

導電性高分子塗料の開発

信越ポリマー(株) 吉田 一義

Kazuyoshi Yoshida

1. はじめに

近年、新興国の台頭により有限に偏在する鉱山資源の不足が深刻になってきている。特にインジウム、ニッケル、タングステンなどレアメタルといわれる金属は、今後数年から数十年の間に枯渇すると予想され、価格もここ数年で数倍に跳ね上がってきているものもある。日本でも経済産業省が2007年、「希少金属代替材料開発プロジェクト」を立ち上げ、インジウム、ディスプロシウム、タングステンの3種のレアメタルについて代替材料を開発する計画を発表している¹⁾。

導電性高分子は石油を原料とする有機物質からなるにも関わらず、電気を通す物質として知られ、2007年の白川博士のノーベル賞受賞により、金属にほぼ匹敵する導電性を有するフィルム状のポリアセチレンの存在が全世界に知れわたった。レアメタルの1つであるインジウムは、透明電極材料用途に広く使用される酸化インジウム (ITO) と

しての需要が最も大きい。

電気を通す電極材料である導電性高分子は、この酸化インジウムに代替可能性の高い材料として近年大いに注目を集めてきている。

2. 導電性高分子の種類²⁾

一般的な導電性高分子の構造を図1に示す。いずれも、分子構造中に π 共役構造を有し、高分子化することによって π 共役系を成長させている。通常、表1に例として示されるような「ドーパント」と呼ばれるアクセプター分子、またはドナー分子をドーピングすることによって導電性を発現させる。

3. 溶媒溶解性の付与方法

導電性高分子は、ポリアセチレンに代表されるように π 共役系が高度に成長した高分子であり、

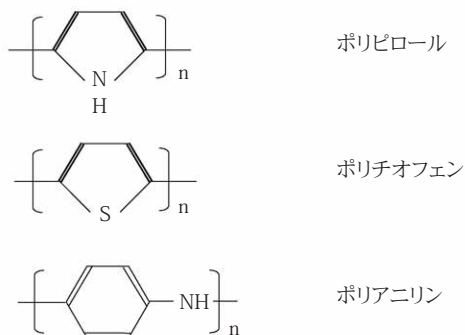


図1 一般的な導電性高分子

表1 ドーパントの例

ドナー	
アルカリ金属	Li, Na, K, Cs等
アルキルアンモニウムイオン	テトラエチルアンモニウム等
アクセプター	
ハロゲン類	Br ₂ , I ₂ , Cl ₂ 等
ルイス酸	BF ₃ , PF ₅ , AsF ₅ , SbF ₅ , SO ₃ 等
プロトン酸	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , HF, HCl, FSO ₃ H, CF ₃ SO ₃ H等
遷移金属ハライド	FeCl ₃ , MoCl ₅ , SnCl ₄ 等
有機物質	TCNQ (テトラシアノキノジメタン) 等

古くから知られている半導体である。しかし、いかなる溶媒にも溶解せず、また融点を持たないという、いわゆる不溶不融の性質を持っていることから、加工性が悪く工業的な応用が困難であるために、あまり注目されていなかった。

しかしながら数多くの研究により、導電性高分子を有機溶媒に溶解または水溶媒に分散するなど、実質的にもしくは見かけ上で溶液として得られる導電性高分子が得られるようになり、これにより工業化への利用が広がってきている。導電性高分子への溶剤溶解性の付与方法の一例として2つの方法を紹介します。

3.1 置換基を用いる方法²⁾

導電性高分子を構成するモノマーに直接置換基を導入して、有機溶媒溶解性や水溶解性を与える方法であり、図2に示すような構造が知られている。

チオフェンの3位にアルキル基を導入したポリ3-アルキル置換チオフェンは、クロロホルム、塩化メチレン等の有機溶媒に溶解し、また分解前に融点を持つ、すなわち熔融溶解することが知られている。さらに、3位にアルキルスルホン酸を導入したポリ3-アルキルスルホン酸チオフェンでは、水となじみやすいスルホ基によって水溶性が得ら

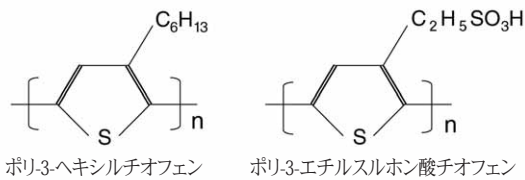


図2 置換チオフェン

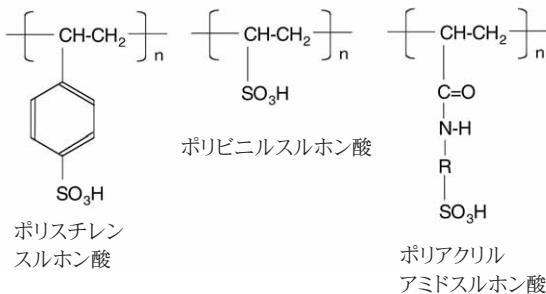


図3 水溶性高分子

れ、同時に自己ドーピングが可能である。

3.2 水溶性高分子ドーパントを用いる方法

水となじみやすいスルホ基を分子中に有するポリマーとして、図3に示すような水溶性高分子をドーパント兼水分散剤として用いることで、水中に導電性高分子を微分散させる方法である³⁾。

図3の水溶性高分子の水溶液中で、導電性高分子を構成させるモノマーを酸化重合させることにより、水溶性高分子が持つスルホ基の一部が導電性高分子にドーピングするとともに水溶性高分子と導電性高分子を一体化させ、残りのスルホ基によって水溶性を与えることで、水中に導電性高分子が数十nmレベルで微分散した溶液が得られる。

4. PEDOT-PSSの特徴⁴⁾

1988年、独BAYER社は水溶性高分子にポリスチレンスルホン酸 (PSS) を用い、導電性高分子モノマーに3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) を用いて図4の構造の水分散ポリチオフェン誘導体 (PEDOT-PSS) を開発し、「BAYTRON[®]」の名称で販売している。

4.1 PEDOT-PSSの利点

このPEDOT-PSSは、非常に優れた特性を持っている。

- ①水溶液である→容易に塗布、形成できる
- ②透明性に優れる
- ③安定性が高い
- ④導電性が良好である

図4の構造を持つPEDOT-PSSは、水溶液（厳密には水分散液）であるために単純な塗布工程で導電性ポリマーの塗膜を形成することができる。さ

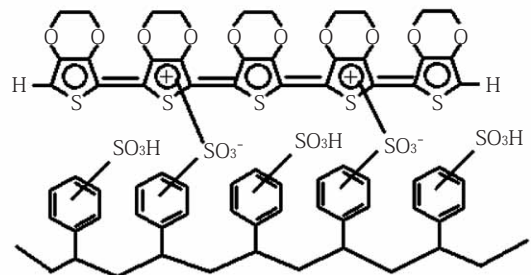


図4 PEDOT-PSS

らに得られた塗膜は透明性に優れ、帯電防止レベルの表面抵抗値を有する膜であれば、全光線透過率は98%以上と、ほとんど外観に影響を与えない。また、水溶性高分子であるPSSをドーパントとしていることが高温雰囲気化での安定性の向上をもたらしている。EDOTの構造は3, 4位を置換基でふさいでいることから2, 5位以外での重合が生じず、 π 共役系の不規則な成長がないために優れた導電性をもたらしている。

4.2 PEDOT-PSSの欠点

上記のように非常に優れた特性を有するPEDOT-PSSだが、工業的に使用する場合、数多くの欠点が見えてくる。

- ①pHが低い→強酸性である
- ②密着性が低い→塗布基材への密着不足
- ③耐湿性が低い→水溶性のため、耐湿性が低い
- ④導電性が低い→帯電防止レベル（1E6乗レベル）の導電性
- ⑤耐光性が悪い→光に弱い
- ⑥水系である→汎用樹脂とは混合しない

PEDOT-PSSはPSSのスルホ基を利用して水溶性とドーピングを行っているため、その水溶液はpH 1～3程度の強酸性である。各種装置の金属部材を侵食するなどの影響が懸念されている。さらにPEDOT-PSSを基材の上に塗布した場合、PSSは製膜成分として働くが、この樹脂は基材への密着性が低い、耐湿性、耐水性が低いといった欠点を有する。このため、各種樹脂による基材密着性、耐湿性、耐水性の付与を行うためにPEDOT-PSSに汎用樹脂を混合することが必要になるが、水系塗料

であるがゆえに汎用樹脂を混合することが困難である。さらに、PEDOT-PSSは導電性に優れるものの、このままではITOを代替できるほどの導電性は持っていない。

5. 導電性高分子塗料「SEPLEGYDA[®]（セプルジーダ）」の特徴

当社では、上記PEDOT-PSSの欠点を補い、工業的に利用が容易な導電性高分子塗料「SEPLEGYDA[®]（セプルジーダ）」シリーズを開発した。

5.1 基本技術

図5に示すように、基本技術として「配合、変性、合成」技術を用いて、pH調節、密着性向上、耐湿性向上、耐光性向上、導電性向上、有機溶剤溶解性付与といった機能を組み合わせることで、種々の工業用途に合った塗料を作製している。

5.2 SEPLEGYDA[®]の種類

SEPLEGYDA[®]は表2に示すように、概して「帯電防止塗料」と「低抵抗導電性塗料」の2種類のタイプに分けられる。前者は、1E6乗レベル以上の表面抵抗率領域で使用され、PEDOT-PSSの欠点を補う機能としてpHの調整、基材密着性の付与、耐湿耐水性付与、耐光性向上、溶剤溶解性付与といった機能のほかに、ハードコート性、撥水性といった新機能を付与したタイプを有する。

基本グレードとして高固形分であり、希釈しても導電性と膜強度を保持する「SEPLEGYDA AS-D」がある。これはいまだ高価な導電性高分子材料ではあるが、ユーザーでの希釈により低コスト

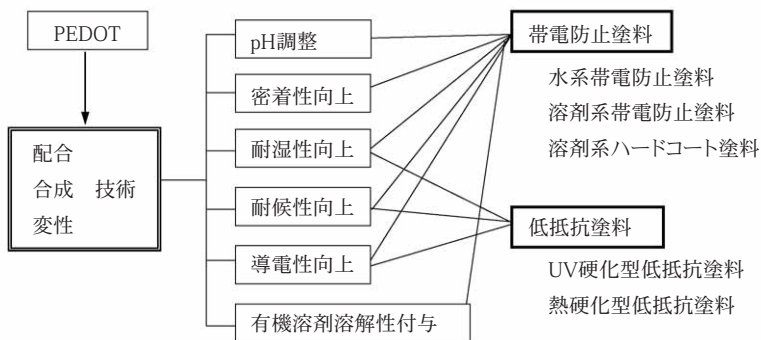


図5 SEPLEGYDAの基本技術

表2 SEPLEGYDAの代表グレード

透明帯電防止塗料	帯電防止塗料	SEPLEGYDA AS-D	耐溶剤性良好
		SEPLEGYDA AS-X	pH中性
	撥水性帯電防止塗料	SEPLEGYDA AS-F	撥水性, 熱乾燥タイプ
		SEPLEGYDA AS-G	撥水性, UV硬化タイプ, 耐溶剤性良好
	帯電防止ハードコート	SEPLEGYDA SAS-R	撥水性ハードコート
		SEPLEGYDA HC-A	溶剤系ハードコート
SEPLEGYDA HC-W		水系ハードコート	
低抵抗 透明導電性塗料	コーティング塗料	SEPLEGYDA OC-X	UV硬化タイプ
		SEPLEGYDA OC-AE	熱硬化タイプ
	パターニング塗料	SEPLEGYDA OC-SC	スクリーン印刷インキ
		SEPLEGYDA OC-U	光パターニング塗料
IPA (イソプロピルアルコール) 溶液		SEPLEGYDA SAS-P	
アクリルモノマー溶液	SEPLEGYDA SAS-AcH		HEA 溶液
	SEPLEGYDA SAS-AcP		PETA 溶液
	SEPLEGYDA SAS-AcD		DPHA 溶液

化が可能な材料である。また、pHが中性に近く、耐溶剤性に優れた「SEPLEGYDA AS-X」。撥水性を付与することで防汚性と帯電防止性を兼ねた「SEPLEGYDA AS-F」, 「SEPLEGYDA AS-G」。帯電防止ハードコート塗料として、溶剤系溶媒の「SEPLEGYDA HC-A」, 水系溶媒の「SEPLEGYDA HC-W」, 撥水性を備えた「SEPLEGYDA SAS-R」がある。

前述のように、PEDOT-PSS水溶液は水分散液であることから各種樹脂との混合ができず、水以外の溶剤への分散液の要望は高い。「SEPLEGYDA SAS-Pシリーズ」はイソプロピルアルコールを分散媒とした溶液で、混合したい樹脂に合わせて導電性高分子の極性が可変である。さらに「SEPLEGYDA SAS-Acシリーズ」はアクリルモノマーを分散媒としている。

低抵抗導電性塗料としては、次節にて紹介する「SEPLEGYDA OCシリーズ」を有する。

6. ITO代替としての「SEPLEGYDA®」

冒頭に述べたとおり、近年、ITO不足が深刻になってきており、ITO代替技術への様々な技術的アプローチが進んできている。導電性高分子は、最も期待されている材料の1つである。

6.1 「SEPLEGYDA® OCシリーズ」の特性

PEDOT-PSSは優れた透明性を有する材料であるが、ITO代替として用いる場合には、耐水・耐溶剤性といった膜強度に欠けることが大きな障害となる。一般的に、PEDOT-PSSの塗膜強度を向上するために水分散性樹脂の混合を行うが、このような絶縁性樹脂の混合はPEDOTの導電性を阻害し、低抵抗を保持しながら膜強度を向上することは困難である。

当社では、特殊な技術を用いることにより、低抵抗を保持しながら優れた膜強度を実現した「SEPLEGYDA OCシリーズ」を展開している。このシリーズの特徴として、以下が挙げられる。

- Wetプロセスにて透明導電膜を形成可能
- 透明性が高い（表面抵抗400Ω～(全光線透過率90%～)）
- 硬化性（UV硬化, 熱硬化）の塗膜である
- 耐環境特性, 特に耐水性, 耐溶剤性に優れる
- パターニングが可能

SEPLEGYDA OCシリーズの基本グレードとしては、表2に示したようにコーティンググレードの「SEPLEGYDA OC-X」（UV硬化タイプ）, 「SEPLEGYDA OC-AE」（熱硬化タイプ）と、パターニング可能な「SEPLEGYDA OC-SC」（スク

耐熱水試験前後の表面抵抗率

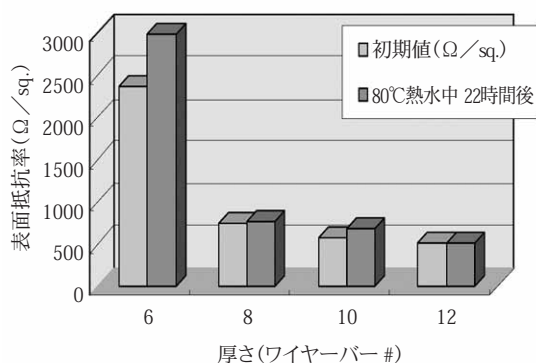


図6 SEPLEGYDA OC-Xの耐熱水性

リーン印刷タイプ)、「SEPLEGYDA OC-U」(光パターニングタイプ)がある。すべてUV硬化や熱硬化の樹脂を用いることで、耐水性・耐溶剤性に優れた塗膜を形成する。例えば、「SEPLEGYDA OC-X」では、80℃の熱水中に22時間浸漬するといった過酷な条件においても抵抗変化はほとんどないことが確認されている(図6)。

6.2 抵抗膜式タッチパネルへの応用

透明導電膜としてのITO利用において、特にPETフィルム上にITOを形成した透明導電フィルムの用途として最も一般的なものが、抵抗膜式タッチパネルである。現状の「SEPLEGYDA OCシリーズ」では液晶回路基板を代替できるほどの低抵抗は達成できていないが、透明導電フィルムとして使用されるITOの表面抵抗率は300~1000Ω程度であり、これに使用されるITOを代替することは可能であると考えられる。

表3に、「SEPLEGYDA OCシリーズ」を塗布

表3 「SEPLEGYDA®」を用いたタッチパネルの主な特性例

		特性
構成	上部電極	有機導電性高分子
	下部電極	ITOガラス
光学特性	550 nm全光線透過率(基材抜き)	94.80%
電気特性	端子間抵抗(5VDC)	900Ω
	絶縁抵抗(25VDC)	20MΩ以上
機械特性	リニアリティ(0.8Rペン/250g)	0.7%以下
	入力荷重	80g以下
	打鍵試験(3Rシリコン/250g)	300万回以上
	格子筆記耐久試験(0.8Rペン/250g)	12万回以上

したフィルムとこれを用いて試作したタッチパネルの特性を挙げる。

6.3 パターニング方法

一般的なITOは透明回路電極として用いられる。ITOの回路を形成する手法として古くからWetエッチングプロセスなどが用いられてきた。導電性高分子がITOの代替として使用されるためには、パターニングプロセスの構築が必須になってくる。「SEPLEGYDA OCシリーズ」には光パターニング塗料の「SEPLEGYDA OC-U」とスクリーン印刷塗料の「SEPLEGYDA OC-SC」をラインナップしている。

「SEPLEGYDA OC-SC」は、従来のスクリーン印刷プロセスでパターニングが可能であり、容易に大量生産できるが、精細な回路の形成には不向きである。「SEPLEGYDA OC-U」はUV硬化性で

【光パターニング図】

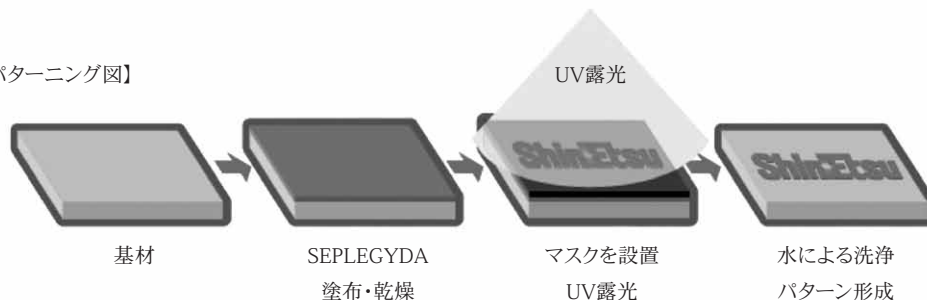


図7 「SEPLEGYDA OC-U」のパターニング方法

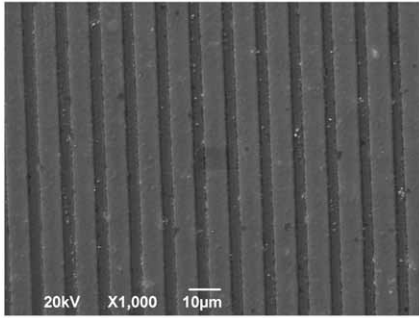


写真1 SEPLEGYDA OC-UのパターンSEM写真

ある性質を利用し、図7に示した手法によりパターンニングを行う。ITOのWetエッチングで用いられるような酸、アルカリを使用せず、水でエッチングが可能である。写真1に示すように10µmピッチのパターン形成が可能であることが確認できている。

7. おわりに

不溶不融とされていた導電性高分子に溶解性が与えられ、変性、合成、配合技術によって様々な機能を付与した塗料とすることで、より工業的実用化に近いものができてきているが、導電性高分

子がITO代替として実用化された例は、まだほんの一部である。一例としてPEDOT-PSSが無機ELの電極材料として携帯機器に採用されており、また、抵抗膜式タッチパネル電極として各社から提案され始めている。

今後、これらが本格的に実用化されるにつれ、より一層の高機能化が求められてくるであろう。導電性高分子が持つフレキシブル性、加工性などの利点を生かしながら、市場要求に従う形で性能を向上していくことで、電子ペーパー電極、太陽電池電極、液晶電極など、ITO代替材料としてのより広い応用を図ることが重要になるとと思われる。

参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ：
<http://www.meti.go.jp/information/downloadfiles/c70301a01j.pdf>
- 2) 吉野勝美編：『導電性高分子の基礎と応用』、アイピーシー（1988）
- 3) 特開昭64-69621
- 4) 特開平7-90060

* この記事は「月刊ディスプレイ2008年5月号」より転載し、加筆・修正を行ったものです。