最近の研究

# 電気化学を入口とする材料研究

# 川喜多 仁\*

## 1. はじめに

この度は研究紹介をする貴重な機会を与えていただき,あ りがとうございます.電気化学は腐食,めっき,電池といっ た物質・材料間における電荷の授受を伴う化学変化を取り扱 う学問分野である.筆者はこれまでに主として電気化学に基 づいた材料の創製と評価を行ってきた.本項では最近の研究 として3つのトピックスを取り上げ,以下に紹介する.

### 2. 応力腐食割れのクロノイメージング

ステンレス鋼は、一般的な炭素鋼と比較して平均的な腐食 速度が小さいという特徴から, エネルギープラントや化学プ ラントで多く用いられてきた.しかしながら、腐食環境下に おいて引っ張り応力が加わる条件下では、き裂が材料表面に おいて局所的に発生し、内部へと進行する応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking,以下 SCC<sup>(1)</sup>)と呼ばれる形態 の損傷が起こることがあり、その後の深刻な事故につながる 危険性を秘めている. SCC の抑制のためには、その機構解 明が重要である.従来,試料を破断させたり,研磨を行った りするといった破壊的作業により断面を露出させ、き裂を観 察することが行われてきたが、進展するき裂の立体形状や経 時変化についての情報を得ることはできない.X線断層撮 影(X-ray Computed Tomography, 以下 XCT<sup>(2)</sup>)を用いる ことで、き裂の立体情報を取得することができる. さらに、 試料を破壊することなく評価できる手法という特徴を活かす ことで、同一試料の内部構造が時間とともに変化する様子を 追跡する"クロノイメージング"も可能となる. ステンレス 鋼は鉄やクロムといった重元素から構成されるため、汎用の X線源と比較して,光子数が約1億倍も多い放射光などの いわゆる高輝度な X 線源を用いることで、XCT 観察が行わ れてきた<sup>(3)(4)</sup>. その結果, 観察位置(視野)を固定したき裂の 形状変化や同一サンプル中における異なる部位のき裂形状な

どの観察が行われ,き裂進展挙動の推測が可能となった.し かしながら,き裂の成長,特に先端が伝播していく際の時間 変化を追跡することはなされていなかった.これは,CT 画 像の再構成に必要なデータを取得するためには1箇所の観 察位置について複数回に渡る撮影が必要であること,さらに 確率的に進展するき裂を観察するためには複数箇所の観察位 置について撮影する必要があること等の理由により,長時間 に渡ってマシンタイムを確保しなければならず,放射光を有 する共用施設では,現実的には,き裂の成長,特に,き裂先 端の伝搬を観察することが困難であったためと考えられる. また,高温高圧純水中においてサンプルに引っ張り応力を連 続的に負荷するといったSCC条件と放射光におけるXCT 観察を行うことを両立させることも時間的・施設的な制約に より困難であったためと考えられる.

著者らは、マシンタイムの確保が比較的容易な汎用のX 線源によるXCTを用い、またX線の透過量を考慮して細い 形状の試料とし、さらに断続的なSCC試験とXCT撮影を 繰り返し行うことによって、図1に示すように、SCCの時 間変化を追跡することを可能にした<sup>(5)(6)</sup>. さらに、3次元解 析の特徴を活かすことで、1次元および2次元に関する新し い情報を得ることもできた. 従来は破断面または研磨面を観 察していたことから、同一面上における見かけの長さしか計 測できなかった. しかしながら、き裂を3次元で特定でき ることから、き裂の実長さの計測およびその時間変化を追跡 できるようになった(図2).

以上より,X線断層撮影(XCT)等を活用することにより ステンレス鋼内部で進展するSCCき裂の3次元的な経時変 化とその材料因子について世界で初めて明らかにした.これ らの成果により,材料損傷の新しい評価手法の提案すること ができた.さらに,XCTにより,進展したき裂を特定した 上で,その他の分析・解析手法へと橋渡しすることも可能で あることから,SCCを抑制するための材料設計への発展も 期待できる.

<sup>\*</sup> 物質・材料研究機構;主席研究員(〒302-0004 つくば市並木 1-1) Materials Research Beginning from Electrochemistry; Jin Kawakita (National Institute for Materials Science, Tsukuba) Keywords: *electrochemistry, stress corrosion cracking, chrono-imaging, conducting polymer, metal, moisture, sensor* 2016年3月9日受理[doi:10.2320/materia.55.412]



図1 XCT によるステンレス鋼における応力腐食割れ(SCC)の進展するき裂の3次元可視化像.



図2 ステンレス鋼における応力腐食割れ(SCC)のき
裂実長さの時間変化.

#### 3. フレキシブルインターコネクト用材料

金属塩と有機モノマーを溶媒に溶解させた反応系に紫外光 を照射すると、アニオンがドープされた導電性ポリマーの重 合と金属の析出が同時に進行する電気化学反応が起こり、金 属と導電性ポリマーからなる複合材料が合成できる<sup>(7)</sup>.この 合成反応は、光によって加速されるために成長速度が大きく なり<sup>(8)(9)</sup>、その成長速度は40 nm・s<sup>-1</sup>以上と<sup>(10)</sup>、めっきに よる銅や CVD によるタングステンといった金属膜を形成す る手法と比較して10倍以上大きい.このことは材料の形成 時間を本質的に短くできる可能性を示唆している.

これまでに得られた複合材料の電子顕微鏡写真と構造イメ ージの一例を図3に示す.金属(銀)のナノ粒子が導電性ポリ マーであるポリピロールの表面を殻のように覆う構造をして いる.この構造を有する複合材料の導電率は2×10<sup>4</sup>Ω<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>であり<sup>(10)</sup>,市販の導電性ポリマーと比べて2桁大きい 値が得られている.従来報告されてきた導電性ポリマーと金 属からなる複合材料では,金属がポリマーに覆われる構 造<sup>(11)</sup>をとることが多く,導電性ポリマー単体以下の導電率に 顕微鏡写真







金属:銀 (Ag) ポリマー:ポリピロール 図3 導電性ポリマー/金属複合材料の構造の一例.

とどまっていた.一方,本項で紹介する開発材料では,金属 とポリマーの配置関係を逆転できたことにより,高い導電性 が達成されたと推測している.

上記の導電性ポリマー/金属複合材料を作製するための光 溶液化学とインプリントで形成した溝への溶液注入といった 液滴をパターン状に配列するプロセスとを融合することで, 生産効率の高い配線形成が可能になる.これまでに,金属の めっきやインクジェットプリントでは困難であった,線幅が 細く(~1 µm),なおかつ厚みの大きい(~10 µm)配線を短 時間(10分以内)で形成することも可能となっている<sup>(12)</sup>.

導電性ポリマー/金属複合材料を液滴塗布・乾燥すること によりプラスチック基材上に作製した場合,テープ剥離試験 (JIS Z 1522)において良好な密着性を示した<sup>(13)</sup>.基材,テ ープ表面に残存する複合材料の面積より算出した密着率は, ほとんどのプラスチック基材に対して,90%以上の密着率 が得られた.なお,一般的に多くの材料との密着性が低いと されるフッ素樹脂に対しても界面に剥離が見られないことは 特筆すべきである.なお,本記事で紹介した導電性ポリマ ー/金属複合材料が,多くのプラスチックに対して,特別な 前処理や後処理を用いることなく密着可能である事は,プラ スチックを基材表面とする導電配線や電極形成の点で有望で あるといえる.

導電性ポリマー/金属複合材料を液滴塗布・乾燥によりポ リイミドや PET といったプラスチックフィルム上にパター ン状に形成した後,図4に示すような曲げ戻しを繰り返して



図4 ポリイミドフィルム上に導電性ポリマー/金属複 合材料の配線パターンを形成し,曲げ戻しを繰 り返した際の写真.

も容易に剥離や断線することはなかった<sup>(12)</sup>.また,同様に 形成したパターンを用い,屈曲試験(JIS C 5016)において 90度曲げる際の方向を両側から片側だけに変更した試験を 行ったところ,1万回の屈曲まで密着性と導電性が維持され ることを示した.

本材料では,他の材料と比べて導電率,柔軟性について は,比較的優れており,密着性と生産効率の点で優位性が高 いと言える.さらに,環境への影響が危惧される元素は使用 していない.なお,構成元素として,銀は貴重であるが,材 料の一部,特に表面に使うことにより,銀を単体で用いる場 合と比較すると,計算上80%削減できる.上記の特性を生 かすことで,折りたためるディスプレイなどのフレキシブル な電子デバイスにおいて,モニタや CPU といった構成パー ツの内部およびパーツ間において電気信号を伝達するための 微細配線(インターコネクト)への利用が期待できる.

#### 4. 湿気判別センサ

異なる金属を電解液に浸した状態で接触させると、電流が 発生するガルバニ作用という現象がある.ガルバニ作用はル イージ=ガルバニが1791年にカエルの筋肉に金属の電極を 接触させることで、筋肉が震える現象に端を発しており、電 極間の電気ポテンシャルの差(電位差)を駆動力とし、その差 を等しくしようとして、両電極間において電子移動に伴う電 気化学反応が起こるものである.ガルバニ作用は多くの電池 や金属腐食の動作原理となっている.異種の金属Aおよび 金属Bを微細な間隔を設けた電極として並べると、微小な 水滴が接触することで、ガルバニ作用が発現し、電流が流れ る.この電流を計測することで、微小な水滴をセンシングす ることが可能になる.

微細な間隔を有する異種金属の電極は半導体微細加工技術 を用いてシリコン基板上に作製できる<sup>(14)</sup>.作製したセンサ チップの外観を図5(a)に示す.5mm角四方のシリコンチ ップの中央付近に明るい部分が見える.この部分が電極であ り,その面積は1mm<sup>2</sup>以下である.電極部分の拡大図の一 例を図5(b)に示す.銅(Cu)と金(Au)の細線が1μmの間隔 で並んでいることが分かる.なお,半導体微細加工技術で



図5 モイスチャーセンサのチップの外観(a)と金属電 極(b)の光学顕微鏡像.



図6 モイスチャーセンサに水滴を接触させ,乾燥す るサイクルを繰り返した際に観測される電流の 経時変化.

は、様々な金属細線の形成手法があり、電極の配置や形状、 金属の種類の自由度が大きい.特に、最先端の半導体微細加 工技術を用いることにより、16 nm の間隔で金属配線を作製 することも可能であり、さらに微細な間隔での作製も期待で きる.

電極間隔の異なる2種類のセンサの電極上に微小な水滴 を接触させ、乾燥させるサイクルを繰り返した際に観測され る電流の経時変化を図6に示す.図6(a)では時間経過に伴 い、バックグラウンドレベルと比較して4桁以上増加した 応答電流が観測されている.他方、図6(b)では同様な水滴 の接触と乾燥サイクルを繰り返したにもかかわらず、電流は バックグランドレベルに留まっている.上記サイクル試験で 用いた2種類のセンサに水滴を接触させた直後の電極表面 の光学顕微鏡像を図7に示す.図7(a)および7(b)は電極間 隔がそれぞれ1、10 μm であり、センサ表面に存在する水滴 のサイズが5μm程度であることが分かる.電極間隔が1 μmの場合には、水滴が電極間をブリッジするように存在で



図7 異なる電極間隔を有するモイスチャーセンサの 表面に水滴を接触させた際の光学顕微鏡像.

きるため、水滴を電解液としてガルバニ電流が発生する.一 方、電極間隔が10µmの場合には、水滴が電極間をブリッ ジすることができないために、ガルバニ電流が流れることは ない.以上が上記サイクル試験における水滴サイズ、電極間 隔、応答電流の関係であり、この結果から、電極間隔を適切 に制御・配置したセンサを作製することにより、微小な水滴 のサイズを極めて高感度に判別することが可能であることが 分かる.このように微小な水分のサイズを簡便かつ小型で判 別できる技術はこれまでになかった.さらに、図6(a)にお いて、応答電流が1秒以内に検出されていることが分か る.一般的な湿度計では速くても数秒程度かかることから、 本センサは高速応答であるとも言える.

本センサは加湿・調湿における水滴センシング,インフ ラ・自動車の結露モニタリング,製造・物流における湿気ト ラッキング,美容・衛生における水分チェックといった様々 な用途が期待できる.

#### 5. おわりに

電気化学を入り口とする材料研究として、著者が最近行っ

ている内容について紹介した.今後はこれらの研究内容を発 展させることに加え,電気化学に基づく新規な材料創製や評 価方法の創出に取り組みたいと考えている.引き続き,ご指 導とご支援を賜りますよう,よろしくお願いいたします.

# 文 献

- (1) S. Tsujikawa: 78th and 79th Nishiyama–Kinen–Koza, The Iron and Steel Institute of Japan, (1981), 247.
- (2) 高橋 亮:表面技術, 66(2015), 594-597.
- (3) T. J. Marrow, L. Babout, A. P. Jivkov, P. Wood, D. Engelberg, N. Stevens, P. J. Withers and R. C. Newman, J. Nucl. Mater., 352(2006), 62–74.
- (4) 中東重雄,長谷川忠之,古村一朗,藤城智之,山本厚之,寺 澤倫孝,梶原堅太郎:溶接・非破壊検査技術センター技術レ ビュー,5(2009),25-31.
- (5) J. Kawakita, T. Shinohara, M. Watanabe and Y. Adachi: Corros. Eng., **62**(2013), 90–93.
- (6) J. Kawakita, T. Shinohara, M. Watanabe and Y. Adachi: Proceedings of 15th Middle East Corrosion Conference & Exhibition, (2014), on-line.
- (7) J. Stejskal: Chem. Papers, 67(2013), 814-848.
- (8) R. A. de Barros, M. C. C. Areias and W. M. de Azevedo: Synt. Met., **160**(2010), 61–64.
- (9) J. Kawakita, J. M. Boter, S. Neupane, H. Fujihira and T. Chikyow: Electrochim. Acta, 183(2015), 15–19.
- (10) J. Kawakita and T. Chikyow: Jpn. J. Appl. Phys., 51(2012), 06FG11/1–5.
- (11) S. Fujii, A. Aichi, K. Akamatsu, H. Nawafune and Y. Nakamura: J. Mater. Chem., 17 (2007), 3777–3779.
- (12) J. Kawakita, Y. H. Shinoda, T. Shuto and T. Chikyow: Jpn. J. Appl. Phys., 54(2015), 06FJ12.
- (13) J. Kawakita, Y. Hashimoto and T. Chikyow: Jpn. J. Appl. Phys., **52**(2013), 06GG12.
- (14) J. Kawakita: CHEMICAL SENSORS, 31 (2015), 116–119.



川喜多 仁

 1998年 慶應義塾大学大学院後期博士課程修了.博士 (工学)
1997年 慶應義塾大学理工学部助手
2000年 科学技術庁金属材料技術研究所(現:物質・ 材料研究機構)研究員
2004年 文部科学省原子力関係在外研究員(ドイツ・ マックスープランク鉄鋼研究所)
2011年4月-現職
専門分野:電気化学

\*\*\*\*\*

③電池,腐食防食,エレクトロニクスに関連する材料 研究に従事.電気化学に基づく材料の合成や評価を 中心に活動.

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*