

導電性を有する透明紙の開発

評価技術課 丹保浩行 奈須野雅明 岩坪聡 加工技術課 小幡勤

1. 緒言

フレキシブルで軽量な光・電子デバイスの開発がナノ材料を用いて進められている。このようなデバイスの性能を向上させるためには、基板材料の高度化が必要不可欠である。軽くて熱膨張が小さいという特徴を持つセルロースナノファイバーから作製される紙は、フレキシブルで高い透過率を示すため、太陽電池、タッチパネル、有機 EL の透明導電膜の基板への応用が期待されている。また、Ag ナノワイヤを基板表面に塗布した膜は、低抵抗率で高透過率を示すため、酸化インジウムスズ(ITO) に代わる透明導電膜として注目されている。近年、紙内部への Ag ナノワイヤ添加量の増加に伴う誘電率の増大、さらには Ag を複合した紙を基板としたフレキシブルなアンテナの作製が報告されている¹⁾。ナノワイヤは一次元ナノ構造であるため、配向性による特性変化が期待される。本研究では、セルロースナノファイバー紙に添加した Ag ナノワイヤが光学・電気特性に与える影響をナノワイヤ配向性の観点から検討することを目的として、Ag ナノワイヤ含有紙を作製し評価を試みた。

2. 実験方法

直径の平均が数 10 nm のセルロースナノファイバーと 60 nm の Ag ナノワイヤを用いた。純水で 0.2% に希釈したセルロースナノファイバー溶液を減圧濾過することにより、ウェットなセルロースナノファイバー膜を形成した。この膜を大気中 110°C、0.2 MPa で 10 分間プレスを行った後、メンブレンから剥離し、セルロースナノファイバー紙を作製した。本実験では、Ag を添加した 2 種類の紙を作製した。Ag ナノワイヤを紙上に形成するために、①セルロースナノファイバー溶液を濾過後、Ag ナノワイヤ溶液を濾過した。Ag ナノワイヤを複合した紙は、面内だけではなく、膜厚方向にも導電性を発現するかどうかを検討するために、②セルロースナノファイバー溶液と Ag ナノワイヤ溶液の混合液を濾過した。Ag ナノワイヤ溶液を 80 mg ~ 1000 mg と変化させることにより、Ag 濃度を変化させた。ここで、Ag ナノワイヤは濾液中に含まれていないとして、濃度は 1.3 ~ 14.3% とした。セルロースナノファイバー溶液は 15 ml で固定した。

3. 実験結果および考察

Ag ナノワイヤを複合させたセルロースナノファイ

バー紙に対する X 線回折の θ - 2θ プロファイル測定結果を図 1 に示す。比較のためにガラス基板上に Ag ナノワイヤ溶液を滴下し、110°C で 10 分間加熱した Ag ナノワイヤ膜も示してある。Ag を添加していないセルロースナノファイバー紙のセルロース(200)を代表値とした。Ag の回折ピークは、セルロース(200)を基準として Ag(111)、(200)および(110)として示された。また、Ag 濃度が高くなるにつれて、Ag のピーク強度は増大することが分かった。

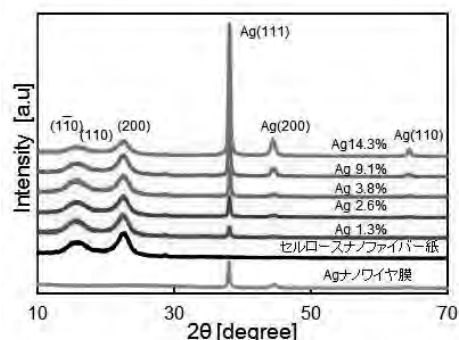


図 1 Ag ナノワイヤ複合紙の X 線回折パターン

図 2 に Ag ナノワイヤ複合セルロースナノファイバー紙に対する X 線回折の θ - 2θ スキャンを Ag(111) で規格化した結果を示す。Ag 表面塗布紙とピーク強度を比較したとき、Ag ナノワイヤ複合紙 (Ag 濃度 2.6% および 3.8%) の Ag(200) は低く、Ag(110) は高くなるということが分かった。さらに、Ag ナノワイヤ複合紙の Ag 濃度が増加するにつれて、Ag に由来するピークの相対強度は Ag 表面塗布紙や Ag ナノワイヤ膜に近づくことが分かった。基板上に Ag ナノワイヤ溶液を塗布して加熱したとき、軸比の大きいナノワイヤの長手方向は面と平行に配向していると考えられる。これらの結果から、Ag ナノワイヤを複合した紙のナノワイヤ長手方向は Ag 濃度が低いとき、さまざまな方向を向いているが、Ag 濃度が増大するにつれて、面内方向への配向性が高くなると思われる。

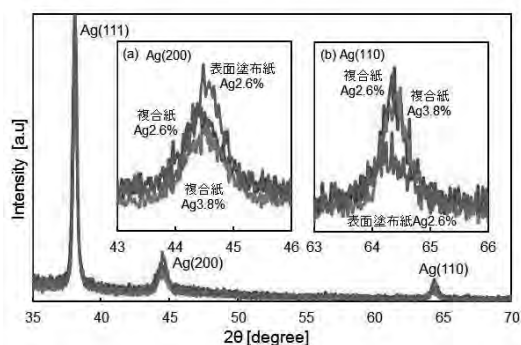


図 2 Ag ナノワイヤ含有紙の規格化した X 線回折パターン (挿入図 (a)、(b) は回折ピークの拡大図を示している)

電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した Ag ナノワイヤ表面塗布紙と Ag ナノワイヤ複合紙の表面 SEM 像を図 3 に示す。表面塗布紙の Ag 濃度は 1.3% であり、複合紙の Ag 濃度は 14.3% である。SEM 像から、Ag ナノワイヤはセルロースナノファイバー紙上に堆積しており、Ag ナノワイヤのネットワークが形成されていることが分かった。Ag 濃度は高いにもかかわらず、複合紙表面よりも塗布紙表面の方が Ag ナノワイヤは多いことが分かった。これは、複合紙は内部に Ag ナノワイヤが含まれているためであると考えられる。

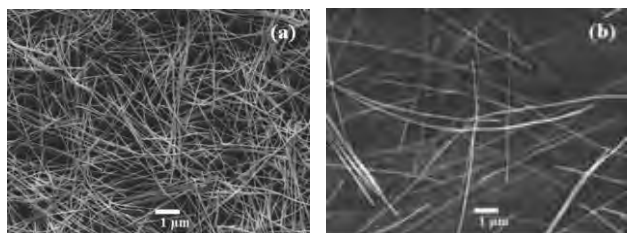


図 3 Ag ナノワイヤ含有紙の表面 SEM 像
(a) 表面塗布紙、(b) 複合紙

セルロースナノファイバー紙表面に Ag ナノワイヤ(濃度 1.3%) を塗布した紙は Ag ナノワイヤネットワークを介して導電性を有することが分かった。一方、複合紙は Ag 濃度が 9.1% のとき導電性を確認できなかったが、Ag 濃度を 14.3% まで増大させたとき、面内方向だけではなく、膜厚方向にも導電性を発現することが分かった。このことから、複合紙内部に含まれている Ag ナノワイヤの長手方向はいろいろな方向を向いており、三次元ネットワークが形成されていると考えられる。

図 4 に紫外可視近赤外分光光度計を用いて測定した紙の透過率を示す。Ag を含有していないセルロースナノファイバー紙の透過率は 90% を示すことが分かった。また、

Ag ナノワイヤの添加量が増大するにつれて透過率は減少すること、Ag ナノワイヤを表面塗布した紙より複合した紙の方が透過率が高いことが分かった。Ag 濃度が同じにもかかわらず、複合紙の透過率の方が高いのは、Ag ナノワイヤが紙の内部に含まれており、さまざまな方向を向いているためであると考えられる。

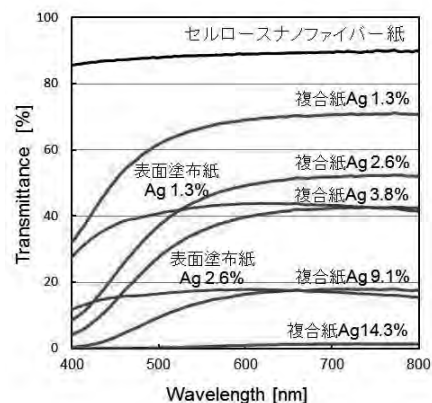


図 4 Ag ナノワイヤ含有紙の透過率

4. 結言

セルロースナノファイバー紙の表面あるいは内部に Ag ナノワイヤが含まれる膜を減圧濾過法により作製した。セルロースナノファイバー紙は 90% の透過率を示すことが分かった。Ag の濃度が増大するにつれて透過率は減少するが、ある一定以上の濃度に達したとき、Ag ナノワイヤのネットワークが形成されるため、表面塗布紙は Ag ナノワイヤが配向する面内方向、複合紙は面内方向だけではなく膜厚方向に導電性を発現することが分かった。

参考文献

- 1) I.Tetsuji *et al.*, *Adv. Mater.*, **27** (2015) 1112-1116

キーワード：セルロースナノファイバー、銀ナノワイヤ、配向性、導電性、透明

Development of transparent paper with conductive property

Evaluation Engineering Section; Hiroyuki TAMBO, Masaaki NASUNO and Satoshi IWATSUBO

Processing Technology Section; Tsutomu OBATA

Ag nanowire/cellulose nanofiber papers were formed in order to investigate the relationship between electrical conductivity and optical properties in terms of the orientation of Ag nanowire. The first type of paper was prepared by the two-stage filtration. The cellulose nanofiber solution was dewatered and then the Ag nanowire solution was filtered. The second type of paper was filtered in a mixture of the cellulose nanofiber solution and the Ag nanowire solution. These wet sheets were dried using hot press. It was found that when the Ag nanowires were deposited on the cellulose nanofiber paper, the Ag nanowire longitudinal was oriented in the direction of in-plane. On the other hand, we also found that when the mixture solution was heated by hot pressing, the nanowires point in various directions and the electrical conduction occurred in the thickness direction as well as the in-plane direction.