

●導電性高分子 SELFTRON[®]の有機溶剤グレードの開発

有機材料研究所 ファインケミカルグループ

松丸慶太郎
林 定快
箭野 裕一

1. はじめに

導電性高分子は、固体電解コンデンサの電解質や光学フィルムなどの帯電防止剤、透明電極等に应用されている。中でもポリ（4-スチレンスルホン酸）をドーピングしたポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT：PSS）は最も成功した導電性高分子の一つであり、約 1000 S/cm と高い電気伝導度を示すことが知られている¹⁻²⁾。一方で、PEDOT：PSS はコロイド粒子の水分散体であるため、極薄膜層の形成や基材の細部への含浸性においては改善要求がある。このような背景の下、我々は水溶性と高い導電性を有する材料探索を進め、新規な自己ドーピング型導電性高分子 SELFTRON を開発した³⁻⁵⁾（図 1）。SELFTRON はこれら特長を活かし、コンデンサ用途を中心に既に商品化している。

一方で、有機溶剤系の塗料や非水系が好ましい太陽電池、有機 EL などでは、水系の導電性高分子は使用できないため、有機溶剤に溶解する界面活性剤やイオン液体などが使用されている。しかしながら、更に高い導電性などのニーズから有機溶剤型の導電性高分子が求められている。

我々は、これらの要求に対応すべく導電性高分子 SELFTRON の有機溶剤グレード SELFTRON A を開発した。なお、本技術の開発目的は、多様な有機溶剤への溶解性と高い導電性を両立する、自己ドーピング型の導電性高分子を提供することである。本技術により、ディスプレイなどの表面ハードコート材や、太陽電池への適応が可能となり、産業と技術革新の基盤のみならず、エネルギー分野においても社会貢献することを目指す。

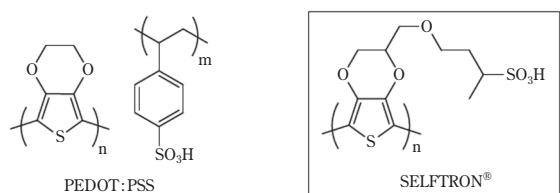


図 1 PEDOT：PSS、及び SELFTRON

2. 有機溶剤グレード SELFTRON A の特長

[1] 溶液特性

1) 評価方法・装置

SELFTRON を出発原料として化学修飾を行うことにより、有機溶剤に溶解する SELFTRON A 固体（以下 SELFTRON A）を得た。SELFTRON A を各種有機溶剤に添加し、室温で攪拌して 1.0 重量%の SELFTRON A 溶液を得た。以下代表例としてアルコール系溶剤の 1-ブタノールの結果を示す。

得られた溶液の特性として、粘度（エー・アンド・デイ社製 振動式粘度計 SV-1A）、及び接触角（協和界面科学社製 自動接触角計 DMo-602）を測定した。接触角測定の基材には、ガラス基板（Corning 社製 Eagle XG）、PET フィルム（東洋紡社製コスモシャイン A4100）、Al 箔（ニラコ社製、純度 99%）を用いた。

2) 結果

SELFTRON A の比較材料としては、市販の PEDOT：PSS 溶液を乾燥して得た固体を用いた。それぞれの固体を 1-ブタノールと混合したところ、SELFTRON A は均一な黒紫色の溶液が得られた（SELFTRON A の 1-ブタノール溶液を以下 SELFTRON A 溶液と表す）。一方、PEDOT：PSS 固体は 1-ブタノールに不溶であり、溶液が得られなかった。この SELFTRON A 溶液を、0.1 μ m メンブレンフィルター（Entergris 社製 Mykrolis Optimizer V-U47 UPE）に通液すると、通液後においても同様の黒紫色の溶液が得られ、SELFTRON A が溶解性に優れることがわかった（表 1）。

粘度は、SELFTRON A の濃度に応じて変化し、濃度 0.5 ~ 2.0 重量%の範囲では、10 mPa·s 以下の値を示した（図 2）。

SELFTRON A 溶液の各種基板に対する接触角の値を表 2 に示す。比較材料としては、SELFTRON 水溶液を用いた。SELFTRON A 溶液はガラス、PET フィルム、Al 箔のいずれの基板でも濡れ性が良好であり、接触角は 15°以下の低い値を示した。このことより、

SELFTRON A 溶液は基板への塗工性に優れることがわかった。一方、SELFTRON 水溶液の各種基板への接触角は 50° 以上と大きな値となった。

[2] 塗膜特性

1) 評価方法・装置

SELFTRON A 溶液の導電率を、以下手法で測定した。SELFTRON A 溶液に対して、10 重量%のエチレングリコールを成膜助剤として混合・攪拌して得られた配合液を、予め UV/O₃ 処理（セン特殊光源社製表面処理装置 PL16-110）した 5 cm 角のガラス基板（前述）上に滴下し、ホットプレート（アズワン社製 DIGITAL HOT PLATE HP-2SA）上でプリバークした

後、 200°C で 60 分間バークした（窒素雰囲気下）。得られた塗膜の表面抵抗率（ $\Omega/\square$ ）を低抵抗率計（三菱ケミカルアナリティック社製ロレスタ-GX MCP-T700）で測定した後、カッター等で塗膜に段差を設け、膜厚計（BRUKER 社製 Dektak XT）で膜厚を測定した。得られた表面抵抗値と膜厚から、次式に従って導電率（S/cm）を算出した。

$$\text{【式】 導電率 (S/cm)} = 1 / [\text{表面抵抗値 } (\Omega/\square) \times \text{膜厚 (cm)}]$$

また耐久性試験として、ガラス基板上に作製した塗膜を恒温恒湿槽（エスベック社製 SH-222、窒素雰囲気下）中に入槽し、耐熱性、及び耐湿性試験を実施した。

表 1 SELFTRON A、及び PEDOT:PSS の 1-ブタノールへの溶解性

導電性高分子	SELFTRON A	PEDOT:PSS
外観		

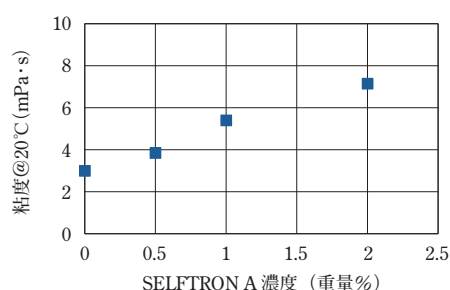
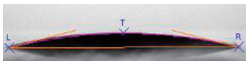
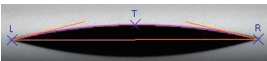
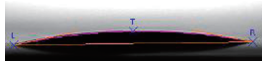
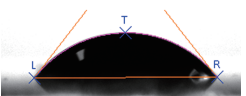
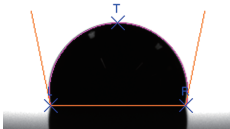
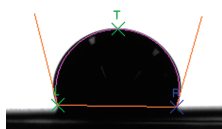


図 2 SELFTRON A 濃度と粘度の関係

表 2 SELFTRON A 溶液、及び SELFTRON 水溶液の接触角

基材	ガラス	PET フィルム	Al 箔
	14°	14°	11°
SELFTRON A 溶液			
	52°	102°	105°
SELFTRON 水溶液			

2) 結果

SELFTRON A 溶液の導電率は、300 S/cm 以上の値を示した。これは、SELFTRON 水溶液の導電率と同程度の値であり、自己ドーピング型の導電性高分子としては世界トップレベルである。

上記の塗膜の耐久性試験として、120℃の耐熱性、及び 60℃、95% RH の耐湿性試験を実施した。300 時間の耐久性試験の結果、導電率の変化率は 1.0 倍前後と、耐久性に優れることがわかった (図 3)。

また、SELFTRON A 溶液と樹脂との混合液から作製した塗膜の物性として、表面抵抗値を測定した。樹脂はポリビニルピロリドン K30 (和光純薬製、以下 PVP) を用い、混合液中の PVP 濃度が 5.0 重量%に、SELFTRON A 濃度が 0.1、0.5、0.8 重量%となるよう混合液を調製した。PVP のみから作製した塗膜の表面抵抗値が $10^{11} \Omega/\square$ となる一方、各混合液から得られた塗膜の表面抵抗値は、SELFTRON A の濃度に応じて $10^5 \sim 10^6 \Omega/\square$ まで低下した (図 4)。

SELFTRON A を 0.8 重量%添加した混合液から得られた塗膜の耐湿性試験 (85℃、85% RH) では、表面抵抗値は 100 時間まで大きな変化はなく、初期値の $10^5 \Omega/\square$ オーダーを維持し、安定であった。

3. 製品形態

これまで SELFTRON A の 1-ブタノール溶液での検討結果を報告したが、その他の溶解可能な溶剤としては表 3 が挙げられる。多様な溶剤に溶解するため、樹脂へ混合する際の選択肢が広がり、様々な応用が期待できる。

SELFTRON A の製品形態は、各種溶剤の 1.0 重量%溶液であり、いずれの溶剤を用いた製品でも外観は黒紫色である。

今回開発した SELFTRON A に加え、水溶液も含めた導電性高分子のグレード一覧を表 4 に示す。

4. 想定用途

SELFTRON A は塗料や樹脂などへの添加剤として期待できる。現在スマートフォンやタブレットの表層にある耐摩耗性を付与するハードコート材は、有機溶剤型が主流である。このハードコート材に帯電防止能を付与する際は、有機溶剤に溶解する界面活性剤などを添加する手法が用いられている。しかし、デバイスの高性能化に伴い材料自体にも、従来より低い表面抵抗値など、これまで以上の性能が求められている。こ

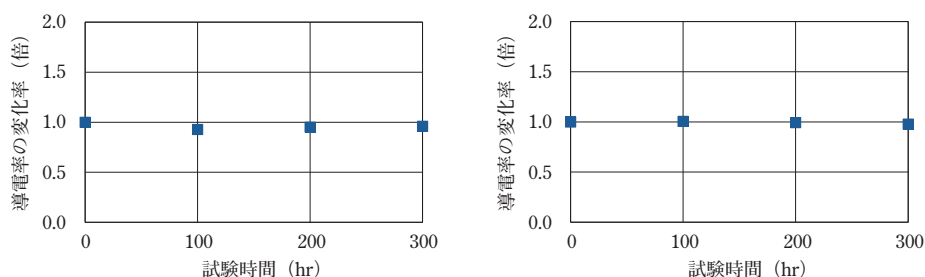


図 3 左) SELFTRON A 塗膜の耐熱性試験結果 右) SELFTRON A 塗膜の耐湿性試験結果

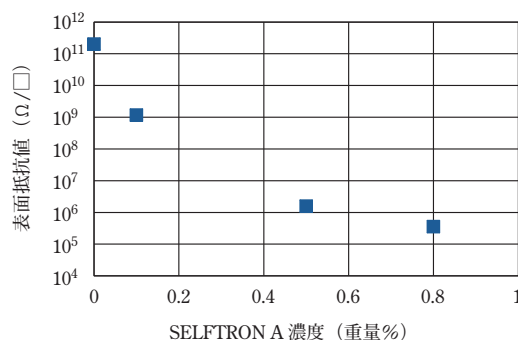


図 4 SELFTRON A 濃度と表面抵抗値

表3 提供可能な溶剤一覧 (代表例)

溶剤種	具体例
アルコール	2-プロパノール、1-ブタノール
ケトン	メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン
グリコールエーテル	プロピレングリコールモノメチルエーテル
その他	トルエン

表4 グレード一覧

グレード名称	SELFTRON A	SELFTRON S	SELFTRON H
概要	有機溶剤グレード	標準グレード	高導電グレード
導電率 (S/cm)	100~300	300	600~800
濃度 (重量%)	1.0	2.0	1.2
粘度 (mPa・s)	有機溶剤毎に異なる	50	50
製品形態	有機溶液	水溶液	水溶液

	界面活性剤	水系導電性高分子	SELFTRON A
構造	ハードコート +界面活性剤 (有機溶剤系) 基材	ハードコート (有機溶剤系) 導電性高分子 (水系) 基材	ハードコート +SELFTRON A (有機溶剤系) 基材
プロセス	○	△	○
高性能化	△	○	○

図5 ハードコート層への帯電防止付与

のニーズに対応するため、ハードコート層とは別に、導電性に優れる水系の導電性高分子層を成膜する手法も用いられている。これにより高性能化は達成するが、積層によるプロセスの煩雑化などの課題がある。SELFTRON Aは、有機溶剤に溶解し、且つ高い導電性を有するため、工数を増やすことなく帯電防止能の向上が可能である（図5）。

また、エネルギー分野への適用も期待できる。高効率とフレキシブル化可能な点が特長のペロブスカイト太陽電池の場合、水系の導電性高分子では発電層が水へ溶解するため、太陽電池作製時の積層順が制限される。しかし非水系の材料である SELFTRON A を用いることにより、積層プロセスの自由度が上がるため、構造や基材などの選択肢が増え、ペロブスカイト太陽電池の特長を最大限活用できると考えている。

5. まとめ

SELFTRON 水溶液を出発原料とし、有機溶剤に溶解する SELFTRON A を新たに開発した。

SELFTRON A は 1-ブタノールをはじめとした多くの有機溶剤に溶解し、高い導電率を示した。また、各種基材への濡れ性や、耐久性にも優れている。多様な有機溶剤への溶解性と高い導電性を両立する特長から、有機系の塗料や樹脂など様々な材料への添加剤の効果も期待できる。

今後は導電性向上の検討をさらに進め、幅広い用途への適用が可能な製品を開発していく。これらの製品を通じて、既存技術の高性能化や新規技術の創出などの技術革新を進めていき、安心安全な社会の発展に貢献していきたいと考えている。

6. 文献

- 1) 株式会社情報機構、PEDOT の特性・合成手法デバイス応用 (2011)
- 2) サイエンス & テクノロジー、PEDOT の材料物性とデバイス応用 (2012)
- 3) 箭野裕一、西山正一、林 定快、東ソー研究・技術報告、61、67-76 (2017)
- 4) Hirokazu Yano, Kazuki Kudo, Kazumasa Marumo and Hidenori Okuzaki, Science Advances 12 Apr 2019:Vol. 5, no. 4, eaav9492
- 5) 国際公開特許 WO2014 / 007299 (東ソー株式会社)