

東北大学の林大和准教授等の研究グループは、銀ナノワイヤーの針状の有機前駆体に超音波を照射し、ワンステップでフレキシブルディスプレイ向け銀ナノワイヤー導電膜を作製する方法を開発した。従来法に比較し、SDGs に対応し、廃棄物のない低価格な高濃度合成プロセスを提供する。

研究機関名	東北大学大学院工学研究科応用化学専攻極限材料創製化学分野		
研究内容	従来の材料化学では実現できない革新的な新材料を超高圧、マイクロ波、超音波を中心とする極限反応場、化学励起反応場を利用し合成し、新しい結晶構造やナノ材料などの新材料を実現する革新的プロセッシングの創製に取り組む		
所在地	〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07		
T E L	022-795-7726	U R L	https://www.che.tohoku.ac.jp/grad/appc/takizawa/

【本技術の概要】

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻極限材料創製化学分野の林大和准教授等の研究グループは、薄くて割れず、曲げることができるフレキシブルディスプレイに対応する透明導電膜を、超音波プロセッシング技術を活用し、毒性物質および有機保護剤を使用しない銀ナノワイヤーの合成と製膜を1ステップで行う製法を開発した。本手法では、銀ナノワイヤーの針状の有機前駆体に超音波を照射し、合成した後、スプレーガンで基板に塗布し、還元合成する。従来の有機前駆体の合成で用いていた毒性物質を使用せず、廃棄物のない高濃度合成プロセスであるためSDGsに対応するとともに、簡便化と低価格化を可能とした。

【基本原理】

保護剤を使用しない銀ナノワイヤー合成法として、針状の有機前駆体の形態を保持しつつ銀へと還元するという簡便で廃棄物の少ないプロセスを開発し、透明導電膜の実装を行った。前駆体合成には固体原料表面の腐食や強い分散作用等の特異的効果を持つ超音波反応場を活用し、得られた前駆体をスプレーコートにより基板上に塗布した後、還元するプロセスにより透明導電膜を作製した。本研究結果から、超音波反応場による前駆体の合成と基板上へのペイント法は、従来法よりプロセスの削減、低価格化が見込める（図1）。

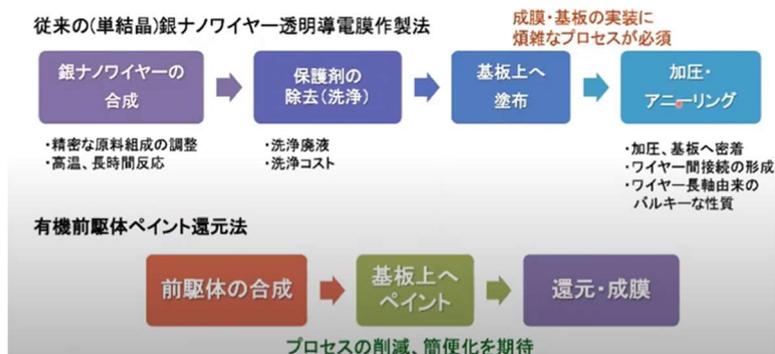


図1. Ag 銀ナノワイヤー透明導電膜作製法

引用先：<https://www.youtube.com/watch?v=gxmJUypj25c>

【実験方法】

300ml 三角フラスコにエタノール(CH₃CH₂OH) 100 ml、酸化銀(Ag₂O) 1.0 g、酢酸(CH₃COOH) 372 μl、プロピオン酸(CH₃CH₂COOH) 165 μl を添加し、40℃に保持したウォーターバス中で超音波(44.43 kHz、100W)を1h 照射し前駆体の合成を行った(図2)。得られた前駆体をガラス基板上にスプレーコート法(塗布時間 1.0-4.0s、スプレー高さ 10-30cm、基盤温度 80℃)により塗布し乾燥させた後、基盤をホットプレートで80℃に加熱しながら気化させたヒドラジーン水和物に所定時間曝露することで前駆体の還元を行った(図3)。得られた前駆体及び膜は、XRD、FE-SEM、TG-DTA、UV-Vis、四探針法を用い、形態、組成、電氣的及び光学的特性について評価を行った。

従来法：代表的な銀ナノワイヤー合成法にポリオール法がある。ポリオール法とはエチレングリコールなどのポリオール溶媒に硝酸銀などの銀源を加え、保護剤の存在下で還元することで特定の面が異方的に成長した銀ナノ材料を得る手法である。しかし、この手法で生成した銀ナノワイヤーは表面が保護剤で被覆されており、ワイヤー間の接触が妨げられるため、透明導電膜の実装時には保護剤の除去が不可欠であり、洗浄工程の増加や多量の廃液等の問題が生じていた。

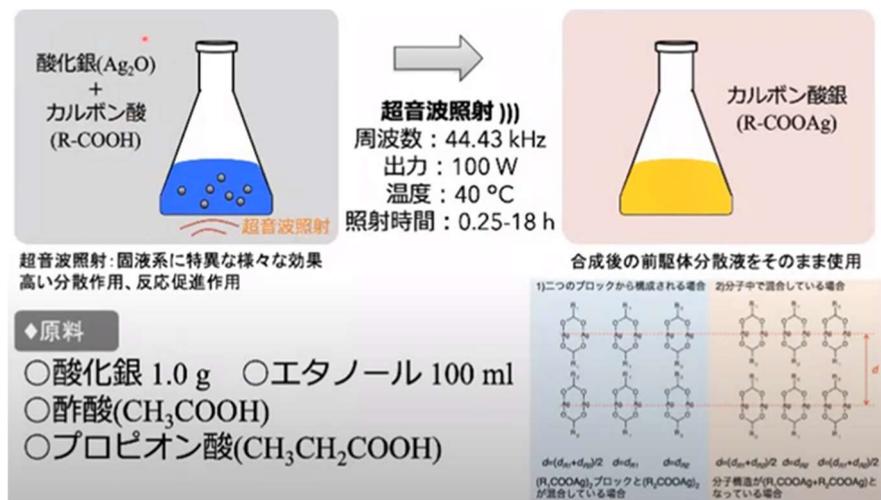


図2. Ag 銀ナノワイヤー前駆体の超音波照射による合成

引用先: <https://www.youtube.com/watch?v=gxmJUypj25c>

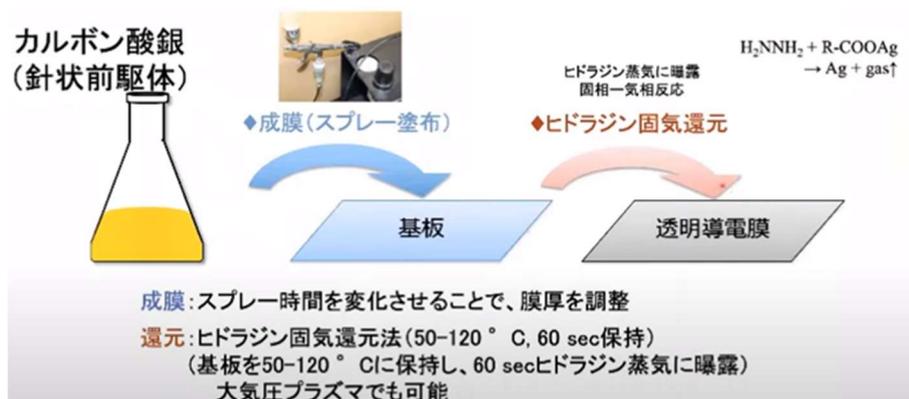


図3. 前駆体のスプレーコート法

引用先: <https://www.youtube.com/watch?v=gxmJUypj25c>

【透明導電膜の実装条件】

透明導電膜を得るため、前駆体をガラス基板上に各条件でスプレー塗布を行い、ヒドラジン蒸気により還元することで作製した透明導電膜の抵抗率-透過率プロットを図4に示した。スプレー高さ 10-15cm で塗布を行うことにより、 $8.45\Omega\text{sq}^{-1}/37.7\%$ という透過率は低いが、極めて低い抵抗率の膜を作製した。また、スプレー高さ 20-25 cm で塗布を行った試料について塗布時間を調節することで、 $92.0\Omega\text{sq}^{-1}/65.8\%$ という低抵抗率と高透過率を両立した膜も作製可能であった。これらの膜について FE-SEM（電界放出形走査電子顕微鏡）により形態観察を行った。その結果、極めて抵抗率の低い膜では基板上的ワイヤーが非常に密に凝集していること、また、抵抗率及び透過率が共に優れた膜では基板上的ワイヤー同士が焼結し接点を形成しており、複数の Ag 銀ナノワイヤーから構成されるネットワークが膜全体に存在することが確認された。

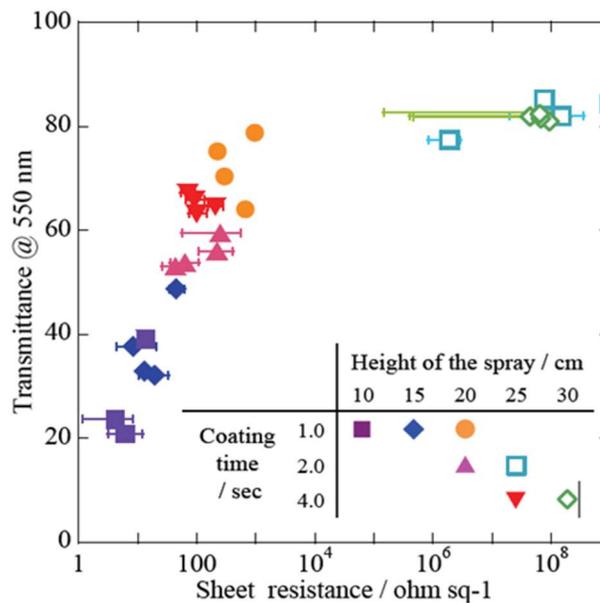


図4. 各条件下での透過率と抵抗率

引用先：https://www.jstage.jst.go.jp/article/pamjss/25/0/25_65/_pdf/-char/ja

【ヒドラジン固気還元法での超音波効果】

前駆体のスプレー法で導電膜を形成した手法では、酸化銀を原料に溶媒にカルボン酸を添加した後、超音波照射によりナノワイヤー状カルボン酸銀を得た。当物質をモルフォロジー状態でヒドラジン固気還元法（図3参照）し、透明導電膜を調整した。カルボン酸銀は、針状であるが従来の高温合成法では大きさがマイクロサイズであるため、反応場に超音波を使用することにより反応温度の低温化だけではなく、大量の核発生やサイズを微細化するソノフラグメンテーション効果により、ナノワイヤー状のカルボン酸銀を合成することが可能になり、安価な Ag 銀ナノワイヤー導電膜を合成することが可能になった。得られた同膜表面の SEM 観察結果を示した（図5）。

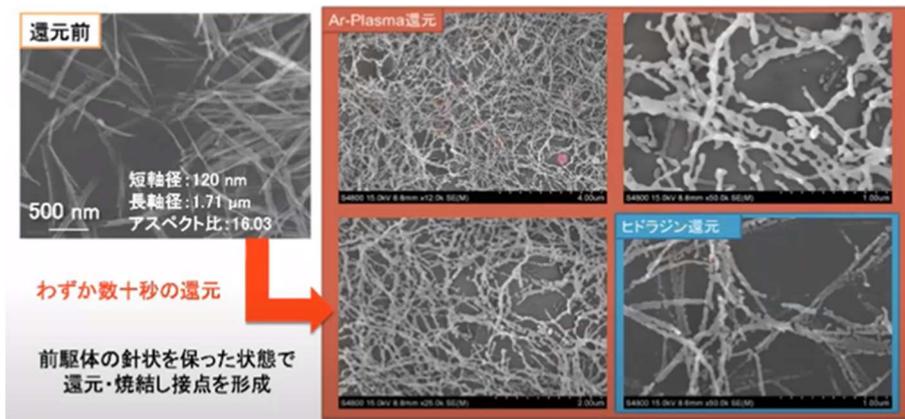


図5. 前駆体のペイント還元法によるAg銀ナノワイヤーSEM観察

引用先：<https://www.youtube.com/watch?v=gxmJUypj25c>

【Ag銀ナノワイヤー透明導電膜の特長】

得られたAg銀ナノワイヤー導電膜の特長として、

- ①前駆体を塗布・還元するだけで簡便に透明導電膜を作製可能
- ②スプレーコート法が可能のため複雑な形状への製膜が容易にできる
- ③ハイエンドなデバイス向けだけでなく、容易で、安価にコートできることからより安価な家電や玩具へも応用ができる
- ④80℃という低温で塗布ができるため耐熱性の低い材料（樹脂）に適用できる
- ⑤1時間程度で原料合成から膜生成まで可能なので、低コスト化が見込める

などがあげられる。その特性図を図6に示した。

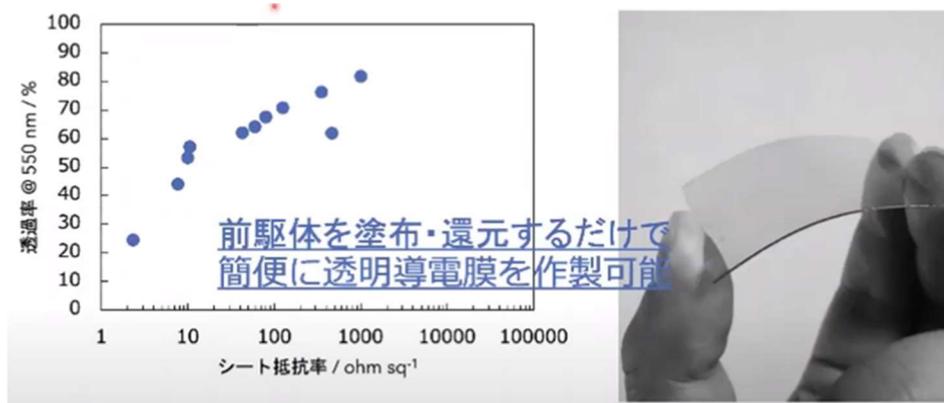


図6. Ag銀ナノワイヤー透明導電膜の特性図

引用先：<https://www.youtube.com/watch?v=gxmJUypj25c>

【想定される用途】

本技術の特徴を活かすためには、高性能デバイス用途などへの応用が想定されるが、安価な製造方法へ展開するのが有効である。スプレーコート法は、誰でも容易に短時間で、しかも安価な製造が可能のため従来では想定されていない低価格製品の応用が期待できる（図7）。実用化に向けた課題として、生産プロセスと条件の最適化により実用化は容易と見込まれるが、ナノ材料が主要な市場を対象とするため量産時のイニシャルコストとランニングコストを考慮することが必要となる。

本手法の展望：複雑な形状への成膜

スプレーコート法 → 簡便・凹凸面へ塗布可能(高ハンドリング性)

実験：ペットボトル表面への銀ナノワイヤー膜形成

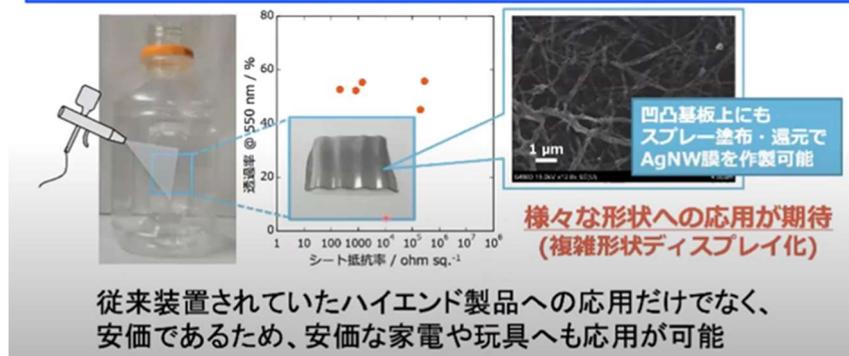


図7. Ag 銀ナノワイヤー透明導電膜の応用用途

引用先：<https://www.youtube.com/watch?v=gxmJUypj25c>

【本技術に関する知的財産権】

発明の名称：多孔質金属ワイヤー、それを含有する膜、及びそれらの製造方法

特許番号：特許 6730700

出願人：東北大学

発明者：林 大和、菅原賢太、滝澤博胤

【おわりに】

本研究では、超音波反応場の強い分散作用と反応促進効果により短時間の反応で高分散針状前駆体の作製可能ことが実証された。また、基板への塗布条件を検討することで良好な性能を持つ Ag 銀ナノワイヤー透明導電膜を作製可能であることが確認された。

専門家による目利きコメント

フレキシブルディスプレイに対応する銀ナノワイヤー透明導電膜を超音波により、有機保護剤を使用せず容易に、安価なプロセスで製造可能とした技術が開発された。当該ナノ材料製造技術は、低収率、高コストで応用実用化が困難と見られていた製法を省エネ、省資源化で打破するものと思われる。

お問い合わせ

機関名：東北大学産学連携機構総合連携推進部

TEL：022-795-5274

FAX：022-795-5286

E-mail：souren@grp.tohoku.ac.jp