

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月23日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究C

研究期間：2009～2011

課題番号：21605001

研究課題名（和文） 自己組織的ナノ・マイクロ構造化ITO代替フレキシブル透明電極

研究課題名（英文） Fabrication of nano- and micro-structured flexible transparent conductive films substituted for ITO

## 研究代表者

下村 政嗣 (Shimomura Masatsugu)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：10136525

## 研究成果の概要（和文）：

本研究ではレアメタル資源の枯渇問題を解決するため、ITO を使用しない透明導伝膜の作製方法の開発およびその機能評価を行った。我々は自己組織化現象を利用した高分子のネットワーク構造作製を報告してきた。本研究ではその技術を応用し、金微粒子溶液のディウエットイングによる金ラインアンドスペースパターンの作製を行い、その機能性を評価した。その結果、可視光の透過率が80%程度で導電性もITO透明導伝膜に匹敵するほど有している、さらにフレキシブルな基板上への作製が可能ながことが明らかとなり、ITO代替材料としての応用が期待される結果が得られた。

## 研究成果の概要（英文）：

In this research, we prepared ITO-free transparent conductive films for substitution of ITO to solve exhaustion problems of rare metals resources. We have previously reported that preparation of polymer network patterns by using self-organization process. By using this technique, we prepared gold line-and-space pattern structures by dewetting of gold nanoparticle dispersion. This gold line-and-space pattern structures shows great potentials for use as transparent conductive films. Visible wavelength transmittances of gold line-and-space pattern structures were ca. 80 %, conductivity was same as ITO transparent conductive films, and also we can prepare gold line-and-space pattern structures on flexible polymer substrates. As these results suggest this gold line-and-space pattern structures can be used as ITO-free transparent conductive films.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：ナノテク、自己組織化材料

科研費の分科・細目：ナノテク・材料(その他)

キーワード：自己組織化、構造・機能材料、電子・電気材料、透明電極

## 1. 研究開始当初の背景

ITO 代替透明電極の研究は、酸化亜鉛など酸化物半導体を代替化合物とする連続導電膜を作製する方法が圧倒的な流れであり、微細構造の制御が難しいことから、ナノ・マイクロ細線構造を使った金属メッシュやグリッド状電極の研究は必ずしも多くはない。網目状透明電極として製品化もしくは特許出願されているものの多くは、金属粒子をエマルジョン化して塗布した不規則な多孔体であり、網目構造を制御することによる透過率制御が容易ではない。一方、構造の制御性の観点からリソグラフィーなどのトップダウン型微細加工で金属細線ネットワーク構造が作製されているが、経済性の観点からは大面積透明電極としての現実性はない

## 2. 研究の目的

本研究は、高分子の湿式成膜時において溶液表面に一時的に形成される結露水滴 (Breath figure 現象) を鋳型とした規則的多孔質高分子フィルム (ハニカム構造フィルム) の形成や、微粒子や伝導性高分子の希薄な溶液を固体基板上に塗布する際の dewetting によって形成される細線メッシュ構造やシェルピンスキー・ガスケットと呼ばれるフラクタル構造の形成を利用して、自己組織的にナノ・マイクロ構造を有する連続的なネットワーク構造を作製し、さらに無電解メッキや金属微粒子ネットワークの焼結などを用いて金属化することにより、ITO 代替フレキシブル透明電極を開発しようとするものである。そこで本研究では、Breath Figure や dewetting 現象といった自己組織的に形成するネットワーク構造を利用し、無電解メッキや金属微粒子を組み合わせることで、可視光領域において透明かつ導電性を有する、安価な原料から少ない工程で大面積フレキシブル透明電極を作製・実用化できるのではないかと考え、本研究の着想に至った。

## 3. 研究の方法

本研究では連続したネットワーク構造として、結露現象を用いたハニカム様多孔質高分子フィルムとディウエッティングで形成されたラインアンドスペースパターン、メッシュならびにシェルピンスキー・ガスケット構造に注目した。これらの構造を利用して透明導電膜を作製するために、以下の4項目に関して研究を行った。

### (1) 界面活性剤の合成

結露した水滴を鋳型とするハニカム様多孔質高分子フィルムは、その細孔の鋳型となる水滴の微小化と安定化に寄与する物理化

学的要因である界面張力が添加する界面活性剤の化学構造によって制御できる。さらに界面活性剤の化学構造を設計することで、後の金属化工程を簡便に行うことが出来るようになる。そこで界面活性能を有し、触媒付加が可能な側鎖として、光異性化により双性イオン化するスピロピランに着目し、スピロピラン側鎖を有する両親媒性高分子を合成、合成した新規界面活性剤を用いてハニカム様多孔質高分子フィルムを作製し、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて構造を観察し孔径の評価を行った。

### (2) ハニカム状多孔質膜の金属化

(1)で合成した界面活性剤を用いてハニカム状多孔質膜を作製し、紫外光照射により双性イオンを形成させ、パラジウムイオンを錯化させることで、触媒の付加を行った。その後、銀イオンを含む無電解メッキ液に浸漬することで、ハニカム状多孔質膜の金属化を行った。作製した金属ハニカム状多孔質膜の表面構造を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

### (3) 金属ナノ粒子の合成

高い導電性を有する金属の塩から、チオール化合物を保護材として還元法を用いて疎水性溶媒に分散可能な金属ナノ粒子を合成した。具体的には塩化金酸と1-ドデカンチオール存在化で、ヒドロホウ素化ナトリウムで金を還元することで、金ナノ粒子を合成した。合成した金ナノ粒子の直径は透過型電子顕微鏡を用いて測定した。

### (4) 金属ナノ粒子を用いたディウエッティングによる異方性透明導電膜の作製

(3)で合成した金ナノ粒子分散液を2枚のスライドガラスの微小間隙に注入し、一枚のスライドガラスをゆっくりスライドさせることで、ディウエッティングによる金ラインアンドスペースパターンを作製した。作製した金ラインアンドスペースパターンは200℃で2時間焼成することで、金ナノ粒子を焼結させた。作製した金ラインアンドスペースパターンの表面構造は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡、透過率を紫外可視分光光度計、導電性を四端子法を用いて測定した。

## 4. 研究成果

### (1) ハニカム状多孔質膜の無電解メッキによる多孔質電極の作製

スピロピラン側鎖を有する合成両親媒性高分子の合成に成功した(図1)。またこの両親媒性高分子を用いてハニカム状多孔質膜を作製することに成功した。またスピロピラン側鎖は、紫外光照射による光異性化反応を

利用することで、無電解メッキの際に必要なパラジウムイオンを錯化させることに成功した。その後、銀イオン無電解メッキ浴にサンプルを浸漬させることで表面を銀で覆うことに成功した。また、このとき、ハニカム状多孔質膜特有の空孔を埋めることなく表面を金属化できたことから、多孔質電極を作製することができた。本手法の利点としては、全てのプロセスを自己組織化と、簡便、安価、省エネルギーな手法で行っている点であり、さらに一般的なフォトマスクを用いて作製したハニカム状多孔質膜のスピロピラン表面を光異性化させることで、任意の位置のみを金属化させることができ(図2)、導電性膜を作製後に加工する必要がない、資源と加工エネルギーを抑えた作製手法である。

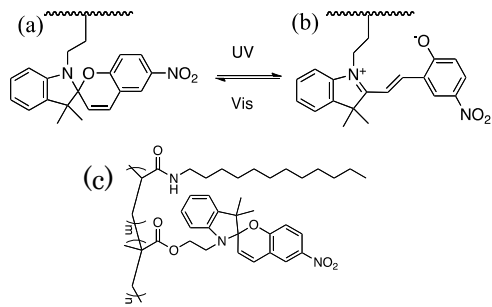


図1。(a, b)スピロピランの光異性化による双性イオン形成。(c)本研究で合成したスピロピラン側鎖を有する両親媒性高分子

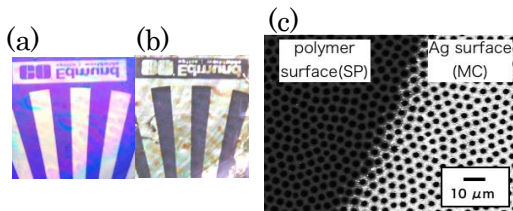


図2。(a)フォトマスクを用いて光異性化後のハニカム状多孔質膜の写真。(b)銀無電解メッキ後のハニカム状多孔質膜の写真。(c)高分子表面と銀表面の境目の電子顕微鏡像。

## (2) ディウエットイングを利用した異方性透明導伝膜の作製

金ナノ粒子分散液のディウエットイングによる金ラインアンドスペースパターンを作製した結果(図3)、作製したサンプルは  $3.82 \times 10^3 \text{ S/cm}$  というITOに匹敵する高い導電性を有しており、また、透過率を測定したところ  $350 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$  の可視光領域におい

て80%を超えていることが明らかとなった。また、本手法を用いて作製された透明導伝膜はそのラインアンドスペース構造により異方性を有しており、パッシブ型のマトリクス電極として直ぐに利用が可能である。また、この手法は  $200^\circ\text{C}$  という比較的低温での金ナノ粒子の焼結を可能としており、実際にフレキシブルプラスチック基板にも作製可能であり、 $500 \text{ nm}$  の波長において75%を超える透明性を有するフレキシブル異方性透明導伝膜の作製に成功した(図4)。本手法は金ナノ粒子分散液を塗布、焼結するだけで作製可能なため、非常に簡便かつ省エネルギープロセスであり、装置を大型化することで簡便に大面積作製することができる。本手法で作製した異方性透明導伝膜はパッシブ型のタッチパネルに応用可能であり、様々な用途での使用が期待される。

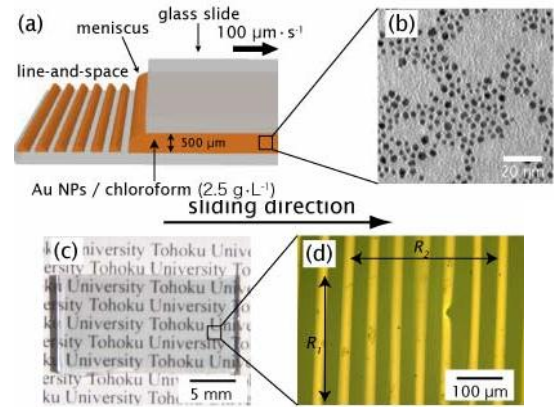


図3。(a)ディウエットイング手法の概略図。(b)金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像(c)作製した異方性透明導伝膜の写真。(d)(c)の光学顕微鏡像。

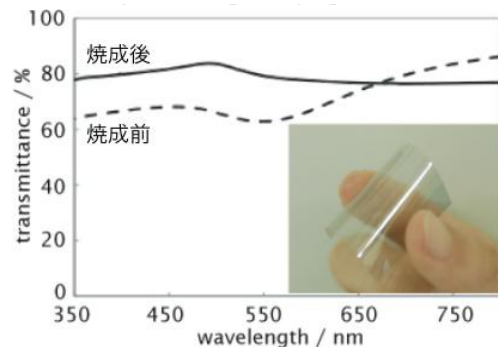


図4。フレキシブル基板上に作製した異方性透明導伝膜の透過率グラフと写真。

## 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2件)

- ① Takayuki Nakanishi、 Yuji Hirai、 Hiroshi Yabu、 and Masatsugu Shimomura、 “Flexible, Optically Transparent, and Conductive Line-and-Space Patterned Films Prepared by Using a Simple Dewetting Process of Gold Nanoparticle Dispersions”、 Applied Physics Express、 査読有、 4 巻、 2011、 pp117301
- ② T. Nakanishi, Y. Hirai, M. Kojima, H. Yabu, M. Shimomura、 「Patterned Metallic Honeycomb Films Prepared by Photo-patterning and Electroless Plating」、 Journal of Materials Chemistry、 査読有、 20 巻、 2010、 pp6741-6745

[学会発表] (計13件)

- ① Yuji Hirai、 Takayuki Nakanishi、 Hiroshi Yabu、 Masatsugu Shimomura、 「Micro-Patterning of Gold Nanoparticles for Anisotropic Transparent Conductive Films by Simple Dewetting Process」、 *KJF 2011 international Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*、 2011年9月17日、 韓国、 慶州。
- ② 平井悠司、 中西貴之、 藪浩、 下村政嗣、 「ダイウエットングを利用した異方性透明導伝膜の作製」、 第72回応用物理学会学術講演会、 2011年8月31日、 山形大学
- ③ 平井悠司、 中西貴之、 藪浩、 下村政嗣、 「金微粒子分散液のダイウエットングを利用した異方性透明導伝膜作製」、 2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会、 2011年3月17日、 早稲田大学
- ④ Takayuki Nakanishi、 Yuji Hirai、 Hiroshi Yabu、 Masatsugu Shimomura、 「Anisotropic transparent conductive films prepared by simple dewetting process」、 *AsiaNANO 2010*、 2010年、 11月2日、 日本、 東京、
- ⑤ 中西貴之、 平井悠司、 藪浩、 下村政嗣、 「パターン化金属ハニカムフィルムの作製」、 第57回応用物理学関係連合講演会、 2010年3月18日、 神奈川

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

研究室ホームページ

<http://poly.tagen.tohoku.ac.jp/Site/Top.html>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

下村 政嗣 (SHIMOMURA MASATSUGU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：10136525

(2)研究分担者

石井 大佑 (ISHII DAISUKE)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・特任助教

研究者番号：60435625

(3)連携研究者

藪 浩 (YABU HIROSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40396255