

第 1 章

透明導電膜の基礎と新たな展開

ある。Mo酸化物は有機EL素子等の電極材料として期待されており、有機半導体へのキャリアの注入効率が増すという報告がある。これらの透明導電膜によって新しい電子デバイスや高効率な電子デバイスが開発される可能性がある。これらの薄膜は、PLD法あるいはスパッタ法で作製されている。塗布法で作製された例はないが、今後の発展が期待される。なお、遷移金属酸化物ベースの透明導電体については成書で解説されているので参照されたい¹⁾。

5. 透明導電膜材料の比較

5.1 透明導電膜の性能指数

ここでは、各種透明導電膜の性能を比較するための性能指数(Figure of Merit : FOM)について述べる。TCEの性能は透過率 T とシート抵抗 R_s のバランスでほとんど決まる。先述のDrudeモデルからわかる通り、透明導電膜の T と R_s は密接に関係する。電気伝導性の自立膜においては T と R_s には以下の関係が成り立つ⁶³⁾。

$$T(\omega) = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \cdot \frac{\sigma_{\text{opt}}(\omega)}{\sigma_{\text{dc}}} \right)^{-2} \quad (5)$$

ここで Z_0 は真空のインピーダンス($\sim 377 \Omega$)、 σ_{dc} は直流伝導度、 $\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ は光の振動数 ω における光学伝導度である。この式から、 $\sigma_{\text{dc}}/\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ が大きくなれば同じ R_s 値でも T が大きくなることがわかる。したがって、近年ではTCEの性能を比較するために、 $\sigma_{\text{dc}}/\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ がFOMとして用いられている。 ω としては一般的に波長550 nmに対応する値が選ばれる。TCEの $\sigma_{\text{dc}}/\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ を求めるには、 R_s に対して T をプロットしたグラフを作成し、 $\sigma_{\text{dc}}/\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ をフィッティングパラメータとして式(5)をデータにフィットさせる(図11(a)を参照)。フィッティングは表計算ソフトのソルバー機能を使用すれば容易にできる。FOMを求めるために式(5)がよく用いられているが、 R_s が大きいつきにはフィットが悪く、信頼性の高いFOMの値が得られないことが指摘されている⁶⁴⁾。これは、式(5)が基材を考慮せずに導出されていることが一因である。そこで、Barnesらは基材の屈折率 n_{sub} を考慮した以下の式を使用することを提案している⁶⁴⁾。

$$T(\omega) = \frac{16n_{\text{sub}}^2}{(1+n_{\text{sub}})^2} \left[(1+n_{\text{sub}}) + \frac{Z_0}{R_s} \cdot \frac{\sigma_{\text{opt}}(\omega)}{\sigma_{\text{dc}}} \right]^{-2} \quad (6)$$

式(6)から、PET基材上($n_{\text{sub}} = 1.6$)に $R_s = 100 \Omega \text{sq}^{-1}$ かつ $T = 85\%$ のTCEを作るには、

第 2 章

透明導電膜の用途と要求特性

3. 静電容量式タッチパネルに必要な透明導電膜

静電容量タッチパネルのタッチ位置検出は図9に示すように指とX、Yセンサーの間で生じる数pFの極微小な容量変化を検出することによって行われるために、抵抗膜式とは異なる電気特性が必要になる。すなわち低抵抗の透明導電膜が必要である。

静電容量の検出方法では相互容量式が広く使用されているが、これはXセンサーに電圧パルスを印加し、Yセンサーとの間に電気力線を形成し、そこに指が接近すると、この電気力線の一部が指に流れてX、Y電極間の容量が変化することを検出する方式である³⁾。

電圧パルスの矩形波をセンサー回路に流す時、センサー回路を通過したパルスは時定数分の信号遅れを生じる。センサー回路は抵抗(R)と容量(C)からなる回路であり、この時の時定数(τ)はRとCの積で表される。1枚の画面を数 μsec の時間内でスキャンするためには抵抗成分を10～15 k Ω 程度に抑える必要がある。従って、センサーパターンを決めると、それに必要な透明導電膜の抵抗が計算で見積もることができる。その例として、6 mmピッチのダイヤモンドパターンで接続部幅が0.5 mmと仮定した時のパネルサイズとそれに必要な透明導電膜の表面抵抗の結果を図10に示した³⁻⁵⁾。現在市販されている低抵抗のITOフィルム(ITO/PETフィルム)は100 Ω/\square 程度であり、これを使用すると約10インチクラスのタッチパネルが作製可能である。しかし、これ以上の大型パネルを作製しようとするときITOガラスの使用が必要になる。ガラス基板の場合にはITOをスパッタ法で成膜する時に、基板を300 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱して結晶質のITO膜を作製することで20 Ω/\square 程度の低抵抗化が可能となる。但し、低抵

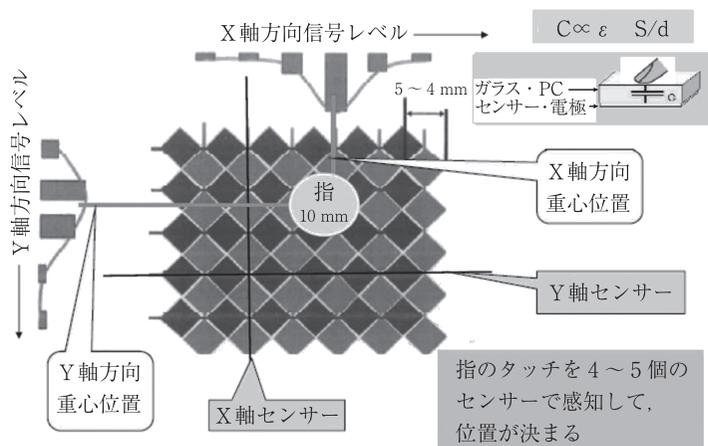


図9 投影型静電容量タッチパネルの表面形状と検出方法
センサーパターンがダイヤモンドパターンの場合

オフができるパーテーション，ホテル・住宅向けの一般照明

鉄道車両内の有機EL照明の具体例としては，新幹線車両初の“乗ること自体が目的”となる列車「とれいゆ」の採用が挙げられる。山形にゆかりのある品を有機ELパネル照明で展示する。「とれいゆ」は2014年7月から運行している。「食」「温泉」「歴史・文化」「自然」をデザインコンセプトとした車内空間には，畳敷きの座席やバーカウンターなどが設置され，さらに足湯をしながら車窓の景色を楽しめる特別な観光列車である。

フレキシブルな基板の有機EL照明アプリケーションとしては，以下が予想される。

市場導入段階では，

- ・ 非常灯やサイン，ガードレールの夜間サイン，飛行機，自動車，鉄道車両内の照明，室内インテリア照明，色や輝度に変化するムード照明，商業用サイン，キャンプ用・災害用・警察用・軍事用の軽量で可搬な照明

その後の普及段階では，

- ・ 建物内の光る天井・壁・カーテン・床，商業用・家庭用インテリア照明，光る衣服・日用品・玩具，クリスマスツリーなどのイルミネーション，植物工場向けの照明

4. 有機EL照明と透明導電膜

4.1 有機EL照明における透明導電膜の役割と要求性能

ガラス基板を使う場合は，パネルの最初の製造工程で，まず有機ELの陽極をガラス基板上に，スパッタ装置を用いて主にITO膜を形成する。その後，洗浄，露光工程となる。スパッタ装置メーカーとしては，(株)アルバック，キヤノンアネルバ(株)，(株)昭和真空，アプライドマテリアルズ社などがある。今後は，内部光取り出しの微細構造を基板の上に構成してから，ITO膜などの電極を形成することが増えるであろう。また，大面積の照明パネルを作る場合は，現在のITOの抵抗値では大き過ぎるために，抵抗の低い補助電極と組み合わせることになるであろう。

従来の製造プロセスでは，蒸着装置で発光層などの有機EL材料を成膜後に，陰極形成のために有機金属を真空蒸着する。通常に採用される陰極のアルミニウム膜は，電子銃か約1,000℃程度の抵抗加熱の蒸着で成膜するのが一般的である。一方，透明なパネルを照明として光らせたい場合は，陰極に透明電極を使う必要がある。その場合のナノ銀導体インク材料は，銀ナノワイヤーとエタノールやイソプロパノールエタノール溶媒の組み合わせである。市販されている銀ナノワイヤーの形状は，太さが35 nmから200 nm，長さが15 μmから50 μm程度のものがある。図8に中国の宇瑞(上海)化学社製の銀ナノワイヤーの写真を示す。

2. 有機系太陽電池に適用する透明導電性基板の特性

2.1 透明導電性基板の材料

本項では、筆者らが研究を進めているプラスチック色素増感太陽電池を中心に、透明導電性基板に関する検討を解説する。透明導電性材料として用いられる代表的な材料は、フッ素ドーブ酸化スズ(FTO)、あるいはスズドーブ酸化インジウム(ITO)である。現状では、高効率色素増感太陽電池では主にFTOガラスを用いて研究が進められている。これは、光電極となる酸化チタン膜の形成には400~500℃の焼成工程が含まれるため、透明導電基板には耐熱性が求められるからである。しかしながら、FTOはITOと比べると導電率が低いので、導電層が厚くなり光透過率が下がる問題もある。このことを解決するために、FTOとITOを複合化したFTO/ITOガラスも製作されている。報告によると、透過率80%以上でシート抵抗1~2 Ω/□、耐熱性で600℃以上であり、高効率色素増感太陽電池用の透明導電基板として有用である³⁾。最近では、FTOに代わる耐熱性導電性ガラスとして、アンチモンドーブ酸化インジウム(ATO)と複合化したATO/ITOガラスなども、実験で用いられることも多くなった⁴⁾。

色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池では、透明導電性基板が必要であるということは共通である。しかし、高効率な色素増感太陽電池では、湿式ではヨウ素系の電解液を用いること、色素吸着過程などにおいて有機溶剤を用いることなどから、特に化学的な安定性も求められる。

色素増感太陽電池については、プラスチック基板を用いた軽量薄型の太陽電池を製造できる可能性についても研究が進められている⁵⁾。プラスチック基板を用いた太陽電池は、既存のシリコン系太陽電池との差別化をはかる意味でも極めて重要である。プラスチック基板上に透明導電膜を安定的に成膜可能である材料は、現状では事実上ITOのみであると思われる。ITO被覆プラスチック基板としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、あるいはポリエチレンナフタレート(PEN)基板を用いた導電性プラスチックが市販されている。ただし、ITOプラスチックを色素増感太陽電池用の基板として用いるためには、プラスチックの耐熱温度以下で酸化チタン電極を形成しなくてはならないこと、またITOの耐薬品性を考慮することが必要である⁶⁾。フレキシブル太陽電池としての期待もあるが、酸化物半導体系の導電膜は曲げなどの機械的な強度は低い。そのため、特に透明導電性プラスチックという観点では、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、あるいはカーボンナノチューブやグラフェンといった炭素材料を活用した透明導電膜の開発も進められている⁷⁾。

2.2 透明導電膜の透過率スペクトルとシート抵抗の関係

有機系太陽電池に用いる透明導電膜に関しては、シート抵抗だけでなく透過率スペクトルも

第 3 章

塗布型透明導電膜の材料・成膜・パターン形成

表1 ITO及びITO代替材料の比較

	ITO	メタルメッシュ	銀ナノワイヤー	カーボン ナノチューブ	導電性高分子 (PEDOT-PSS)
表面抵抗	100~300 Ω/□	低い	低い	高い	高い
光学特性	やや黄色い	パターンが視認できる	やや曇る	暗い	青色
屈曲性	×	○	○	○	○
パターニング	エッチング	エッチング/印刷	エッチング/印刷	印刷	印刷
耐候性	○	△	△	○	×

ともに視認性の問題を抱えており、メッシュサイズやワイヤー径をどこまで細くできるかが課題である。

また、一部のメタルメッシュの作製方法を除きITO代替材料はどれもウェットコーティングが可能であり、真空プロセスは不要である。印刷で直接パターニングを行う方法については、各代替材料ともに検討は進められているが、パターンの視認性を考えると数 μm 以下のファインスペース(メタルメッシュの場合にはファインライン)を実現する必要があるが、現在の印刷法では達成が難しい。そのため、ファインパターンについてはフォトリソグラフィー法が用いられており、現像工程が必要となる。

また、メタルメッシュ、銀ナノワイヤー、導電性高分子については高温放置や高温高湿下での信頼性が劣り、何らかの保護膜により保護することが必須である。炭素系材料は耐久性については優れているようではあるが、ガラス等との接着層に使用するOCA、OCRを保護膜と兼用することも可能であるので、この差はそれほど大きくはないであろう。

ITO代替材料は一長一短があり本命は決まっていない状況ではあるが、銀ナノワイヤーは透明性と導電性のバランスが優れており、コスト及びパターニングで他の材料と差別化することが可能になれば、ITO代替の最も有力な候補になり得ると考えている。

2. 銀ナノワイヤーインクを用いた透明導電膜の作製技術

2.1 銀ナノワイヤーインクの塗布方法

銀ナノワイヤーを塗布する方法としては、各種印刷方法への適用が検討されているが、インクジェット印刷については、短時間の試験では印刷がうまくいくこともあるものの、長時間安定的にノズルから吐出させることは現時点では難しく、今後の技術開発が待たれる。

パターニングの必要のない均一な透明導電膜を得るだけなら、ダイコーターやグラビアコー

2. グラフェン透明導電膜の可能性

発光素子や太陽電池等で必要となる透明電極には、スパッタ成膜した酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : ITO) 薄膜が多くの場合に用いられている。ITO 透明電極は成膜、加工技術が高度に発展しており、また現時点ではかなり安価である。しかしよくいわれるように、インジウムには限られた埋蔵量・産出地域といった問題があり、需要も今後飛躍的に増加することが予想されることから、将来の原料調達がどのようになるかは不透明である。また ITO は共有結合性を持つ物質であるため可塑性が低く、フレキシブルなフィルム上に十分な強度を持つ ITO 透明電極を形成することは難しい。また耐酸性、耐熱性が低いといった弱点もある。そのため、様々な ITO 代替透明材料がこれまでに提案されており、 $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するといわれる非常に高いキャリア移動度を持つグラフェンもその一つである。

ただし、グラフェンは価電子帯と伝導帯がフェルミ準位で接している「半金属」であり、キャリア密度が単体金属や ITO より小さい。グラフェンが積層したグラファイト単結晶の場合には、層間相互作用により価電子帯と伝導帯がわずかに重なり、室温で $2.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の同数の自由電子/正孔が存在する。電気伝導度はキャリア密度・キャリア移動度・電荷素量の積で表されるので、理想的なグラフェン単結晶薄膜の電気伝導度は ITO よりは大きいものの、通常の金属元素よりは小さい。一方でキャリア密度が低いグラフェンは、プラズマ周波数が小さくなる。プラズマ振動の観点ではグラフェンは可視光だけでなく、ITO が反射するような長波長赤外光も反射しない。しかしバンドギャップのない半金属であるため、電子遷移による光吸収は ITO より大きい。これらの結果として、1層のグラフェンは可視光領域では 2.3% の光を吸収することが理論的にも実験的にも知られている。

グラフェンを ITO に代わる太陽電池透明電極として利用するためには、このような性質を踏まえた上で、薄くて光透過率が高く、その一方で電気伝導度が高く、実用上十分に低いシート抵抗を持つグラフェン薄膜を形成しなければならない。ここで、グラフェン1層で作る透明電極のシート抵抗を、先に述べたような物性値を用いて推定してみる。

- ・キャリア密度 (n) : $2.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (グラファイトのキャリア密度。グラファイトの層間距離 0.335 nm より、グラフェン1層のキャリア面密度は約 $1.7 \times 10^{11}/\text{cm}^2$)
- ・キャリア移動度 (μ) : $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (理想的なグラフェンの値)
- ・グラフェン1層の光透過率 : 97.7%

これらの値からグラフェン1層の電気伝導度 (σ) を計算すると、 $\sigma = e \times n \times \mu$ (e : 電荷素量,



図2 プラスチック基材上に作製したSWNT透明導電フィルム
基材を折り曲げてもLEDが点灯しており，導電性を保っていることがわかる

4. CNT透明導電膜の作製技術

4.1 分散・製膜技術

CNTは溶剤に溶けず，またN-メチルピロリドンなどの限られた溶剤にしか分散しないため，塗布製膜のためには別の物質を添加して，CNT同士の繊維の絡まりをほぐして孤立させ，溶剤に分散させる必要がある。O'Connellらにより界面活性剤と超音波処理によってCNTを分散できることが報告されて以来¹⁵⁾，種々の分散剤が提案されてきた。最も基本的な分散剤はドデシル硫酸ナトリウム(SDS)などであるが，Triton X-100など非イオン性界面活性剤にも分散する。ピレンなどの芳香環を分子内に有する両親媒性化合物も有効である。また，ゼラチン，DNA，カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子や，ポリ(3-アルキルチオフェン)などの導電性高分子の溶液にも分散することが知られている。さらに最近，無機塩の水溶液に分散できることも報告された¹⁶⁾。

CNTの分散を促すため，しばしば超音波処理が行われる。また，分散液を遠心分離または超遠心分離し，触媒粒子などの不純物や孤立分散できなかったCNTバンドルなどを取り除く。

製膜法としては，フィルターでろ過することによりフィルター上にCNT薄膜を作製し，これを目的の基材に転写する方法^{17,18)}，ディップコーティング¹⁹⁾，Langmuir-Blodgett(LB)法，スプレーコーティング²⁰⁾，バーコーティングなどが用いられる。また，パターンニング法としては各種印刷法やフォトリソグラフィ法の適用が考えられる。

先述のように，良いCNT分散液を得るために界面活性剤やポリマーのような分散剤が必要であるが，これらは多くの場合非導電性でありCNT同士の接点において抵抗となるため，透明導電膜として使用するためには，塗布製膜後，これらを除去するプロセスが重要となる(図3)。ろ過法による製膜の場合は溶剤で繰り返し洗浄することができる。他の製膜法でも溶剤

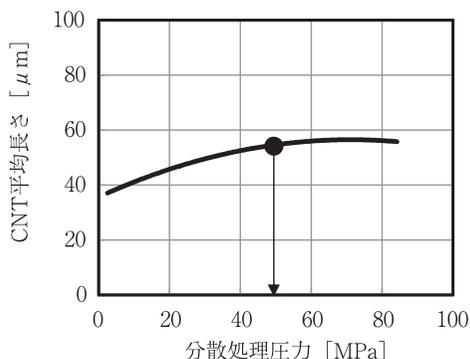


図3 分散処理圧力に対する分散液中のCNT平均長さ

4. 長尺CNT透明導電フィルムの特性

4.1 透明導電フィルムの性能

熱処理を施した長尺CNTを用いて分散液を作製した後、透明導電フィルムの試作・特性評価を実施した。比較のため他社製単層CNT(以下、SWNT)および他社製多層CNT(以下、MWNT)についても同様に分散液を作製し、これを用いて透明導電フィルムを試作・評価した。透明導電膜はバーコーターを用いて各分散液をPETフィルムに塗布することで作製した。分散液の塗布・乾燥後は分散剤を取り除くため洗浄を実施し、全光線透過率および表面抵抗率を評価した。

全光線透過率に対する表面抵抗率を図4に示す。MWNT製透明導電フィルムは全光線透過率80%-表面抵抗率 $5.0 \times 10^4 \Omega/\square$ 、SWNT製透明導電フィルムが全光線透過率85%-表面抵抗率 $3.5 \times 10^2 \Omega/\square$ を示したのに対し、長尺CNT製透明導電フィルムは全光線透過率85%-表面抵抗率 $4.0 \times 10^2 \Omega/\square$ を達成した。長尺CNT製透明導電フィルムの性能はMWNTおよびSWNT製透明導電フィルムと比較し同等の透明性と導電性を達成できる。

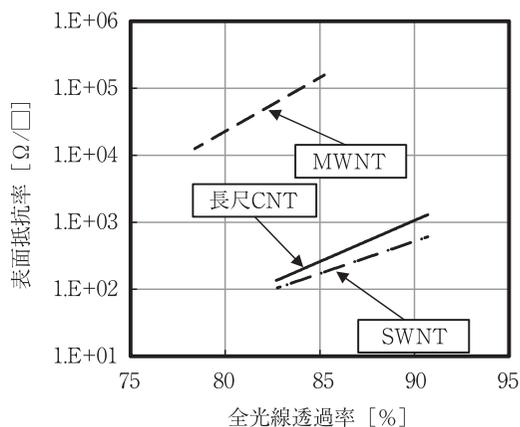


図4 各種CNT製透明導電膜の評価結果