

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

Back Number: February 2009 No. 54, pp.10-11 | August 2016

導電性ポリマーコーティング

By Dr. Rigoberto C Advincula, ヒューストン大学 化学科・化学工学科教授

日光を電気に変えるコーティング材料で自宅の屋根を塗装できることや、家の窓やカーウィンドウの色と透明度が一日の間に時間によって変えられること、現在の液晶テレビよりも鮮明で安価な発光ディスプレイがあることを想像してほしい。これは、現在のコーティング技術で実現可能だろうか。

その答えは導電性ポリマー（ECP）とそのナノコンポジットにある。ECPは、金属の電気的特性とポリマーの工学的特性を合わせもった性質を持っている。また、ディスプレイやエネルギー集積（光起電）用途に適した機能特性も備えている。最も研究が進んでいるものとして、ポリピロール（PPy）、ポリチオフェン（PTh）、ポリアニリン（PAni）などがある。これらのポリマーのほとんどは、酸化法、電着、芳香族とヘテロ環モノマーの金属触媒カップリング反応によって作ることができる。無機、金属、金属酸化物、および炭素系のフィラー材料は一般的に、多数のポリマーナノコンポジット系に使用され、絶縁材料やコーティング材料に機械的特性や熱的特性、バリア性、導電性を与えることができる。

本稿では、導電性ポリマーとそれに対応するナノコンポジットについて、コーティング材料としての興味深い可能性を検討する。

現状と課題

ECPは、2000年にマクダーミッド、白川、ヘーガーの3氏がノーベル賞を受賞したテーマであり、基礎科学分野、応用技術分野の双方で広く研究された材料である。応用分野としては、電子・光学材料、センサ、バイオインプラント、アクチュエータ、腐食防止、電気エネルギー貯蔵などがある。近年、有機発光ダイオード（OLED）ディスプレイと有機光起電（OPV）デバイス用の新材料への関心が高まっていることで、ECPは今なお材料研究とナノテクノロジーの最前線にある。OLEDの場合、その利用は電界発光（エレクトロルミネセンス）からホール輸送層（HTL）および電子輸送層（ETL）までの範囲にわたり、どれも照明の効率や明るさにとって極めて重要である。OPVや太陽電池の分野では、ヘテロ接合デバイスを用いて光を電流に変換できる光集積材料として捉えられている。

では、導電性ポリマーのコーティング材料として適合性はどうか？またナノコンポジット製造における課題は何か？その答えは、これらの材料が主に「平滑」で「サンドイッチ構造」のデバイスに用いられていることから、すぐに導かれる。

まず、有機およびポリマー材料の長所は、その溶液を用いたプロセスが可能なこと、有機合成により発現する特性を調整できることである。これは、ガラス、金属、プラスチックの基材表面に、ディップ法やさらにはロール・ツー・ロール法でも容易にコーティングできるということである。均一なフィルムを形成するために、1液性の塗料を溶液として適切なレオロジー特性と熱的保存安定性を備えるように調製しなければならない。理想的には、例えば、ドロップキャストやスピニングなどにより、単一層を形成することである。特殊なコーティングでは、コンポジットおよび導電性ポリマーからなる第一層と、金属またはセラミックの第二層からなる多層膜構造を有している。ただし、こうしたコーティング材料が、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエステルなどをベースとする工業用コーティング材料としての分散液の安定性とレオロジー特性を持たないことは当初

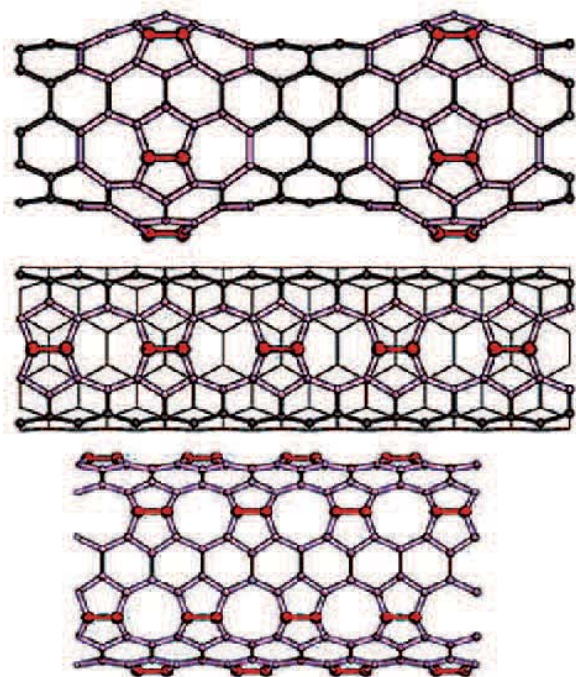


から明らかであった。これらの材料の最大の欠点は、レオロジーと安定性に制限があることだけでなく、酸化によって経時的にその光電子伝導性が失われることである。これらのコーティング材料は、いわゆるエネルギーバンドギャップ (Eg) によるスペクトル特性によって、透過率の損失が大きい着色された蛍光コーティング材料となっており、無色透明な光学的材料としての利用はあまり有効でないのが現状である。

吸収特性の改良

特性の一部を強化し実用性とのバランスを検討するために、これらのポリマーのナノコンポジットについて多くの研究開発が行われた。これらの研究には例えば、有機粘土 (オルガノクレイ)、金属粒子、金属酸化物ナノ粒子、ナノファイバー、カーボンナノチューブ、ポリマーナノファイバーなどがある。その結果、導電性コンポジットの熱、機械、電気、および電磁放射線吸収特性が改良された。ナノテクノロジー研究開発への投資は、米国、ヨーロッパ、日本、中国、韓国をはじめとする多数の国で劇的に増え、多くの新規フィラー材料が利用されるようになった。主な新規フィラー材料は、セラミックナノ粒子とカーボンナノチューブ (CNT) で、CNT はさらに多層/単層ナノチューブ (MWNT と SWNT) に分かれる。セラミックスはケイ酸塩または酸化ケイ素 (一般にナノスケールフレック状の粘土) と、金属酸化物セラミックス (チタン、亜鉛、アルミニウム、及び酸化鉄) の2つに分けることができる。

特に、ナノコンポジットポリマーは自動車産業に広く採用されている。金属酸化物の使用により、コーティング材料に求められる非常に重要な特性である耐擦傷性が与えられる。SWNT は 10 億 A/cm^2 の導電性と、1テラパスカルを超えるヤング率を備え、最大ひずみは 10% である。MWNT は SWNT よりも特性の点で劣るが、製造は容易である。ただ、非常に複雑で多様なため、SWNT ほどよく理解されていないのが現状である。しかしながら、MWNT は SWNT と比べてコストが何桁も少なく、そのため商業用途にとってより魅力的である。この 10 年間は、電気用途でカーボンブラックに直接替わるものとして、熱可塑性樹脂に練り込まれてきたが、最近の開発により、熱硬化性樹脂への使用が可能になり、機械的特性の開発のため多くの取り組みがなされている。



「異なった構造の炭素骨格を持つ単層カーボンナノチューブ (SWNT)」

Scientific American, December 2000. p62

"Nanotubes for Electronics" Philip G Collins, Phaedon Avouris

原理的には、コンポジットコーティング配合物は、溶液混合、反応混合、および熔融混合によって調製することができる。混合物では、相乗的に反発分離する状態と理想的な混合状態（中性）が存在する可能性が必ずあり、連続的なポリマーマトリックス中では、不均一な凝集物または「塊」の形で一般的に相分離が観測される。コンポジットは、低いパーコレーション閾値で最大 103Scm^{-1} という高い導電性を示すことができる。これらのコンポジットは、成形部品やコーティングの導電性ポリマーの機械的特性、部品の強度、延性および寸法安定性、耐摩耗性や耐薬品性、耐熱性など、様々な面で改良することができる。実際に、ナノコンポジットの第一世代は、帯電防止塗料、透明電極、電界発光材料、プリントドエレクトロニクス分野で研究開発から実用化された（バイエル、三井、オルメコンなど）。透明な導電性コンポジットコーティングは、導電性ポリマーと CNT の懸濁液から製造できる。これは、OLED および OPV 市場で広く使用されている酸化インジウムスズ (ITO) の代替品として開発が

進められている。ECP およびナノサイズのアンチモンドープ酸化スズ (ATO) 粒子 (~15nm) の利用も、このような透明電極に興味深い方向性を示すものであるが、帯電防止塗料に用いることにより、よりその効果が発現する可能性がある。理論上、このようなコンポジットコーティングの導電性はパーコレーションべき乗則の式に従い、パーコレーション閾値はナノフィラーの体積分率と臨界導電率指数に関係する。光学的透過性および散乱挙動は非常に重要である。

その他に新たに登場した商業用途としては、感圧タッチスクリーンパネル、エレクトロクロミック（調光）ウィンドウ、帯電防止窓、エレクトロニックパッケージングおよびスマートウィンドウセンサなどがある。学界と産業界での最近の進展ぶりは広く報告されている。近いうちにこうしたコーティング剤を近所の塗料店で目にするようになるのだろうか。

Polymer Paint Colour Journal (PPCJ)、
Asia Pacific Coatings Journal (APCJ) より許可転載
PPCJ <http://www.polymerspaintyjournal.com/>
APCJ <http://www.asiapacificcoatingsjournal.com/>

Noblelight Discovery (旧 Fusion JAPAN NEWS) No 54, February 2009, pp.10-11 より
抜粋

ヘレウス株式会社
ノーブルライト事業部

〒112-0012
東京都文京区大塚2-9-3
住友不動産音羽ビル2F
Tel: (03)6902-6600
Fax: (03)6902-6625
uvp.hkk@heraeus.com
www.heraeus.co.jp