

有機前駆体ペイント還元法による 革新的銀ナノワイヤー透明導電膜合成法の開発

Development of Ag Nanowire transparent conductive film
by Organic Precursor Painting Reduction Method

H26助自65

- | | | |
|-------|---------------------------|---|
| 代表研究者 | 林 大 和 | 東北大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 准教授 |
| | <i>Yamato Hayashi</i> | <i>Associate Professor, Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tohoku University</i> |
| 共同研究者 | 滝澤 博 胤 | 東北大学 大学院工学研究科 教授 |
| | <i>Hirotsugu Takizawa</i> | <i>Professor, School of Engineering, Tohoku University</i> |
| 共同研究者 | 井上 雅 博 | 群馬大学 先端科学研究指導者育成ユニット 講師 |
| | <i>Masahiro Inoue</i> | <i>Lecturer, Advanced Scientific Research Leaders Development Unit, Gunma University</i> |
| 共同研究者 | 中山 忠 親 | 長岡技術科学大学 工学部 准教授 |
| | <i>Tadachika Nakayama</i> | <i>Associate Professor, Department of Engineering, Nagaoka University of Technology</i> |
| 共同研究者 | 新原 皓 一 | 長岡技術科学大学 学長 |
| | <i>Koichi Niihara</i> | <i>President, Nagaoka University of Technology</i> |

Silver nanowire transparent conductive film, which is prepared by depositing silver nanowires onto a substrate, shows both high optical transparency and high electrical conductivity. The film can be easily prepared via liquid suspension, so it is said to have advantages as compared to Indium Tin Oxide transparent conductive film from the viewpoints of cost saving and applicability to large area substrate. Moreover, silver nanowire transparent conductive film coated onto flexible polymer substrate shows good bending tolerance, it can be used in flexible devices, such as flexible display, lighting equipment, and so on. Generally, polyol method, which is performed in liquid phase, is used as a synthetic method of silver nanowires. Although silver nanowires with high aspect ratio and nanometer-sized diameter can be synthesized by this method, there are some problems on synthetic conditions, processes, and waste emission. Furthermore, silver nanowires obtained by polyol method are single-crystalline solid wires. In general, it is necessary to apply silver nanowires to complicated high temperature and high pressure annealing process to make connections among wires when transparent conductive film is prepared. Consequently, the overall process requires high cost and emits much waste. To improve these problems, a novel method, painting and subsequent reduction of organic precursor, is proposed in this study. In this method, needle-shaped organic precursor is used as a self-template, and then silver nanowire is simply obtained by reducing them to metallic silver with retaining their needle-shaped morphology. By optimizing synthetic and reducing conditions of the precursor, preparation of highly transparent and conductive silver nanowire transparent conductive film could be expected.

研究目的

現在、銀ナノワイヤー合成・応用の研究が盛んに行われている。銀ナノワイヤーは透明導電膜へ応用が検討され一部は実用化段階にある。従来、透明導電膜はITO(酸化インジウムスズ)等の酸化物が用いられていたが、これらの透明導電性酸化物は希土類等の稀少な元素を含んでいるために今後の原料供給の問題や、稀少な元素を含んでいるにも関わらず、リサイクルコストが非常に高いためにリサイクルが全く進んでいない問題がある。また、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。銀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。銀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や、廃棄物処理が必要であり、製造コストが上昇する。また、銀ナノワイヤーを合成後に、製膜を行うためプレス成形が必要であり、非常に大がかりな製造装置を必要とする。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。

概要

銀ナノワイヤーを基板上に成膜することにより作製される銀ナノワイヤー透明導電膜は導電性と光透過性を両立し、大気中で成膜が可能であるため、酸化インジウムスズ透明導電膜と比較して成膜コストや大面積化という点で優位性がある。また、高い曲げ耐性を有することから近年実用化が望まれているフレキシブルディスプレイ用材料として好ましい特性を持つ。一般的に化学的合成プロセスでは極めて高いアスペクト比を持つ銀ナノワイヤーを合成可能ではあるが、透明導電膜の実装時に洗浄や加圧処理などの煩雑なプロセスが要求され、結果として高コスト・高環境負荷となる。これらの問題を解決するため、全く新たなコンセプトに基づく銀ナノワイヤー作製法である、有機前駆体ペイント還元法を開発した。本手法では針状の有機前駆体をセルフプレートとし、その異方的な形態を保ちつつ銀へと還元を行うことにより簡便に銀ナノワイヤーを作製可能である。ここで、均一な前駆体合成及び反応の高効率化を目的とし、液中に固体が分散した系である固液系に強力な分散や反応促進、粒径の均一化等の様々な効果を示す超音波・マイクロ波を反応場として利用した。本研究では前駆体合成条件の検討と共に前駆体の生成・還元メカニズムについて解析を行い、反応条件の最適化を行うことにより高性能銀ナノワイヤー透明導電膜の実現を目指した。超音波照射によるカルボン酸銀の合成では、エタノール、酸化銀、酢酸、プロピオン酸を原料に、秤量・混合し、超音波照射によりカルボン酸銀を含む懸濁液を得た。合成した試料について、XRD, FE-SEMを用いて評価を行った。また作製した懸濁液をスプレーコート法によりガラス基板上に塗布し、この基板を80℃に保持

しながらヒドラジン-水和物蒸気に曝露することで前駆体の還元を行い、膜を作製した。得られた膜について、FE-SEM, XRD, UV-Vis, 4探針法を用いて評価を行った。

超音波照射によるカルボン酸銀の合成では、酢酸リッチ条件 (酢酸：プロピオン酸 = 75 : 25) では針状粒子が得られた一方、プロピオン酸リッチ条件 (酢酸：プロピオン酸 = 25 : 75) では板状粒子が得られた。このとき、酢酸リッチ条件で得られた針状粒子の短軸径は0.12 μm 、アスペクト比は16とナノサイズかつ長針状の粒子が得られた。XRD測定結果の 10° 以下に存在するカルボン酸銀の(001)ピークに着目すると、仕込み原料から生成すると考えられる酢酸銀及びプロピオン酸銀のどちらにも帰属されないピークが確認されたが、解析の結果これは酢酸銀とプロピオン酸銀が結晶構造中で混じり合った中間構造であることが明らかとなり、この混合構造が生成する場合に粒子の微細化が確認された。また、板状粒子では(001)面に強い配向が確認されたが、針状粒子では(001)配向は弱く、この違いが形態に影響したと考えられる。

作製した前駆体をガラス基板上に塗布しヒドラジン-水和物蒸気による還元を行ったところ、還元後の形態は単結晶の均一なワイヤーではなく50 nm程度の多数のナノ粒子が一次的に配列した数珠繋ぎ形態であり、XRD測定からこれらの粒子は銀の単一相であることが確認された。このような形態が生じた理由として、カルボン酸銀は特異的な層状構造を持ち、銀イオンが存在する層とカルボン酸からなる層が交互にスタッキングした構造を持つ。還元の初期段階において銀イオンが存在する層中で銀イオンが還元し、極めて微細な銀の結晶核が生成する。この際、カルボン酸が銀の結晶核周囲に存在することで、銀の凝集を抑制する。

続いて、還元の実行と共にカルボン酸が揮発し、銀の微細な粒子同士が接触・焼結・成長することにより、最終的には50 nm程度の粒径で安定化する。このようなメカニズムにより、銀の多結晶ナノワイヤーが生成したと考えられる。また、ワイヤーの接触部ではワイヤー同士が互いに焼結し接点を形成しており、前駆体の還元と銀ナノワイヤーネットワークの形成を同時に行うことが可能である。有機前駆体ペイント還元法で作製した膜の透過率-抵抗率プロットから抵抗率10 ohm/sq.以下ではバルク伝導を、それ以上ではパーコレーション伝導を示すことが確認され、パーコレーションにより電気伝導を示す銀ナノワイヤーネットワークが形成されたことが確認された。

本研究では針状カルボン酸銀を合成し、形態を保持しつつ銀へと還元を行うことにより銀ナノワイヤー透明導電膜を作製する手法を確立した。本手法は既往の手法と比較して大幅にプロセスを簡略化可能であり、廃棄物の削減や製造コストの削減の観点から非常に有用であると考えられる。

— 以下割愛 —