〔原 著 論 文〕

フレキシブル透明圧電素子の作製とフィルムスピーカーへの応用

望月 威夫^{*1,*2}・尾身 拓哉^{*2}・野田 飛鳥^{*2}・奥崎 秀典^{*2}

(受付 2017 年 1 月 11 日・審査終了 2017 年 3 月 1 日)

(早期公開 2017 年 4 月 25 日・DOI:10.1295/koron.2017-0002)

要 旨 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)水分散液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、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルム上にバーコートすることでフレキシブル透明圧電素子を作製した。PEDOT:PSS水分散液 90 wt% (EG 10 wt%)において、シート抵抗(R_s)、膜厚(d)、電気伝導度(σ)、全光線透過率(TT)、ヘイズはそれぞれ 109 $\Omega/\square$ 、155 nm、590 S/cm、84%、3.0%であり、透明電極の性能指数(FOM)は 27 であった。フレキシブル透明圧電素子の音響伝達特性から、最大音圧レベル(SPL)は PEDOT:PSS 水分散液が 90 wt% で最大 70 dB に達した。さらに、最大 SPL は PEDOT:PSS の電気特性と強い相関があり、 R_s の低下とともに直線的に上昇することがわかった。

1 緒 言

圧電素子は、インクジェットプリンターのヘッドやスピーカー、振動子、ライターの点火装置、振動発電など幅広く用いられている^{1),2)}。しかし、代表的な圧電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛(lead zirconate titanate: PZT)は、硬くて脆い、重い、不透明などの課題があり、鉛の毒性も問題視されている³⁾。そのため、フレキシブルで軽量、透明な圧電性高分子であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)が注目されている。PVDF のトランス鎖が平行パッキングした I 型結晶では、モノマー単位当たり 2.1 デバイの永久双極子がすべて一方向に配列しており、自発分極を有することから圧電性を発現する⁴⁾。実際、PVDF フィルムはセンサーやアクチュエーター、スピーカーや振動発電などさまざまな応用が検討されている⁵⁾。しかし、電極に用いられる金やアルミニウムなどの真空蒸着膜は高価で不透明なことから、ウェットプロセスにより製膜可能な透明電極への期待が高まっている⁶⁾。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⁷⁾。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。筆者らはこれまで、PEDOT:PSS の結晶構造^{8),9)}やキャリア輸送特性^{10),11)}について詳細に検討するとともに、タッチパネル¹²⁾やマイクロファイバー^{8),13)}、ソフトアクチュエータ^{14),15)}への応用について系統的な研究を行ってきた。

本研究では、圧電性高分子の PVDF フィルムと導電性高分子の PEDOT:PSS を組合せることで、PEDOT:PSS/PVDF フレキシブル透明圧電素子を作製した。PVDF と PEDOT:PSS の密着性を評価するとともに、電気光学特性について検討した。さらに、フレキシブル透明圧電素子を用いたフィルムスピーカーを作製し、その音響伝達特性を評価した。

2 実験方法

2.1 導電性インクの調製

当研究室で合成した PEDOT:PSS 水分散液を用い¹⁶⁾、固形成分濃度 1.5 wt% になるように純水で希釈した。しかし、PEDOT:PSS 水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エチレングリコール(EG)を添加した^{17),18)}。PEDOT:PSS 水分散液 20~90 wt% (EG 80~10 wt%) になるように導電性インクを調製した。

2.2 フレキシブル透明圧電フィルムの作製

PVDF フィルムは、一軸延伸分極処理した KF ピエゾ

^{*1} 山梨県工業技術センター(☎ 400-0055 甲府市大津町 2094)

^{*2} 山梨大学大学院総合研究部(☎ 400-8511 甲府市武田 4-4-37)

フィルム (クレハ (株) 製, 厚さ 40 μm) を用いた. PVDF フィルムはフッ素を有するため撥水性が高く, 導電性インクの均一な塗布が困難である. そのため, プラズマイオンボンバード (PIB-20, 真空デバイス (株) 製) を用いて PVDF フィルム (長さ 120 mm, 幅 60 mm) 表面を親水化処理し, オートマチックフィルムアプリケーション (542-AB, 安田精機製作所 (株) 製) とワイヤーバー (No.9, ウェット膜厚 20.6 μm , コーテック (株) 製) を用いて導電性インクをバーコートした. EG を乾燥・除去した後, PEDOT:PSS/PVDF フィルムを長さ 90 mm, 幅 55 mm に切り出すことでフレキシブル透明圧電素子を作製した.

2.3 測定

PVDF フィルム表面の親水性は DropMaster (DM-300A, 協和界面科学 (株) 製) を用いて水接触角より評価し, 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) 製) を用いて測定した. PVDF フィルムと PEDOT:PSS の密着性は, クロスカット試験により評価した. スリット間隔 1 mm のクロスカットガイド (CCI-1, コーテック (株) 製) を用いて 100 個のマス目を作り, PEDOT:PSS の塗布面にセロハンテープを貼り付けた. 数分後テープを素早く引きはがした際に, 剥がれずに基板に残ったマス目の割合を密着率と定義した. PEDOT:PSS のシート抵抗 (R_s) および膜厚 (d) はそれぞれ, ロレスタ GP (MCP-T610, 三菱化学アナリティック (株) 製) および触針式段差計 (D-100, KLA-Tencor 製) を用いて測定し, 電気伝導度 (σ) は式 (1) より算出した.

$$\sigma = 1/(R_s \times d) \quad (1)$$

全光線透過率 (TT), 曇り度 (ヘイズ) はヘイズメーター (NDH-7000, 日本電色工業 (株) 製) により測定した. 作製したフレキシブル透明圧電素子の電場応答性は, フィルムスピーカーの音響伝達特性から評価した (Figure 1). ソフトウェア (WaveGene) を用いて可聴周波数領域 (20~20,000 Hz) の音を PC から発生し, アンプで増幅後, 防音箱内のフィルムスピーカー (長さ 90 mm,

Figure 1. Schematic diagram of apparatus for the measurement of acoustic transfer properties of the PEDOT:PSS/PVDF film speakers.

幅 55 mm, 厚さ 40 μm) に出力した. 曲率半径 6 cm に湾曲させたフィルムスピーカーから 5 cm の距離に設置した集音マイク (TYPE7146, アコー (株) 製) で検出した音響信号を A/D 変換器 (ua-55, Roland 製) で PC に取り込み, ソフトウェア (WaveSpectra) で解析することにより音響伝達特性を評価した.

3 結果および考察

3.1 表面処理と密着性

PVDF はフッ素を有するため撥水性が高く導電性インクの均一な塗布が困難なため, プラズマイオンボンバードメント (PIB) による表面処理について検討した. 1 分間の PIB 処理による PVDF フィルム表面の水接触角変化を Figure 2(a) に示す. 未処理のフィルムでは 74° だった水接触角が, 放電電流値の増加とともに急激に低下し, 30 mA で 36° になることがわかった. クロスカット試験による密着性評価の結果, 未処理のフィルムでは PEDOT:PSS がセロハンテープによりすべて剥がれてしまったのに対し (密着率 0%), PIB 処理を行うことでまったく剥がれなくなる (密着率 100%) ことがわかった (Figure 2(b)). 走査型プローブ顕微鏡を用いたモルフォロジー観察より, PVDF フィルムの表面粗さ (R_a) は放電電流値 20 mA までほとんど変化しないことから

Figure 2. (Color online) (a) Dependence of water contact angle, (b) adhesion ratio of the cross-cut test, and (c) surface roughness (R_a) of the PVDF film on discharge current of PIB treatment for 1 min. Insets: Photographs of (a) a water droplet on the PVDF film and (b) PEDOT:PSS/PVDF films after cross-cut test without PIB and PIB treated at 30 mA.

(Figure 2(c)), 密着性向上のメカニズムは次のように考えられる。まず始めに、PIB 処理ではチャンバー内の残留空気がプラズマイオン化し、PVDF 表面にプラスイオンを打ち込むことで親水化する。一方、PEDOT:PSS コロイドの表面にはスルホン酸基が多く負のゼータ電位を有することから¹⁶⁾、PVDF 表面のプラスイオンとコロイド表面のマイナスイオンが静電相互作用により強く結合することで、優れた密着性を発現したと考えられる。一方、40 mA の放電電流値で R_s が急激に上昇するのは、親水化と同時にエッチングが起こったためと考えられる。これらの結果から、放電電流値 30 mA を PIB 処理の最適条件とした。

3.2 電気特性および光学特性

PEDOT:PSS 水分散液と EG の組成が異なる導電性インクを用いて作製したフレキシブル透明圧電素子のシート抵抗 (R_s)、膜厚 (d)、電気伝導度 (σ) を Figure 3 に示す。PEDOT:PSS 水分散液の割合が増加するとともに R_s は急激に低下し、90 wt% で約 $109 \Omega/\square$ であった。これは、EG の割合が減少することで、PEDOT:PSS の膜厚が増加したためと考えられる。実際、PEDOT:PSS 水分散液の割合が 30 wt% から 90 wt% に上昇することで、 d は 49 nm から 155 nm に増加した。ここで、PEDOT:PSS 水分散液の割合が 20 wt% における d は非常に小さく、PVDF フィルムの表面粗さの影響から正確な膜厚を測定

Figure 3. Dependence of sheet resistance (R_s), thickness (d), and electrical conductivity (σ) of the PEDOT:PSS/PVDF films on weight fraction of the PEDOT:PSS dispersion in the conductive ink.

できなかった。PEDOT:PSS の電気伝導度は導電性インクの組成によらず $430 \sim 590 \text{ S/cm}$ とほぼ一定であり、市販の高導電性 PEDOT:PSS (CLEVIOS™ PH500, ヘレウス (株) 製) と同程度であることがわかった¹⁹⁾。一方、PEDOT:PSS を透明電極として用いるには、電気特性だけでなく光学特性も重要である。組成の異なる導電性インクを用いて作製した PEDOT:PSS/PVDF フィルムの全光透過率 (TT) と曇り度 (ヘイズ) を Figure 4 に示す。PEDOT:PSS 水分散液の割合が増加するとともに TT はほぼ直線的に低下した。これは、PEDOT:PSS の膜厚が増加するためであり (Figure 3), PEDOT:PSS 水分散液の割合が 20~90 wt% の幅広い範囲で $TT > 80\%$ の高い光透過性を示すことがわかった。一方、ヘイズは約 3% であり、そのほとんどが破線で示した PVDF フィルム (2.6%) に起因することから、PEDOT:PSS のヘイズは非常に低いことがわかる。ここで、 R_s と TT の関係は透明電極の性能を表す (Figure 5)。PEDOT:PSS 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 PEDOT:PSS 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、透明電極の性能を比較するため、直流電気伝導度 (σ_{DC}) と光学電気伝導度 (σ_{OP}) の比で表される性能指数 (figure-of-merit: FOM) が式 (2) で提案されている²⁰⁾。

$$TT = 100 \times \{1 + (Z_0/2R_s) \times (\sigma_{OP}/\sigma_{DC})\}^{-2} + (100 - TT_{PVDF}) \quad (2)$$

ここで、 $FOM = \sigma_{DC}/\sigma_{OP}$ であり、 Z_0 は自由空間のインピーダンス (377Ω) を表す²⁰⁾。また、Figure 4 の破線で示

Figure 4. Dependence of total light transmittance (TT) and haze of the PEDOT:PSS/PVDF films on weight fraction of the PEDOT:PSS dispersion in the conductive ink.

Figure 5. Relation between TT and R_s of the PEDOT:PSS/PVDF films fabricated with different compositions of the conductive ink (filled circles) and fit curve (broken line) with a figure-of-merit (FOM) of 27.

した PVDF フィルムの全光線透過率 ($TT_{\text{PVDF}} = 93.5\%$) を用いて PEDOT:PSS の TT を補正した。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。フィッティングの結果から、PEDOT:PSS の FOM は 27 であった。透明電極として一般に用いられている酸化インジウムスズ (indium tin oxide: ITO) の FOM は 35~260 であることから²¹⁾、PEDOT:PSS は ITO に近い性能を有することがわかった。

3.3 フィルムスピーカーへの応用

そこで、得られたフレキシブル透明圧電素子を用いてフィルムスピーカー (長さ 90 mm, 幅 55 mm, 厚さ 40 μm) を作製した (Figure 6)。一軸延伸分極処理した PVDF フィルムは強誘電性を示し、25 pC/N の圧電定数 (d_{31}) を有する²²⁾。電圧印加によりフィルムは延伸方向に伸びるため、湾曲させることで膜厚方向に空気の振動が起こり、音波を発生させる。ここで、音圧レベル (Sound pressure level: SPL) は式 (3) で定義され、 A_{ref} は PC から出力した音の基準振幅値、 A はマイクで集音した音の測定振幅値である²³⁾。

$$\text{SPL (dB)} = 20 \times \log_{10}(A/A_{\text{ref}}) \quad (3)$$

フィルムスピーカーの曲率に関する予備実験から、SPL は曲率半径 (r) の増加とともに上昇し、 $r = 6 \text{ cm}$ で最大になった。可聴周波数領域 (20~20,000 Hz) における音響伝達特性を Figure 7 に示す。フィルムスピーカーは幅広い周波数領域の音を発生し、7,200 Hz 付近で SPL が最大となることがわかった。ここで、最大 SPL は導電性インクの組成によって変化し、PEDOT:PSS 水分散液

Figure 6. (Color online) Photograph of PEDOT:PSS/PVDF film speaker connected with an amplifier.

Figure 7. Acoustic transfer properties of the PEDOT:PSS/PVDF film speakers fabricated with different conductive inks (PEDOT:PSS dispersion: 20 and 90 wt%) and Au/PVDF film speaker measured at a curvature radius (r) of 6 cm. Inset: Dependence of maximum sound pressure level (SPL) on weight fraction of the PEDOT:PSS dispersion in the conductive ink.

の割合が 20 wt% で 56 dB なのに対し、90 wt% では 70 dB に増加した。さらに、最大 SPL と PEDOT:PSS の R_s および d との関係を Figure 8 に示す。興味深いことに、最大 SPL は PEDOT:PSS の電気特性と強い相関があり、 R_s の低下とともに直線的に上昇することがわかった。これは、PEDOT:PSS の膜厚増加に起因し、電極の低抵抗化がフィルムスピーカーの性能向上に重要な役割を果たしていることが明らかになった。これに対し、金属

Figure 8. Dependence of maximum SPL on R_s and d (inset) of PEDOT:PSS for various PEDOT:PSS/PVDF film speakers.

電極の R_s は低い方が、剛直でフィルムの変形を阻害することから、スピーカーの音響伝達特性と透明性の両方を低下させる。実際、マグネトロンスパッタ装置 (MSP-1S, 真空デバイス(株)製)を用いて金をPVDFフィルムの両面に1分間スパッタしたAu/PVDFフィルムスピーカーを作製したところ、PEDOT:PSSに比べ R_s が約二桁低いにも関わらず ($1.5 \Omega/\square$), 最大 SPL は同程度であった (Figure 7)。また、Au/PVDFフィルムは不透明であり ($TT=5.9\%$), クロスカット試験の結果、PIB処理の有無によらず金はすべて剥がれてしまった (密着率 0%)。透明でフレキシブル、高い電気伝導性を有する PEDOT:PSS は PVDF フィルムとの密着性に優れ、作製したフィルムスピーカーは数年経っても劣化することなく安定に動作することがわかっている。このように、PEDOT:PSS/PVDF フィルムを用いることで、フレキシブルで透明なフィルムスピーカーの作製に成功した。

4 結 論

PEDOT:PSS 水分散液と EG からなる導電性インクを調製し、PVDF フィルム上にバーコートすることでフレキシブル透明圧電素子を作製した。PVDF 表面を放電電流値 30 mA で 1 分 PIB 処理することで水接触角は 74° から 34° に低下し、PEDOT:PSS の密着率は著しく向上した。PEDOT:PSS/PVDF フィルムの電気光学特性は導電性インクの組成に依存し、PEDOT:PSS 水分散液 90 wt% (EG 10 wt%) で R_s , d , σ , TT , ヘイズはそれぞれ

$109 \Omega/\square$, 155 nm, 590 S/cm, 84%, 3.0% であり、透明電極の FOM は 27 であった。得られたフレキシブル透明圧電素子の音響伝達特性から、最大 SPL は PEDOT:PSS 水分散液が 90 wt% で最大 70 dB に達した。さらに、最大 SPL は PEDOT:PSS の電気特性と強い相関があり、 R_s の低下とともに直線的に上昇することが明らかになった。

文 献

- 1) K. Uchino, "Ferroelectric Devices", Marcel Dekker, New York (2000).
- 2) "高分子圧電材料と無機圧電セラミックスの基礎から応用", 田實佳郎監修, CMC (2014).
- 3) "鉛中毒予防規則の解説", 中央労働災害防止協会編, 中央労働災害防止協会 (2015).
- 4) H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969).
- 5) E. Fukuda, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **13**, 1110 (2006).
- 6) C. S. Lee, J. Y. Kim, D. E. Lee, J. Joo, B. G. Wagh, S. Han, Y. W. Beag, and S. K. Koh, *Synth. Met.*, **139**, 457 (2003).
- 7) "PEDOT の材料物性とデバイス応用", 奥崎秀典監修, サイエンス & テクノロジー (2012).
- 8) H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *Eur. Polym. J.*, **45**, 256 (2009).
- 9) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
- 10) S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 11) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 12) H. Yan, T. Jo, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **43**, 662 (2011).
- 13) H. Okuzaki and M. Ishihara, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 261 (2003).
- 14) H. Okuzaki, H. Suzuki, and T. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11378 (2009).
- 15) H. Okuzaki, S. Takagi, F. Hishiki, and R. Tanigawa, *Sens. Actuators, B*, **194**, 59 (2014).
- 16) T. Horii, H. Hikawa, Y. Mochizuki, and H. Okuzaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **37**, 515 (2012).
- 17) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
- 18) T. Mochizuki, T. Omi, Y. Takigami, T. Kondo, and H. Okuzaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 96 (2016).
- 19) T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **36**, 165 (2011).
- 20) S. De and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **4**, 2713 (2010).
- 21) K. Ellmer, *Nat. Photonics*, **12**, 809 (2012).
- 22) "高分子新素材便覧", 高分子学会編, 丸善 (1989), p. 168.
- 23) C. E. Speaks, "Introduction to Sound: Acoustics for the Hearing and Speech Sciences", Chapman & Hall, London (1992).

[Original Papers]

Fabrication of Flexible and Transparent Piezoelectric Films and Application to a Film Speaker

Takeo MOCHIZUKI^{*1,*2}, Takuya OMI^{*2}, Asuka NODA^{*2}, and Hidenori OKUZAKI^{*2}

^{*1}*Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center (2094 Otsu, Kofu 400-0055, Japan)*

^{*2}*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi (4-4-37 Takeda, Kofu 400-8511, Japan)*

Flexible and transparent piezoelectric films were fabricated by bar-coating of conductive inks consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) water dispersion and ethylene glycol on piezoelectric poly(vinylidene difluoride) (PVDF) films. The water contact angle of the PVDF film decreased from 74° to 34° by plasma ion bombardment at a discharge current of 30 mA for 1 min, which significantly improved adhesion of the PEDOT:PSS on the PVDF film. The electrical and optical properties of the PEDOT:PSS/PVDF films were strongly dependent of the composition of the conductive ink: The sheet resistance (R_s), thickness (d), electrical conductivity (σ), total light transmittance (TT), and haze at 90 wt% of PEDOT:PSS water dispersion were 109 $\Omega/\square$, 155 nm, 590 S/cm, 84%, and 3.0%, respectively, where the figure-of merit (FOM) as transparent electrodes was found to be 27. The acoustic transfer properties of the flexible and transparent PEDOT:PSS/PVDF film speakers showed that the maximum sound pressure level (SPL) attained was as high as 70 dB at 90 wt% of the PEDOT:PSS dispersion, while the R_s of the PEDOT:PSS electrodes was crucially important for the performance of the film speaker.

KEY WORDS Conducting Polymer / Transparent Electrode / PEDOT:PSS / PVDF / Film Speaker /

(Received January 11, 2017; Accepted March 1, 2017; Advance Publication April 25, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 298–303 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan