

# 耐環境特性を付与した透明導電膜向け銀ナノワイヤインクおよびオーバーコート剤の開発

Development of silver nanowire inks and overcoating agents for transparent conductive films with superior environmental resistance

星光 P M C 株式会社  
技術本部 河口 知晃  
栗村 宗稔  
植田 恭弘  
永尾 和樹

## 1. はじめに

近年、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネセンスディスプレイなどの表示デバイス、タッチパネルなどの入力センサー、薄膜型アモルファス Si 太陽電池や色素増感太陽電池などの太陽光を利用した太陽電池等の利用に伴い、これらのデバイスに必須の部材である透明導電材料が幅広く利用されている。

透明導電材料としては、金属酸化物である ITO(酸化インジウムスズ)が広く使用されているが、デバイスの大面積化、高機能化に伴う、透明導電材料への軽量化、低抵抗化、高透明化、高屈曲化に対する要請を背景に、ITO に代わる透明導電材料が盛んに研究されている。

特に銀ナノワイヤは、フレキシブルな透明導電膜をウェットプロセスで製膜可能であり、様々な用途での活用が提案されている。当社は、ITO に代わる透明導電材料として銀ナノワイヤに着目し、幅広い用途での応用を目指して開発を行っている。

透明導電材料は、表示デバイス、入力センサー、太陽電池等の用途に利用されるため、その使用環境は屋内外を問わず、高湿高温条件下、太陽光下、人工灯下での長時間使用も想定される。一方で、銀ナノワイヤは金属銀からなるため、高湿高温条件下、太陽光下、人工灯下の何れにおいても導電性が悪化する傾向を有し、幅広い用途での活用のためには耐環境

特性の改善が求められる。

本レポートでは、銀ナノワイヤの特徴、透明導電膜としての使用例を述べた後、高湿高温条件下、太陽光下、人工灯下、これらすべての条件での耐環境特性を実現した、透明導電膜向け銀ナノワイヤインクおよびオーバーコート剤の開発を紹介する。

## 2. 銀ナノワイヤの特徴

ナノ材料に関する用語は ISO/TS27687 で定義されている<sup>1)</sup>。3つの次元のうち、2つの次元のサイズがあまり変わらず、かつナノスケール(およそ 1~100nm)であり、残る 1つの次元のサイズがそれらより著しく大きいものを「ナノファイバー」と呼ぶ。「ナノワイヤ」とは導電性又は半導電性のナノファイバーと定義されており、主に金属に対して使われる。銀を素材としてナノファイバー化したものが銀ナノワイヤである。

図 1. に当社の代表的な銀ナノワイヤの SEM 写真を示す<sup>2), 3)</sup>。白く見える部分が銀ナノワイヤであり、ワイヤの長さ(ワイヤ長)がマイクロメートルスケールであることが確認できる。

図 2 に同じく銀ナノワイヤの TEM 写真を示す。黒い部分が銀ナノワイヤであり、ワイヤの直径(ワイヤ径)がナノメートルスケールであることが確認できる。銀ナノワイヤは、その形状と銀の性質に由来したユニークな特性を有する。

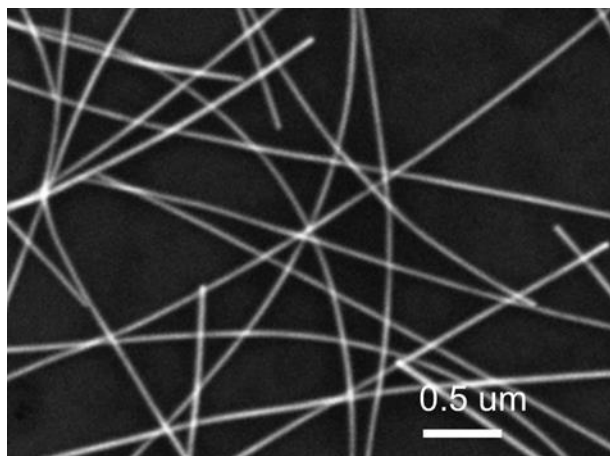


図 1. 銀ナノワイヤの SEM 画像

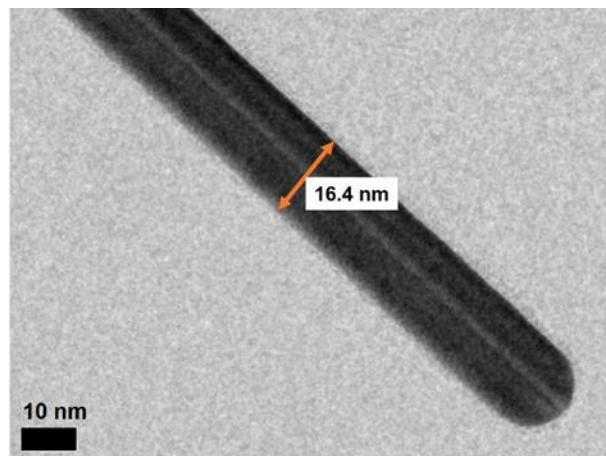


図 2. 銀ナノワイヤの TEM 画像

銀ナノワイヤを平面上にランダムに配置させた場合、銀ナノワイヤ同士が1本あたり2ヶ所以上で接触する程度の本数を配置させることで、銀ナノワイヤによる導電性のネットワークが形成され、平面に導電性を付与できる。銀由来の高導電性に加え、銀ナノワイヤは ITO のように結晶化のための高温焼成を必要としないため、耐熱性の低い基材を使用した場合においても高い導電性を付与することが可能である。また、この銀ナノワイヤのネットワークによる導電性ととも、隙間を光が通過できることで光透過性も併せ持つことから、透明導電膜としての機能を発現する。加えて、銀由来の可撓性により、銀ナノワイヤによる透明導電膜は、脆い酸化物である ITO に比較して高いフレキシブル性、高屈曲性を有する。また、銀ナノワイヤは銀由来の高い抗菌性を有することも明らかになっている。これらの特性より、銀ナノワイヤは ITO 代替のみならず、幅広い用途での活用が期待されている。

### 3. 銀ナノワイヤを用いた透明導電膜

#### 3-1. 製造プロセス

銀ナノワイヤの使用例として、銀ナノワイヤを基材に塗布した透明導電膜について説明する。銀ナノワイヤは分散媒中に分散させることで、一般的なウェットプロセスで製膜することが可能であり、様々な基材にその特性を付与することができる。

図 3 に銀ナノワイヤを用いた透明導電膜の一般的な製造プロセスを示す。先ずプロセス①において、基材に銀ナノワイヤを含むインクを塗布・乾燥し、基材上に銀ナノワイヤのネットワークを形成し、基材に導電性を付与する。この時に塗布する銀ナノワイヤの形状、数量により、導電性と透明性を調整することができる。続いてプロセス②において、銀ナノワイヤ塗膜上にオーバーコート剤を塗布・乾燥・硬化することで、耐擦過性、耐久性を付与した透明

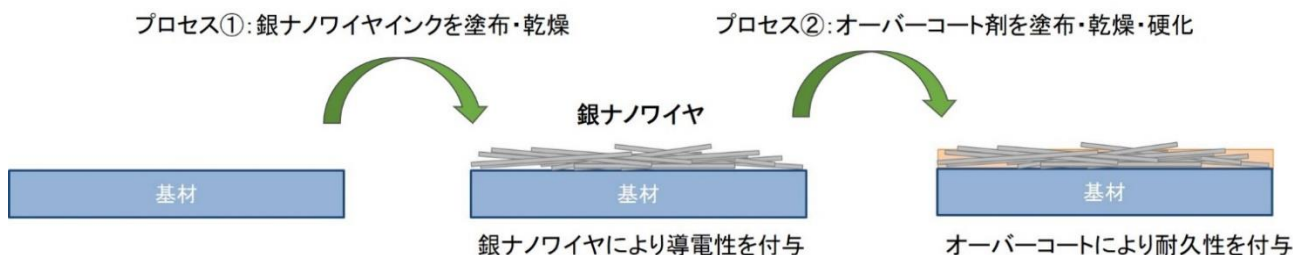


図 3. 銀ナノワイヤを用いた透明導電膜の一般的な製造プロセス

導電膜を基材上に形成することが可能である。オーバーコート剤は、銀ナノワイヤネットワークを崩さずに保護層を形成する必要があり、銀ナノワイヤ塗膜の成分に合わせた選定が必要となる。また、保護膜の塗布量に応じて保護層表面から導通が変化するため、用途に則した保護層の膜厚設定が必要となる。

### 3-2. 銀ナノワイヤインク・オーバーコート剤

当社は塗工適性を付与した銀ナノワイヤインクとして「T-AG300 シリーズ」を展開している。以下の表 1 に性状を、図 4 に製品の外観を示す。記載の内容、数値は一例であり、目標の物性や塗工方法等に応じて変更が可能である。具体的には、銀濃度は目標となる抵抗値に合わせてカスタマイズが可能である。ワイヤ長、ワイヤ径は代表値を記載しているが、これらも目標となる物性に合わせてカスタマイズが可能で

表 1. 銀ナノワイヤインク T-AG300 シリーズの性状

項目	単位	性状
品名		T-AG300 シリーズ
品種		インク
主分散媒		水
銀濃度	wt%	0.1 – 0.5
粘度	mPa・s	塗工方法による
平均ワイヤ長	μm	約 10 (代表値)
平均ワイヤ径	nm	約 25 (代表値)

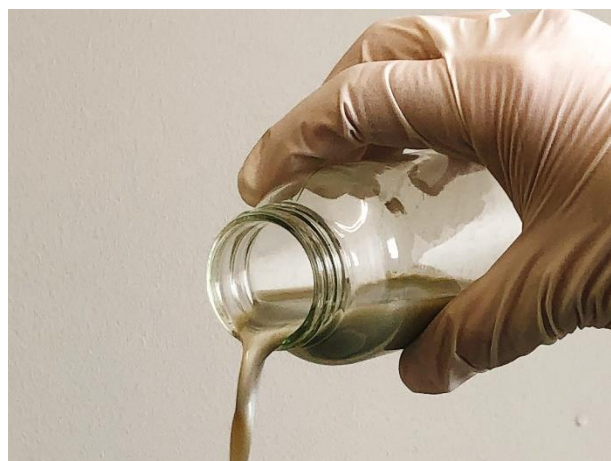


図 4. 銀ナノワイヤインク T-AG300 シリーズの外観

ある。さらに主分散媒は水となっているが、塗工液を調製する際にアルコールを添加することで、基材に合わせて塗工適性を調整することが可能である。

「T-AG300 シリーズ」を用いた銀ナノワイヤ塗膜上に形成するオーバーコート剤として、2 液混合タイプの UV 硬化樹脂「T-YP476/T-YP462」を提供している。以下の表 2 にその性状を示す。

表 2. オーバーコート剤 T-YP476/T-YP462 の性状

項目	性状
品名	T-YP476/T-YP462
品種	UV 硬化樹脂(2 液混合タイプ)
原液溶剤	アルコール系溶剤
使用方法	有機溶剤に希釈して使用

### 3-3. 電気特性、光学特性

透明導電膜の特性は、用いた銀ナノワイヤの量によって変化する。銀ナノワイヤインク T-AG300 シリーズと、オーバーコート剤 T-YP476/T-YP462 を用いて、上記の製造プロセスで PET 基材上に形成した銀ナノワイヤ塗膜について、図 5 に単位面積当たりの銀ナノワイヤ重量に対する表面電気抵抗値のプロットを、図 6 の実線で表面電気抵抗値に対する全光線透過率を、破線で内部ヘイズのプロットを示す。

表面電気抵抗値は渦電流法により測定した。全光線透過率は JIS K7361-1 に準拠して、内部ヘイズは JIS K7136 に準拠して測定した。全光線透過率、内部ヘイズはともに基材を含む値である。内部ヘイズの測定は、外部ヘイズの影響を除いた状態で実施した。

図 5 より、単位面積当たりの銀ナノワイヤ重量と表面電気抵抗値は、概ね反比例関係にあることが確認された。銀ナノワイヤインク T-AG300 シリーズと、オーバーコート剤 T-YP476/T-YP462 を用いた透明導電膜は、銀ナノワイヤの塗布量を変化することで、10Ω/□以下から 100Ω/□以上までの幅広い領域で表面電気抵抗値を調整可能である。

図 6 より、表面電気抵抗値の減少に伴い、即ち銀ナ

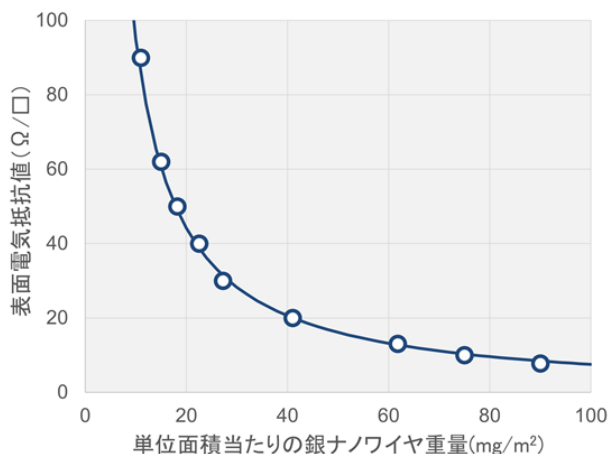


図 5. 単位面積当たりの銀ナノワイヤ重量に対する表面電気抵抗値

ワイヤ量の増加に伴い、全光線透過率が低下しヘイズが増加することが確認された。一般に、表面電気抵抗値と全光線透過率ならびにヘイズとの相関は、銀ナノワイヤの形状に依存する。特にヘイズを低減するためにはワイヤ径の細い銀ナノワイヤを用いることが有効である。

#### 4. 耐環境特性を付与した透明導電膜

幅広い用途で銀ナノワイヤを用いた透明導電膜を活用するためには、高湿高温条件下、太陽光下、人工灯下、これらすべての条件での耐環境特性が要求される。これらの条件下での耐環境特性は、銀ナノワイヤの製造方法、インク組成、オーバーコート剤組成の何れもが影響する。

当社では、電気特性、光学特性を損なわずに耐環境特性を付与した透明導電膜を形成可能な銀ナノワイヤインクおよびオーバーコート剤として、前章で示した銀ナノワイヤインク T-AG300 シリーズおよびオーバーコート剤 T-YP476/462 を開発した。

##### 4-1. 耐湿熱信頼性

耐環境特性付与製品と、従来製品との耐湿熱信頼性の比較した結果を述べる。透明導電膜を形成するために用いた銀ナノワイヤインクとオーバーコート剤

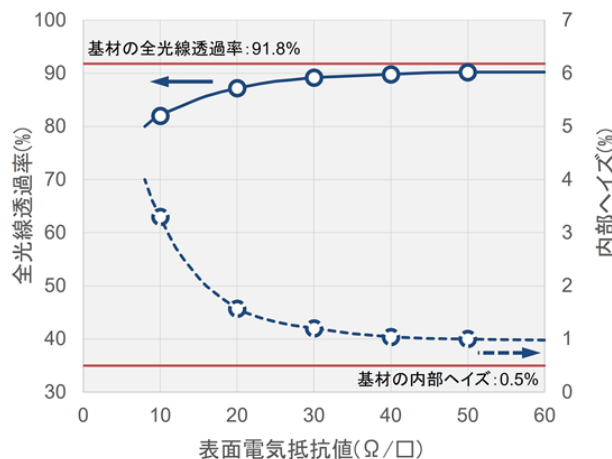


図 6. 表面電気抵抗値に対する光学特性

の組み合わせを表 3 に示す。85°C85%RH 環境下での表面電気抵抗値の変化率を図 7 に、銀ペーストを印刷して作成した端子 2 点間の抵抗値の変化率(端子間抵抗値変化率)を図 8 に示す。

図 7 より、オーバーコート剤として T-YP476 を用いることで、高温高湿環境下における表面電気抵抗値の長期安定性を実現している。

図 8 より、T-AG300 シリーズとオーバーコート剤として T-YP476 を併用することで、高温高湿環境下における端子間抵抗値の長期安定性を実現している。

表 3. 銀ナノワイヤインクとオーバーコート剤の組み合わせ

No.	銀ナノワイヤインク	オーバーコート剤
1	T-AG300 シリーズ	T-YP476/T-YP462
2	T-AG300 シリーズ	T-YP476
3	T-AG300 シリーズ	従来製品
4	従来製品	T-YP476/T-YP462
5	従来製品	従来製品

##### 4-2. 耐キセノンランプ信頼性

次に、太陽光下での耐環境特性を評価するために、太陽光を模したキセノンランプを用いた耐キセノンランプ信頼性を比較した結果を述べる。耐湿熱信頼性

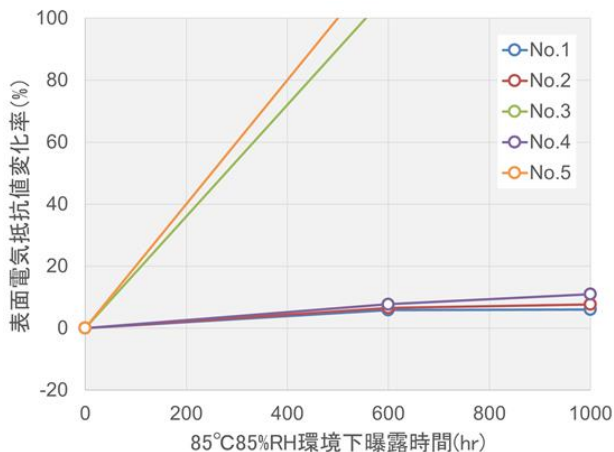


図 7. 85°C85%RH 環境下における  
表面電気抵抗値変化率

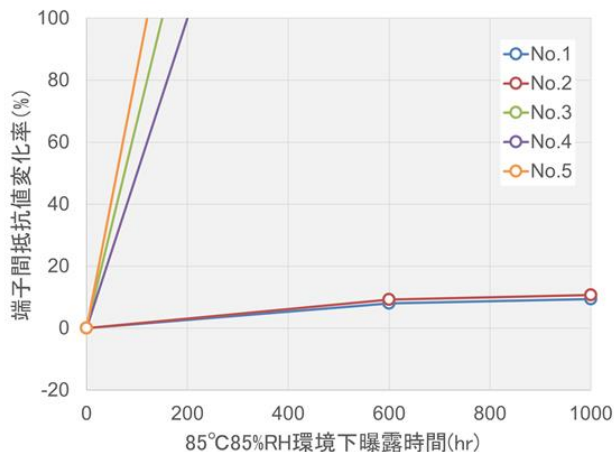


図 8. 85°C85%RH 環境下における  
端子間抵抗値変化率

評価と同じく、表 3 で示した銀ナノワイヤインクとオーバーコート剤の組み合わせを用いた透明導電膜を評価した。750W/m<sup>2</sup>(300-800nm)、ブラックパネルセンサー温度 60°C環境下での表面電気抵抗値の変化率を図 9 に示す。尚、表面電気抵抗値の測定は、一般に銀ナノワイヤの太陽光下での劣化が生じやすい、照射部分と遮蔽物により太陽光が遮られる遮蔽部分との境界部において行った。

図 9 より、オーバーコート剤として T-YP476 を用いることで、太陽光下における表面電気抵抗値の長期安定性を実現できると考えられる。

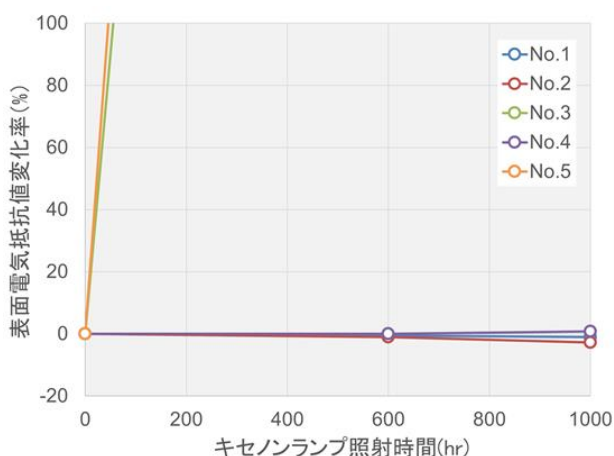


図 9. キセノンランプ照射下における  
表面電気抵抗値変化率

#### 4-3. 耐蛍光灯信頼性

続いて、人工灯下での耐環境特性を評価するために、耐蛍光灯信頼性を比較した結果を述べる。耐湿熱信頼性評価と同じく、表 3 で示した銀ナノワイヤインクとオーバーコート剤の組み合わせを用いた透明導電膜を評価した。20000 lx 条件下での表面電気抵抗値の変化率を図 10 に示す。

図 10 より、オーバーコート剤として T-YP476/ T-YP462 を用いることで、人工灯下における表面電気抵抗値の長期安定性を実現できると考えられる。

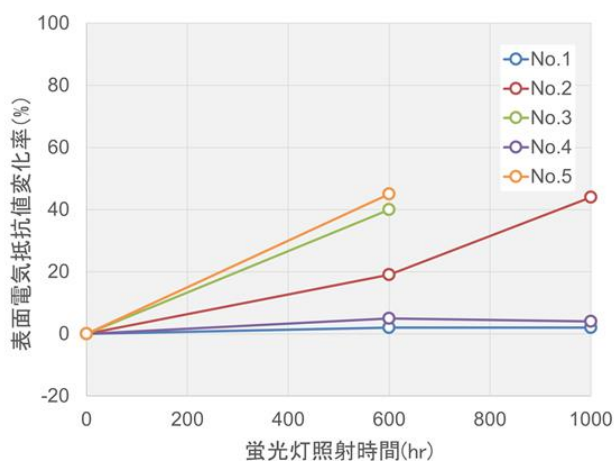


図 10. 蛍光灯照射下における  
表面電気抵抗値変化率

## 5. まとめ

以上の結果から、銀ナノワイヤインク T-AG300 シリーズとオーバーコート剤 T-YP476/462 を併用した透明導電膜は、幅広い領域で表面電気抵抗値を調整可能であるとともに、高温高温条件下、太陽光下、人工灯下、これらすべての条件での耐環境特性を実現可能である。

現在、顧客ニーズの変化により透明導電膜に対する要求性能の多様化が進んでいる。透明導電材料としては、ITO の高機能化はもとより、銀ナノワイヤの他にも導電性高分子やカーボンナノチューブといった

新素材の開発が盛んに行われている。それぞれ一長一短があるが、様々な基材に高い導電性を付与することが可能で、ウェットプロセスにより容易に製膜可能なため生産性に優れることから、銀ナノワイヤは高いポテンシャルを持っていると考える。

### <参考文献>

- 1) 環境省ナノ材料環境影響基礎調査検討会：「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」, p.18 (2009).
- 2) 河口知晃：コンバーテック, 42(10), 46 (2014).
- 3) 機能性フィルム研究会：産業を支える機能性フィルム 第2版, p.196 (2020).

## 研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社  
技術本部  
新規開発グループ  
課長 河口 知晃  
(Tomoaki Kawaguchi)



星光 PMC 株式会社  
技術本部  
新規開発グループ  
主任 栗村 宗稔  
(Munetoshi Kurimura)



星光 PMC 株式会社  
技術本部  
新規開発グループ  
植田 恭弘  
(Yasuhiro Ueta)



星光 PMC 株式会社  
技術本部  
新規開発グループ  
部長代理 永尾 和樹  
(Kazuki Nagao)