

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21605003

研究課題名（和文） 自己形成される有機／無機ナノコンポジット無色透明導電材料の講究

研究課題名（英文） Study on spontaneously-formed transparent conducting organic/inorganic nanocomposite materials

研究代表者

氏名（ローマ字）：星野 勝義（HOSHINO KATSUYOSHI）

所属機関・部局・職：千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：50192737

研究成果の概要（和文）：電解重合法によって形成された緑色導電性ポリカルバゾール膜に金属を蒸着すると、透明化反応が生じ（ハイブリッド化）、無色透明導電材料が得られた。反応機構及び材料成分分析により、上記反応は金属腐食反応と導電性ポリマーの脱ドーピング反応のカップリングであることが明らかとなった。さらに、金属としてガリウム及びその合金を用いれば、単なる接触により、しかも常温近傍でハイブリッド化反応が進行することが示された。さらに、可溶性ポリカルバゾールを用いることによってハイブリッド化を液相中でも行うことができ、無色透明導電性インクを作製することができた。

研究成果の概要（英文）：When vacuum evaporated metals were contacted on a green-colored electropolymerized polycarbazole film, decoloration reaction (hybridization reaction) occurred to give novel transparent conducting polymer films. The mechanistic and chemical analyses revealed that the hybridization reaction was the combination of corrosion reaction and dedoping reaction. If we use Ga metal and its alloys, the hybridization reaction was found to proceed at room temperatures simply by their contact with the polycarbazole film. Additionally, use of soluble polycarbazoles made possible the hybridization reaction in the solution phase to produce transparent conducting inks.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：透明導電材料、有機導体、ナノ材料、ディスプレイ、複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

透明導電材料は、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイのスクリーン電極や携帯ゲーム機・スマートフォンなどのタッチパネル材料として必須の材料である。そして、その主たる材料は、セラミクス材料で

ある酸化インジウムスズ(ITO)である。しかしながら、ITOの構成要素であるインジウムはレアメタルであり、その需要が益々上昇する状況にあつて、近い将来需給の逼迫が生じるものと考えられている。材料研究者は、その問題を解決するため、ITOの代替材料の開

発及び液晶ディスプレイからのインジウム回収のテーマに取り組んでいる。代替材料開発においては、(1)汎用絶縁性透明ポリマーにカーボンナノチューブを分散させる方法、(2)透明導電性ポリマー材料を開発する方法、(3)インジウムを含有しない透明導電性セラミクスを開発する方法などが検討されている。それぞれに一長一短があり、フィラーの分散性、電子材料用途のための溶媒の選択や材料化学物性、フレキシブル性など種々の要求機能を満たすための研究努力が行われている。

2. 研究の目的

上記のような状況下、我々のグループは極めて簡便な金属化合物/導電性ポリマーナノコンポジット作製法を提案している。その手法は、導電性ポリマー膜に金属を接触させ、大気雰囲気曝すだけの簡単な操作である(固相ハイブリッド化反応)。大気暴露の間、金属から導電性ポリマーに電子移動が生じる。この電子移動の結果、導電性ポリマーは脱ドーブを受け、金属はイオンとなってポリマーバルク中に浸透し、その過程で酸化物と塩に物質変換される。すなわち、生成物は、脱ドーブされた導電性ポリマー中に金属化合物が分散されたナノコンポジットとなる。本研究の目的は、このハイブリッド化反応により、フレキシブルな透明導電性ポリマー材料を作製することである。

3. 研究の方法

導電性ポリマーとしては、ポリカルバゾール(PCz)およびポリオクチルカルバゾール(POCz)を用いた。PCzは、原料モノマーの電解重合により作製され、ITO ガラス基板上にフィルム形態で得られる。一方、POCzは原料モノマーの化学重合により得た。モノマー溶液に酸化剤を投入し、混合・攪拌することで重合を行った。一定時間経過後に混合溶液を吸引ろ過・洗浄・乾燥することで粉末状のPOCzを得た。そして得られたPOCz粉末を溶媒に分散あるいは溶解し、ポリマー溶液を得た。そして得られた溶液のスピコートを行うことによりガラス基板上に製膜した。得られたPCz膜およびPOCz膜上に真空蒸着法により金属薄膜を形成した。蒸着に使用する金属はAlおよびSnである。またPCzの場合には、Ga金属の蒸着あるいは圧着も行った。蒸着後は温度20°C、湿度60%のアクリルボックス内に放置しハイブリッド化を進行させた。もう一つのハイブリッド化のアプローチとして、上記で得られたPOCz溶液にAlあるいはSnの金属片を投入した。投入後は大気中に十分に放置し、ハイブリッド化反応を進行させた。得られた溶液(ハイブリッドインク)のスピコートを行うことによりガラス基

板上にハイブリッド膜を得た。

4. 研究成果

電解重合によって得られるPCz膜に金属を接触させる操作によっても、化学重合によって得られるPOCzと金属の反応によって得られるハイブリッドインクの塗布によっても透明導電性フィルムが得られることが実証された。

4-1. PCz電解重合膜を用いた検討

図1Aに、PCz膜に蒸着Sn膜(a)、蒸着Ga膜(b)、蒸着Al膜(c)そしてGa金属塊(d)を接触させて得られたハイブリッド膜の透過スペクトルを示す。スペクトルeは金属接触前のPCz膜のスペクトルである。また、同図パートBは、PCz膜に蒸着Sn膜(I)、Ga塊(II)、蒸着Al膜(III, IV)、蒸着Sn膜(V, VI)およびPCz膜の写真を示す。膜の詳細なマイクロアナリシスの結果、第2節で述べた固相反応機構により上記の無色透明性(可視領域で概ね80~90%の透過率)が発現することが明らかとなった。

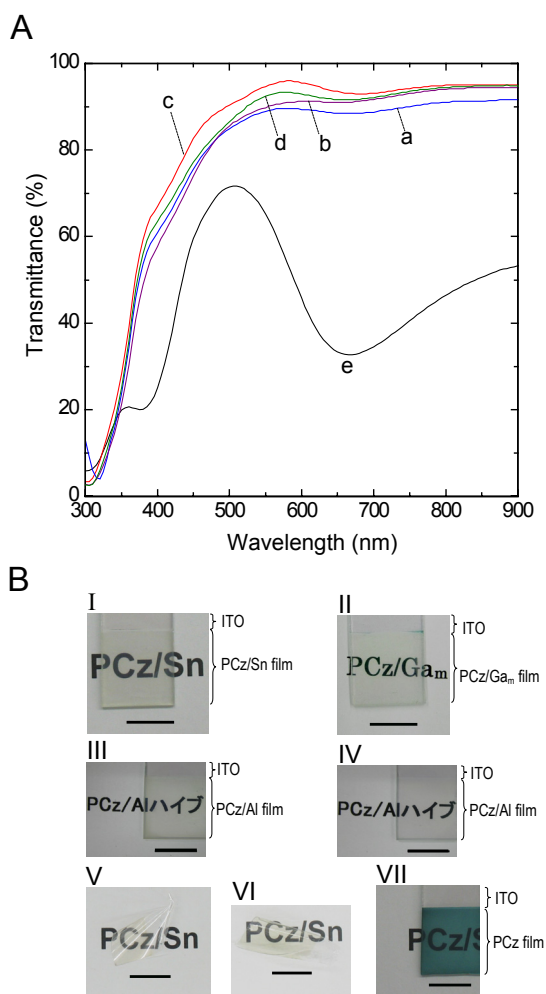


図1 ハイブリッド化反応によって形成される無色透明PCz膜の可視光透過率と外観
スケールバーは1 cmの長さを示す

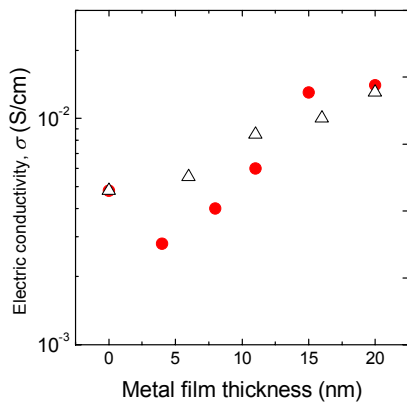


図2 PCz 膜のハイブリッド膜の、電気伝導度と蒸着スズ膜厚の関係

図2には、ITO ガラス基板(●)およびステンレス基板上(△)に形成されたPCz ハイブリッド膜の電気伝導度と蒸着スズ膜の厚さの関係を示す。ハイブリッド膜の電気伝導度は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm の範囲にあり、電極やタッチパネルの用途には不足するが、帯電防止膜には適用可であることが示された。

そこでさらなる用途として電気化学用電極への適用可能性を探るために、溶液溶存種との電子交換反応を検討した。図3に、スズとのPCz ハイブリッド膜を、フェロセンのジクロロメタン溶液に溶解し、サイクリックボルタンメトリーを行った結果を示す。ボルタンモグラム a および b は、それぞれ Sn および Al と PCz 膜のハイブリッド膜を用いたときの応答波形であり、c は比較対照のために ITO 電極で測定した場合の結果である。0.5 V 近傍に半端電位を示すフェロセンの酸化還元波はいずれの場合にも観察され、ハイブリッド膜が電解用電極として利用できることが示された。

4-2. POCz 化学重合膜を用いた検討

3節で述べた POCz 溶液を用いて、ガラス基板上に POCz 膜を作製した。そして、真空蒸着を利用する方法に従って POCz/Al ハイブリッド膜及び POCz/Sn ハイブリッド膜を作製した。図4に、POCz/Al ハイブリッド膜(破線)及び POCz/Sn ハイブリッド膜(点線)の UV-vis 吸収スペクトルを示す。なお、実線は、PCz 単独膜のスペクトルである。スペクトルから分かるように、蒸着金属と接触することにより POCz 単独膜に見られるポーラロン吸収(400 nm 及び 850 nm 付近の吸収)が消失し、無色透明化した。これは金属との接触により POCz の脱ドープ反応が生じたことを示すものである。また、POCz/Al ハイブリッド膜よりも POCz/Sn ハイブリッド膜のほうが高い透過率を示すことが分かる。表1に POCz/Al ハイブリッド膜、POCz/Sn ハイブリ

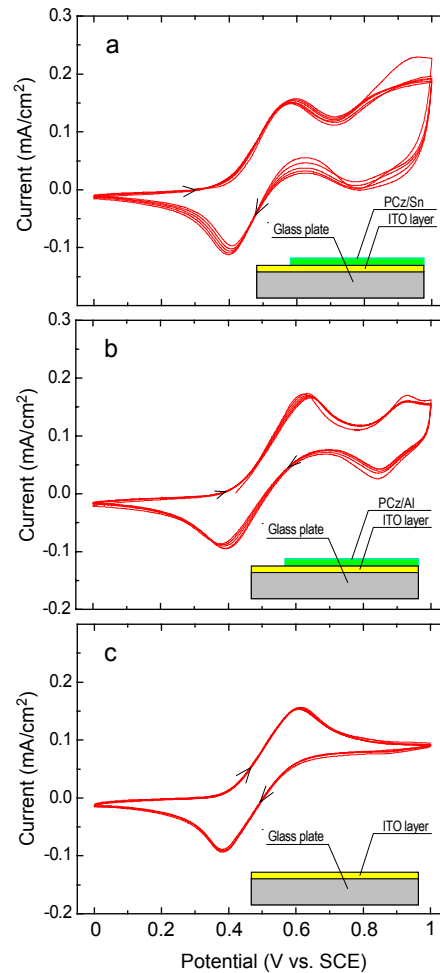


図3 1 mM フェロセンを溶解したジクロロメタン中での電極応答を示す繰り返しサイクリックボルタンモグラム

- a) Sn と PCz 膜のハイブリッド膜電極での応答
- b) Al と PCz 膜のハイブリッド膜電極での応答
- c) ITO 電極での応答 (比較対照データ)

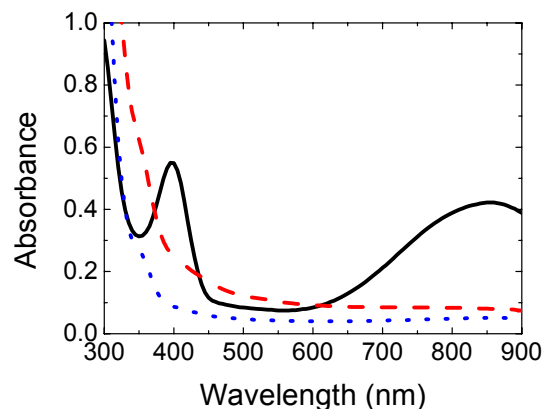


図4 POCz/Al ハイブリッド膜(破線)、POCz/Sn ハイブリッド膜(点線)及びPCz単独膜(実線)のUV-vis吸収スペクトル

ッド膜及び比較対照としての POCz 単独膜の電気伝導度を示す。ハイブリッド化反応は、電気伝導を担うポーラロンの消失反応を伴うのにもかかわらず、ハイブリッド膜は元の POCz 単独膜と同等かそれ以上の電気伝導度を示した。金属原料として Sn を用いた場合、POCz 膜中には電気伝導性を有する酸化あるいは水酸化スズ微粒子が分散されている。そしてその微粒子がパーコレーション導電し、その効果がポーラロンの消失による伝導度低下の効果を上回ったために伝導度が増加したものと解釈している。

表1 POCz/Al ハイブリッド膜、POCz/Sn ハイブリッド膜及び PCz 単独膜の電気伝導度 σ

試料	σ (S/cm)
POCz/Al 膜	2.2×10^{-5}
POCz/Sn 膜	7.5×10^{-4}
POCz 単独膜	2.4×10^{-5}

次に、3節で述べた金属を投入する方法に従い、液相ハイブリッド化反応により、無色透明導電膜形成のためのインクを形成した。そして、そのインクをガラス基板上に塗布することによりハイブリッド膜を作製した。導電性ポリマー材料としては POCz を用いた。また、金属材料としては Sn を用いた。こうして形成された POCz/Sn ハイブリッド膜の UV-vis 吸収スペクトルを図5に示す。なお、図中には比較対照のために POCz 単独膜のスペクトルも同時に示した。金属片投入によってポーロン吸収 (400 及び 850 nm 付近の吸収極大) が消失しており、液相中でもハイブリッド化が進行することがわかった。また、POCz/Sn ハイブリッド膜の電気伝導度の値を表2に示す。また同様に形成した POCz/Al ハイブリッド膜の値も同時に示す。電気伝導度の値は、蒸着金属膜を接触させる方法と比べておおよそ1桁程度大きな値となった。これは、液相ハイブリッド化反応が、自由度の高い液体中で行われたために、電気伝導パスが3次元方向にわたってつながったためと解釈している。これに対して、蒸着金属を接触させる方法では、ハイブリッド化反応の中間種と考えられる金属イオンの拡散が膜厚方向で優先されることが予想される。従って、膜面内方向の伝導パス形成が不十分となり、比較的低い電気伝導度を示したものと推定される。図6に、本手法で得られた POCz/Sn ハイブリッドフィルム の典型例を示す。ガラス基板 (a) 及びポリエステルシート (b) 上にコートされ、良好な無色透明性を実現しているのがわかる。

表2 POCz/Al 液相ハイブリッド膜、POCz/Sn 液相ハイブリッド膜及び PCz 単独膜の電気伝導度 σ

試料	σ (S/cm)
POCz/Al 膜	4.5×10^{-4}
POCz/Sn 膜	5.8×10^{-3}
POCz 単独膜	2.4×10^{-5}

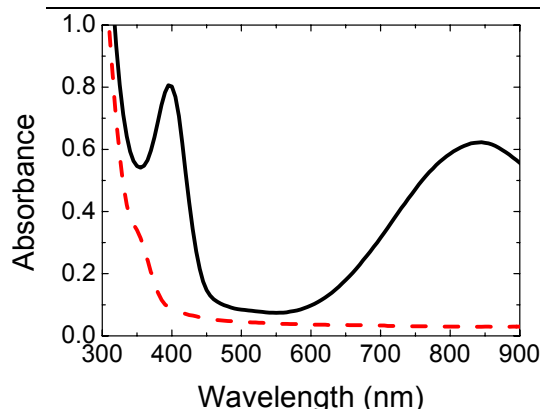


図5 POCz/Sn 液相ハイブリッド膜 (点線)及び PCz 単独膜(実線)の UV-vis 吸収スペクトル。

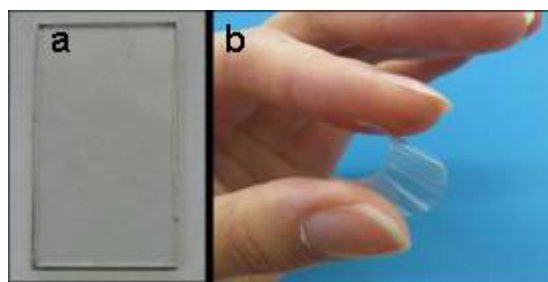


図6 ガラス板(a)及びポリエステルシート(b)上に塗布された POCz/Sn 液相ハイブリッド膜。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① K. Hoshino, K. Takizawa, M. Kubo, K. Murashiro, N. Aoki, Y. Ochiai, H. Masu, Electrosynthesis of Conducting Mixed-Valence 9,9'-Dimethyl-3,3'-bicarbazyl Rectangular Nanotubes, RSC Advances, 査読有り, 2 巻, 2012, 4072-4074, DOI:10.1039/C2RA01029A

- ② 星野勝義, 導電性ポリマー材料のイノベーション, 化学とマイクロ・ナノシステム, 査読無し,

10 卷, 2011, 12-18.

- ③ K. Hoshino, N. Yazawa, Y. Tanaka, T. Chiba, T. Izumizawa, M. Kubo, Polycarbazole Nanocomposites with Conducting Metal Oxides for Transparent Electrode Applications, ACS Applied Materials & Interfaces, 査読有り, 2 卷, 2010, 413-424, DOI: 10.1021/am200260v

[学会発表] (計 14 件)

- ① 星野勝義, 電気を通すプラスチックのイノベーション, 千葉大学化学教育懇談会, 2011. 12. 9 (千葉大学松韻会館).
- ② 星野勝義, 導電性機能材料のイノベーション—透明導電材料と空中窒素固定材料への展開—, 近畿化学協会機能性色素部会・エレクトロニクス部会東京地区合同公開講演会, 2011. 11. 10 (化学会館 7F ホール).
- ③ T. Tokuda, K. Murashiro, M. Kubo, K. Hoshino, Template-Free Chemical Synthesis of Conducting Polycarbazole Nanowires, International Conference on Imaging and Printing Technologies, 2011. 8. 17-20 (Bangkok, Thailand).
- ④ 星野勝義, 導電性ポリマー材料のイノベーション, 第 23 回化学とマイクロナノシステム研究会, 2011. 6. 10 (千葉大学西千葉キャンパス けやき会館ホール).
- ⑤ 久保美菜子, 星野勝義, ポリカルバゾール誘導体薄膜の透明化とその特性, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011. 5. 25-27 (大阪国際会議場).
- ⑥ 星野勝義, 新規な透明導電性フィルム・インク材料の形成と物性, 2011 年度第 1 回「P&I」・「E&S」共催シンポジウム, 2011. 5. 24 (東京 DICビル 17 階大会議室).
- ⑦ 千葉丈士, 久保美菜子, 星野勝義, 常温液体金属を用いた有機透明導電性フィルムの開発, 電気化学会第 78 回大会, 2011. 3. 29-31 (横浜国立大学).
- ⑧ 星野勝義, 電気化学的手法を用いるフレキシブル透明導電ナノ構造材料の創製, BAS セミナー, 2010. 11. 5 (東京・すみだ曳舟文化センター).
- ⑨ 星野勝義, 腐食反応により創製されるフレキシブル透明導電材料, 技術情報協会セミナー, 2010. 6. 23 (東京・きゅりあん).
- ⑩ 草野佳祐, 泉澤勇昇, 久保美菜子, 星野勝義, 金属と化学重合導電性ポリマーから形成される透明導電性材料, 日本画像学会年次大会 (通算 105 回), 2010. 6. 9-11 (東京・きゅりあん).
- ⑪ 千葉丈士, 泉澤勇昇, 久保美菜子, 星野勝義, 低融点金属と電解重合導電性ポリマーフィルムから形成される透明導電性

フィルム, 日本画像学会年次大会 (通算 105 回), 2010. 6. 9-11 (東京・きゅりあん).

- ⑫ 星野勝義, 新規な有機系透明導電材料の作製と物性 (特別講演), 電気化学会第 77 回大会, 2010. 3. 29, (富山大学).
- ⑬ 草野佳祐, 泉澤勇昇, 久保美菜子, 星野勝義, 化学重合法を用いた有機透明導電性ハイブリッド材料の開発, 2009 年電気化学秋季大会, 2009. 9. 10, (東京農工大).
- ⑭ 千葉丈士, 泉澤勇昇, 久保美菜子, 星野勝義, 熔融金属を用いた有機透明導電性ハイブリッドフィルムの開発, 2009 年電気化学秋季大会, 2009. 9. 10, (東京農工大).

[図書] (計 2 件)

- ① 星野勝義 (共著), 透明導電膜・フィルムの高透明・低抵抗化と耐久性向上, 中村彰宏 編, 技術情報協会, 2010. 9. 30, 第 2 節 [7] pp. 235-253.
- ② 星野勝義 (共著), 大学発 独創ベンチャーに挑む (分担), 千葉大学ベンチャービジネスラボラトリー 編, 日刊工業新聞社, 2011. 1. 25, pp. 63-126.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ①
名称: 有機透明導電体、有機透明導電体形成用インク及びそれらの製造方法
発明者: 星野勝義ほか
権利者: 千葉大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-107096
出願年月日: 2009 年 4 月 24 日
国内外の別: 国内
- ②
名称: Organic Transparent Electroconductive Material, Ink for forming Organic Transparent Electroconductive Material, and Methods for Producing Them
発明者: K. Hoshino ほか
権利者: 千葉大学
種類: 特許
番号: U. S. Patent 12/765, 181
出願年月日: 2010 年 4 月 22 日
国内外の別: 国外
- ③
名称: ポリカルバゾール誘導体含有組成物及び該組成物からなる透明導電体
発明者: 星野勝義ほか
権利者: 千葉大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-262442
出願年月日: 2011 年 11 月 30 日
国内外の別: 国内

④

名称：ポリカルバゾール誘導体含有組成物及び該組成物からなる透明導電体

発明者：星野勝義ほか

権利者：千葉大学

種類：特許

番号：特願 2011-262460

出願年月日：2011年11月30日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

[その他]

①新聞報告，日本経済新聞（朝刊），平成22年3月27日（土）掲載，「曲げやすい液状導電膜」

ホームページ等

<http://hoshino-nanoelectrochem.tp.chiba-u.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星野 勝義 (HOSHINO KATSUYOSHI)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：50192737

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

熊本 卓哉 (TAKUYA KUMAMOTO)

千葉大学・大学院薬学研究科・准教授

研究者番号：50292678

関 宏子 (HIROKO SEKI)

千葉大学・分析センター・准教授

研究者番号：60114245

佐治 哲夫 (TETSUO SAJI)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60142262