

研究内容及び成果の本文

原子間力顕微鏡を用いた伸縮性導電性材料のナノ導電性とナノ変形挙動の可視化
Visualization of nanoconductivity and nanodeformation behavior of stretchable conductive
materials using atomic force microscopy

東京工業大学 梁 曉斌

1. はじめに

ウェアラブルデバイスやロボットセンサーの分野において、伸縮可能な電子デバイスの開発が進展する中で、導電機能を備えた大変形可能な材料への需要が高まっている。このような伸縮性導電性材料には、優れた機械的特性と安定した電気伝導性を両立することが求められる。近年、次世代の大変形可能な導電性材料の開発が盛んに行われている。例えば、既知の導電性ナノフィラーを利用し、ナノフィラーネットワークを形成することで、材料の導電性と大変形可能な物性の両立を実現する方法も注目されている。しかしながら、変形中における材料の導電性と機械的特性のナノメカニズムには多くの未知が存在する。例えば、カーボンナノチューブ (CNT) /PDMS フィルムにおいて、歪みの影響で電気抵抗が増加し、除荷後にヒステリシス現象としてほぼ一定に戻ることが観察されている。このような現象を解明するためには、伸縮性導電性材料のナノスケールでの変形挙動とナノ導電性を同時に可視化することが重要な課題となる。

現在、変形中におけるナノフィラーの導電機能と物性のナノスケールでの機構に着目した研究が数多く報告されているが、微小空間での観察が困難なため、ナノメカニズムの実証には限界があるのが現状である。そのため、ナノスケールの分解能で変形挙動を観察し、その場でのナノ導電性を直接測定する技術が強く求められている。本研究では、独自に開発した変形器具を原子間力顕微鏡 (AFM) 装置に組み込み、変形を制御しながらナノスケールでの変形挙動とナノ導電性の物性情報を直接可視化する手法を確立することを目指す。これにより、伸縮性導電性材料の導電機能性および力学的特性のナノメカニズムの解明に貢献し、ナノスケールでの可視化技術を次世代の科学技術の重要な課題として位置づけることが期待される。

2. 実験

本研究で使用した材料は、高耐摩耗性のファーンエスグレードカーボンブラック (N330) を充填したイソプレンゴム (IR) である。AFM による観察に適した平滑な表面を得るため、Leica EM FC6 (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany) を用いて、-120°Cで観察面の作製を行った。AFM 測定は、Nanoscope V および MultiMode 8 (Bruker AXS, USA) を使用し、図 1 に示した PeakForce TUNA (PFTUNA) モードで実施した。PFTUNA モードは、PeakForce QNM モードと導電性測定 (TUNA) を組み合わせて、ナノスケール

ルでの機械的特性と電気的特性を同時にイメージングすることが可能である。さらに、制御された圧縮変形状態での AFM 測定を行うために、特別に設計されたサンプルホルダーを導入した。金属製のサンプルホルダーに電圧を印加することで、導電性カンチレバーを通じてナノ電流の測定が可能となる。ナノスケールの機械的特性の解析には、Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 接触モデルを用いてフォースカーブを解析した。

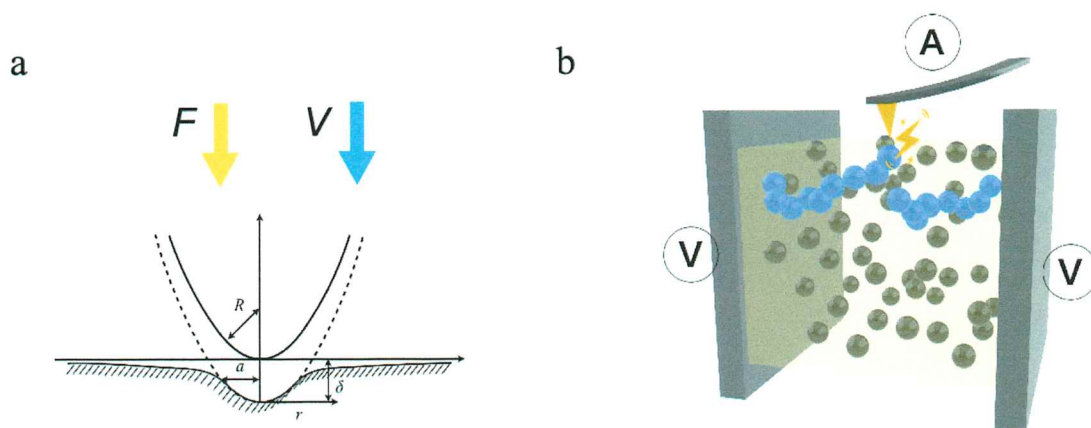


図 1. (a) PFTUNA モードにカンチレバーと測定面の接触。(b) AFM 測定のイメージ図。ナノスケールプローブは、微小な力をサンプル表面に加えることで機械的特性を取得でき、同時に電圧を印加することでサンプルの電気的特性を得ることができる。

3. 結果と考察

ナノスケールでの導電ネットワークの直接可視化

伸縮性導電性材料の微視的な導電メカニズムの研究において、導電性フィラーのナノスケールでの形態変化とマクロスケールでの導電特性との相関がしばしば推測される。しかし、微視的レベルでの直接的な可視化の欠如は、導電挙動のさらなる理解を妨げる要因となっている。原子間力顕微鏡 (AFM) は、力学的特性と電気的特性を同時に評価できる高度な装置であり、導電性エラストマーの特性評価において理想的な手法である。導電性エラストマーは通常、導電性の硬質フィラーと非導電性の柔軟なマトリックスから構成され、その機械的および電気的特性には顕著な違いがあるため、AFM を用いた微細構造の評価が容易である。図 2a および図 2b は、それぞれ CB-28.6wt%/IR 試料のナノ弾性率マッピングとナノ電流マッピングを示している。弾性率マッピングでは、青色の領域が高弾性率の硬質な CB 粒子またはその凝集体、オレンジ色の領域が低弾性率のゴムマトリックスを示し、その間に中間弾性率の材料で構成される界面領域が存在する。電流マッピングでは、青色で示される CB 粒子の領域において電流が流れており、これは CB 粒子が連結して三次元導電ネットワークを形成しているためである。興味深い点として、すべての CB 粒子に電流が流れているわけではなく、ネットワーク構造に接続

されていない CB 粒子や凝集状態の粒子が存在することが確認された。ナノ力学物性の情報を基づき、CB の分布をマッピングすることができる。CB 粒子の分布画像を電流マッピングに重ね合わせることで、新たに「微視的導電構造マッピング」が得られた (図 2c 参照)。図 2c には、以下の 4 つの領域が確認できる：電流充填領域 (CF)、電流非充填領域 (CR)、非電流充填領域 (NCF)、および非電流非充填領域 (NCR) である。これらの領域の割合は、それぞれの導電性ネットワークへの接続状況を反映しており、CF、NCF、NCR は、それぞれ導電ネットワークに接続された CB、接続されていない CB、および非導電性エラストマーマトリックスに対応する。特に CR 領域は主に界面領域に分布しており、これはトンネル効果による導電メカニズムに由来するものである。すなわち、2 つの導電性粒子が極めて近接している場合 (数ナノメートル)、直接接触していても電子がトンネル効果を通じて導通することが可能である (図 2d)。伸縮性導電性材料の微視的導電構造をナノスケールで直接可視化する新たなアプローチを提供し、変形中の導電メカニズムをさらに解明するための道を開くものである。

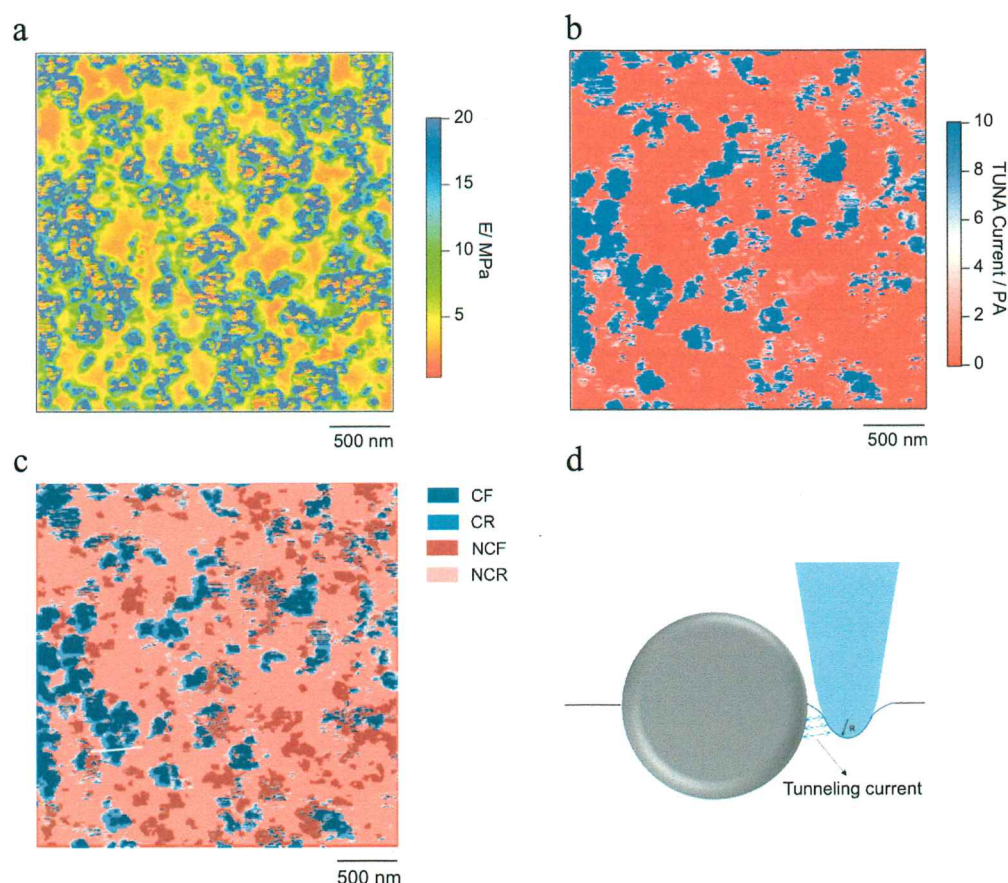


図 2. (a) 未変形状態の CB-28.6wt%/IR のナノ弾性率マッピング。(b) 未変形状態でのナノ電流マッピング。(c) 微視的導電構造マッピングは、(a) と (b) を重ね合わせるこ

とで得られる。(d) プローブとサンプルの間にトンネル電流が発生する。

変形中における CB 導電ネットワーク構造の微視的応答

これまで、変形中の微視的な導電メカニズムを理解するためには、マクロな導電率と微視的な形態の関係を推測することが一般的であった。しかし、微視的な特徴を直接的に評価する手段が不足していたことが、導電性の変化に関する理解を深める上での大きな障害となっていた。本研究の一環として、図 3 に示すように、圧縮中に充填ゴムの微視的な変形をその場で追跡するための AFM ベースの手法を提案する。さらに、AFM を用いたその場での変形ナノメカニカル測定と、前節で紹介した C-AFM 技術を組み合わせた新しい手法を開発した。この統合手法により、変形中の導電ネットワーク構造をその場で追跡することが可能となり、導電性変化に対する理解が一層深まることが期待される。図 4a と図 4b は、異なる圧縮ひずみ条件下での同一領域における CB-28.6wt%/IR サンプルの微視的導電構造マッピングと弾性率マッピングを示している。圧縮応力が垂直方向に適用されると、基質領域の弾性率が圧縮ひずみの増加に伴い徐々に増加することが確認された。この傾向は、先行研究と一致している。特に、微視的導電構造マッピングでは、圧縮ひずみが 0 から 0.1 に増加する間は CF 領域が拡大するが、0.1 から 0.3 に増加する段階では大幅に減少することが観察された。この CF 含有量のひずみに対する依存性は、図 5 に示されるように、マクロスケールの導電率の挙動と一致している。この現象は、負圧係数効果として知られており、以前の研究でも報告されている。

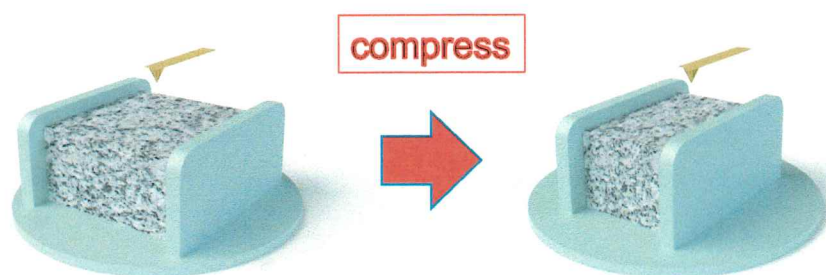


図 3. 圧縮中に充填ゴムの微視的な変形をその場で追跡する AFM 測定。

圧縮応力下において、CB 粒子同士が近づくことで直接接触が増加するか、CB 間のスペーサーの厚さが減少し、トンネル電流が増加することで導電経路が増加する。この結果、ネットワークの接続数が増え、マクロスケールでの導電性が向上する。しかし、圧縮応力がさらに増加すると、ネットワークの破壊確率が新たな接続形成の確率を上回るため、大きなひずみでは導電ネットワークの損傷が進み、導電性が低下する。これは正圧係数効果として知られている。この可視化技術は、CB/IR 導電性エラストマーの変形

下における導電メカニズムの理解に新たな視点を提供するものである。

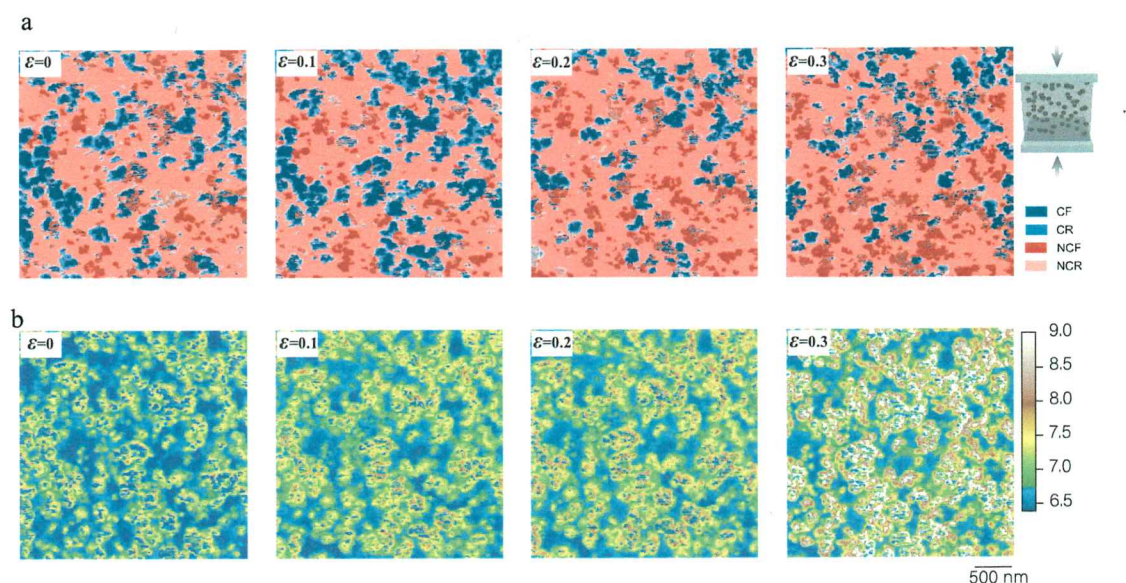


図 4. (a) 圧縮ひずみ $\varepsilon=0, 0.1, 0.2, 0.3$ における微視的導電構造マッピング。 (b) 圧縮ひずみ $\varepsilon=0, 0.1, 0.2, 0.3$ における CB-28.6wt%/IR の弾性率マッピング。

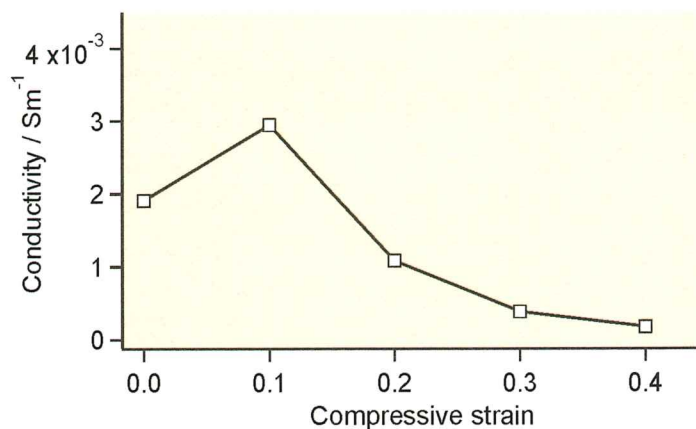


図 5. CB-28.6wt%/IR のマクロ電気伝導率と圧縮ひずみの関係。

4. 結論

変形器具を原子間力顕微鏡の組み合わせに基づく新しい手法を提案し、ナノスケールでの伸縮性導電性材料の微視的導電ネットワークとひずみに対する微視的応答を直接可視化することを可能にした。この手法により、導電構造の微視的マッピングが可能となり、実空間で導電性フィラーが導電ネットワークに接続されているかどうかを識別し、そのネットワーク接続率を計算して、ひずみに伴う変化を追跡することができる。また、この方法により、導電フィラー近傍におけるトンネル導電領域の存在も確認された。この新しい手

法は、伸縮性導電性材料の導電メカニズムの詳細な研究に重要な知見を提供し、変形中の微視的導電特性の解明に貢献するものである。

謝辞

本研究は、江野科学振興財団の助成を受けて行われた。