

令和元年6月27日現在

機関番号：73905
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2016～2018
 課題番号：16K06762
 研究課題名(和文) フェノール誘導体と導電性高分子との複合化によるフレキシブル透明導電膜材料の開発

研究課題名(英文) Development of flexible transparent conductive materials from the composites of PEDOT:PSS conductive polymer and phenol derivatives as a second dopant

研究代表者
 小長谷 重次 (Konagaya, Shigeji)
 公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号：30418785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：透明導電膜はタッチパネルに不可欠で、その材料は無機酸化物半導体がメインであるが、フレキシブル性不足のため代替材料が望まれている。代替材料としての導電性高分子PEDOT:PSSは導電性不足のため導電性向上剤が検討されている。フェノール誘導体はPEDOT:PSSの導電性向上能を有するが、最適な化学構造及びその作用機構は未解明であった。本研究により溶解度パラメーター(SP値)14～16のフェノール誘導体は導電性向上効果が大であり、PEDOT:PSSとフェノール誘導体との間に電子的相互作用さらにPEDOT:PSSナノ粒子径及び表面電荷などの物性変化が導電性向上をもたらすことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PEDOT:PSSの導電性向上作用が大きいフェノール誘導体のSP値は14～16にあり、さらにフェノール誘導体とPEDOT:PSSとの相互作用により起こるPEDOT:PSS粒子特性の変化が導電性向上に関係する。導電性向上添加剤を探索する上で、添加剤のSP値及びPEDOT:PSSの粒子特性の観点から検討すること重要であることを示唆したので学術的意義は大きい。また、フェノール誘導体を用いればPEDOT:PSSの導電率を二桁ほど向上させることが可能となるので、本検討系が現行透明導電材ITOの代替材として有望で社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Transparent conductive films have been used for the touch panels, of which main material is a semi-conductive inorganic oxide, but it has been required to be replaced by new materials because of the shortage of its flexibility. Since conductive polymer PEDOT:PSS has a shortage of its conductivity, several kinds of additives for its conductive enhancement have been studied. Phenol derivatives are effective for the conductive enhancement. However it has not been made clear what phenol derivative shows the highest conductive enhancement ability and how it works on the conductive enhancement of PEDOT:PSS. This study disclosed that phenol derivatives with the solubility parameter (SP) values ranging from 14 to 16 have a higher conductive enhancement ability, and that electronic interaction between PEDOT:PSS and a phenol derivative followed by the change of physical properties such as the size and surface charge of PEDOT:PSS nano particles result in the conductive enhancement.

研究分野：機能性複合材料

キーワード：透明導電 導電性高分子 PEDOT 導電性向上 セカンドドーパント フェノール誘導体 複合材料 コーディング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜材料である無機酸化物半導体 ITO は原料不足、フレキシブル性に欠けるなどの課題があるため、代替素材の開発が進んでいる。導電性高分子 PEDOT:PSS は有望な代替素材であるが、導電性に欠けるため、導電性向上剤(セカンドドーパント)の検討が行われている。その代表例にエチレングリコール(EG)があるが、最近筆者らは特定のフェノール誘導体がEG以上の導電性向上能を有することを見出した。しかし、最適なフェノール誘導体の化学構造及びその導電性向上作用機構は未解明である。

2. 研究の目的

フェノール性及びアルコール性のOH基を有するフェノール誘導体(DMP)の特性とPEDOT:PSS導電性向上との関係、そしてDMPの導電性向上作用機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)PEDOT:PSS(5:8重量比)水分散体(1.3wt%)はSigma Aldrich社品、表1のDMPは旭有機材(株)合成品あるいは提供品である。DMPの溶解度はIPA/水混合体(1:1重量比)中で測定し、溶解度パラメーター(SP)は計算により得られた。

表1. 検討したDMPの化学名及び略語

| DMPCs | X group | Name of DMPC compound | Abbreviation |
|-------------------------------|-----------------------------------|--|--------------|
| 4-X-2,6-dihydroxymethylphenol | CH ₃ | 4-Methyl-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPC |
| | C ₂ H ₅ | 4-Ethyl-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPEP |
| | CH(CH ₃) ₂ | 4-Isopropyl-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPIPP |
| | C(CH ₃) ₃ | 4-tert-Butyl-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPTBP |
| | OCH ₃ | 4-Methoxy-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPMeHQ |
| | SCH ₃ | 4-Methylthio-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPSMe |
| | F | 4-Fluoro-2,6-dihydroxymethylphenol | 26DMPFP |
| 2-X-4,6-dihydroxymethylphenol | CH ₃ | 2-Methyl-4,6-dihydroxymethylphenol | 46DMOC |
| | C ₂ H ₅ | 2-Ethyl-4,6-dihydroxymethylphenol | 46DMOEP |

(2)PEDOT:PSS水分散体とDMPのIPA/水溶液(1.0wt%)との混合液(DMP/PEDOT:PSS=0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0)をガラス板上にコートした後、乾燥(70で0.5時間及び120で0.5時間)し、PEDOT:PSS/DMP積層体を得た。その表面抵抗(Rs, /)をLoresta-GP(MCP-T610, DIA INSTRUMENTS co. Ltd.)により測定し、表面抵抗と膜厚(t)より体積抵抗値(ρ_v , $\Omega \cdot \text{cm}$)を得た。

(3)PEDOT:PSS/DMPスラリー及び固体のUV-VisスペクトルはUV-Vis分光器(JASCO UV-650)を用いて測定された。また、スラリー中のPEDOT:PSS粒子径及びゼータ(ζ)電位はELS-Z(大塚電子(株))により測定された。

(4)Digimat-FE(MSC software)を用いてPEDOT:PSSコア・シェル構造及びフリーPSSからなる2次元体積要素(RVE)モデルにつき有限要素法解析を行った。

4. 研究成果

(1)DMP種のPEDOT:PSSの導電性に与える効果を表2に示した。DMP種により ρ_v 値は異なり、46DMOCが最小の ρ_v 値を示した。図1にDMPのSP値とDMP/PEDOT:PSSの ρ_v 値との関係を示したが、低い ρ_v 値を示すDMPのSP値は14~16の範囲にある。添加剤がPEDOT:PSSの導電性向上剤として機能するには、添加剤のSP値が重要な因子である。PEDOT及びPSSのSP値がそれぞれ10.4、8.4であるので、イオン結合で結合したPEDOT:PSSのSP値はそれ以上にあり、導電性向上効果を示すDMPのSP値、14~16に近いと推定される。すなわちDMPのPEDOT:PSSへの溶解性が導電性向上剤として機能するために重要と考えられる。

表2 DMPの諸特性及び添加効果

| DMPCs | ρ_v (Ω/\square) | Solubility in IPA/H ₂ O mixture | SP calculated |
|-----------|-------------------------------|--|---------------|
| 26DMPMeHQ | 7.82E-02 | 11.1 | 15.56 |
| 26DMPSMe | 7.82E-02 | 11.1 | 15.17 |
| 26DMPFP | 7.86E-02 | 11.1 | 16.04 |
| 26DMPEP | 1.25E-01 | 11.1 | 14.38 |
| 26DMPC | 2.35E-01 | 5.3 | 14.99 |
| 26DMPTBP | 5.99E-01 | 11.2 | 13.27 |
| 26DMPIPP | 5.65E+00 | 0 | 13.76 |
| 46DMOC | 4.49E-02 | 11.1 | 14.99 |
| 46DMOEP | 8.30E-02 | 8.7 | 14.38 |

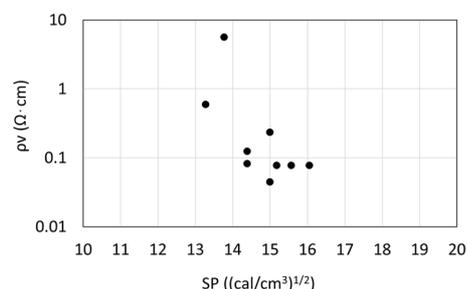


図1 DMPのSP値と ρ_v 値との関係

(2) PEDOT:PSS と DMP との相互作用を明らかにするため、26DMPC を用いて分光学的研究を行った。図 3 は PEDOT:PSS と 26DMPC との混合スラリー及び乾燥固体の UV-Vis スペクトルである。26DMPC の増大に伴い、混合スラリー系では 291nm にシャープなピークかつ 295nm から 300nm にかけて新しいややブロードなピークが観察された。前者は 26DMPC、後者は 26DMPC のフェノレートイオンに帰属される。26DMPC が PEDOT:PSS スラリーに添加されるとフェノレートアニオンが発生、すなわち 26DMPC がドーパントとして PEDOT:PSS に作用すると考えられる。PEDOT:PSS/26DMPC 固体の UV-Vis スペクトルでは、26DMPC の増加に伴い 293nm 以外に 350nm にブロードなショルダーピークが出現した。前者は 26DMPC に帰属されが、後者は PEDOT:PSS と 26DMPC との電子的相互作用の存在を示すと考えられる。このように 26DMPC と PEDOT:PSS とには強い相互作用が存在し、その結果 PEDOT:PSS の導電性向上が引き起こされると推定される。

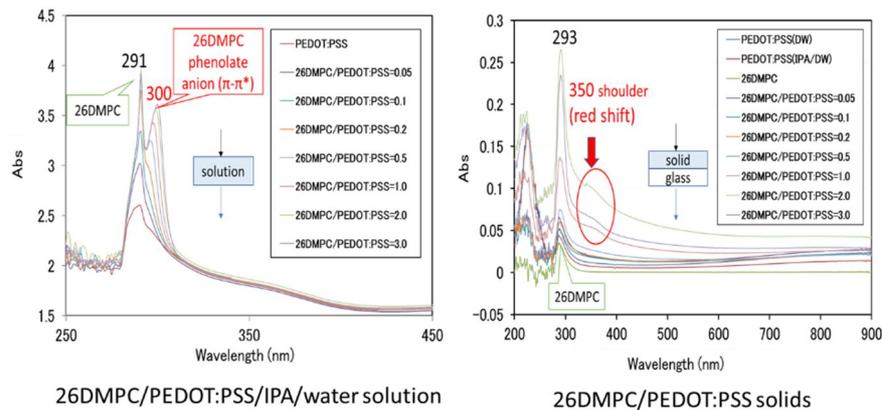


図 3 26DMPC/PEDOT:PSS スラリー及び固体膜の UV-Vis スペクトル

(3) 26DMPC 添加によるスラリー中の PEDOT:PSS 粒子 (PEDOT:PSS conc. = 0.20 wt%) の粒径及びゼータ電位の変化を測定したところ、26DMPC 添加に伴う粒径の増大及びゼータ電位絶対値の減少 (表面電荷の減少) を確認した。このことは PEDOT:PSS 粒子への 26DMPC の接近の結果、PEDOT:PSS 粒子表面で一部ドーパント交換、そして粒子同志の結合、大粒径化、が起こると考えられる。
 (4) PEDOT:PSS/26DMPC 複合体につき、PEDOT:PSS コア及びシェル、その外側にフリーとなった PSS とからなる RVE モデルを想定した。26DMPC 添加による PEDOT:PSS 粒径の増大、それに伴うシェル層の厚さが増したときのシェル層の重なりが導電性に与える効果を計算したところ、図 4 の結果が得られた。PEDOT:PSS シェル層の導電性及び粒径の増大に伴い、導電性が增大している。図 5 のごとく 26DMPC 添加により PEDOT:PSS の一部ドーパント交換、続いてシェル層の導電性及び厚みの増大そして PEDOT:PSS 粒径の増大が起こり、その結果、PEDOT:PSS シェル層の重なり度が増し、固体の導電性が高くなると考えられる。

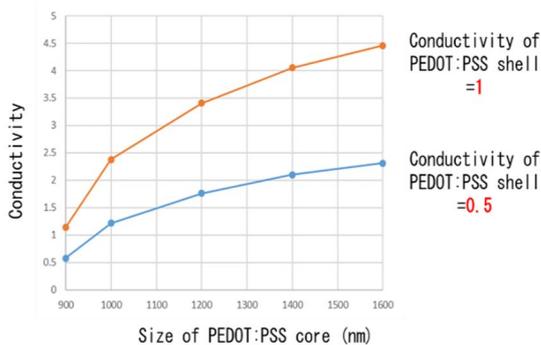


図 4 コンピューターシミュレーション結果 - PEDOT:PSS 径及びシェル導電性の影響 -

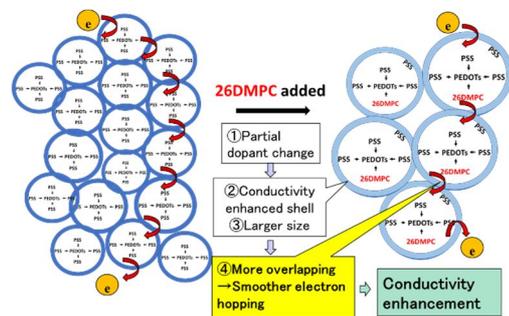


図 5 26DMPC による PEDOT:PSS の導電性向上作用機構

< 引用文献 >

S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synthetic Metals* 153, 5-8(2005).
 T. MITOMO, T. TESHIROGI, *Kagaku Kyou-iku* 28(1), 70-74(1980).
 Wang Gang et al., *ACTA POLYMERICA SINICA* 11, 1532-1538(2014).
 Y.N. Sundhakar et al., *International Journal of ChemTech Research* 6(7), 3589-3601(2014).

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】(計 5 件)

小長谷重次、導電性ナノ粒子を用いた ITO 代替透明導電性フィルムの開発動向、W E B Journal 2016 年 9 月号、14-16(2016). (査読無し)

小長谷重次、“導電性粒子の開発動向”、プラスチックスエージ、vol.63, No.4、42-47(2017). (査読無し)

小長谷重次、“導電性高分子複合材料の導電性向上に関する研究 セルロースナノファイバー充填効果について”、L S アドバンス 光散乱ジャーナル(大塚電子(株)) Vol.16, 12-18 (2017). (査読有り)

小長谷重次、セルロースナノファイバーの吸着性を活用した機能性材料、WEB Journal 2018・11、24 - 27 (2018). (査読無し)

小長谷重次、小長谷明希、“機能性フィラー開発動向 導電性ナノフィラー、セルロースナノファイバー”、プラスチックスエージ、vol.65 April 2019, 67-72(2019). (査読無し)

【学会発表】(計 5 件)

S. Konagaya, Y. Tawara, H. Furuhashi, M. Teradad, T. Torimoto, M. Inoue, TRANSPARENT CONDUCTIVE MATERIALS PREPARED BY POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) DOPED WITH POLY(STYRENE SULFONIC ACID) (PEDOT:PSS) AND BISPHENOL COMPOUNDS AS A SECONDARY DOPANT, AWPP2016, 2016.11.6-9 (Melbourne, Australia)

S. Konagaya, “The application of nano materials such as graphene in high performance composite materials”, The International Forum on Powder Technology and Application, New International Expo Center, June 7-9, Shanghai (招待講演)
China)

S. Konagaya, Y. Tawara, H. Furuhashi, M. Terada, T. Torimoto, M. Inoue, Addition effect of aliphatic monools and diols on the conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS), Proceedings of 34th Polymer & Processing Society (PPS34), 2018.05.22-25 (Taipei, Taiwan)

S. Konagaya, Y. Tawara, M. Inoue, H. Furuhashi, M. Terada and T. Torimoto, Effect of phenol derivatives on the conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS), Proceedings of 18th European Conference on Composite Materials (ECCM18), Athens, Greece, 24-28th June 2018

S. Konagaya, K. Sanada, Y. Tawara, Study on action mechanism of dihydroxy methyl 1,4-methylphenol on conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid)(PEDOT:PSS), 17th Asian Workshop on Polymer Processing 2018 (AWPP), 10-13 December at Chiangmai, Thailand

【図書】(計 2 件)

小長谷重次(分担執筆)、“CNF の均一分散・複合化技術 第4章 12 節 CNF 配合による導電性高分子の導電性向上”、サイエンス & テクノロジー株式会社(2018 年発行)

小長谷重次、“話題の機能性ナノ粒子(フィラー)の開発動向 導電性ナノフィラー、セルロースナノファイバー”、名古屋産業科学研究所 研究年報(2018 年度版) 1 - 19

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：木村邦生

ローマ字氏名：Kunio Kimura

所属研究機関名：岡山大学

部局名：環境生命科学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：40274013

研究分担者氏名：真田和昭

ローマ字氏名：Kazuaki Sanada

所属研究機関名：富山県立大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁)：20363872

研究分担者氏名：守谷せいら

ローマ字氏名：Seira Moriya

所属研究機関名：中部大学

部局名：工学部

職名：講師

研究者番号(8桁)：30748942