

最近の技術から

透明導電性高分子薄膜とその応用

宮 田 清 蔵

東京農工大学工学部 〒184 小金井市中町 2-24-16

1. は じ め に

オプトエレクトロニクス時代の幕開けとともに、導電性と高い光透過性を兼ね備えた透明導電性フィルムの一環が最近とくに大きくなっている。これらは、液晶やエレクトロクロミック用ディスプレイ素子、タッチパネル、太陽電池、冷凍ショーケースの結露防止などに使われている。そのほかに赤外線反射特性を利用して窓材などにも応用されている。

従来の透明導電性フィルムは、金、パラジウム、メッシュ状アルミニウムなどの金属を 100 Å 程度の厚さで、ガラスやポリエステルフィルムなどに蒸着するか、または、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛などの酸化物半導体を蒸着、スパッタリング、イオンプレイティング、CVD 法などを用いて基板上に堆積して作製していた。これらの方法では製造コストが高く、また大面積化が困難であり、そのために幅広い応用が妨げられている。

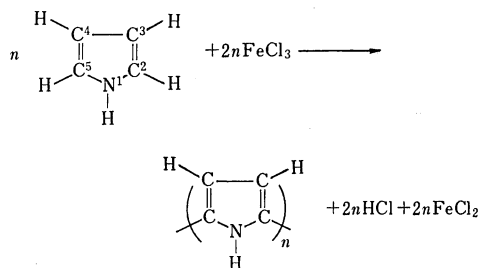
最近筆者らは透明基板上にピロールを気相から化学的に重合させると、適当な条件下では透明性と導電性を備えた高分子薄膜が生成することを見いだした。この透明導電性高分子薄膜の作製には、高真空や高価な機械を必要とせず、きわめて容易である。また高分子物質が主体となっている点も従来の製品と根本的に異なる点である。本稿ではこの新しい透明導電性膜の作製法に関して述べる。

2. 気相重合による透明導電性高分子薄膜の合成^{1,2)}

導電性ポリピロールの重合は通常電解酸化重合によって行われている。電解質を含むピロール溶液に電流を流すと正極上に黒いポリピロール膜が生成する。この方法は 1979 年に IBM のグループによって発表されて以来非常に注目を集めており報文の数も多い³⁾。一方化学的に重合を行なう方法は遠く 1920 年に報告されている⁴⁾。これは過酸化水素、二酸化鉛、塩化第二鉄などの酸化剤をピロール溶液に加えて重合する方法である。こ

の場合、導電率の低い黒い沈殿物が得られるにすぎない。いったん重合したポリピロールは不融不溶なので膜やその他成型物に加工することができない。したがって化学重合は電極などを使う電解酸化重合に比べて手軽であるが、膜にできないので導電性被膜形成法としてはかえりみられなかった。

筆者らは直接薄膜を化学的に合成する方法を考案した。その概略を図 1 に示す。これは酸化剤たとえば塩化第二鉄を溶媒に溶かし、さらに適当な高分子を溶解したのち、基板上にこの溶液を塗布し、乾燥後ピロール蒸気と接触させて塗布した高分子表面上にポリピロールを生成する方法である。気相からポリピロール膜を形成するので新しい CVD 法ともいえる。この反応は主に次式のように考えられる。



すなわち塩化第二鉄によってピロールから水素が引き抜かれ、ポリピロールが生成するのである。しかし 2, 5 の炭素だけから水素が引き抜かれるのではなく 3, 4 の炭素からの可能性もあり、上式のように簡単ではない。3, 4 位の結合が多くなると分子鎖が共役できなくなり導電率が低下する。この反応系で重要なことは酸化剤の塩化第二鉄はポリピロールのドーパントとしても機能していることである。このため高い導電率が得られる。

膜の導電率や光透過率は担持高分子の種類、 FeCl_3 の濃度によってさまざまな値が得られる。この相違は各高分子と FeCl_3 との凝集構造の差が関係していると思われる。

図 2 に PVA を FeCl_3 の担持高分子として用い、ピロールガスとの接触時間を 30 分と 24 時間と一定にし、

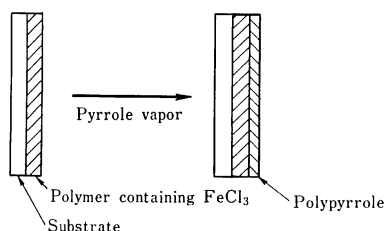
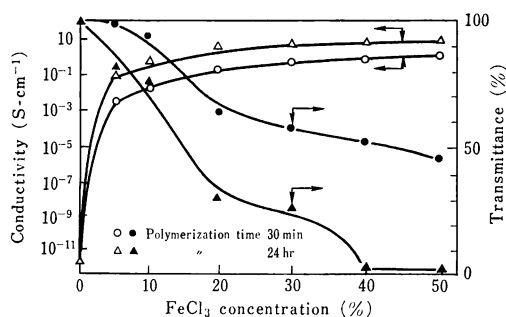


図1 ピロール・高分子導電性フィルムの作製法

図2 ポリピロール・PVA 複合フィルムの導電率と透過率の FeCl_3 濃度依存性
複合フィルムの厚み $2\text{ }\mu\text{m}$, 波長 550 nm

FeCl_3 濃度による導電率と光透過率の変化を示す。導電率は FeCl_3 濃度が $20\text{ wt}\%$ 以上では飽和する傾向があるのに対して、透過率はまだ減少し続ける。この図から明らかなことは FeCl_3 濃度が $5\sim 10\text{ wt}\%$ 範囲では光透過率と導電率両方の値が大きい領域が存在することである。すなわちこの領域では $10^{-2}\sim 10^0\text{ S/cm}$ の導電率に対して 80% 以上の光透過率を有する複合膜が得られる。

なぜこのような領域が存在するのであろうか。筆者らは以下のように考えている。導電率 σ は次式のようにキャリア濃度 n 、電荷 e 、キャリアの移動度 μ の積によって示される。すなわち

$$\sigma = ne\mu$$

ポリピロールの場合キャリアはホールである。 FeCl_3 によってポリピロールから電子が引き抜かれてホールが生成すると共に FeCl_3 は FeCl_4^- となる。したがって n はドーパント (FeCl_3) の濃度に比例すると考えられる。ドーピングにともなってポリピロールと FeCl_3 間で上述したような電荷移動錯体が生成し、バンド間遷移エネルギーが小さくなって光を吸収するようになる。そのため FeCl_3 の濃度が低い部分で透明性が発現しているのである。一方このような理由だけでは n が減少して、導電率の低下を招来する。高い導電性を維持するためには μ を大きな値にする必要がある。 μ は伝導帯のバンド幅に関係する。分子構造との関連でこれを考える

と、化学構造の規則性に大きく影響される。ピロールが重合するにしたがって、その分子中に枝分れや、 $3,4$ 位での重合が加わると、 π 電子の共役ができなくなり、移動してきたキャリアは隣接した他の分子へホッピングしなくてはならなくなる。そのために移動度は減少する。

気相重合では反応条件が温和になり、生成した高分子中に側鎖や架橋が導入されず、その結果大きな移動度の高分子が生成したのである。ポリピロール膜は酸化剤を含んだ高分子をピロール溶液に浸漬しても作製することができる。この場合は構造の不規則性その他の原因で透過度も導電率も非常に低い膜しか生成しない。

透明性に関するもう一つの大きな発現理由は、生成する導電膜の厚さである。気相重合して得られる膜の厚さは $2,000\sim 3,000\text{ }\text{\AA}$ 程度である。このように薄膜であることも透明性に大きく寄与している。

この気相から重合して透明導電性膜を生成する方法はピロールに限らず、アニリン、フラン、 3-メチルチオフェン など酸化重合して導電性を与える物質一般に適用することが可能である。

3. 応 用

上述したようにこの透明導電性薄膜の作製はきわめて容易であり、また大面積化も可能である。そのために大幅なコストダウンが期待されている。

インテリジェントビル、車、新幹線などで用いられる電波を遮蔽する窓材、または赤外線反射窓材など建築や交通関係などへの新たな応用が考えられている。また圧電性高分子と組み合わせた透明スピーカーなどが試作されている。これは薄型テレビや自動車などへの応用が、さらには音と光が融合した新しいディスプレイなども期待されている。

またポリピロールの半導体としての特性と透明性を考慮したフォトダイオードなども試作されている。

このように多くの応用が考えられているが、この材料はまだ生まれたばかりで耐久性など検討しなければならない問題も山積している。これらを一つずつ解決してほんとうに役に立つ材料にしたいと思っている。

文 献

- 1) T. Ojio and S. Miyata: Polym. J., **18** (1986) 95.
- 2) 小塩武明, 宮田清蔵: 日本化学会誌 No. 3 (1986) 497.
- 3) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini: J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1979) 635.
- 4) A. Angeli and C. Lutri: Gazz. Chim. Ital., **50** (1920) 128.

(1986年11月18日受理)