

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13797

研究課題名(和文)有機前駆体ペイント還元法による革新的金属ナノワイヤ・ナノワイヤ透明導電膜の創製

研究課題名(英文) Fabrication of Innovative Metal Nanowire Transparent Conductive film by Organic Precursor Painting Reduction Method

研究代表者

林 大和 (HAYASHI, Yamato)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60396455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：フレキシブル透明導電膜用の銀ナノワイヤ透明導電膜の合成において、低コスト・高環境性・高スループット合成が可能な、有機前駆体ペイント還元法を開発し、最適化した。前駆体合成手法・塗布手法・還元手法を最適化することによって、ポリカーボネート基板上に抵抗率10 Ω 、透過度70%以上で、誰にでも前駆体合成から膜の作製まで1時間で合成可能な手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Silver nanowire transparent conductive film was fabricated by organic precursor painting reduction method as low cost, low environment impact and high throughput process. This developed method is possible to fabricate transparency more than 70% of films at specific resistance 10 ohm in only one hour by optimizing precursor synthesis method, painting method and reduction method.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノワイヤ 透明導電膜 フレキシブル 有機前駆体 低コスト 高環境性 高スループット合成

1. 研究開始当初の背景

セラミックス透明導電性酸化物は、脆性材料であり曲げに弱く、今後普及が進むウェアラブルなフレキシブルディスプレイには利用できない問題点がある。金属ナノワイヤー透明導電膜は、可視光波長よりも短いナノワイヤーの短軸径と高導電性に重要なナノワイヤーの長軸長の両立によって実現される材料である。また銀が持つ物性により高導電性と柔軟性を兼ね備えるため、フレキシブルディスプレイへの応用が可能である。金属ナノワイヤーはポリオール法などの金属ナノ粒子合成法を応用して合成が行われている。この合成手法における問題点は、容積あたりの収率が低い、合成法的に有機修飾剤がナノワイヤー表面を覆っている、合成後には大量の廃棄物が発生する等が挙げられる。これらの問題は、銀ナノワイヤー透明導電膜合成時に、ナノワイヤー表面を覆う有機修飾剤を除去と廃棄物処理が必要であり、またナノワイヤー合成後に配列処理が必要なため製造コストが上昇する。本研究では、金属ナノワイヤーの合成・応用の現状の問題点を解決すべく、従来とは全く異なる合成法を開発し、安価で高性能な透明導電膜を開発する。

2. 研究の目的

現在、金属ナノワイヤーの合成は金属ナノ粒子合成の派生技術であり、合成時の収率や廃棄物で問題がある。また透明導電膜へ応用する場合も、金属ナノ粒子合成に由来する問題点がある。本研究では従来の問題点を解決する革新的な金属ナノワイヤー合成・金属ナノワイヤー透明導電膜技術を開発する。具体的には高アスペクト比有機前駆体を合成し、配列させ形状維持して還元することによって超高アスペクト比の金属ナノワイヤー透明導電膜を合成する技術を開発し、フレキシブル性、透明性と高電気伝導性を兼ね備えた、簡単に安価に大量生産を可能にする技術を実現する。(図1)



図1 従来法との比較

3. 研究の方法

有機ゴミが発生しない手法で合成した針状・ワイヤー状有機金属前駆体を、従来非常に困難であったナノ形状が保った状態で還元する。この手法は原料由来の有機ゴミの発生がなく、形態制御のための有機修飾剤の添加が必要なく、非常にシンプルな手法で銀ナノワイヤーを合成することが可能である。このコンセプトは一部成功しており特許の出願を行っている。(特願2013-180592) 高アスペクト比有機金属前駆体の合成手法と有機金属前駆体の金属ナノワイヤーへの形態制御・還元技術を確立、また様々な金属ナノワイヤー合成への応用の可能性を模索し、新しい

安価で高性能な金属ナノワイヤー透明導電膜作製技術を実現する。

4. 研究成果

有機前駆体ペイント還元法の展開

従来の銀ナノワイヤー透明導電膜作製法は大きく分けて合成、洗浄、塗布、接点形成の4つのプロセスから構成される。一方、本研究で用いた有機前駆体ペイント還元法では、始めに有機前駆体であるカルボン酸銀を合成し、それを基板にペイントした後、還元と同時に焼結させることで、簡便に銀ナノワイヤーが表面に成膜された透明導電膜を作成可能である。本手法は、洗浄を行なう必要がないため廃液を生成せず、また、接点形成のために高温・加圧処理などの煩雑なプロセスを必要としないため、従来手法と比較して大幅なコスト削減が期待される。(図2)

有機前駆体ペイント還元法を広く展開するために、前駆体のアスペクト比の向上、スプレー塗布手法や還元手法を最適化するとともに、透明導電性の評価を行い、誰にでも簡便で、僅か1時間でフレキシブル導電膜の合成が可能で、高スループット・低コスト・高環境性プロセスを実現した。

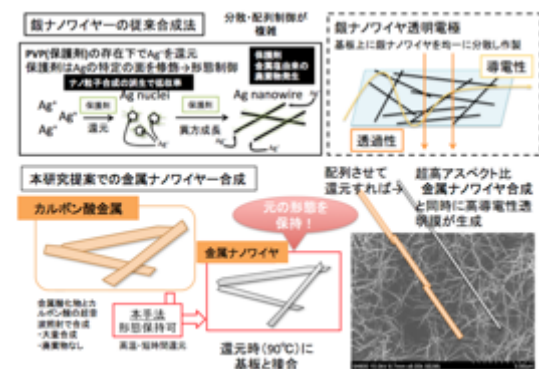


図2 本研究の開発コンセプト

(1) 前駆体のアスペクト比の向上

2段階超音波照射による前駆体合成を開発し、高アスペクト銀ナノワイヤー前駆体合成を実現した。実験方法は以下の通りである。300 ml 三角フラスコにエタノール 100 ml を入れ 30 min の超音波照射により脱気を行った後、酸化銀 0.25 g、酢酸及びプロピオン酸を Ag: 酢酸: プロピオン酸 = 1:0.25:0.75 となるよう加え、周波数 44.13 kHz の超音波照射(100 W, 40 ° C)を 0.25 h 行った。その後、周波数 1.062 MHz の超音波照射(100 W, 40 ° C)を 0.5-12 h 行なった後、デカンテーションにより上澄み溶液を回収し前駆体試料とした。得られた前駆体をガラス基板の上に塗布した後、気化させたヒドラジン-水和物に所定時間曝露(90 ° C, 60 sec)することで前駆体の還元を行った。得られた前駆体及び膜について、XRD, FE-SEM, UV-Vis, 四探針法を用い、組成、形態、電氣的及び光学的特性について評価した。2段階目の超音波照射時間が長くなるにつれて、カルボン酸銀の短軸径が減少する傾向が確認された。また、長軸径の増大も確認されたが、粒子の凝集や湾曲によりその測定は困難であった。この

ことから、周波数 1.062 MHz の超音波照射時間の増加に伴い、超音波反応場の化学的作用による化学反応・物質移動(オストワルト熟成)が促進されカルボン酸銀のアスペクト比は増大することが推察される。また、作製した膜の抵抗-透過率プロットにおける膜の性能は 2 段階目の超音波照射時間が 0.5 h の前駆体試料を用いた場合に最も高く、12 h の前駆体試料を用いた場合に最も低くなった。後者の前駆体試料は非常に大きなアスペクト比を有すると予想されたにもかかわらず、膜の性能が低下した。この原因を探るために、塗布後・還元前後の試料の形態観察を行った。2 段階目の超音波照射時間 12 h で作製した前駆体試料をアルミホイル上に塗布し、SEM により観察した結果における塗布後の前駆体試料では、長軸径の大きな針状粒子の折れ曲がりや断裂が確認された。(図 3)

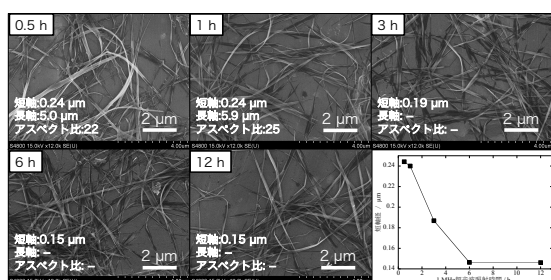


図 3 二段階照射法により合成した前駆体

これは、塗布時のエアブラシ内での粒子の衝突・摩擦に起因すると考えられる。断裂した粒子は長軸径が短くなり、他の粒子と接点を形成しづらいため、膜の性能に悪影響を与えることが予想される。続いて、同じ前駆体試料を用いてガラス基板上に作製した膜の DMS 及び SEM 低倍像から、基板上に直径 100~250 μm 程度の非常に粗大な塊状の粒子が存在することが確認された。この粗大粒子は未反応の酸化銀の周囲にカルボン酸銀が凝集したものであり、デカンテーションの際にフラスコの底から舞い上がり混入したと考えられる。このような粗大粒子は透過光を反射し、導電パスを切断するため、膜の性能低下に直結する。また、高倍像から、孤立したワイヤーあるいは球状の粒子の存在が確認できる。これは、前駆体の短軸径が小さすぎるため、還元時に生じるわずかなポアにより針状形態が失われたことが原因だと考えられる。以上のことから、2 段階超音波照射により非常に高いアスペクト比を有するカルボン酸銀を合成することは可能であるが、膜の実装に利用するためには、①粒子を破断させない塗布手法の検討、②粗大粒子の除去、③細かい粒子でも針状形態を保持可能な還元法の検討が課題である。①の塗布手法の検討については、口径 0.8 mm のエアブラシを用いて塗布を行った場合でも粒子が破断した様子が確認されたため、塗布時の風圧をより弱くする、またはスプレーコート以外の塗布手法の検討が必要だと考えられる。②の粗大粒子の除去は、デカンテーションの際に上澄みのみを精密に抽出することや、粗大粒子が通らないフィルターを用意することで

解決可能である。③の還元法については、ヒドラジン還元時の保持温度・時間の検討や、他の還元法の検討が必要だと考えられる。

(2) 塗布方法の検討

本研究では、有機前駆体ペイント還元法における成膜条件を検討し、銀ナノワイヤーをマイクロ・マクロスケールで均一に配列させることで、高性能な透明導電膜を作製することを目的としている。マイクロ・マクロスケールで均一な構造は、図 4 に示すように膜全体に均一に銀ナノワイヤーのパターンが形成されており、全ての部分で良好な導電性を示す。また導電性を発揮させるために必要なワイヤーの量が少ないため、透過性を向上させることが可能である。しかし、現状本研究で作製されている透明導電膜は、液滴が基板表面に付着し乾燥することで粒子が表面に成膜されるといった特徴に起因し、図 4 に示すようなマイクロ・マクロスケールで不均一な構造となる。ワイヤーが互いに接触した部分では導電性を発揮することが可能であるが、一方で孤立したワイヤー部分も同時に存在し、膜の性能を低下させている。現在、スプレー塗布時における各パラメータを変化させることで、ワイヤーの配列様式を制御し、透明導電膜の性能向上を検討した。

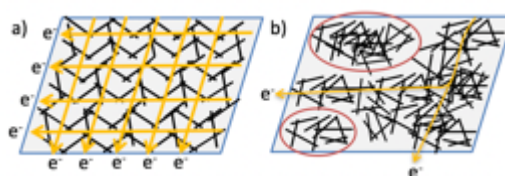


図 4 ナノワイヤーの配列パターン

ガラス基板上への成膜・膜の還元・性能評価

基板温度 40-140 °C で塗布を行い、ヒドラジン固気還元により作製した膜の性能測定結果では 90 °C の基板温度で塗布を行った試料が、これまでの傾向よりもやや良好な性能を示した。また、塗布時の基板温度が高温になるほど、抵抗率及び透過率が増加する傾向が確認された。SEM 観察結果からは、基板温度が高くなるにつれ、膜表面の粒子密度が減少する傾向が観察された。これは、基板温度が高くなるほどホットプレート上の空気が暖められ、塗布試料との温度差から上昇気流が発生し、試料が飛散したためではないかと考えられる。また、基板温度 90 °C 以下の試料では液滴痕は確認されなかったが、粒子の重なりによるパターンが生じていた。基板温度 100 °C 以上の試料では、基板表面の粒子密度が減少するにつれて液滴痕の形成が確認された。また、基板温度 110 °C で塗布を行った試料では、ワイヤー内部に多数のポアが確認された。これは熱によりカルボン酸などの有機成分が脱離する際に生じたものであると考えられる。またこの様子は 140 °C で塗布を行った試料ではより顕著になり、熱によりカルボン酸銀の分解が進行していることが示唆される。したがってこれ以上高温の基板温度では、ワイヤーの導電性を低下することが予想された。

また、SEM 観察結果より、低抵抗を示した試料では、液滴痕がくっきりと観察された。本来であれば液滴痕は粒子の凝集の要因であり、膜の性能を低下させるが、この試料では図7のようにワイヤーが液滴痕外周部に凝集し、導電パスを形成したのではないかと考えられる。このように粒子が液滴外周部に凝集する現象は、液滴中心部から液滴外周部へと流れが生じるというマランゴニ対流に起因する。今後、液滴径を均一にする条件を探索することでマイクロなパターンニングが可能になると考える。

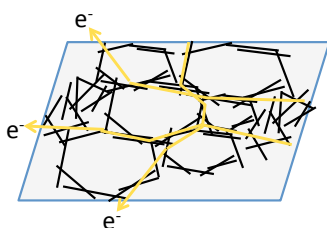


図5 導電パスの模式図

(3) フレキシブル透明導電膜の評価

前駆体のアスペクト比を向上させる二段階照射法と塗布手法の最適化によって、抵抗率 10Ω 、透過度 70% のフレキシブル銀ナノワイヤー透明導電膜の合成を実現した。

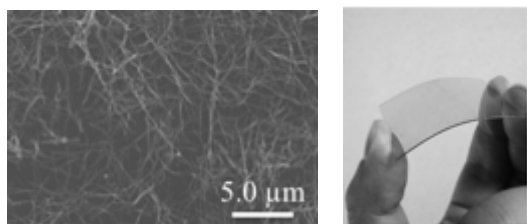


図6 フレキシブル透明導電膜の組織と柔軟性

本研究では誰にでも簡便で、僅か 1 時間でフレキシブル導電膜の合成が可能な、高スループット・低コスト・高環境性プロセスを実現した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Yamato Havashi, Kyosuke Fujita, Ichihito Narira, Masahiro Inoue, Hirotosugu Takizawa, Synthesis and Optimization of Silver Nanowire Transparent Conductive Film by Organic Needle-shaped Precursor Painting Reduction Method, 16th International Conference Nanotechnology - IEEE NANO 2016, Vol.1, 2016, 257-260
<http://ieeexplore.ieee.org/document/7751502/>

〔学会発表〕 (計 9 件)

- ①藤田恭介、林 大和、福島 潤、滝澤博胤、超音波反応場を用いた銀ナノワイヤー前駆体の合成と透明導電膜への応用、2016 年 10 月 20

日、2016 年度 第 25 回ソノケミストリー討論会、富山大学五幅キャンパス

- ② Yamato Havashi, Kyosuke Fujita, Ichihito Narira, Masahiro Inoue, Hirotosugu Takizawa, Synthesis and Optimization of Silver Nanowire Transparent Conductive Film by Organic Needle-shaped Precursor Painting Reduction Method, 16th International Conference Nanotechnology - IEEE NANO 2016, 23th Aug, 2016, Sendai, Japan
 - ③ Yamato Havashi, Fabrication and Characterization of Ag Nanowire Transparent Conductive films by Organic Precursor Painting Reduction Method, The 7th International Symposium on Functional Materials, 17th Aug. 2016, Changchun, China (Invited)
 - ④ Yamato Havashi, Fabrication Technique of Silver Nanowire Transparent Conductive films by Organic Precursor Painting Reduction Method, International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2016, 19th May 2016, Putra World Trade Centre (PWTC), Kuala Lumpur, Malaysia (Invited)
 - ⑤ Yamato Havashi, Fabrication and Characterization of Ag Nanowire Transparent Conductive films by Precursor Splay Painting Reduction Method, The International Symposium on the Science of Engineering Ceramics, 10th May 2016, Toki messe, Niigata, Japan (Invited)
 - ⑥ Yamato Havashi, Fabrication and Properties of Ag Nanowire Transparent Conductive films by Organic Precursor Painting Reduction Method, Energy Materials and Nanotechnology meetings 2015, 10th Dec. 2015, Hong Kong, China (Invited)
 - ⑦ Yamato Havashi, Fabrication of Ag Nanowire Transparent Conductive films by Organic Precursor Painting Reduction Method, The International Conference on Small Science 2015, 6th Nov. 2015, Phuket, Thailand (Invited)
 - ⑧ 林 大和、コストと環境性が調和した高スループットナノ材料合成と実装応用、2015 年 10 月 28 日、マイクロマテリアルシンポジウム-MEMS 材料に向けた新材料-、朱鷺メッセ、新潟 (招待講演)
 - ⑨ 林 大和、菅原健太、福島 潤、滝澤博胤、有機前駆体ペイント還元法による Ag ナノワイヤー透明導電ハイブリッド膜の合成、2015 年 9 月 17 日、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、富山大学五幅キャンパス
- 〔図書〕 (計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 0 件)
- 〔その他〕
ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~aim/hayashi/research4.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 大和 (HAYASHI, Yamato)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60396455

(2) 研究分担者

井上雅博 (INOUE, Masahiro)

群馬大学・先端科学研究指導者育成ユニッ

ト・講師

研究者番号：60291449