

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：17102
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760730
 研究課題名（和文） 新規プロセスに基づいた銀ナノワイヤからなる次世代型導電膜の作製法の構築
 研究課題名（英文） Preparation of electroconductive sheet of silver nanowires based on a novel method
 研究代表者
 松根 英樹（MATSUNE HIDEKI）
 九州大学・工学研究院・助教
 研究者番号：10380586

研究成果の概要（和文）：

銀（Ag）からなる微小なワイヤ（ナノワイヤ）を合成するための新しい方法を探索した。銀の原料と有機分子を混ぜて、加熱するだけで自発的に銀のナノワイヤが生成する、新しい方法を開発することに成功した。反応条件を系統的に調べ、銀ナノワイヤの形成機構を明らかにするとともに、その結果、再現性良くかつ高濃度、高収率で得るための新しい方法を確立した。さらに、明らかにした。次に、得られた知見を元に、基板上に原料を塗布し、基板上で銀ワイヤの薄膜が形成するための反応条件を調べ、銀ナノワイヤからなる導電膜を作製することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

I found the novel method for the production of silver nanowires. The silver nanowires spontaneously form by heating the sources using the method. In this study, I have probed the optimal condition that was allowed to give the silver nanowires at a high yield and a high concentration reproducibly. The formation mechanism of silver nanowire in our method was proposed from measurement results. In the next, I have fabricated the thin films of silver nanowires only by heating the sources on a substrate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：薄膜、導電膜、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜は、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの工業製品にとって最も重要な構成要素の一つであり、近年、益々需要が高まっている。一般に、透明導電膜は、導体であるインジウムスズ酸化物（ITO）を基板上に薄くコーティングした構造を有している。しかし、ITO中のインジウム（In）が高価で希少であることから、代替に銀を利用する方法が検討されている。すなわち、イ

ンクジェット印刷法を応用して、銀ナノ粒子の分散液を基板に薄膜状もしくは細線状に塗布して加熱処理を行うことで透明導電膜を作製する方法が有望である。

近年、銀のナノ構造体は、球状以外にもワイヤ状の形状を持つ構造体が合成されるようになってきた。ここで、この銀ナノワイヤを導体として利用すると、粒子に比べてはるかに高い電気伝導性をもつ導電膜が作製できると期待される。そのため、銀ナノワイヤ

を簡便かつ高収率で合成することは非常に重要である。現在、銀ナノワイヤの合成法は非常に限られており、主にポリオール法と呼ばれる手法が世界中で利用されている。すなわち、フラスコ内で約 160℃で加熱攪拌しているエチレングリコール (EG; 溶媒かつ還元剤) に、銀塩(銀原料)ならびにポリビニルピロリドン (PVP; 被覆剤 (=異方成長誘起剤)) の溶液をポンプにてそれぞれ少量ずつ「逐次供給」することで銀ナノワイヤが作製されている。再現性良く、合成できることが知られている。しかし、ポリオール法に代わる新規な合成法が開発出来れば、新しい活用方法や需要も望める。

研究実施者らは、近年、よりシンプルかつ簡便に銀ナノワイヤを作製する方法を独自に見出した。原料を混合して、加熱するだけで自発的に銀ナノワイヤが形成する方法である。既存のポリオール法のように逐次供給は必要としない。また、一度高濃度の銀ナノワイヤを得る可能性がある。この新規手法からなる銀ナノワイヤの形成機構を科学的に明らかにすることは学術的に非常に意義深い。さらに、その知見を利用して、工学的に利用出来れば、産業への応用が期待できる。

2. 研究の目的

研究実施者らが開発した銀ナノワイヤの新しい合成法について、その形成機構や最適条件を明らかにするとともに、その知見を工学的に応用する新規プロセスを開拓することが目的である。具体的には、両親媒性化合物が形成する分子集合体を使って、銀の成長方向をワイヤ状に誘起するための新しい材料および最適な反応条件を見出し、学術的に、その方法論の確立を行うことと、上記の研究で得られた知見を元に、基板上で自発的に銀ナノワイヤが形成し、薄膜化するための条件を調べ、従来に無い全く新しい、銀ナノワイヤ導電膜の簡便な作製法を提案する。

3. 研究の方法

(1) 銀が結晶成長する過程において特定面のみの成長を誘起する新しい補助剤として、銀に配位能がある分子を利用する。その分子の存在下、銀塩を還元剤で還元させることで、銀結晶の特定の面の成長を促し、細いワイヤ状に発達させる。様々な分子や反応条件が銀ナノワイヤの形成に及ぼす影響を系統的に調べて、最適な方法を確立する。同時に、銀ナノワイヤが形成するために必要な条件を明らかにし、分類して整理することで、法則を明らかにする。

(2) 上記の方法で得られた知見を元に発展

させて、銀ナノワイヤを工学的に応用する。「原料液の薄膜化 (or パターニング) →乾燥 →加熱処理」という新規プロセスにより銀ナノワイヤ膜ならびに微細配線回路を作製する。

(3) 基板上に銀ナノワイヤ形成剤である銀塩と還元剤、結晶成長誘起剤を同時に均一に薄く塗布する方法を見出し、原料を塗布した基板に均一に熱を加えて銀塩の還元反応を進め、基板上で自発的に銀ナノワイヤを形成させる。

以上のようにして、銀ワイヤの導電膜ならびに細線構造を作製する。ナノワイヤ合成と薄膜作製で得られる、それぞれの知見を互いに連携させながら、目的を達成する。

4. 研究成果

(1) 実施者が見出した、銀ナノワイヤの合成法を使って、銀ナノワイヤ薄膜を作製することを検討したが、フラスコ内で行っていた原料 (N,N-dimethyldodecylamine oxide, 以下、DDAO と酸化銀) を使っても基板上でナノワイヤは全く形成されなかった。溶媒の種類や加熱温度など反応条件を変えて色々と検討したが、目的の構造体を得ることはできなかった。その原因を調べた結果、原料中の有機成分が銀塩と反応する前に基板上から消失してしまうためであることが予想された。DDAO を用いると、銀が特定の結晶方向のみ成長することは、我々が初めて見出したものであるが、実際にどのような機構で反応

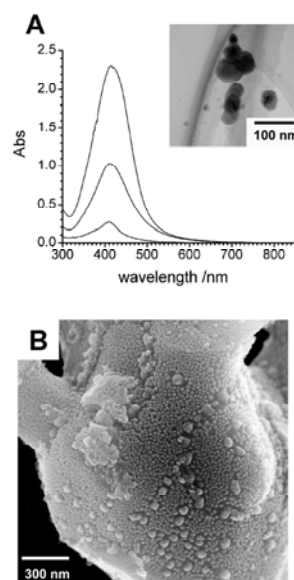


図1 銀ナノワイヤ形成途中の (A) UV-vis スペクトルの変化と (B) 銀原料表面の SEM 像

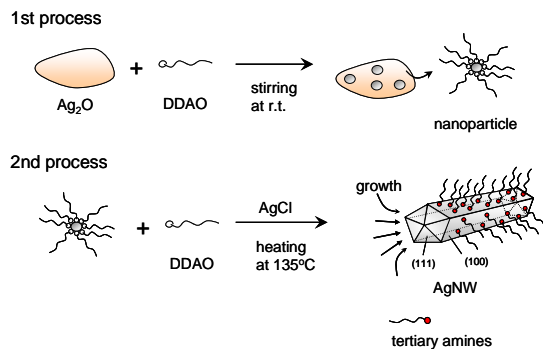


図 2. 本法における銀ナノワイヤの生成機構

が進行して、銀ナノワイヤが形成されているのかはまだ明確でなかった。そこで、銀ナノワイヤの形成過程を調べ、そこから得られた知見を使って、代替材料を探索することにした。反応を追跡するために、途中で紫外可視 (UV-vis) 吸光光度計と走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定を行った。(図 1) その結果、DDAO と銀原料を混合して反応させると、まず銀粒子が生成することが明確にわかった。反応終了後の残さに含まれる物質を NMR 測定で調べた結果、DDAO は加熱時に、三級アミンと還元剤に分解して、それらが銀ナノワイヤ形成を誘起していることが分かった。すなわち、DDAO が酸化銀からまず銀ナノ粒子を形成し、それを核にナノワイヤが成長することが明らかとなった。(図 2) そこで、上記で得られた知見を元に種々の三級アミンや還元剤について、自発的に銀ナノワイヤが形成する物質を系統的に探索した。

(2) 銀結晶の異方成長を誘起する分子について、その構造的な特徴を明らかにする目的で、分子構造がそれぞれ異なる三級アミンについて、ナノワイヤの形成能があるか検討した。同時に還元剤についても種々のものを検討し、ワイヤが形成する組み合わせを網羅的に調べた。その結果、三本鎖の三級アミンでは、ナノワイヤの形成が全く認められなかつ

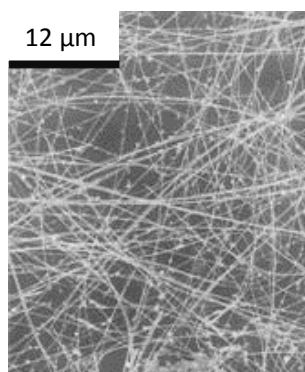


図 3 銀ナノワイヤの走査型電子顕微鏡像

た。それに対して、二本鎖、一本鎖になるとナノワイヤを形成することがわかった。さらに、特定の官能基をもつ還元剤のみが、選択的に銀がナノワイヤを形成することが明らかとなった。

(2) 上記で明らかになった特定の官能基を有する分子のうち、揮発性が低い分子を還元剤に用いることで、フラスコ内だけでなく、基板上でもナノワイヤが自発的に形成するか調べた。すると、加熱処理後に、基板上に光沢のある薄膜が得られた。X線回折測定により生成物を調べると、その回折パターンは金属銀に由来するものであり、バルクの銀のパターンに比べて (111) 面からのピークが顕著に大きいものであった。これは銀ナノワイヤに特徴的な回折パターンである。さらに、基板上の生成物を走査型電子顕微鏡で観察すると、多数のナノワイヤ状構造体が生成していることが確認された。ワイヤの直径は極めて細く、平均値は 85 nm で、かつ伸長方向に均一であった。長さは定量化が困難であったが、少なくとも 100 μm 以上を有していた。以上のようにして、フラスコ内だけでなく基板上でも加熱するだけで銀ナノワイヤを自己形成させる合成方法を初めて見いだした。三級アミンは従来、球状粒子にのみ用いられてきたが、ナノワイヤの合成にも有効であり、得られるナノワイヤの構造制御にも有効であることが分かった。以上の知見は、工学的に非常に価値があるものであると考える。しかし、薄膜の導電性を評価した結果、バルクと比べて性能がかなり低いことがわかった。そこで、三級アミンを用いたナノワイヤ合成に関して、還元剤の種類、合成温度、保護剤の種類、銀原料の種類、さらには組成比を検討し、合成法を確立するとともに生成メカニズムを反応速度の観点から考察した。

(3) 種結晶を担体に固定化し、それを起点に結晶が成長して得られるナノワイヤについて調べた。処理時の蒸発をおさえる目的で、高分子を含有させて用いた。その結果、銀ナノワイヤのアスペクト比が各外部因子により大きく変化させることができると分かった。特に、加熱温度や三級アミンのアルキル鎖、還元剤の種類で大きく変化した。最終的に、得られたナノワイヤの中で最も細いものの直径は 20nm 程度であり、長さは 20 μm 以上であった。上記で述べた方法は、銀ナノワイヤの合成法として極めて珍しいものであり、学術的に見ても意義深いものであると考える。三級アミンは従来、球状粒子にのみ用いられてきたが、ナノワイヤの合成にも有効であり、得られるナノワイヤの構造制御にも有効であることが初めてわかった。

(4) スピンコーターで原料を大面積で薄膜化し、熱処理の後、ナノワイヤを形成させると、部分的にムラが生じる。そこで、中空のカプセル内に、銀ナノワイヤの原料を埋包させて、インクジェット印刷に適用できるように工夫する必要があると考えた。カプセル化した原料を使って、これが分散した液をインクに、基板上に塗布した後、カプセル内でワイヤを形成させ、最後にカプセルを除去して、ワイヤを基板に沈着し、均一なナノワイヤの膜が形成できると考えた。原料の微粒子を作って、その周囲に被膜を作製する、全く新しい方法を検討した。分子集合体をカプセルに埋包させる新規作製法を見出すことに成功した。

(5) 印刷法で基板上に原料液のパターンを作製し、乾燥、加熱処理することで、銀からなる回路を作製した。熱処理時に、インクの粘性が下がり、作製したパターンが崩れる可能性がある。そこで、粘性の高い有機剤を用いた。融点の高い高分子などを混在させた。有機溶剤乾燥時にも、高分子が骨組みとなって、作製したパターン構造を維持でき、この問題が解決できると考えられる。また、加熱処理時の有機物の揮発を抑えることができた。

今後、本法を用いれば、従来方法で成し得ない、大面積で均一な銀ナノワイヤ膜ならびに微細配線を簡便に1段階で作製できると期待され、工学的に非常に重要である。

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 9 件)

①Mardwita, Hideki Matsune, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida, Chromium Addition to Alumina-supported Platinum Catalysts and Effect on Catalytic Activity in Methane Combustion, *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol.45, No.7, 2012, pp.493-497.

[学会発表] (計 39 件)

①増田恭三, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, "Synthesis and Characterization of Silica-coated Ag and AgCl", 第25回化学工学に関する国際シンポジウム, 平成24年12月, 沖縄コンベンションセンター (那覇市)

②倉光雄大, 増田恭三, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, 「担持金属を種として用いた銀ナノワイヤの新規合成法」, 化学工学会第77年会, 平成23年3月16日, 工学院大学 (新宿区)

③増田恭三, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, "Synthesis of silver nanowires by use of alkylamine on glass substrate", The 3rd Yeungnam University-Kyushu University Joint Symposium on Chemical Engineering, 平成23年12月, ヨンナム大学 (韓国)

④増田恭三, 倉光雄大, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, 「アルキルアミンを用いた平板上における銀ナノワイヤの無溶媒合成法」, 化学工学会第43回秋季大会, 平成23年9月, 東北大学 (仙台市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/lab2/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松根 英樹 (MATSUNE HIDEKI)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：10380586