製

透明基板上に銀微細材料の均一創製を図るために、従来通りに図2(a)に示す一貫的にIMを誘起させる実験Iならびに、新規考案した図2(b)に示す段階的にIMを誘起させる実験IIを行った。詳細なプロセスは下記に述べる。まず絶縁槽の底に透明基板であるPETフィルム(ルミラー#100-T60, (株)東レ)を配置し、その上に陽極のAg箔と陰極のCu箔を一定の距離をおいて設置した。また、析出物による短絡を遅延させるために、陰極Cu箔表面を絶縁フィルムで覆った。そして絶縁槽内に精製水を注入し、十分静置した。その後、ソースメータ(5450, (株)KEYTHLEY)を用いて直流電圧を印加しIMを誘起させた。

電極間距離を固定しIMを全面に誘起させた一貫型の実験Iと異なり、段階型の実験IIについては電極を移動し電極間距離を変更し、二つのステップに分けてIMを順次に誘起させた。具体的には、まず陽極を絶縁槽の中心に設置することで電極間

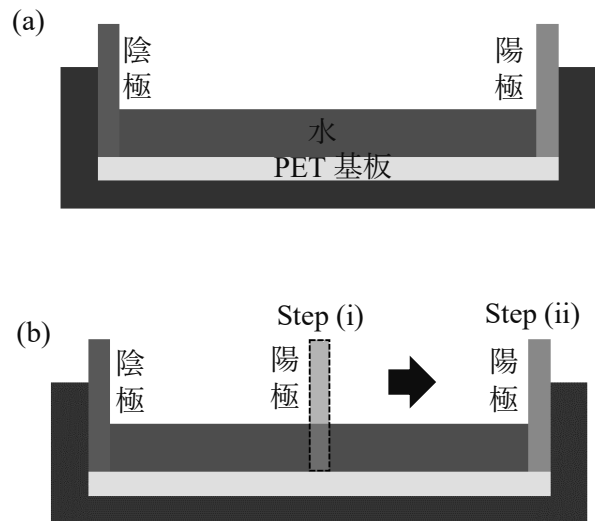


図2 異なる実験系の模式図  
(a) 実験I (b) 実験II

表 1 実験条件

実験	電極間距離(mm)	印加電圧(V)	印加時間(min)
I	55	40	180
II-a	(i)	27.5	60
	(ii)	55	120
II-b	(i)	27.5	90
	(ii)	55	90

距離を実験Iの半分に短縮させて一定電圧を印加し、ステップ(i)とした。そして、陽極を移動させ、実験Iと同様の電極間距離で再び電圧を印加し、ステップ(ii)とする。これにより、段階的にIMを進行させ、微細材料の創製起点を変更することで透明基板への均一な付与を試みた。なお、電極間距離の変更に関わらず実験Iと同様の電圧を印加したものと、実験Iと同様な電界強度となるように電極間距離に合わせて印加電圧を変動させた二通りの実験を行い、それぞれを実験II-a、II-bとした。上記すべての実験条件を表1にまとめる。

実験中における絶縁槽内の変化をビデオカメラで撮影しながらIMの進展プロセスを観察するとともに、電流と電圧の経時変化をソースメータにて測定した。実験前後におけるPETフィルムの表面変化をマイクロスコープ(VHX-8000, (株)KEYENCE)を用いて観察し、金属微細材料の付与状況を調査した。

### 3.2 抵抗率の測定

前項で得られた三種類のPETフィルムと金属微細材料を付与していないものを対象として、デジタルエレクトロメーター(5450, (株)エーディーシー)を用いて二重リング電極法により体積抵抗率 $\rho_V$ 、および表面抵抗率 $\rho_S$ を測定し、金属微細材料の付与がPETフィルムの電気的特性に与える影響を調査した。

二重リング電極法[20]とは主電極、リング電極、対向電極を用いて抵抗率を測定する手法である(JIS K 6911, JIS K 6271)。図3に測定の模式図を示す。体積抵抗率 $\rho_V$ を測定する場合、主電極と対向電極の間に直流電圧 $V_s$ を印加して試験片の内部に流れる電流 $I_V$ を測定し、オームの法則から体積抵抗値 $R_V$ を算出する。

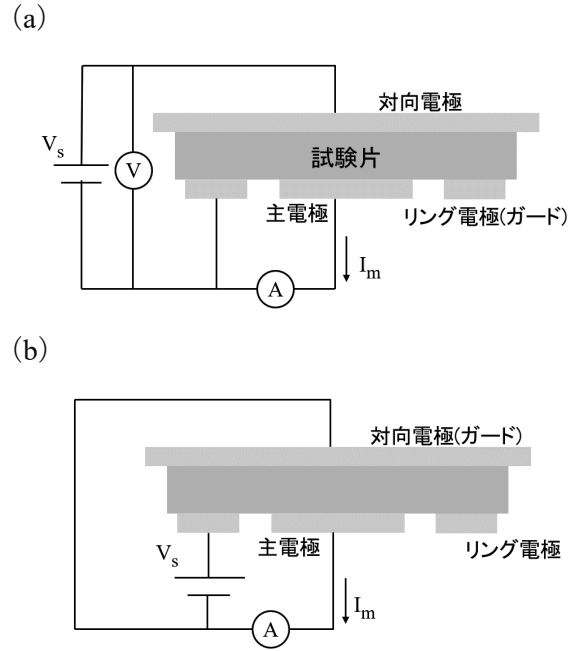


図 3 二重リング電極法模式図

(a) 体積抵抗率の測定 (b) 表面抵抗率の測定

$$R_V = \frac{V_s}{I_V} \quad (6)$$

試験片表面に流れる漏れ電流はリング電極によりガードされて電流計を通らないので、 $I_V$ の測定に影響を与えない。ここでは主電極の外径を $d$ 、主電極面積を $S = \frac{\pi}{4}d^2$ 、試験片の厚さを $t$ とすると、 $\rho_V$ は以下の式で得られる。

$$\rho_V = \frac{S}{t} R_V \quad (7)$$

本実験では、 $d=50$  mmの主電極を用いて、PETフィルムの厚さ $t$ は0.1 mmである。

一方、表面抵抗率 $\rho_S$ を測定する場合、主電極とリング電極の間に直流電圧 $V_s$ を印加し、試験片の表面を流れる電流 $I_S$ を測定する。表面抵抗値 $R_S$ は $R_V$ と同様にオームの法則から算出する。

$$R_S = \frac{V_s}{I_S} \quad (8)$$

試験片の内部に流れる漏れ電流は対向電極によりガードされ、 $I_S$ の測定に影響を与えない。ここではリング電極の内径を $D$ とすると $\rho_S$ は以下の式で得られる。

$$\rho_S = \frac{\pi(D+d)}{D-d} R_S \quad (9)$$

本実験では $D$ は70 mmである。

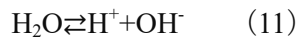
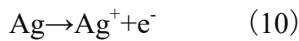
## 4 結果および考察

### 4.1 Ag 微細材料の創製

各条件での実験中における槽内の変化ならびに IM の進展プロセスを以下に述べる. 一貫型の実験 I では電圧印加した直後, 陰極表面付近から小さな気泡が発生していた. 21 分後, 図 4(a) に示すように陰極下側から黒いひげ状のものが多数析出され, 時間とともに図 4(b) に示すように陽極に向かって, 樹枝状として成長していた. さらに時間が経過すると, 析出当初は黒く水中に浮かんでいた析出物の一部が図 4(c) に示すように銀色に変色して沈殿し, PET フィルムに付着していた. 実験終了までは析出物の成長が続いたが, 図 4(d) に示すように PET 表面に析出物が観察されない部分もあり, 析出のばらつきがある.

析出物の拡大写真を図 5 に示す. これより, 析出物は細かい無数の樹枝状のもので構成されていることが分かった. また, これらの微細材料同士が連続していない部分も多く見られた.

上記一連の変化は以下の化学反応によるものだと考えられる. まず電圧を印加すると陽極の銀が溶解し銀イオンとなり, 水が分解され水素イオンと水酸化物イオンになる.



次に銀イオンと水酸化物イオンが結合し水酸化銀が生じる.

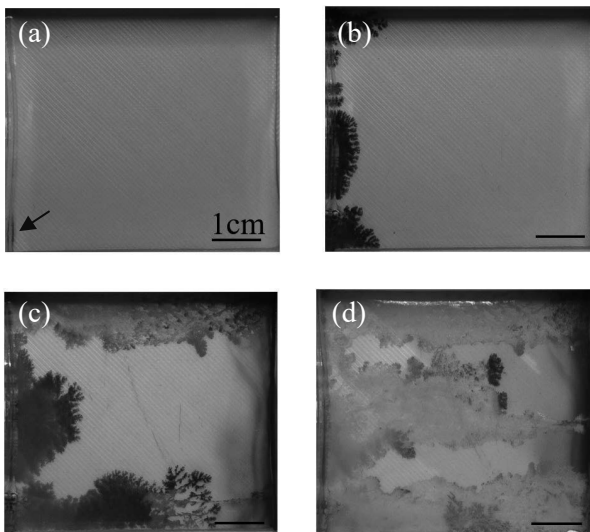


図 4 実験 I における析出プロセス  
(a) 21 分 (b) 60 分 (c) 120 分 (d) 180 分

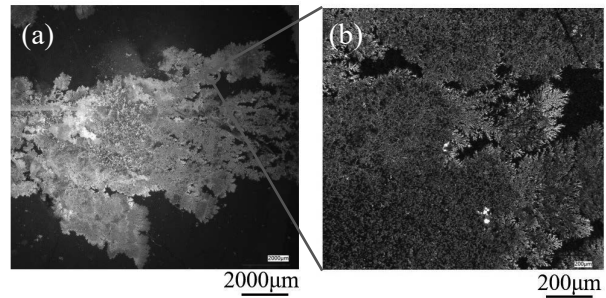


図 5 PET フィルム表面における析出物の拡大写真  
(a) 20 倍 (b) 200 倍

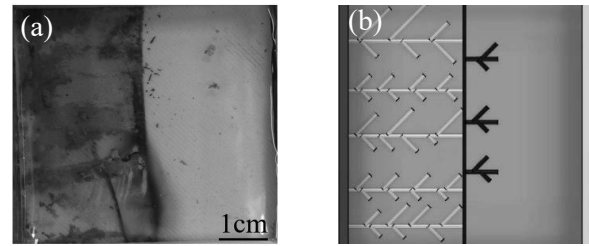
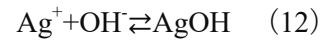
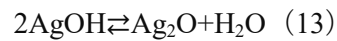


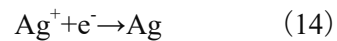
図 6 段階型実験 II の析出プロセス  
(a) 析出の再開 (b) 析出模式図



水酸化銀は不安定であるため, 黒い酸化銀と水に分離する.



酸化銀が還元されると銀色の Ag となる.



一方, 段階型の実験 II について, IM の加速と析出ばらつき減少が見られた. 実験 II-a において, ステップ (i) では電圧印加から 4 分後に初期析出が開始し, その後実験 I と同様に析出物の成長が進展した. 析出が早まったのは実験 I と比較して電極間距離が短くなり, 電界強度が大きくなったためだと考えられる. 53 分経過した後, 電極間が析出物により短絡したため, 電圧印加を停止して陽極を移動させ, ステップ (ii) に移行した. ここでは陽極を移動させたとき, 陽極を設置していた部分に黒い線状の析出物が図 6(a) に示すように沈殿していた. 再び電圧を印加しステップ (ii) を開始したところ, 析出物の成長が再開した. ここではすでに析出している箇所からの成長の他に, 先述の線状析出物を起点として新たな析出も観察された. これは沈殿した線状の析出物が新たな陰極として機能したためと推測される. その模式図を図 6(b)

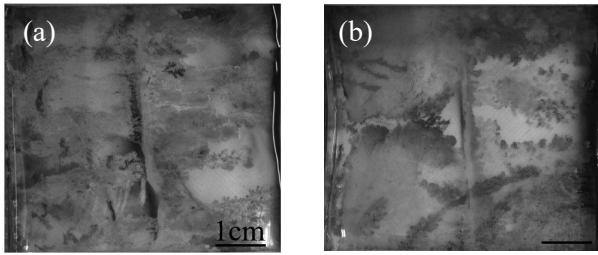


図7 実験II終了後の表面写真  
(a)実験II-a (b)実験II-b

表2 各実験の析出開始時間および陽極到達時間

実験	析出開始時間 (min)	陽極到達時間 (min)
I	21	94
II-a	4	17
II-b	13	77

に示す。終了後のPET表面写真を図7(a)に示す。図4(d)に示す実験Iにおける終了後の様子と比較すると、PETフィルム表面における金属微細材料の全面付与が促進されたことがわかった。

実験II-bにおいてステップ(i)では電圧印加から13分後に析出が開始した。実験Iよりも短時間で析出したのは電極間距離が短くなったことに伴い、イオンの移動経路が短縮されたためだと考えられる。一方、実験II-aのステップ(i)より析出が遅くなったのは印加電圧を小さくしたことで、電界強度が小さくなり、イオンの移動速度が遅くなったためだと思う。ステップ(ii)では、実験II-aと同様に析出の再開が見られた。

終了時におけるPETフィルムの表面写真を図7(b)に示す。実験II-aと同様にPETフィルムの表面に金属微細材料の均一付与が実現されたが、微細材料同士が連続されていない箇所が多く観察された。

最後に各実験における析出の開始時間および析出物が最初に陽極へ到達した時間を表2に示す。これより、IMを段階的に誘起させることにより金属微細材料の析出を早くするとともに、析出物の成長も促進されることがわかった。

#### 4.2 抵抗率の比較

各PETフィルムにおける体積抵抗率と表面抵抗

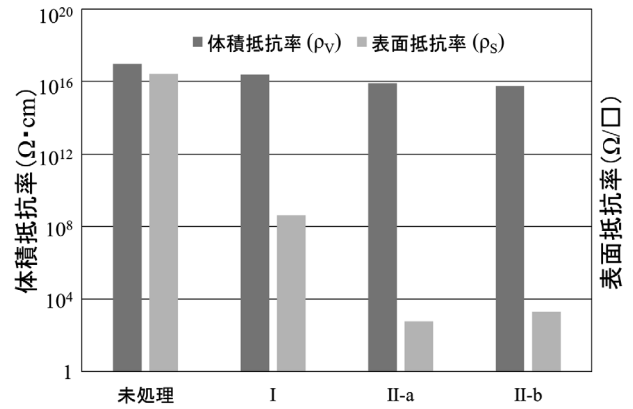


図8 各サンプルの体積抵抗率および表面抵抗率

率の測定結果を図8に示す。実験後の体積抵抗率は実験前のものと比較して減少が見られた。これは金属微細材料をPETフィルム上に付与したためだと考えられる。しかし、最小のものでも $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となっており、フィルムの厚さ方向には絶縁性が示された。これは析出した金属微細材料の量による結果だと考えられる。一方で表面抵抗率は実験前が $2.63 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるのに対し、実験後(II-a)は $595 \Omega/\square$ という値も得られ、導電率の顕著な向上を示した。これは、PETフィルム表面に金属微細材料の創製による面内方向への導電パスが形成されているためだと考えられる。

### 5 結言

本研究では高性能な新規透明ヒーターを開発するために、従来の一貫型と異なり、直流電圧印加実験中における電極の移動により段階的にIMを誘起させることを提案し、透明基板上への金属微細材料の均一付与を図った。これより、IMを意図的に加速するとともに、金属微細材料の創製起点を変更し、金属微細材料の創製を促進し、導電率の向上を実現した。

### 謝辞

本研究は2020年度学校法人東北学院共同学術研究助成金により行われたことを記し、ここに感謝の意を表す。

### 参考文献

- [1] D. T. Papanastasiou, A. Schultheiss, D. M. Rojas, C. Cellle, A. Carella, J. P. Simonato, and D. Bellet: "Transparent heaters : a review",

- Adv. Funct. Mater., 30, 1910225 (2020)
- [2] R. Gupta, K. D. M. Rao, S. Kiruthika and G. U. Kulkarni: “Visibly transparent heaters”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 20, 12559-12575 (2016)
- [3] 高悦, 石名敏之, 丁蘇, 酒金婷, 菅原徹, 長尾至成, 菅沼克昭: “銅ナノワイヤの合成と光焼結による高性能透明導電膜の作製”, 日本金属学会誌, 第 81 巻, 第 8 号, 383-388 (2017)
- [4] K. Yeji, 阿澄玲子: “ウェットコーティングによる CNT 透明フィルム”, 表面技術, Vol. 11, No. 11 (2011)
- [5] X. Yao, S. C. Hawkins and B. G. Falzon: “Advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs”, Carbon, 136, 130-138 (2018)
- [6] L. Vertuccio, F. D. Santis, R. Pantani, K. Lafdi and L. Guadagno: “Effective de-icing skin using graphene-based flexible heater”, Composites Part B, 162, 600-610 (2019)
- [7] S. Kiruthika, R. Gupta, and G. U. Kulkarni: “Large area defrosting windows based on electrothermal heating of highly conducting and transmitting Ag wire mesh”, RSC Adv., 4, 49745-49751 (2014)
- [8] J. H. Park, D. Y. Lee, Y. H. Kim, J. K. Kim, J. H. Lee, J. H. Park, T. W. Lee, and J. H. Cho: “Flexible and transparent metallic grid electrodes prepared by evaporative assembly”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 15, 12380-12387 (2014)
- [9] G. C. He, M. L. Zheng, X. Z. Dong, J. Liu, X. M. Duan, and Z. H. Zhao: “Two-beam laser fabrication technique and the application for fabricating conductive silver nanowire on flexible substrate”, Appl. Phys. Lett., 108, 221104 (2016)
- [10] 荒木徹平, 菅沼克昭, 関谷毅: “銀ナノワイヤを用いたストレッチャブル透明導電膜”, エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 19, No. 4, 228-233 (2016)
- [11] D. Bellet, M. Lagrange, T. Sannicolo, S. Aghazadehcor, V. H. Nguyen, D. P. Langley, D. N. Rojas, C. Jiménez, Y. Bréchet and D. Nguyen: “Transparent electrodes based on silver nanowire networks: from physical considerations towards device integration”, Materials, 10, 570 (2017)
- [12] J. Park, D. Han, S. Choi, Y. Kim and J. Kwak: “Flexible transparent film heaters using a ternary composite of silver nanowire, conducting polymer, and conductive oxide”, RSC Adv., 9, 5731-5737 (2019)
- [13] A. Kumar, M. O. Shaikh, and C. H. Chuang: “Silver nanowire synthesis and strategies for fabricating transparent conducting electrodes”, Nanomaterials, 11, 693 (2021)
- [14] S. Fukaya, T. Aoki, Y. Kimura and M. Saka: “Enhanced fabrication of hybrid Cu-Cu<sub>2</sub>O nanostructures on electrodes using electrochemical migration”, Mech. Eng. Lett., 4, 17-00604 (2018)
- [15] T. Nakakura, M. Saka: “Fabrication of large-scale Ag micro/nanostructures using electrochemical migration”, Micro & Nano Letters, 13, 923-926 (2018)
- [16] T. Aoki, Y. Li, and M. Saka: “Morphology control of hybrid Cu-Cu<sub>2</sub>O nanostructures fabricated by electrochemical migration”, Mater. Lett., 236, 420-423 (2019)
- [17] 電気学会・イオンマイグレーションの発生特性と防止方法調査専門委員会: “プリント基板の試験と評価—イオンマイグレーション現象とその対策—”, オーム社 (2007)
- [18] 四反田功, 井上和也, 山元克浩, 星芳直, 板垣昌幸: “電気化学インピーダンス法による銀配線におけるエレクトロケミカルマイグレーションの成長過程評価”, 表面技術, Vol. 63, No. 11, 694-699 (2012)
- [19] G. T. Kohman, H. W. Hermance and G. H. Downes: “Silver migration in electrical insulation”, Bell Labs Tech. J., Vol. 34, No. 6, 1115-1147 (1955)
- [20] 高橋茂: “誘電体損と絶縁抵抗の測定”, オーム社 (1955)