

還元型グラフェン/銀ナノワイヤ積層透明導電フィルムの ボロハイドライド水溶液による小仕事関数化

Decreasing Work-function of Transparent Conducting Film Composed of Graphene and Silver Nanowire Stacked Layers by Borohydride-treatment

東芝研究開発センター °内藤 勝之, 吉永 典裕, 赤坂 芳浩

Toshiba R&D Center, °Katsuyuki Naito, Norihiro Yoshinaga, Yoshihiro Akasaka

E-mail: katsuyuki.naito@toshiba.co.jp

【緒言】 グラフェン透明電極は、平坦、安定、仕事関数の制御も可能であるが、単独では表面抵抗が大きい。我々は塗布製膜が可能な還元型酸化グラフェン膜と銀ナノワイヤをポリマー上に積層した透明導電フィルムを作製し、それが平坦で透明性と電気伝導性に優れ、表面のグラフェン膜が銀ナノワイヤの腐食を防止することを報告した[1]。また透明導電フィルムの電気化学的還元によって仕事関数を低減できることを報告した[2]。今回、より簡便な方法として透明導電フィルムをボロハイドライド水溶液上に浮かべるという方法で、仕事関数の低減を確認した。

【実験】 親水性ガラス基板上に酸化グラフェンの水分散液を塗布し、水和ヒドラジン蒸気で処理して還元型酸化グラフェン膜(h-rGO)を作製した。その上に銀ナノワイヤの分散液(直径 40nm もしくは 111nm:メーカー値)を塗布した。さらにその上に PMMA 溶液を塗布した後、水中でガラス基板から剥離して積層透明導電フィルムを作製した。空气中でボロハイドの水溶液上に透明導電フィルムを浮かべて処理後、純水で洗浄、自然乾燥させた。仕事関数は UPS で、表面抵抗は四探針法で、拡散透過率は積分球付分光光度計で、元素組成は XPS で測定した。

【結果と考察】 図 1 に NaBH_4 水溶液で処理中のフィルムの写真を示した。水素の泡が発生し膜に付着、脱離を繰り返した。表 1 にボロハイドライド水溶液で処理した透明導電フィルムの仕事関数 (WF)、表面抵抗、拡散透過率(550nm)を示した。未処理のフィルム(Run 6)の WF 値 4.4eV と比較して、ボロハイドライドで処理すると WF は 3.8~4.1eV に減少した。一方、表面抵抗や拡散透過率はほとんど変化しなかった。図 2 に Run 1 における透明導電フィルムの処理前後の写真を示したが見た目の形状は変化していない。仕事関数の減少は電気化学的還元同様に酸素原子の低減、ピロール窒素の増大等によると考えられる。

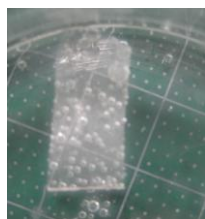


Fig.1 Photograph of h-rGO/AgNW/PMMA film on NaBH_4 solution



Fig.2 Photograph of h-rGO/AgNW/PMMA film (2cm width, Run 1) before (left) and after (right) NaBH_4 treatment

Table 1 Work-functions, sheet resistances and diffuse transmittance of borohydride-treated transparent conducting films composed of h-rGO/AgNW/PMMA stacked layers

| Run | Sample | Condition | WF (eV) | Sheet Resistance | | Diffuse Transmittance | |
|-----|--------|-----------|------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------|
| | | | | Before (Ω/\square) | After (Ω/\square) | Before (%) | After (%) |
| 1 | A | a | 3.8 | 3.6 | 4.3 | 69 | |
| 2 | B | b | 3.9 | 3.6 | 3.4 | 69 | |
| 3 | A | a | 4.1 | 5.9 | 5.4 | 68 | 70 |
| 4 | B | c | 4.1 | 6.2 | 6.0 | 70 | 71 |
| 5 | A | d | 4.1 | 4.6 | 4.7 | 62 | |
| 6 | B | e | 4.4 | | | | |

A: h-rGO/NM-SNW40, B: h-rGO/AgNW115
a: NaBH_4 150mM at rt. for 1h and additional 150mM for 2h.
b: NaBH_4 150mM at rt. for 3h.
c: NaBH_4 150mM at rt. for 2h.
d: $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$ 150mM at 60°C for 3h.
e: no borohydride treatment

- 1) K. Naito, N. Yoshinaga, S. Matake, Y. Akasaka, Synthetic Metals 175(2013)42-46.
- 2) K. Naito, N. Yoshinaga, S. Matake, Y. Akasaka, JSAP-MRS Joint Symposia, 17P-PM1-4 (2013).