

導電性高分子を用いた透明電極作製技術に関する研究（第2報）

望月威夫・佐藤貴裕・滝上勇氣^{*1}・近藤貴弘^{*1}・奥崎秀典^{*1}

Reserch of Flexible Transparent Electrodes Production Technology Using Electroconductive Polymer (2nd Report)

Takeo MOCHIZUKI, Takahiro SATO, Yuki TAKIGAMI^{*1}, Takahiro KONDO^{*1} and Hidenori OKUZAKI^{*1}

要 約

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(4-スチレンスルホン酸) (PEDOT/PSS) とエチレングリコール (EG) およびイソプロピルアルコール (IPA) からなる導電性インクを調製し、PET フィルム上にラインパターンニングすることでフレキシブル透明電極を作製した。PEDOT/PSS 50 wt%, EG 10 wt%, IPA 40 wt% で作製した透明電極のシート抵抗 (R_s)、全光線透過率 (TT)、ヘイズの平均値はそれぞれ 208 Ω/\square 、86.3%、3.4%であった。また、テトラエトキシシラン (TEOS) を 6 wt% 以上添加することで、鉛筆硬度 2H を達成した。さらに、得られた PEDOT/PSS フレキシブル透明電極を用い、抵抗膜式タッチパネルを作製し、良好に作動することが確認された。

1. 緒 言

現在、スマートフォンやタブレット、携帯ゲーム機などの端末の普及に伴い、タッチパネルのニーズが拡大している。タッチパネルには従来、酸化インジウムスズ (indium tin oxide : ITO) をスパッタしたガラスが用いられているが、インジウムはレアメタルのため、資源の枯渇が問題視されている。また、発がん性を有することから特定化学物質に指定されている。さらに、真空プロセスを用いることから低コスト化が難しく、硬くて脆いなどの問題もある。そのため、ITO に代わる新規な透明電極材料に関する研究開発が盛んに行われている。例えば、銀ナノワイヤーや銅メッシュのような金属繊維が有力候補として挙げられる。このうち銀ナノワイヤーでは、優れた透明性や電気伝導性を有するものの、高価な銀を用いる点や酸化劣化等の問題がある。一方、酸化亜鉛を用いた透明電極が古くから注目されている。亜鉛はインジウムに比べ資源が豊富で安価であり、ドーピングにより高性能な透明電極の作製が可能であるが、真空プロセスが不可欠である。最近、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンが期待されているが、CNT の分散技術は複雑であり、人体への影響も懸念されている。グラフェンを用いた透明電極も報告されているが、大面積化が難しく電気伝導度もまだ低い等の課題が残されている。そこで、安価でフレキシブル、ウェットプロセスにより製膜可能な導電性高分子への期待が高まっている。

^{*1} 山梨大学

ポリ(4-スチレンスルホン酸)をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT/PSS) は代表的な導電性高分子であり、高い電気伝導性と透明性、優れた耐熱性と安定性を有することから、帯電防止剤や固体電解コンデンサ、有機 EL のホール注入層などに幅広く用いられている。また、PEDOT/PSS はコロイド水分散液として使用可能なことから、ウェットプロセスを用いた成形加工が容易で、プリントエレクトロニクスへの応用が期待されている。そこで本研究では、PEDOT/PSS とエチレングリコール (EG) およびイソプロピルアルコール (IPA) からなる導電性インクを調製し、PET フィルム上に塗布することでフレキシブルな透明電極を作製した。得られた透明電極の電気特性や光学特性を評価するとともに、タッチパネルへの応用について検討した。具体的には、タッチパネルの透明電極に要求される性能である、シート抵抗 (R_s) 500 Ω/\square 以下、全光線透過率 (TT) 80% 以上、鉛筆硬度 2H 以上を達成目標とした。

2. 実験方法

2-1 導電性インクの調整

PEDOT/PSS 単体では要求される仕様 (電気伝導度、透明度等) を満たすことができないため、導電性インクは、電気伝導度を向上させる働きを持ち、二次ドーパントである EG¹⁻⁶⁾、および基板との密着性を高め、膜の均一性を向上させる働きを持つ界面活性剤等である IPA

を加えて調製した。

2-2 フレキシブル透明電極の作製

フレキシブル透明電極は、ラインパターンニング法を用いて作製した (図 1)⁷⁾。ラインパターンニング法は、レーザープリンタによる印刷、導電性インクの塗布、トナーの除去からなるウェットプロセスであり、市販のレーザープリンタを用いて導電性高分子のパターンを作製できることから極めて汎用性が高い手法である。具体的には、電気特性や光透過性評価のための電極パターンを作成し、厚さ 100 μm の PET フィルム (パナック (株), ルミラー-T60) 上に枠を印刷した (図 1a)。次に、プラズマ処理装置 (真空デバイス (株), PIB-20) を用いて PET フィルム表面を親水化処理し、導電性インクをウェット膜厚 20.6 μm のワイヤーバー (コーテック (株)) を用いてバーコートした (図 1b)。乾燥後、トルエン中で超音波洗浄することによりトナーを除去し、フレキシブル透明電極を作製した (図 1c)。

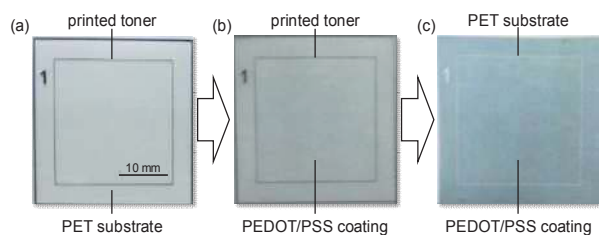


図 1 フレキシブル透明電極作製方法

- a) プリンターによる印刷, b) PEDOT/PSS 分散液塗布
- c) トナー除去

2-3 各種測定

PEDOT/PSS の膜厚 (d) は、トナーを除去した部分を触針式段差計 (D-100, KLA-Tencor) で測定することにより求めた。シート抵抗 (R_s) はロレスタ GP (MCP-T610, (株) 三菱化学アナリテック) を用いて四探針法により測定し、電気伝導度 (σ) を算出した。透明電極の全光線透過率 (TT), 曇り度 (Haze) はヘイズメーター (NDH-7000, 日本電色工業 (株)) により測定し、基板の PET フィルムをリファレンスとして用いた。鉛筆硬度は鉛筆ひっかけ硬度試験器 (KT-VF2378, コーテック (株)) と様々な硬度の鉛筆 (三菱 uni, 三菱鉛筆 (株)) によって評価した。

3. 結果および考察

3-1 電気特性

導電性インクを用いて作製したフレキシブル透明電極の R_s , d , σ を図 2 に示す。各 IPA 濃度において PEDOT/PSS と EG 濃度を变化させたとき、導電性イン

クの組成によらず、PEDOT/PSS 濃度の増加とともに R_s は低下し、20 wt%以上で目標値である 500 Ω/\square 以下をクリアしていることがわかった。さらに、90 wt%における R_s は 100 Ω/\square まで低下した。 σ が 600-800 S/cm とほぼ一定であることから、 d が増加したためだと考えられる。

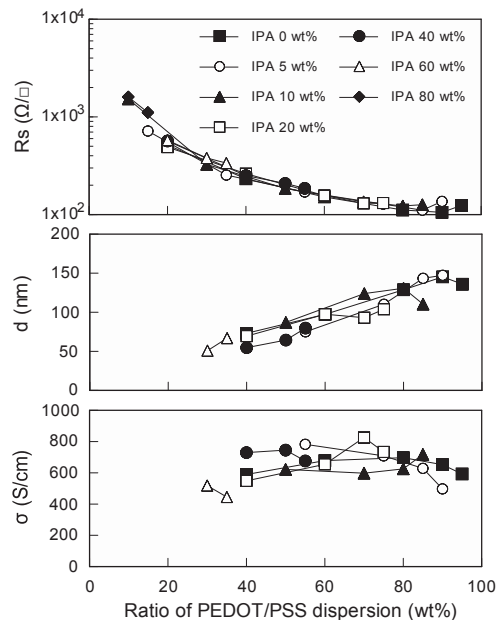


図 2 PEDOT/PSS 濃度とシート抵抗 (R_s), 膜厚 (d) および電気伝導度 (σ)

3-2 光学特性

次に、 TT および Haze を図 3 に示す。PEDOT/PSS 濃度が低い場合、導電膜が薄いため TT は 87% と高いことがわかる。これに対し、40~60 wt% で膜厚の増加に伴い TT は急激に低下したが、ほぼすべての条件で 80% 以上を達成できた。一方、曇り度を表す Haze は 5% 以下であり、これは基板に用いた PET フィルム由来であることが示された。

3-3 機械強度

シート抵抗と透明性のハードルをクリアできたが、タッチパネルとして使用するには高い機械強度が要求される。そこで、様々な組成の導電性インクから作製した透明電極について鉛筆硬度試験を行ったところ、幅広い PEDOT/PSS 濃度にわたり、鉛筆硬度はすべて H であり、目標の 2H を達成できなかった。そのため、本研究ではテトラエトキシシラン (TEOS) に着目した。TEOS は酸性溶液中で加水分解し、ゾルゲル反応によってネットワークを形成する。無機のネットワークが電極膜中に形成されることによって機械強度が向上することが期待された。

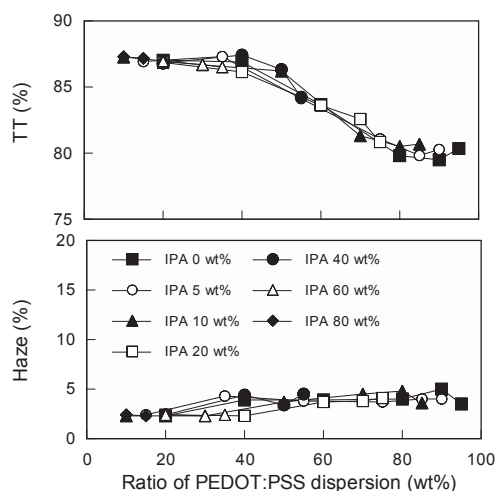


図3 PEDOT/PSS 濃度と全光線透過率 (TT) および曇り度 (Haze)

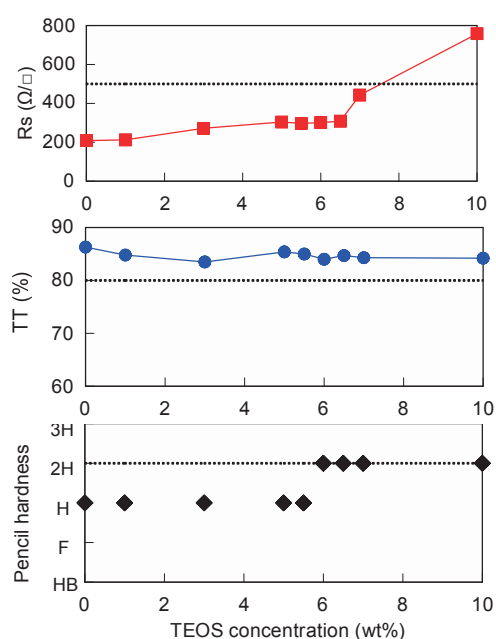


図4 TEOS 濃度とシート抵抗 (R_s) 全光線透過率 (TT) および鉛筆硬度

これまでの電気特性および光学特性評価の結果から、PEDOT/PSS 50 wt%, EG 10 wt%, IPA 40 wt%からなる導電性インクをベースに、TEOS の添加量を変化させて透明電極を作製し、得られた透明電極の R_s , TT および鉛筆硬度を測定した。結果を図4に示す。 R_s は、TEOS 濃度の増加とともにわずかに増加し、7 wt%以上で急激に上昇した。これは、絶縁体であるTEOSのネットワークが増えることで、膜中のPEDOT/PSSが減少し、PEDOT間のキャリア移動が阻害され、電気伝導度が低下したためと考えられる。一方、TEOS濃度が7 wt%以下では R_s は500 Ω/\square 以下であることがわかった。

これに対し、光学特性はTEOSを添加してもほとんど

変化せず、TTは80%以上の高い値を示すことがわかった。これはPEDOT/PSSとTEOSの相溶性が高く、均一なネットワークを形成するとともに、それぞれの屈折率が比較的近いと考えられる。

検討課題である鉛筆硬度については、TEOSの添加により向上することが明らかとなった。TEOS濃度が5.5 wt%以下では鉛筆硬度がHのままであったのに対し、6 wt%以上で2Hを達成した。このように、得られたPEDOT/PSSフレキシブル透明電極は、タッチパネルの透明電極に要求される性能として、シート抵抗500 Ω/\square 以下、全光線透過率80%以上、鉛筆硬度2Hのすべてを達成することができた。

3-4 高分子分散型液晶ディスプレイへの応用

そこで、得られたフレキシブル透明電極を用いて実際に抵抗膜式タッチパネルを作製した。パネル部分のサイズは9 cm×6 cmで、透明性に優れており、パソコンに接続することで、ディスプレイ上に表示され、正常に機能することが確認された。このように、PEDOT/PSS電極を用いることで、タッチパネルの作製に成功した。

4. 結 言

PEDOT/PSSとEGおよびIPAからなる導電性インクを調製し、PETフィルム上にラインパターンニングすることでフレキシブル透明電極を作製した。PEDOT/PSS 50 wt%, EG 10 wt%, IPA 40 wt%で作製した透明電極の R_s , TT, Hazeの平均値はそれぞれ208 Ω/\square , 86.3%, 3.4%であった。また、TEOSを6 wt%以上添加することで、鉛筆硬度2Hを達成した。さらに、得られた透明電極を用い、抵抗膜式タッチパネルを作製したところ、良好に作動することが確認された。

参考文献

- 1) H. Okuzaki, Y. Harashina and H. Yan: *Euro. Polym. J.*, **45**, pp.256-261 (2009)
- 2) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki and T. Sasaki: *Macromolecules*, **45**, pp.3859-3865 (2012)
- 3) S. Ashizawa, R. Horikawa and H. Okuzaki: *Synth. Met.*, **153**, pp.5-8 (2005)
- 4) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu and H. Okuzaki: *Appl. Phys. Lett.*, **99**, pp.143307-143310 (2011)
- 5) T. Murakami, Y. Mori and H. Okuzaki: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **36**, pp.165-168 (2011)
- 6) T. Horii, Y. Li, Y. Mori and H. Okuzaki: *Polym. J.*, in press (2015)
- 7) D. Hohnholz, H. Okuzaki and A. G. MacDiarmid: *Adv. Funct. Mater.*, **15**, pp.51-56 (2005)