

# 機能性透明導電ナノコーティング材の開発

Development of the Functional  
Nano-Coating Material which Make  
Transparent and Conductive Films

事業開発部  
Business Development Department

スペシャルティ事業部門  
スペシャルティ事業部 開発チーム  
Speciality Business Department  
Speciality Business Division



村上 雅昭  
Masaaki MURAKAMI



林 賢児  
Kenji HAYASHI



室内 聖人  
Masato MUROUCHI

## 要 旨

当社独自のナノ分散技術を用いて、透明導電材料の一つであるアンチモンドープ酸化錫(以下ATOと称す)および高屈折率材料である酸化ジルコニウム(以下 $ZrO_2$ と称す)を複合化した材料の微粒化を検討した結果、ATOおよび $ZrO_2$ を安定に微粒化できる方法を見出した。さらに、これらの粒子径を最適化することにより、各々の材料固有の特性を引き出した機能性ナノコーティング材の開発を可能にした。本コーティング材をPETフィルムに成膜することにより、透明性、高硬度および耐擦傷性を有する高屈折率帯電防止フィルムを得た。

## Abstract

The nano-dispersion process of the composite material with Antimony Tin Oxide (ATO) which is one of the transparent conductive metal oxides and Zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) which has high refractive index was studied using our original dispersion technology. As a result, the nano-dispersion process which could make ATO and  $ZrO_2$  composite particle stably was developed. The particle size of ATO and  $ZrO_2$  was optimized to develop the functional nano-coating material which brought out the characteristics of each material. The transparent antistatic films with high refractive index, hardness, and scratch resistance was formed by using this nano-coating material.

## 1. はじめに

当社では、超微粒子金属酸化物を一次粒子近傍にまで微粒化するナノ分散技術を応用し、機能性ナノコーティング材の開発を行っている。この機能性ナノコーティング材は材料固有の特性(導電性、屈折率、紫外線遮蔽性、赤外線遮蔽性、高硬度、耐擦傷性等)を有する透明膜を形成し、ガラスやフィルム等の透明基材に特定の機能を付与することが可能である。中でも、機能化されたフィルムはディスプレイ、燃料電池、太陽電池等様々な分野で不可欠な部材となっており、特に、フラットパネルディスプレイに用いられる機能性フィルムには透明性に加え、高機能化および多機能化が求められている。この要求に対応した機能性ナノコーティング材の一つに、導電性、高屈折率、高硬度および耐擦傷性を付与した機能性透明導電ナノコーティング材がある。このナノコーティング材を調製するためには、透明導電材料および高屈折率材料の微粒化が必要となる。

透明導電材料には、導電性金属酸化物<sup>1)</sup>、導電性ポリマー<sup>2)</sup>、界面活性剤等<sup>3)</sup>があり、導電性金属酸化物としては、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛が広く知られている。図1に透明導電材料の種類と主な材料を示す。これらは、結晶構造の酸素欠陥に起因する自由電子の移動により導電性を発現するn型半導体であり、ドーパント添加によりキャリア電子を増やすことで、さらに導電性を高めることができる。ドーパントを添加した例として、 $\text{In}_2\text{O}_3$ に4価の錫をドーブしたITOや $\text{SnO}_2$ に5価のアンチモンをドーブしたATOがある。導電性金属酸化物は、イオンの移動により導電性を発現する界面活性剤に比べて湿度などの環境影響が小さく、安定した導電特性を示す。

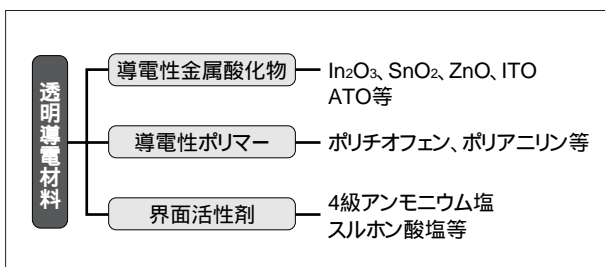


図1 透明導電材料の種類と主な材料

高屈折率材料には、酸化チタン(屈折率 $n=2.4\sim 2.7$ )、 $\text{ZrO}_2$ ( $n=2.2$ )等の高屈折率金属酸化物が挙げられ、 $\text{ZrO}_2$ は紫外線に対して安定性の高い材料である。

本報では、透明導電材料にATOを、高屈折率材料に $\text{ZrO}_2$ を用いた機能性透明導電ナノコーティング材の開発検討結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 透明導電フィルムの作製

#### 2.1.1 透明導電ナノコーティング材の調製

本コーティング材の調製に際し、透明導電材料に一次粒子径が30nmのATOを、高屈折率材料に一次粒子径が15nmの $\text{ZrO}_2$ を用いた。これらの金属酸化物をイソブチルアルコールに分散し、紫外線硬化性樹脂ならびに光重合開始剤を添加することで透明導電ナノコーティング材を調製した。

#### 2.1.2 粒度分布測定

調製したナノコーティング材をイソブチルアルコールで希釈した後、日機装社製の粒度分布測定装置Microtrac UPAを用い、金属酸化物の粒度分布を測定した。

#### 2.1.3 透明導電フィルムの作製方法

調製したナノコーティング材を、バーコーターで所定の膜厚になるようにPETフィルムに塗布した。50℃で1時間乾燥後、高圧水銀灯で $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ ( $\lambda=365\text{nm}$ )照射することにより、透明導電フィルムを得た。

### 2.2 透明導電フィルムの評価

#### 2.2.1 透明性

透明性を全光線透過率、ヘイズ(曇り度)により評価した。透明導電フィルムの全光線透過率、ヘイズの測定には日本電色工業社製ヘイズメーターNDH-5000を用い、JIS K 7361-1、K 7136に準じた方法で実施した。

#### 2.2.2 紫外・可視透過スペクトル

フィルムの紫外・可視(UV-VIS)透過スペクトル測定には島津製作所社製の紫外可視分光光度計UV-3100PCを用いた。

### 2.2.3 表面抵抗率

表面抵抗率測定には、三菱化学社製抵抗率計ハイレスタMCP-HT260を用い、JIS K 6911に準じた方法で実施した。表面抵抗率の単位は正式には  $\Omega/\square$  であるが、抵抗と区別するため、本報では  $\Omega/\square$  (単位面積あたりの表面抵抗率) で表示した。

### 2.2.4 膜硬度、耐擦傷性

膜硬度を鉛筆硬度により評価した。鉛筆硬度の測定方法はJIS K 5600-5-4に準じた。また、耐擦傷性については、スチールワール#0000を250g荷重で10往復させた後、傷の程度を以下の基準により目視にて判定した。

- A : ほとんど傷が認められない。
- B : 少し傷が認められる。
- C : 明らかな傷が認められる。
- D : CとEの間
- E : 多数の傷が認められる。

### 2.2.5 膜屈折率

膜屈折率の測定にはアタゴ社製アッペ屈折計NAR-2Tを用い、JIS K 7105、K 7142に準じた方法で実施した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 導電性金属酸化物の粒子径と膜特性の関係

透明導電膜が得られるATOの微粒化条件を把握するため、ATOの粒子径が透明導電フィルムの透明性および導電性に及ぼす影響を評価した。なお、本検討では、透明性の目標としてヘイズを1.0%以下(光学特性を損

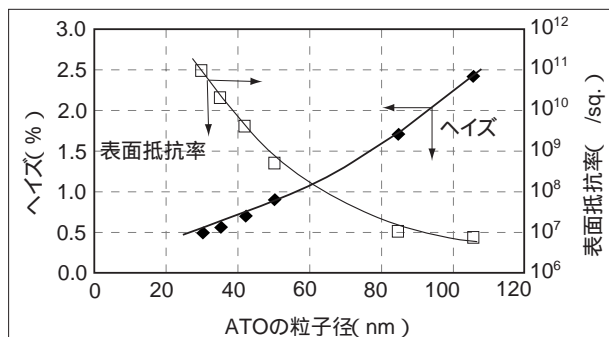


図2 ヘイズ、表面抵抗率の粒子径依存性

なわない範囲)に、導電性の目標として表面抵抗率を $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$  (帯電防止レベル)に設定した。

ヘイズおよび表面抵抗率のATO粒子径依存性を図2に示す。粒子径が小さくなるに従い、ヘイズが低くなる傾向を示し、50nm以下にまで微粒化した場合にヘイズ1.0%以下となった。金属酸化物の粒子径と透明性との相関については、レイリー散乱理論により説明することができる。すなわち、粒子径が光の波長に比べて小さい場合、光の散乱強度はレイリー散乱式に従い、粒子径の6乗に比例する<sup>4)</sup>。金属酸化物を可視光線の波長(380~780nm)の1/10程度になるまで微粒化した場合、可視光の散乱は非常に少なくなり、透明膜が得られることが知られている。

一方、ATOの粒子径が小さくなるに従い、表面抵抗率が高くなる傾向を示し、30nmまで微粒化した場合には $10^{11} \Omega/\square$ まで表面抵抗率が上昇した。ATOナノコーティング材を塗布して成膜させた透明導電膜では、ATO粒子同士の接触により導電経路が形成されると考えられており、図2に示す結果はATOの微粒化に伴い、導電経路が切断されることを示唆している。

以上のことより、導電性金属酸化物の粒子径は透明導電フィルムのヘイズおよび導電性に顕著な影響を与えるため、粒子径を制御することが重要であることがわかった。

### 3.2 高屈折率金属酸化物の複合検討

高屈折率透明導電膜を成膜する機能性透明導電ナノコーティング材を得るため、ATOと $ZrO_2$ を複合した材料の微粒化方法を検討した結果、ATOおよび $ZrO_2$ を安定に微粒化する方法を見出した。これら金属酸化物の粒子径を50nmに調整したATOナノコーティング材およびATO/ $ZrO_2$ ナノコーティング材(ATO/ $ZrO_2$ =5/5 [wt/wt])を塗装した透明導電フィルムの特性を表1に、紫外・可視透過スペクトルを図3に示す。なお、透明導電膜の膜厚は1.5 $\mu$ mに設定した。

表1に示すように、ATO/ $ZrO_2$ 複合材料では、PETフィルム上に1.67の屈折率および $10^{10} \Omega/\square$ 台の表面抵抗率を有した高屈折率透明導電膜を成膜させることができた。さらに、2Hの鉛筆硬度および良好な耐擦傷性を示

し、ATO系と同等の膜硬度が得られた。

ATO/ZrO<sub>2</sub>複合系透明導電フィルムの全光線透過率は85.2%であり、ATO系に比べて高い値を示した。また、図3に示すように、ATO系では450nm以下の波長域で透過率が低下するのに対し、ATO/ZrO<sub>2</sub>複合系は400～800nmの波長域において、高い透過率を示した。

表1 透明導電フィルムの特性

金属酸化物	ATO	ATO / ZrO <sub>2</sub>
全光線透過率(%)	84.0	85.2
ヘイズ(%)	1.0	0.9
表面抵抗率( /sq.)	$1 \times 10^8$	$3 \times 10^{10}$
鉛筆硬度	2H	2H
耐擦傷性	A	A
膜屈折率	1.62	1.67
膜厚(μm)	1.5	1.5

ただし、金属酸化物の粒子径を50nmに調整した場合

### 3.3 透明導電膜の膜厚が及ぼす 透明導電フィルムの特性への影響

表1に示すATO/ZrO<sub>2</sub>系ナノコーティング材について、透明導電膜の膜厚が透明導電フィルムの特性に及ぼす影響を表2に示す。

表2 透明導電膜の膜厚がおよぼす透明導電フィルムの特性

膜厚(μm)	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	PETフィルム (未塗装)
全光線透過率(%)	88.1	87.0	86.3	85.2	83.6	81.2	89.6
ヘイズ(%)	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.6
表面抵抗率( /sq.)	$6 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$> 1 \times 10^{14}$
鉛筆硬度	5B	F	H	2H	2H	2H	6B
耐擦傷性	C	B	A	A	A	A	E

## 4. 結論

ATO/ZrO<sub>2</sub>複合系の微粒化方法を最適化し、粒子径を制御した結果、ATOおよびZrO<sub>2</sub>固有の特性を引き出した高屈折率透明導電ナノコーティング材の開発に至った。本ナノコーティング材をPETフィルムに塗布することにより、透明性、高硬度および耐擦傷性を有する高屈折率帯電防止フィルムを得た。

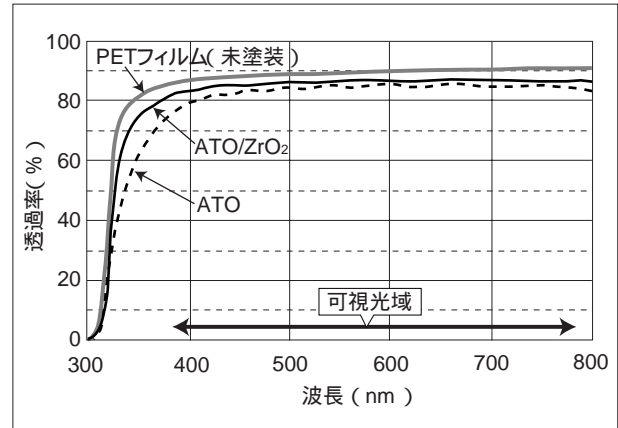


図3 透明導電フィルムの紫外・可視透過スペクトル

その結果、0.5～3.0μmの膜厚において、膜厚が厚くなるに従い、全光線透過率が低下する傾向を示したが、ヘイズおよび表面抵抗率には膜厚依存性は認められず、ヘイズは0.9～1.0%を、表面抵抗率は $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11}$  /sq.を示した。また、膜厚の増加に従い、鉛筆硬度および耐擦傷性が高くなる傾向を示し、膜厚1.5μm以上で2Hの鉛筆硬度、かつ良好な耐擦傷性を示した。

## 参考文献

- 1) 株 シーエムシー出版：透明導電膜の新展開，p84～86(1999)
- 2) 株 シーエムシー出版：帯電防止材料の技術と応用，p101～102(2002)
- 3) 株 シーエムシー出版：帯電防止材料の技術と応用，p86～88(2002)
- 4) 株 岩波書店：理化学事典第3版増補版，p1453(1986)