銅ナノワイヤの合成と光焼結による 高性能透明導電膜の作製

高 悦^{1,2} 石名敏之² 丁 蘇³ 酒 金婷⁴
菅原 徹² 長尾至成² 菅沼克昭²

¹大阪大学工学研究科知能・機能創成工学

²大阪大学産業科学研究所

³杭州電子技術大学環境材料工程学科

⁴千住金属工業(株)

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 8 (2017), pp. 383–388

© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Composition of Copper Nanowires and Preparation of Transparent Conductive Film by Intense Pulse Light Sintering

Yue Gao^{1,2}, Toshiyuki Ishina², Ding Su³, Jiu Jinting⁴, Tohru Sugahara², Shijo Nagao² and Katsuaki Suganuma²

¹Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565–0871

²Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki 567–0047

³College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, PR China

⁴Senju Metal Industry Co., Ltd., Tokyo 120–8555

Copper nanowires (CuNWs) with low manufacture price and high electrical conductivity have been successfully synthesized by a simple hydrothermal process. The molecular weight of amine, which was used as surfactant, largely influenced the morphology of synthesis Cu products. As-synthesized CuNWs were coated onto substrate and treated by intense pulse light (IPL) technique in ambient atmosphere. The instantaneous deoxidization and decomposition organics on the surface of the CuNWs contributed to the formation of transparent conductive film. A film with low sheet resistance of $13.4 \Omega/\square$ and high transmittance of 79% was obtained. Furthermore, stretchable conductor was also realized by coating the CuNWs onto flexible substrate and following IPL sintering treatment. [doi:10.2320/jinstmet.J2017013]

(Received March 14, 2017; Accepted May 9, 2017; Published June 23, 2017)

Keywords: CuNWs, transparent conductor, stretchable

1. は じ め に

タッチスクリーン、液晶ディスプレイ、有機太陽電池、発光ダイオード(LED)および透明センサーなどに適用される透明電極には、インジウムスズ酸化物(ITO)が利用されてきたが、インジウムは毒性が強く、また希少金属であることなどから、代替材料の開発が課題となっている。近年では、カーボンナノチューブ^{1–3)}、グラフェン^{4–6)}および金属ナノワイヤ^{7–9)}などがITOの代替材料として注目されている。一次元(1D)金属ナノワイヤは高い電気伝導性を有し、簡便な湿式プロセスを採用できる点で優位性が高く、とりわけ銀ナノワイヤ(AgNWs)透明電極は、高性能であることから実用化が期待されている^{9–13)}。一方でAgNWsは、高価格であることや硫化による腐食、エレクトロマイグレーションが発生しやすいなどの欠点があり、工業化のためにはそれらの問題を解決する必要がある。

AgNWsに匹敵する材料として、熱伝導性と導電性で銀に

遜色することなく、かつ低価格な銅ナノワイヤ(CuNWs)の研究が進められてきた^{14,15)}。CuNWsの量産化のための水熱合成では、アミン有機物が重要な役割を果たすことが知られている。CuNWsの成長については、アミンが銅核の特定の結晶面を覆うことで、残された結晶面に沿って一方向に成長すると言われており、アミンが粒子の成長方向を制御する重要な役割を果たすと考えられている^{16–18)}。Xiaらは、ヘキサデシルアミン(HDA)がCuの100結晶面に対して、良好な選択吸着性があることを確認した。また、HDAを添加した水熱法により、収率の高い細いCuNWsを合成した¹⁶⁾。Hoらはこの合成方法を研究し、CuNWsの成長には十分な量のアミンが必要であることを見出している¹⁷⁾。しかし、アミンの分子量が産物へ及ぼす影響とそのメカニズムは不明である。一方、酸化しやすいCuNWsを用いて、透明導電膜を作製することにも多くの課題が残されている。従来方法では、真空加熱、水素雰囲気中での高温加熱など煩雑な作製プロセスを用いて酸化を抑制するが、耐熱性のない基板には適用できない¹⁸⁾。最近、酸を用いて室温でCuNWsエッチングする方法が報告された

が、銅表面に傷を与えて、より酸化が進みやすくなる欠点がある¹⁹⁾。また、このような複雑なプロセスを施すと、銀に対する価格面での優位性が失われるため、新たに簡便なプロセスの開発が必要である。

最近、柔軟性を持つ耐熱性のない基板(紙、布、高分子など)向けの焼結技術が研究されている。光焼結技術は、その中の一つである。ターゲットの焼結体の光吸収特性を利用することで CuNWs/AgNWs などの焼結体を加熱することができる。焼結体の表面は高温となって有機物および不純物を取り除き、瞬間的に焼結を実現できる。AgNWs ネットワークの光焼結についてはいくつかの成果が報告されている⁹⁾。Ding ら²⁰⁾もこの技術を用いて低温大気中で CuNWs 透明導電膜を作製したが、焼結メカニズムは明らかにしていない。そこで本研究では、安価な CuNWs を合成し、光焼結によって CuNWs 透明導電膜を作製し、そのメカニズムを調査する。

具体的に本論文では、次の二つの実験を行う。(1)分子量の異なるアミンを用いて CuNWs の合成。(2)合成した CuNWs を透明基板に塗布し、光焼結により導電膜を作製。さらに、合成した CuNWs および作製した導電膜のそれぞれについて、微細組織や組成相を各種装置で分析し考察を与える。形成した導電膜の電気伝導性は、抵抗率で評価する。さらに、工業化に向けての課題となる長期耐久性については、伸縮サイクル試験を実施し、透明導電膜の抵抗変化と伸縮のサイクル数の関係を調査して、考察を与える。

2. 実験

2.1 CuNWs の合成

本研究の試薬には、和光純薬の試薬特級を使用した。CuNWs は下記の手順で水熱法により作製した。アミンはオクタデシルアミン($C_{18}H_{39}N$, ODA)、ヘキサデシルアミン($C_{16}H_{35}N$, HDA)、テトラデシルアミン($C_{14}H_{31}N$, TDA)、ドデシルアミン($C_{12}H_{27}N$, DDA)、ヘキシルアミン($C_6H_{15}N$, HA)およびブチルアミン($C_4H_{11}N$, BA)の計 6 種類を用意し、それぞれをグルコース($C_6H_{12}O_6$)および塩化銅($CuCl_2$)で水に溶かし、最終の反応液には、アミン 2.4 mmol, グルコース 0.4 mmol, 塩化銅 0.4 mmol が含まれるようにした。なお、反応させる前に室温で 12 時間攪拌した。次に混合液を 50 mL テフロンライニングオートクレーブに封入し、120 度で 24 時間反応させ、ナノワイヤを合成した。

2.2 CuNWs インクの作製

得られた沈殿物(以下、産物)は、水およびイソプロパノールで 2 回ないしは 3 回洗浄分離し、イソプロパノール溶媒に再分散し、CuNWs が 0.5 g/L 含有するインクとして使用した。

2.3 CuNW 透明導電膜の作製および焼結条件

作製した CuNWs インクは超音波中で 15 分間分散させた後、エアスプレーヤでガラス基板およびポリウレタン(PU)基板にそれぞれ塗布し、CuNWs インクネットワーク膜を形成した。スプレー塗布した基板は 60℃ 大気中で乾燥した後、常温大気

下でパルス光発生装置(PulseForge 3300, Novacentrix)を用いて CuNW 透明導電膜を作製した。

2.4 伸縮性透明導電膜の伸縮サイクル試験

PU 基板で作製した透明導電膜を 20 mm×50 mm にカットし、伸縮試験機で伸縮サイクル試験を行った。荷重軸は長手方向(50 mm)とした。透明導電膜の長手方向二端子に Pt 電極をスパッタして伸縮試験と同時に導電膜抵抗値変化も記録した。伸縮長さは 5 mm(膜長の 10%)、伸縮速度は 5 mm/s、伸縮サイクルは 1000 回を上限とした。作製したままの試料の他、内部応力除去のために膜を 10% プレストレッチ処理した試料を供試材とした。

2.5 各種分析

インクに含めた CuNWs の形態は、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, 日立 SU8020)および透過型電子顕微鏡(TEM, 日立 H800, 200 KV)で観察した。相組成は X 線回折法(XRD, RAPID2500, リガク)により分析した。

作製した CuNWs 透明導電膜の表面微細組織も FE-SEM で観察した。光照射の還元性の評価には、元素分析を採用し焼結前後の膜を X 線光電子分光法(XPS, PHI Quantera II, ULVAC-PHI)で分析した。透明導電膜の光透過率は、紫外可視分光光度計(UV-vis, V670, 日本分光社)を用いて測定し、膜のシート抵抗は、表面抵抗率計(LorestaGP T610, 三菱化学アナリ)を用いて四探針法により測定した。一枚の導電膜から 5 点測定し、平均値を記録した。なお、最適な焼結条件を検討するため、パルス光のエネルギーを変化させて作製した膜の抵抗率を測定した。

3. 結果および考察

3.1 CuNWs の合成に適するアミン

Fig. 1(a-c)には、高分子量を有する ODA, HDA および TDA で合成した CuNWs の SEM 像を示した。いずれもアスペクト比が高く、数十ミクロンメートルの長さの CuNWs を合成していた。またアミンの種類によって、合成した CuNWs の直径も異なっていた。具体的には ODA で合成したナノワイヤは、直径が 32-42 nm, HDA で合成したナノワイヤは 34-53 nm であった。ODA および HDA で合成した産物は、高度に単分散された CuNWs であった。一方、TDA で合成した産物では、直径 19-42 nm ともっともばらついており、大量の粒子が確認された。また生成した CuNWs は、単分散ではなく凝集して存在していた。Fig. 1(d-f)は、低分子量アミンの DDA, HA および BA で合成した CuNWs の SEM 像を示した。低分子量アミンでは、CuNWs の合成はできなかった。DDA では短い銅ナノロッドと大量の銅粒子の混合物が得られた。HA, BA では産物はすべて粒子であり、一方向成長したナノロッド形状粒子は全く観察されなかった。これらの事実からアミンの分子量は、CuNWs のサイズおよび形状に深く関係があることが分かった。

Fig. 2 はそれぞれの分子量アミンを含有する $CuCl_2$ 溶液を一時攪拌した写真である。DDA, TDA, HDA と ODA を含有

Fig. 1 FE-SEM images of product synthesized with various amines.

Fig. 2 Reaction solution containing various amines (stirring at room temperature for 12 hours).

Fig. 3 XRD pattern (a) and TEM photograph (b) of CuNWs synthesized by ODA.

する溶液は水色のコロイド態に変化していた。一方、BA、HAを含有する溶液は色の変化が確認されたが、水にも溶けていた。

CuNWsの一方方向成長には、Cuイオンとアミンを形成する $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_2\text{-R}$ コンプレックスが重要であると報告されている^{16,17)}。アミンの分子量が減少するとともに、アミンの水への溶解量は増える²¹⁾。低分子量のアミンでは水分子と結合する傾向が増し、アミン分子と Cu^{2+} の結合能力が落ちて、 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_2\text{-R}$ コンプレックスの形成が困難になると推測される。本研究では、低分子量アミンを用いて水熱法でCuNWsの合成を試みたが、CuNWsが上手く作成されなかった。Cuイオンが還元されて銅粒子の周りにアミンが不足し、(100)結

晶面を覆えなくなり、一方方向成長が止まるものと考えられる。CuNWsの合成には、大きな分子量のアミンが必要であることがわかった。

本実験によってCuNWsの水熱方法での形成では具体的に「DDAより分子量の大きなアミン」を使用すればよいこと、また、大分子量のアミンは高分散のCuNWsを合成しやすいという傾向を掴むことができた。

3.2 XRD分析およびTEM観察の結果

Fig. 3(a)にODAで合成したCuNWsのXRDパターンを示した。面心立方(fcc)Cu結晶の(111)面、(200)面、(220)面の回折に対応する $2\theta = 43.3^\circ$ 、 50.4° 、 74.08° の3つの主要な特性

ピークが存在し、純銅であることが判明した。Fig. 3(a)はTEM像を示している。単独な銅ナノワイヤの中心では、格子係数=0.25 nmで純銅の(110)結晶面がはっきり確認された。合成した銅ナノワイヤは単結晶であることを確認した。しかし、このナノワイヤの縁に1-2 nm厚さの Cu_2O ((110)格子係数=0.3 nm)層が付着していることも確認された。 Cu_2O はCuの(110)晶面で外延成長したと推測される。

酸化物の形成については、CuNWsの高い反応性による²²⁾もので、薄い酸化膜は、CuNWs導電性を損なうと報告されている。例えば、Molaresらは、CuNWsは大気中に数時間置くことで、導電性が急激に低下することを報告している²³⁾。酸化膜の厚さについては、Yeらは大気中に7日置いて導電性を失ったCuNWsでわずか3 nmであることを確認している²²⁾。酸化膜層はたとえわずかでも存在すれば、CuNWs間の接点が形成されにくくなり、導電性透明膜の作製に不利になるものと考えられる。

3.3 XPSによる光焼結前後の元素分析結果

Fig. 4にガラス基板に塗布したCuNWsの光焼結前後のXPS分析の結果を示した。合成時点でのCuNWsは、932.6 eVのCuのピークが検出されるとともに、935.0 eV, 940.9 eV, 943.0 eVのピークも検出された。これら3つは酸化銅の特徴を表すピークである。一方で焼結処理後の試料では酸化銅のピークはほぼ消滅していた。ピーク強度から表面の Cu_2O とCuの組成を計算した結果、光焼結前は表面の酸化層が45%、Cuが55%であるのに対し、光照射後では表面の98%がCuと

なっており、光焼結によってCuNW表面の酸化物は取り除かれていた。

光照射の還元性と表面の有機物の関係についてRyuは、銅ナノ粒子の表面に付着した有機物ポリビニルピロリドン(PVP)が光照射により分解され、還元性ガスを放出して酸化銅と反応し、銅が生成されたと報告している²⁴⁾。本研究で合成したCuNWsでは表面にアミンODAが付着している。ODAはPVPと同様に、光照射により還元性ガスを放出し、酸化銅が還元されと考えられる。

3.4 光透過率およびシート抵抗測定結果

Fig. 5にはガラス基板上ならびにPU基板上に光焼結によって作製したCuNWs膜のシート抵抗と光エネルギーの関係を示した。まず(a)に示したガラス基板上のCuNWs膜の透過率は76~83%であった。光照射前のシート抵抗は数 $\text{M}\Omega/\square$ 以上であるが、Fig. 5で採用した縦軸のオーダーからわかるように光焼結によってシート抵抗は劇的に減少した。また照射光の強度が増加するにつれてシート抵抗は減少し、測定中では $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の光エネルギー密度で最も低いシート抵抗値 $13.4 \Omega/\square$ (透過率79%)が得られた。(b)に示したPU基板上のCuNWs膜も同様であり、ほぼ絶縁である光照射前に比べて光照射後の抵抗値は劇的に下がっており、照射光のエネルギー密度が $272 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の際に最も低い抵抗値 $7.8 \Omega/\square$ が得られた。なお、光エネルギーをさらに増大すると、(a)(b)ともにシート抵抗の上昇が確認された。

光エネルギーの増加に伴う抵抗率の上昇傾向は一部の

Fig. 4 XPS analysis of CuNWs film on glass substrate before (a) and after (b) Intense Pulse Light sintering.

Fig. 5 Relation between sheet resistance of CuNWs film and light energy.

CuNWs が剥離したことが原因と推測される。すなわち、光エネルギーが強すぎると、CuNWs はその高い光吸収性により温度上昇し焼結されることで膜内に熱応力が発生し基板から剥離したものと推測される。(a) (b) を比較すると、PU 基板では同じシート抵抗を得るためにはより高い光エネルギーを要することが分かる。

本結果から、光焼結の効果はエネルギー強度だけでなく基板の種類にもよることが明らかになり、最適な膜の作製には各種パラメータの慎重な検討が求められることが示唆されている。

3.5 SEM による CuNWs 表面観察

Fig. 6(a) と (b) にはそれぞれ光照射の前と後のガラス基板上の CuNW の SEM 像を示した。スプレー塗布後の CuNW は基板上にランダムなネットワーク構造を形成しており、ワイヤが凸状態で突き出している様子が確認された (6(a))。シート抵抗が高く非電導に近い状態の膜では、ワイヤとワイヤの接触が弱い様子がうかがえる。(b) では、ワイヤ間の距離が縮まっており、シャープで滑らかな (a) の様相とは異なりラフな様相を呈していた。光照射によってワイヤの接触面積が増えて低抵抗な膜になったことがうかがえる。Fig. 6(c) (d) には

それぞれ光照射の前後の PU ポリウレタン基板上の CuNWs の SEM 像を示した。(c) では (a) 同様にランダムなネットワークの CuNW 膜となっている。しかしながら、(d) では (b) とは異なり CuNW 膜が基板表面に沈んでいる様子がうかがえる。

この原因は PU 基板が高温で融解したことによるものと推測される。光照射プロセスにおいて CuNWs は光エネルギーを吸収し、温度は数百℃まで急増し焼結は瞬間的に起こる。大部分は大気中に放熱されるが、一部の熱は、熱に弱い PU 基板に吸収されて基板が液体化した可能性が考えられる。その場合、液体化した PU が焼結された CuNWs 膜を被覆することで高い密着性のある透明導電膜が作製されたものと推測される。(d) のように CuNWs が PU に埋め込まれる構造はデバイスの長期耐久性という観点からは次のような利点があげられる。(i) CuNWs の表面が PU 液状層に被覆されることで酸化の進行速度の低下。(ii) 被覆による保護効果でワイヤネットワークへの損傷回避ならびに導電性の長期保証。(iii) 基板との高密着性による曲げや伸縮に対する高導電性の維持。

3.6 伸縮サイクルと抵抗変化の関係

Fig. 7(a) は CuNWs-PU 透明導電膜の 10% 伸縮のサイクル

Fig. 6 SEM image of CuNW film before and after intense pulse light sintering, on glass (a, b) and on PU (c, d).

Fig. 7 Relationship between sheet resistance of CuNWs-PU film and 10% stretch cycle number. No pre-stretch (a) and 10% pre-stretch (b). The illustration in b represents the last 10 resistance changes.

数と抵抗変化の関係を示した。図のように、一サイクル負荷後に急激な抵抗変化(抵抗上昇)が確認されたが、その後の伸縮サイクルでは大きな変化は見られなかった。(b)はPU基板の透明導電膜を10%プレストレッチ処理することで残留応力の克服を試みたサンプルの伸縮サイクル試験の結果を示している。1000サイクル経過後の抵抗変化率はわずかに1.3倍程度であった。拡大表示は1000サイクルの最後10回の抵抗変化を示している。抵抗は伸縮に従って规律的に変化していることがわかる。プレストレッチ処理したCuNWs-PU伸縮性透明導電膜は、優れた長期耐久性を持つことが明らかになった。

光焼結により作製したままのCuNWs-PU伸縮性透明導電膜は一回目の伸縮でシート抵抗の急激な上昇を見せたが、これは、光焼結による残留応力が一サイクル目で緩和されたためであると考えられる。プレストレッチ処理を施すことにより、光焼結による残留応力が緩和され、より優れた伸縮耐久性を持つCuNWs透明導電膜となる。一サイクル目の残留応力緩和を克服することが長期耐久性を有する伸縮性透明導電膜の実現のための課題と考えられる。

4. 結 論

水熱法によって長さ10~40 μm 、径約30~40 nmの単分散型のCuNWsを作製した。アミンの分子量によりCuNWの直径および形が変わることが明らかになった。合成したCuNWsのうち大きなアスペクト比を持つサンプルをガラス基板およびフレキシブル基板上にスプレー塗布し、常温大気下で高強度パルス光を照射したところ、低抵抗でかつ透明性および伸縮性に優れた導電膜が作製された。簡便かつ時間を要さない作製方法を見出したことは、フレキシブルなCuNWs透明導電膜の製造コスト削減に貢献する。今後のウェアラブルデバイスへの応用が期待される。

本研究は、科学研究費補助金(Kaken S24226017)の支援を受けたものである。

文 献

- 1) Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K.

- Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner and A. F. Hebard: *Science* **305**(2004) 1273-1276.
- 2) M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu and G. Gruner: *Appl. Phys. Lett.* **88**(2006) 233506.
- 3) D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Thompson and C. Zhou: *Nano Letters* **6**(2006) 1880-1886.
- 4) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B. H. Hong: *Nature* **457**(2009) 706-710.
- 5) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim and Y. I. Song: *Nature Nanotechnology* **5**(2010) 574-578.
- 6) X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang and H. Dai: *Nature Nanotechnology* **3**(2008) 538-542.
- 7) B. Wu, A. Heidelberg and J. J. Boland: *Nat. Mater.* **4**(2005) 525-529.
- 8) A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y.-L. Hua, Z.-Y. Li and B. J. Wiley: *Adv. Mater.* **22**(2010) 3558-3563.
- 9) J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, T. Tokuno, T. Araki, N. Komoda, K. Suganuma, H. Uchida and K. Shinozaki: *J. Mater. Chem.* **22**(2012) 23561-23567.
- 10) J. Wang, J. Jiu, T. Araki, M. Nogi, T. Sugahara, S. Nagao, H. Koga, P. He and K. Suganuma: *Nano-Micro Letters* **7**(2015) 51-58.
- 11) K. E. Korte, S. E. Skrabalak and Y. Xia: *J. Mater. Chem.* **18**(2008) 437-441.
- 12) Z. Li, A. Gu, M. Guan, Q. Zhou and T. Shang: *Colloid Polym. Sci.* **288**(2010) 1185-1191.
- 13) J. Wang, J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, S. Nagao, H. Koga, P. He and K. Suganuma: *Nanoscale* **7**(2015) 2926-2932.
- 14) S. Bhanushali, P. Ghosh, A. Ganesh and W. Cheng: *Small* **11**(2015) 1232-1252.
- 15) S. M. Jung, D. J. Preston, H. Y. Jung, Z. Deng, E. N. Wang and J. Kong: *Adv. Mater.* **28**(2016) 1413-1419.
- 16) M. Jin, G. He, H. Zhang, J. Zeng, Z. Xie and Y. Xia: *Angewandte Chemie International Edition* **50**(2011) 10560-10564.
- 17) M. Kevin, G. Y. R. Lim and G. W. Ho: *Green Chem.* **17**(2015) 1120-1126.
- 18) A. R. Rathmell and B. J. Wiley: *Adv. Mater.* **23**(2011) 4798-4803.
- 19) C. Mayousse, C. Celle, A. Carella and J.-P. Simonato: *Nano Research* **7**(2014) 315-324.
- 20) S. Ding, J. Jiu, Y. Tian, T. Sugahara, S. Nagao and K. Suganuma: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**(2015) 31110-31116.
- 21) D. V. R. Kumar, I. Kim, Z. Zhong, K. Kim, D. Lee and J. Moon: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(2014) 22107-22115.
- 22) E. Ye, S.-Y. Zhang, S. Liu and M.-Y. Han: *Chemistry-A European Journal* **17**(2011) 3074-3077.
- 23) M. E. T. Molaes, E. M. Höhberger, C. Schaefflein, R. H. Blick, R. Neumann and C. Trautmann: *Appl. Phys. Lett.* **82**(2003) 2139-2141.
- 24) J. Ryu, H.-S. Kim and H. T. Hahn: *J. Electron. Mater.* **40**(2011) 42-50.