

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360305

研究課題名(和文) 導電性高分子を用いた透明導電性薄膜材料の開発

研究課題名(英文) Development of transparent thin-film-composites with the use of conductive polymers

研究代表者：

小長谷 重次 (KONAGAYA SHIGEJI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30418785

研究成果の概要(和文)：PAS/PVA/ナノ粒子複合体において、種々のナノ粒子が複合体の表面抵抗率に与える影響を検討し、主として、以下の結論を得た。

(1) 充填ナノ粒子の種類により PAS/PVA/ナノ粒子複合体の表面抵抗が異なり、TiO<sub>2</sub> 粒子、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子共に非導電性であるが、TiO<sub>2</sub> 粒子は導電性向上効果が大きい、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は、導電性の低下を招く。また、ITO は導電性粒子にもかかわらず、TiO<sub>2</sub> に比して導電性向上効果が低い。

(2) TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO 粒子の水分散体のゼータ電位は、PAS 滴下に伴い正の値から負の値に変化し、その変化量は TiO<sub>2</sub> 系の方が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系より大きく、粒子種により PAS 吸着性が異なることを見出した。その結果、粒子への PAS の吸着構造が、PAS/PVA/ナノ粒子複合体中の PAS 分子導電ネットワークの形成に関与していると推察される。

研究成果の概要(英文)：The effect of nano-particles on the conductivities of PAS/PVA/nano-particles was studied. The following conclusion was gotten in this study.

(1) Addition of inorganic nano-particles (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ITO) into PAS/PVA composites influenced their conductivities. TiO<sub>2</sub> particle was the most effective for the increase of the conductivity of PAS/PVA composites among the examined nano-particles.

(2) The increase of conductivity of the PAS/PVA/nano-particles composites is possibly related to PAS adsorbability of the filled nano-particles. The model experiment with the use of electrophoresis instrument suggested that moderate (weak) PAS adsorbability of TiO<sub>2</sub> is effective for the formation of PAS molecule extended layers and PAS networks, resulting in the increase of the conductivity of the PAS/TiO<sub>2</sub> composites. ITO has a strong adsorbability to PAS molecules, but ITO exhibits a gradual increase of conductivity. The slight increase of the conductivity of PAS/PVA/ITO is attributable to the excellent conductivity of ITO particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,200,000	3,660,000	15,860,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：複合材料

科研費の分科・細目：材料工学 複合材料・物性

キーワード：複合材料、複合高分子、導電性高分子、ナノ粒子、透明導電

1. 研究開始当初の背景  
透明性と導電性を兼ね備える透明導電性薄膜はタッチパネルやディスプレイ関連に多

用されている。例えば、液晶テレビやプラズマディスプレイに用いられる透明電極、電磁波カット・帯電防止膜、反射防止・帯電防止

膜がある。透明導電性薄膜はATOやITOなどの電子導電性材料を基材面に真空装置を用いて薄膜を形成する乾式法と、ITOなどの導電性粒子含有コーティング液（塗布液）をコート・乾燥し導電性薄膜を形成する湿式法がある。湿式法は設備コストが比較的安く、大面積の形成が容易なので研究開発が進んでいるが、着色性、アンチモンの毒性、インジウム供給不足などの問題がある。そこで研究代表者は金属並みの導電性を有する導電性高分子に着目し、導電性高分子の透明導電性薄膜材料への応用につき検討してきた。

最近、研究代表者は水溶性導電性高分子（スルホン化ポリアニリン（以下PASと略す））とポリエステルナノ粒子の水分散体（水分散性ポリエステル）との混合体が透明導電性薄膜材料になることを見出し、さらに本材料をポリエステルフィルムにコート・積層し、透明性及び帯電防止性に優れた高制電性PETフィルムを上市した。透過型電子顕微鏡によるPET表面導電層断面の緻密な観察の結果、優れた導電性は、ナノ粒子周囲に効率よく形成された導電性高分子ネットワークに基づくことを明らかにした。

研究代表者の提案したコンセプトはまだ初期段階であり、本研究ではこのコンセプトをさらに発展・拡張し、導電性高分子を用いてATOやITO系並の透明導電性薄膜材料を開発する。

## 2. 研究の目的

本研究では、前述のコンセプトの確固たる実証かつ拡張、ITO材料代替となる透明導電性薄膜材料の開発、さらにフィルムや繊維への応用を目指し、以下の点を明らかにする。

(1) 導電性高分子ネットワーク形成に及ぼすナノ粒子の効果

有機性または無機性ナノ粒子を水溶性あるいは有機溶媒溶解性導電性高分子系に添加し、各ナノ粒子の種類、量が導電性に与える影響を明確にし、導電性向上に最適なナノ粒子を提案する。

(2) 導電性高分子複合材料系における導電性ナノ粒子の効果

ナノ粒子充填導電性高分子複合材料系内の導電ネットワークを効率的に形成させるため、導電性高分子と電子移動の可能性がある導電性ナノ粒子の添加につき検討する。

(3) 上記複合材料においてナノ粒子の導電性向上機構解明

導電性高分子とナノ粒子との相互作用を解析し、導電性向上の機構を解明する。

## 3. 研究の方法

(1) 微粒子充填導電性高分子複合材の作製

5 wt% PAS 水溶液中に、所定量の Tab.1 のナノ粒子( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ITO)、10 wt% PVA 水溶液、そして蒸留水の順序で添加し、固形成分濃度 10 wt% の PAS/PVA/ナノ粒子混合水溶液を調製し、湿式微粒化装置アルテマイザー（株）スギノマシン製にて処理した。処理液を PET フィルム上に塗布し、110°C の定温乾燥機にて 2.5 時間乾燥したのち、塗膜表面の導電性（表面抵抗）測定に供した。

Tab.1 Characteristics of nano-particles

Material	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	ITO
Crystal form	Anatase	$\gamma$ -type	-
Conductivity (S/cm)	$10^{13}$ - $10^{14}$	$10^{15}$	$10^3$
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.90	3.90	7.1
Refractive index	2.5	1.8	2.0
Diameter of primary particle (nm)	7	13	30
Average diameter of particle in coating solution (nm)	189	147	150
Specific surface (m <sup>2</sup> /g)	-	100	-
Additive	Hydrochloric acid	-	-

(2) 表面抵抗測定

表面抵抗計（Model 152（トレックジャパン（株）製）、またはロレスタ（三菱化学（株）））にて、二重リングプローブ（152-CR）を用いて、塗膜面の表面抵抗を測定した。測定条件は、25°C、湿度 40~60% で、試験電圧 10 V、プローブ静置時間 1 分間とし、3 点の測定値の平均値を表面抵抗値として採用した。

(3) ゼータ電位測定

ゼータ電位・粒径測定システム ELSZ-2（大塚電子（株）製）を用いて、ナノ粒子の 0.02% 水分散体中に PAS 0.5 wt% 水溶液を、PAS/ナノ粒子重量比 0~2 の範囲まで滴下し、ナノ粒子のゼータ電位変化を測定した。

## 4. 研究成果

(1) PAS/PVA/ナノ粒子においてナノ粒子が表面抵抗率に与える影響

PAS/PVA/ナノ粒子における、各ナノ粒子の重量濃度と表面抵抗率との関係を Fig.1 に示した。PAS/PVA/ $\text{TiO}_2$  複合体の表面抵抗率は  $\text{TiO}_2$  微粒子の充填濃度と共に低下し、30 wt% において最低値  $6 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$  を示した。他方、PAS/PVA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合体の表面抵抗率は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒子濃度の上昇に伴い上昇した。ITO は導電性を有するにもかかわらず、その導電性向上効果は低かった。このように  $\text{TiO}_2$  が導電性向上に最も有効であることを見出した。

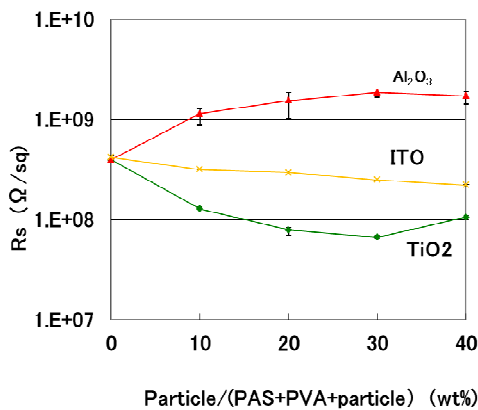


Fig.1 Surface resistivity versus weight ratio of particle to the composites (PAS/PVA=15/85 [g/g])

(2) PAS/ナノ粒子分散系のゼータ電位挙動

無機微粒子水分散体への PAS 水溶液滴下時のゼータ電位挙動を Fig.2 に示した。PAS 未添加である TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び ITO 微粒子水分散体のゼータ電位は +40 mV 以上である。PAS/ナノ粒子重量比の上昇に伴い、ゼータ電位は低下した。重量比 PAS/ナノ粒子比が 0.1 以上では、ゼータ電位は負の値を、PAS/particle 比が 0.7 以上では、-50 mV 前後の一定値を示した。PAS 添加に伴うゼータ電位変化は ITO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> の順で低下した。

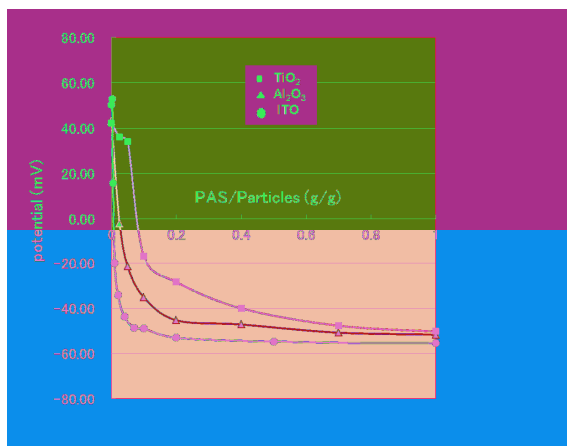


Fig.2 Zeta-Potential versus PAS weight ratio to particles in the water colloidal solution

(3) ナノ粒子の導電性向上機構について

PAS/PVA/ナノ粒子複合体の表面抵抗率は、充填無機微粒子の種類、量により異なることが明らかとなった。これは PAS/PVA/ナノ粒子の表面抵抗率が、PAS と粒子間あるいは粒子-粒子間に働く何らかの相互作用に起因すると推定される。微粒子への PAS の吸着性を測るため、PAS/微粒子水分散系のゼータ電位挙動を測定したところ、TiO<sub>2</sub> 微粒子、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

微粒子水分散体への PAS 水溶液の滴下量が増すに従い、ゼータ電位は正值から負値に変化した。このゼータ電位の変化は、微粒子への PAS の吸着の結果である。更に、PAS 滴下量に伴う TiO<sub>2</sub> 微粒子のゼータ電位の変化量は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子と比較して小さかった。このことは TiO<sub>2</sub>-PAS 間の相互作用が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PAS 間のそれと比較して弱いと考えられる。

PAS/PVA/ナノ粒子において、微粒子により導電性に差が生じる原因を以下に考察した。

PAS との相互作用が比較的弱い TiO<sub>2</sub> 微粒子は、疎であるが厚い PAS 吸着層を形成し、PAS/PVA/TiO<sub>2</sub> において、PAS 分子鎖間の接触が起こりやすく、PAS の導電ネットワークが発達すると考えられる。(Fig.3 中央) 他方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子は PAS との吸着が強く、粒子表面に密であるが薄い PAS 層を形成するため、周囲の PAS 分子鎖と接触、絡みが起こりがたく導電性も向上せず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子は TiO<sub>2</sub> 微粒子より導電性向上効果が小さいと考えられる。(Fig.3 右) ITO は PAS 吸着が非常に強いので導電性向上への寄与は全くないと推定されるが、ITO に導電性があるため、添加量とともに導電性が若干向上したと考えられる。このように PAS-微粒子間の吸着性が PAS/PVA/ナノ粒子複合体の導電性に関連していると推察される。

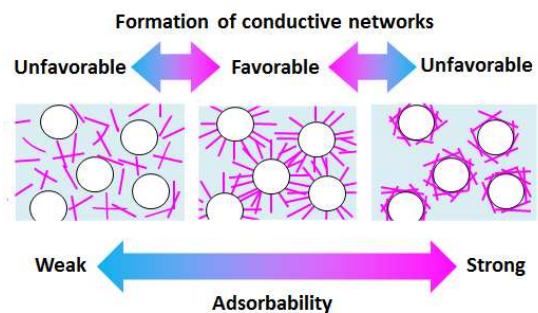


Fig.3 Probable mechanism of the effect of particles on the conductivity of PAS/PVA/particles composites

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 8 件)

- ① S. Konagaya, M. Terada, T. Yamada, K. Sanada, Conductivity of conductive polymer composites with nano-particles, Proceedings of International conference on interfaces and interphases in multicomponent materials (IIMM2010), CD-ROM

- ② K. Sanada, S. Konagaya, Finited element analysis of effective electric conductivity of conducting polymer composites with TiO<sub>2</sub> nano-particles, Proceedings of International conference on interfaces and interphases in multicomponent materials (IIMM2 010), CD-ROM
- ③ S. Konagaya, M. Terada, M. Mutoh, T. Yamada, Effect of organic and inorganic particles on conductivity of water soluble conductive polymer-polyvinyl alcohol composites, Proceedings of PP-26 the polymer processing society annual meeting (2010), Flush Memory

〔学会発表〕(計 12 件)

- ① 寺田真利子、小長谷重次、多田薫、山田敏郎、微粒子充填導電性高分子複合材の導電性に関する研究、第 18 回フィラーションポジウム、2010 年 11 月 16 日、三重県鳥羽市エクシブ鳥羽アネックス
- ② 小長谷重次、導電性高分子複合材料の開発-微粒子充填効果-、第 78 回千葉地域活動高分子研究交流講演会、2010 年 6 月 15 日、千葉大学

〔図書〕(計 1 件)

小長谷重次、他、(株)技術情報協会、透明導電膜 フィルムの高透明・低抵抗化と耐久性向上、2010、184-194

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

①名称：導電性組成物および導電体

発明者：鶴澤正志、入山浩彰、小長谷重次

権利者：三菱レイヨン、名古屋大学

種類：特許

番号：特願 2008-179117

出願年月日：平成 20 年 7 月 9 日

国内外の別：国内

②名称：セルロースナノファイバーの分散体

発明者：小長谷重次、尾塩岳治

権利者：名古屋大学、スギノマシン

種類：特許

番号：特願 2010-194317

出願年月日：2010 年 8 月 31 日

国内外の別：国内

③名称：導電性組成物

発明者：小長谷重次、入山浩彰、小倉孝太、

尾塩岳治

権利者：名古屋大学、三菱レイヨン、スギノ

マシン

種類：特許

番号：2011-101942

出願年月日：平成 23 年 4 月 28 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小長谷 重次 (KONAGAYA SHIGEJI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30418785

### (2) 研究分担者

真田 和昭 (SANADA KAZUAKI)

富山県立大学・工学部・准教授・

研究者番号：20363872

### (3) 連携研究者

松本 明博 (MATSUMOTO AKIHIRO)

大阪市立工業研究所・有機材料研究部・主

幹

研究者番号：40416285