

## 経常研究

# プラスチックへの銀導電膜作製に関する研究

佐伯 和彦\* 小林 愛雲\* 永島 彩乃\*

Preparation of Silver Conductive Films on Plastic Substrate  
SAEKI Kazuhiko, KOBAYASHI Azumi and NAGASHIMA Ayano

本研究では、銀ナノワイヤー(AgNW)をプラスチック基板にコーティングすることによりフレキシブル透明導電膜の作製を試みた。AgNW はポリオール法により合成し幅約 40~80nm の繊維状の生成物が得られ、X 線回折測定により結晶相は金属銀であることが確認できた。AgNW をポリエチレンテレフタレート(PET)のプラスチック基板にバーコートにより成膜し AgNW 膜シートを作製した。AgNW 膜シートはフレキシブル性を有し、シート抵抗 18Ω/□、可視光透過率は約 70%を示した。

Key words: 銀, ナノワイヤー, フレキシブル, 導電膜

## 1 はじめに

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた太陽電池の開発促進や、世界的なタッチパネル需要の増加によって、導電膜の需要が増大している。導電膜の基板としては、柔軟化や軽量化のためにプラスチック化が広く検討されており、今後の大きな成長分野として期待されている<sup>1)</sup>。

従来透明導電膜として利用されていた酸化インジウムスズ(ITO)は成膜の際にスパッタリング等の真空プロセスや高温が必要であることに加え、ITO 自体が割れやすいことから、柔軟さを期待したプラスチック基板への適用は難しいと考えられる。また、インジウムはレアメタルであることから高価であり、資源量にも制約があるとされているため、代替材料によるプラスチックへの導電膜作製技術が求められている。

銀は金属において最も高い電気伝導率を有し、資源供給量も安定であるため代替材料として有望であり、配線を緻密化するために銀ナノ粒子(AgNP)や銀ナノワイヤー(AgNW)を用いた導電膜の作製が報告されている<sup>2)~4)</sup>。AgNP や AgNW は分散液やインクとして塗布することができるため、ITO と比較して真空に係る設備等が不要という利点がある。特に AgNW は、細長い形状をとることから柔軟性が高く、プラスチック基板との相性は良いと考えられる。

本研究では、比較的簡便かつ低コストの方法であるバーコートによりプラスチック基板上へ銀ナノワイヤー導電膜の作製について検討した。

## 2 研究の方法

### 2. 1 銀ナノワイヤー(AgNW)の合成と評価

AgNW の合成には多価アルコール中でイオンの還元を行う方法であるポリオール法を用いた。多価アルコールにはエチレングリコール(EG)を用いた。EG 溶液 22ml にポリビニルピロリドン(PVP)0.163g をスターラーで攪拌しながら添加した後、硝酸銀の EG 溶液(EG 溶媒 22g/硝酸銀 0.18g)を添加した。次に塩化鉄(III)EG 溶液(2.8g(600μmol/L))を添加した後、室温で 5 分間攪拌を行った。次に 150℃で 1 時間攪拌を行った。合成後、アセトン、エタノールの順に分散溶液を遠心分離して生成物を回収した。

得られた生成物は X 線回折装置((株)マックスサイエンス製 M03XHF)により生成物の結晶相を同定した。生成物の形態観察は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-IT200LA)を用いて行った。

### 2. 2 AgNW 膜シートの作製と評価

AgNW はバーコートにより成膜を行った。合成後の AgNW 分散溶液 2mL をアセトン 16mL に分散した後、遠心分離を行った。続いて、生成物をエタノール 1mL に分散して AgNW 分散液を得た。この AgNW 分散液 0.2mL をポリエチレンテレフタレート(PET)シートに滴下した後バーコートにより成膜を行った。成膜後、室温で 1 昼夜風乾した後、120℃、1 時間乾燥し AgNW 膜シートを得た。

AgNW 膜シートのシート抵抗は 4 探針法((株)三菱化学アナリテック製 MCPT61)による表面抵抗率(Ω/□)測定により求めた。AgNW 膜シートの光透過率は吸光度計((株)日立製作所製 U-3210)を用いて測定した。

\* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

### 3 結果及び考察

#### 3.1 AgNW 生成物の評価

ポリオール法により得られた生成物の X 線回折測定 (XRD) の結果を図 1 に示す。図より金属銀由来のピークが確認されることから、生成物は金属銀であることが確認できる。

続いて、生成物の形態観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図 2 に示す。図より幅約 40~80nm、長さ 10 μm を超えるワイヤー状の形態が観察され、生成物は AgNW であることが確認できた。

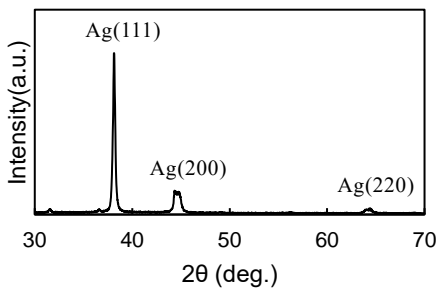


図1 生成物の XRD 図

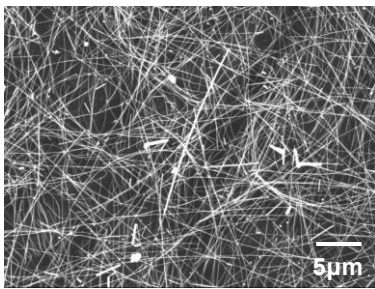


図2 生成物の SEM 像

#### 3.2 AgNW 膜シートの特性

バーコートにより成膜して得られた AgNW 膜シートの外観を図 3 に示す。薄い茶色を呈した透明な AgNW 膜シートが得られた。

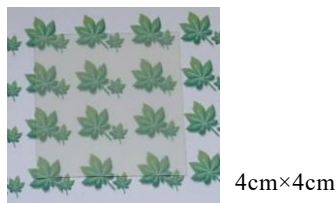


図3 AgNW 膜シートの外観

図 4 に AgNW 膜シートのシート抵抗を 4 探針法で測定した結果を示す。コーティング後室温乾燥した試料では 1000 Ω/□ 弱の大きな抵抗を示したが、120℃、60 分間乾燥後は、約 18 Ω/□ にまで低下し低抵抗な導電膜が得られた。このシート抵抗の低下は、AgNW の表面を覆っている絶縁性の PVP が加熱処理により除去され、AgNW 同士の接触が増え導電パスが形成されたためと考えられる。

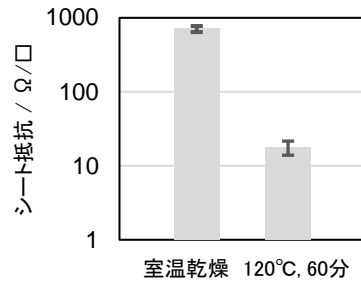


図4 AgNW 膜シートのシート抵抗測定結果

膜の密着性については、AgNW 膜シートを曲げて導電状態を確認することで行った。図 5 に示すようにシートを曲げた後に戻してもテスターの抵抗値に大きな変化はないことから、シートを曲げても AgNW は剥がれず基材に密着していると考えられる。



曲げた場合

戻した場合

図5 AgNW 膜シートの曲げに対する導電性評価

次に図 6 に AgNW 膜シートの SEM 像を示す。AgNW はランダムなネットワークを形成していることから、導電パスを形成し導電性を示す要因となっていることが分かる。さらに、AgNW は部分的に PET シートに埋め込まれている様子が観察される。このことがシートを曲げても AgNW のシートへの密着性が保たれ、導電性の維持に寄与していると考えられる。

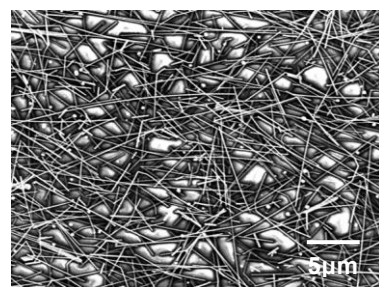


図6 AgNW 膜シートの SEM 像

図 7 に AgNW 膜シートの光透過率測定結果を示す。AgNW 膜シートは可視光域において約 70% の光透過率を有することが分かった。しかしながら、80% 以上の光透過率を有する ITO 膜と比較し透過率が低い。そのためナノワイヤーを細く長くするなどの形態制御や、ナノワイヤーを疎にコーティングするコーティング法の改良による光透過率の向上が今後の課題である。

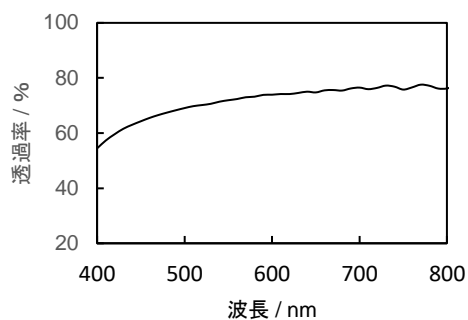


図 7 AgNW 膜シートの光透過率測定結果

#### 4 おわりに

ポリオール法により AgNW を合成し、PET シートへコーティングすることによりフレキシブルな透明導電 AgNW 膜シートの作製について検討した結果以下の知見が得られた。

- (1) ポリオール法を用いた合成により金属銀が生成し幅約 40~80nm の AgNW が得られた。

- (2) バーコートによる成膜により AgNW 膜シートの作製が可能となった。
- (3) AgNW 膜シートは、シート抵抗約  $18 \Omega / \square$  の導電性と約 70% の可視光透過率を有している。

#### 参考文献

- 1) 花田淳: “成型加工”, 17(9), 604-609(2005)
- 2) 荒木鉄平他: “エレクトロニクス実装学会誌”, 19(4), 228-233(2016)
- 3) Yugang Sun, Byron Gates, Brian Mayers and Younan Xia: “Nano Letters”, 2(2), 165-168(2002)
- 4) Jinting Jiu, Keiichi Murai, Doseop Kim, Keunsoo Kim and Katsusaki Suganuma: “Materials Chemistry and Physics”, 144, 333-338(2009)