

# 導電性高分子を用いた透明電極作製技術に関する研究

望月威夫・佐藤貴裕・奥崎秀典<sup>\*1</sup>

## Research of Flexible Transparent Electrodes Production Technology Using Electroconductive Polymer

Takeo MOCHIZUKI, Takahiro SATO and Hidenori OKUZAKI<sup>\*1</sup>

### 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 水分散液が 80~95 wt% において、電極膜厚、シート抵抗 ( $R_s$ )、電気伝導度、全光線透過率 (TT)、ヘイズの平均値はそれぞれ 101 nm, 160  $\Omega/\square$ , 630 S/cm, 95.5%, 1.3% であった。また、面内均一性も高く、透明電極として優れた電気・光学特性を有することがわかった。さらに、得られた PEDOT/PSS フレキシブル透明電極を用い、高分子分散型液晶ディスプレイを作製した。電圧のオン・オフにตอบสนองし、光の散乱 / 非散乱の状態変化に基づく白濁 / 透明のコントラスト変化を示すことが明らかになった。

### 1. 緒 言

液晶や有機エレクトロルミネッセンス (EL) に代表されるフラットパネルディスプレイ (FPD) の普及に伴い、透明電極の需要が急増している。一般に、透明電極には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、現在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。優れた透明性や電気伝導性を有するが、高価な銀を用いる点や酸化劣化の問題がある。また、銅メッシュの作製にはエッチングプロセスが不可欠である。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、分散技術は複雑であり人体への影響も懸念されている。実際、グラフェンを用いた透明電極も報告されているが、面積化が難しく電気伝導度もまだ低い。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。

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、帯電防止材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、コーティングやファイバー、キャストフィルムなどウェットプロセスを用いた成形加工が容易で、プリンテッドエレクトロニクスへの応用が期待されている。一方、高分子分散型液晶 (polymer dispersed liquid crystal: PDLC) ディスプレイは、偏光板やバックライトが不要で、面積化が容易なことから、安価でフレキシブルな電子ペーパーや調光機能を有する電子カーテンなどへの応用が期待されている。

本研究では、PEDOT/PSS とエチレングリコール (EG) 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透過性を評価するとともに、PDLC ディスプレイへの応用について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 導電性インクの調整

PEDOT/PSS 水分散液は、CLEVIOS<sup>TM</sup> PH1000 (ヘレ

\*1 山梨大学

ウス (株), 固形成分濃度 1.3 wt%) を用い, 固形成分濃度 1.0 wt% になるように純水で希釈した。しかし, PEDOT/PSS 水分分散液だけでは電気伝導度が低いことから, 二次ドーパントとして EG を添加した<sup>1)6)</sup>。ここで, PEDOT/PSS 水分分散液 (1.0 wt%) の割合が 80~100 wt% (EG の割合が 20~0 wt%) になるように導電性インクを調製した。また, 疎水性の高いプラスチック基板との密着性を高め, 塗布膜の均一性を向上させる界面活性剤として, ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) を 0.01 wt% 添加した。

### 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)<sup>7)</sup>。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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  のワイヤーバー (コーテック (株)) を用いてパーコートした (図 1b)。空气中 150  $^{\circ}\text{C}$  で 2 分間乾燥後, 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)。

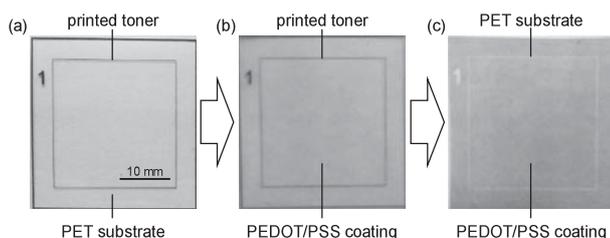


図 1 フレキシブル透明電極作製方法

- (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 ( $\sigma$ ) 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。PEDOT/PSS の表面モルフォロジーおよび表面粗さ ( $R_a$ ) は, 走査型プローブ顕微鏡 (SPM-9600, 島津製作所 (株)) を用い, タッピングモードで測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 電気特性

PEDOT/PSS 水分分散液と EG の割合が異なるさまざまな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膜厚 ( $d$ ), シート抵抗 ( $R_s$ ), 電気伝導度 ( $\sigma$ ) を図 2 に示す。導電性インクの組成によらず,  $d$  は約 101 nm と均一であった。一方,  $R_s$  は PEDOT/PSS 水分分散液の割合が 97 wt% 以上で急激に上昇することがわかった。これは, 二次ドーパントである EG の割合が減少することで, 電気伝導度が低下したためだと考えられる。

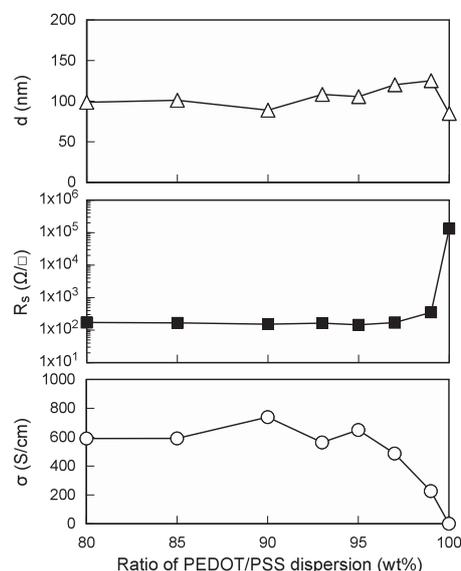


図 2 PEDOT/PSS 濃度と膜厚 ( $d$ ), シート抵抗 ( $R_s$ ), 電気伝導度 ( $\sigma$ ) フレキシブル透明電極作製方法

### 3-2 光学特性

PEDOT/PSS を透明電極に用いるためには, 電気特性のみならず光学特性も重要である。基板の PET フィルムをリファレンスに用いて測定した透明電極の全光線透過率 ( $TT$ ) と曇り度 (Haze) を図 3 に示す。PEDOT/PSS 水分分散液の割合が 80~95 wt% で平均 95.5% の高い光透過性と 1.3% の低い曇り度を示すことがわかった。そこで, 透明電極の表面状態をより詳細に検討するため, プローブ顕微鏡を用いてモルフォロジー観察を行った。その結果, PEDOT/PSS コロイドに相当する平均直径 32~36 nm の粒子がランダムかつ密に充填することで固体の電極膜を形成していることがわかった。ここで, PEDOT/PSS 水分分散液の割合が 100 wt% から 80 wt% に低下することで, 表面粗さ ( $R_a$ ) は 1.2 nm から 1.8 nm に上昇した。EG は加熱や洗浄により PEDOT/PSS 電

極から除去されるため、 $R_s$ の増加は PEDOT の結晶化<sup>1,2)</sup>やコロイドの凝集<sup>5,6)</sup>に起因すると考えられる。ここで、 $TT$  はほぼ一定で  $\sigma$  のみ大きく増加することから、キャリア密度はほとんど変化せず、PEDOT の結晶化によりキャリア移動度が向上したことがわかる<sup>1),7),8)</sup>。得られた透明電極の電気特性および光学特性から、PEDOT/PSS 水分散液と EG の割合が 90 wt% : 10 wt% を導電性インクの最適組成とした。

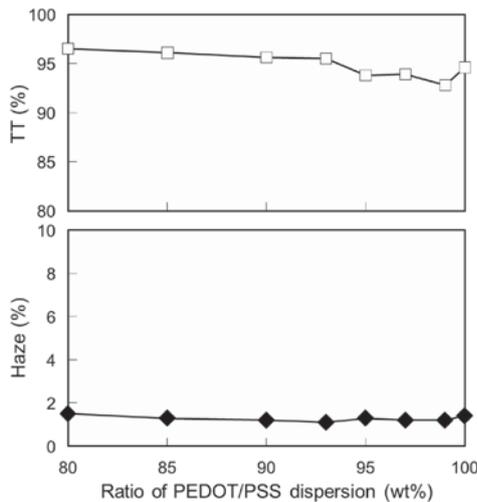


図3 PEDOT/PSS 濃度と全光線透過率膜厚( $TT$ )、曇り度(Haze)

### 3-3 面内均一性と性能指数

さらに、作製したフレキシブル透明電極の面内均一性を評価した。幅 10 cm、長さ 12.5 cm の PET フィルムを 2.5 cm 間隔で区切り、 $4 \times 5 = 20$  個のマス目をレーザープリンタで印刷した。ウェット膜厚 20.6  $\mu\text{m}$  のワイヤーバーを用いて導電性インクを PET フィルム全体にパーコートし、各マス目の中心付近における  $R_s$  および  $TT$  の面内分布を測定した。その結果、 $R_s$  および  $TT$  の平均値はそれぞれ 146  $\Omega/\square$ 、93.5% であり、標準偏差は 3.9  $\Omega/\square$ 、0.2% と小さいことから、面内均一性が非常に高いことがわかった。ここで、 $R_s$  と  $TT$  の関係は透明電極の性能を表す。ウェット膜厚の異なるワイヤーバーを用いて PET フィルム上にパーコートしたフレキシブル透明電極の性能を図 4 に示す。PEDOT/PSS 電極が薄い場合は高い  $TT$  を示すが、同時に  $R_s$  も増加する。逆に電極が厚い場合、 $R_s$  は減少するが  $TT$  も低下してしまう。そこで最近、透明電極の性能を比較するため、直流電気伝導度と光学電気伝導度の比で表される性能指数 (figure-of-merit: FOM) が提案されている<sup>9)</sup>。一般に、FOM が大きいほど低い  $R_s$  で高い  $TT$  を示すことから、優れた透明電極といえる。ITO では FOM = 35~260 であり<sup>10)</sup>、 $TT = 95\%$  において  $R_s = 210 \sim 28 \Omega/\square$  に相当する。興味深

いことに、 $TT = 95\%$  における PEDOT/PSS 電極の  $R_s$  は約 160  $\Omega/\square$  であり、図 4 中の破線で示した FOM = 35 と 260 の範囲内に入ることがわかった。このように、得られた PEDOT/PSS フレキシブル透明電極は、ITO 透明電極の代替材料として使用可能であることが明らかになった。

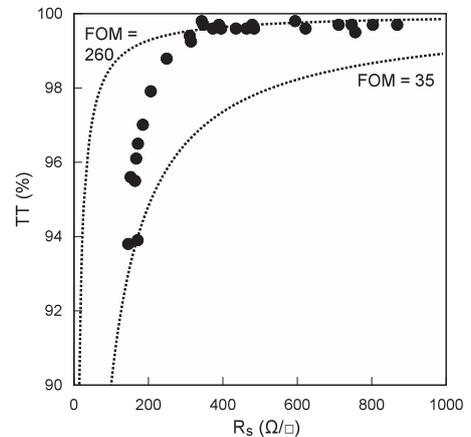


図4 フレキシブル透明電極の性能曲線

### 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 PDLC ディスプレイを作製した。PDLC は、直径数百 nm から数  $\mu\text{m}$  の液晶粒子が高分子中に分散した液晶/高分子複合体である<sup>7)</sup>。まず始めに、上部電極と下部電極のパターン (3 cm $\times$ 4 cm) をレーザープリンタで印刷し (図 5a)、導電性インクを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。ここで、下部電極パターン中に描かれたデザイン (山梨県章) がディスプレイ表示されることになる。次に、ネマチック液晶である 4-ペンチル-4'-シアノビフェニル (No.270032, LCC) と紫外線硬化樹脂 (Norland Optical Adhesive (NOA) 65, エドモンド・オプティクス・ジャパン (株)) の 1:1 混合液を上部および下部電極間に約 0.1 g 挿入した。最後に、UV キュリングチャンバー (ELC-500, エドモンド・オプティクス・ジャパン (株)) 中で 3 分間紫外線照射 (波長 365 nm) することで上部電極と下部電極を接着し、PDLC ディスプレイを作製した。紫外線硬化樹脂の反応過程で液晶との相分離が起こり、直径数百 nm から数  $\mu\text{m}$  の液晶粒子が高分子中に分散した液晶/高分子複合体を形成する<sup>7)</sup>。液晶分子の配向はランダムであり、高分子との屈折率差により光を散乱するため白濁して見える (図 5b)。一方、20~100 V の電圧印加により液晶分子が配向し、屈折率が高分子とほぼ等しくなるため光を散乱せず、透明に変化する (図 5c)。ここで、下部電極のデザインが白く表示されるのは、トナー上に付着した PEDOT/PSS 電極がトルエン洗

浄によって除去され、デザインがあった部分の液晶に電場がかからないためである。興味深いことに、PDLC ディスプレイはフレキシブルであり、曲げた状態でも電場応答することが明らかになった (Figure 5b, 5c)。PDLC ディスプレイは、光の散乱/非散乱の状態変化に基づく白濁/透明のコントラスト変化を利用しているため、バックライトや偏光板が不要で視角依存性が少ない等の特徴がある。また、液晶が高分子内に分散していることから基板が不要で、FPD の薄型化や大面積化に適している。このように、PEDOT/PSS 電極を用いることで、フレキシブルな PDLC ディスプレイの作製に成功した。

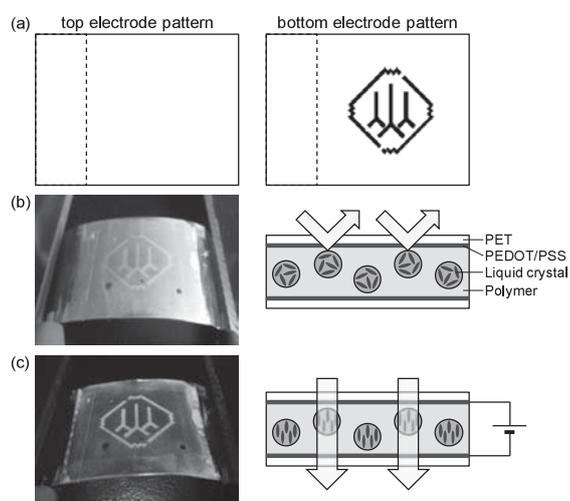


図 5 高分子分散型液晶ディスプレイ

#### 4. 結 言

PEDOT/PSS と EG 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 水分散液が 80~95 wt% で  $d = 101 \text{ nm}$ ,  $R_s = 160 \text{ } \Omega/\square$ ,  $\sigma = 630 \text{ S/cm}$ ,  $TT = 95.5\%$ , 曇り度 1.3% の PEDOT/PSS 電極が得られ、面内均一性も優れていることがわかった。さらに、得られた PEDOT/PSS フレキシブル透明電極を用いて PDLC ディスプレイを作製し、電圧のオン・オフに応答して光の散乱/非散乱の状態変化に基づく白濁/透明のコントラスト変化を示すことが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *Euro. Polym. J.*, **45**, 256 (2009)
- 2) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012)
- 3) S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005)

- 4) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011)
- 5) T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **36**, 165 (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**, 51 (2005)
- 8) H. Okuzaki, S. Takagi, F. Hishiki, and R. Tanigawa, *Sens. Actuators, B*, **194**, 59 (2014)
- 9) S. De and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **5**, 2713 (2010)
- 10) K. Ellmer, *Nat. Photonics*, **12**, 809 (2012)