

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*1 岩坪聡 加工技術課 小幡勤*2

1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、木材を構成する主成分のセルロースをナノ化した素材である。鋼鉄と同等の強度を持ちながら軽い CNF から形成される紙は、折り畳め、ガラス並みの低熱膨張率・高透過率という特徴を有している。一方、酸化インジウムスズ(ITO)は、低抵抗率・高透過率であるため、光・電子デバイスの透明導電膜として、広く用いられている。近年、CNF 透明紙上に Ag ナノワイヤ透明導電膜を形成することにより有機太陽電池が作製され、さらには CNF 基板上に ITO 電極を形成することによりメモリが作製されている。我々は、これまで、濾過法を用いて CNF 紙の内部あるいは表面に添加した 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してきた。そして、CNF 上に Ag ナノワイヤを堆積して加熱プレスをしたとき、Ag ナノワイヤが重なりあうことによる隙間や凹凸が CNF 紙上に生じることがわかった。本研究では、CNF 紙上に均一な膜厚の導電性を有する透明膜を形成することを目的として、CNF 紙上に堆積する ITO の成膜温度について検討し、ITO/CNF シートの特性評価を行った。

2. 実験方法

直径の平均が数 10 nm の CNF を用いた。純水を用いて 0.7 mass% に希釈した CNF 溶液をシリコンウエハー上に滴下し、50℃ で乾燥を行った。絡まり合うナノファイバー同士を水素結合させ空隙の小さい CNF 紙を形成するため、大気中 50℃ で 18 h プレスし、溶媒を蒸発させた。シリコンウエハーから CNF を剥離することで紙を作製した。マグネトロンスパッタ装置内で、水分などを完全に除去するため、CNF 紙を 150℃ ~ 200℃ で 1 h 加熱した。引き続き、同一温度で ITO を 1 h 堆積した。ここで、Ar 流量は 20 sccm、RF 電源は 100 W で固定した。

3. 実験結果および考察

電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した ITO/CNF シートの表面 SEM 像を図 1 に示す。SEM 像から、ファイバー形状をした ITO 連続膜が観察された。このことから、ITO は絡まり合うナノファイバーの表面形状の影響を受けて堆積しており、成膜が進むにつれて CNF 紙の空隙は減少していき、ITO は連続膜になったと考えられる。

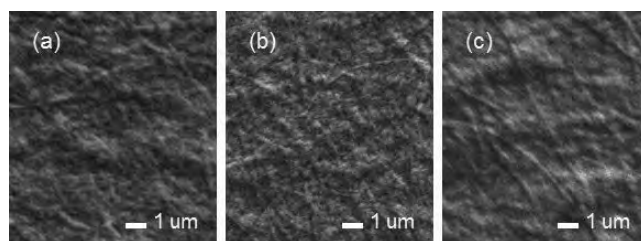


図 1 ITO/CNF シートの表面 SEM 像
ITO 成膜温度(a)150℃、(b)180℃、(c)200℃

図 2 に紫外可視近赤外分光光度計を用いて測定した CNF 紙および ITO/CNF シートの透過率を示す。CNF 紙の透過率は、波長領域 570-750 nm で 89% を示した。一方、ITO/CNF シートの透過スペクトルは波打ち、スペクトル周期は ITO 成膜温度 150℃ ~ 200℃ の範囲では、ほぼ同じであった。ITO/CNF シートの透過スペクトルは、波長 590 nm において 83% の透過率を示した。ITO 成膜温度 200℃ のとき、150℃ とほぼ同様の透過スペクトルを示したことから、150℃ ~ 200℃ で構造変化する不純物がほとんど含まれていないと考えられる。さらに、CNF 紙および ITO/CNF シートの透過スペクトル変化より、CNF 紙上に均一な厚みの ITO 薄膜が形成されていると考えられる。ここで、ITO の屈折率を 2 としたとき、透過スペクトルの周期から ITO 薄膜の膜厚は約 200 ~ 300 nm と算出された。比較のため、Si 基板上に成膜温度 150℃ で作製した ITO 薄膜の断面 SEM 像を観察したところ、ITO 薄膜の膜厚は約 275 nm であることがわかった。

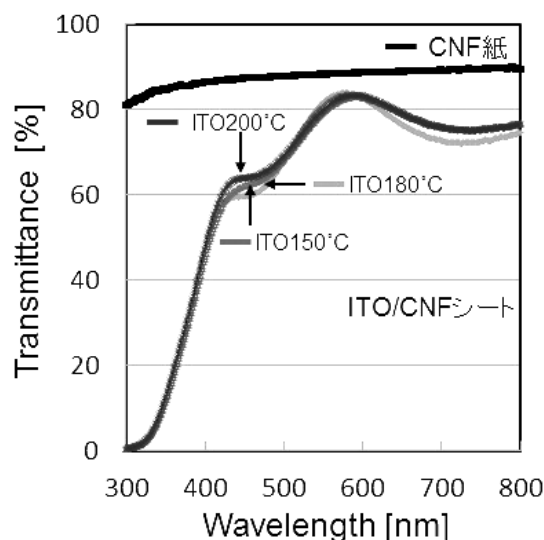


図 2 CNF 紙および ITO/CNF シートの透過率

*1 現 企画情報課 *2 現 商工企画課

四探針法を用いて測定した CNF 紙上の ITO 薄膜の電気抵抗率を図 3 に示す。ここで、ITO/CNF シートはフレキシブルかどうかを検討するため、幾度曲げられた後、電気特性評価を行った。成膜温度が高くなるにつれて、体積抵抗率は減少し、ITO 成膜温度 200℃ のとき、 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。

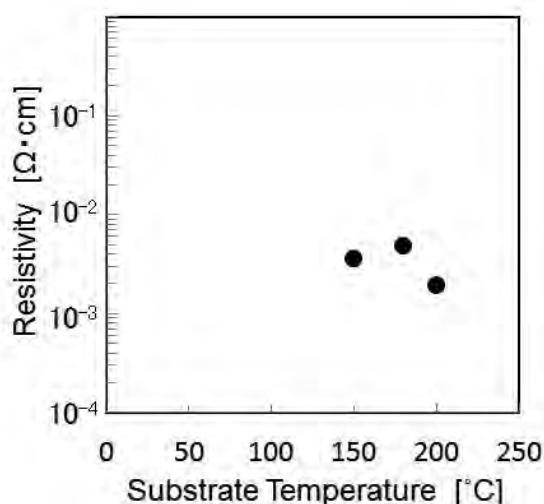


図 3 CNF 紙上に堆積した ITO 薄膜の電気抵抗率

ITO/CNF シートに対する X 線回折を 0-2θ スキャンで行った。得られた強度をセルロース(200)で規格化した結果を図 4 に示す。この(200)を基準としたとき、回折ピークは、それぞれ ITO (222)、(400)、(440)および(622)に対応していた。また、ITO 成膜温度が高くなるにつれて、ITO(222)のピーク強度は増大し、ITO(400)およびセルロース(200)に対する ITO(222)のピーク強度比は増大した。これらの結果から、CNF 紙上に堆積した ITO はランダム配向した結晶粒を形成しており、成膜温度の増加にともない ITO

の結晶性は向上していると考えられる。

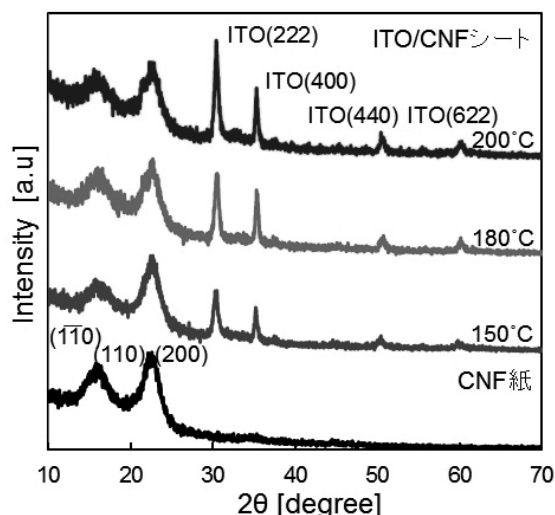


図 4 CNF 紙および ITO/CNF シートの X 線回折パターン

4. 結言

加熱プレス法を用いて作製した CNF 紙上にスパッタ法を用いて ITO を堆積し、ITO/CNF シートを形成した。表面 SEM 像より、ファイバー形状をした ITO 連続膜が観察された。ITO/CNF シートの透過スペクトルは波打ち、波長 590 nm において 83%の透過率を示した。さらに、曲げられる ITO/CNF シートの ITO 抵抗率は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーを示した。ITO 成膜温度が高くなるにつれて、ITO(222)の X 線回折ピーク強度比は増大し、抵抗率は減少した。

参考文献

- 1) U. Celano et al.: NPG Asia Mater, **8** (2016) e310

キーワード：セルロース、ナノファイバー、酸化インジウムスズ、導電性、透明性

Development of Transparent Paper with Conductive Property

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

Processing Technology Section; Tsutomu OBATA

Preparation of indium tin oxide (ITO) thin film on cellulose nanofiber (CNF) paper has been investigated to form transparent conductive sheet. Initially, the CNF solution was drop on Si wafer and was heat at 50°C followed by hot pressing for 18 h. Then, ITO thin films were deposited on the CNF paper by a magnetron sputtering. The ITO/CNF sheets showed transmittance 83% at 590 nm. It was found that when the deposition temperature is increased, the ITO resistivity decreases. The XRD peaks showed the crystalline grain formation of ITO on the CNF paper.