〔原 著 論 文〕

導電性高分子を用いたフレキシブル透明電場シールド

野田 飛鳥^{*1}・小林 栄樹^{*1}・奥崎 秀典^{*1}

(受付 2017 年 6 月 14 日・審査終了 2017 年 7 月 24 日)

(早期公開 2017 年 9 月 11 日・DOI:10.1295/koron.2017-0050)

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)水分散液をポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルム上にバーコートし、硫酸処理した(sulfuric acid treated: SA)フィルムを作製した。SA フィルムの膜厚(d)、シート抵抗(R_s)、電気伝導度(σ)、全光線透過率(TT)、ヘイズはそれぞれ 60~208 nm, 112~24 $\Omega/\square$, 1,450~2,300 S/cm, 73~95%, 2.9% 以下であり、透明電極としての性能指数(FOM)は 58 であった。SA フィルム($d=94$ nm, $TT=92\%$)のシールド効果(SE)は -40 dB と高く、PEDOT:PSS の電気光学特性がフレキシブル透明電場シールド特性に重要な役割を果たしていることがわかった。

1 結 言

スマートフォンやタブレット、携帯ゲーム機など電子機器の普及に伴い、電磁波のリスクが高まっている。電磁波はペースメーカーや精密電子機器と干渉して誤作動をひき起こすとともに¹⁾、発がん性や過敏症などの健康被害が世界保健機関(WHO)から指摘されている²⁾。現在、電磁シールド材料としてアルミニウムやニッケル、銀、銅などの金属が用いられており、スマートフォンでは実際に金属メッシュが使用されている³⁾。しかし、金属は一般に重くて硬い、高価、不透明といった課題がある。そこで、軽量かつフレキシブルで安価な導電性高分子が注目されている⁴⁾。一般に、透磁率の低い導電性高分子は磁気シールド効果を示さないが⁵⁾、電気伝導性を有するため電場シールドへの応用が期待できる。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、電気伝導性と透明性、熱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⁶⁾。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^{7),8)}やキャ

リア輸送特性^{9),10)}について詳細に検討するとともに、タッチパネル¹¹⁾やマイクロファイバー^{7),12)}、ソフトアクチュエータ^{13),14)}への応用について系統的な研究を行ってきた。しかし、PEDOT:PSS の電気伝導度は金属に比べ低く、シールド材料に使用するにはさらなる高導電化が不可欠であった。Ouyang らは市販の PEDOT:PSS (PH1000, ヘレウス(株)製)薄膜を希硫酸で処理することにより、電気伝導度が 2,400 S/cm に達することを報告している¹⁵⁾。一方、Lee らは硫酸濃度と熱処理温度を最適化することで、PH1000 の電気伝導度を 4,380 S/cm まで向上させることに成功し、酸化インジウムスズ(indium tin oxide: ITO)の代替材料として透明電極への応用について検討している¹⁶⁾。しかしながら、使用できる基板は耐硫酸性を有するガラスなどに限定され、フレキシブルな高分子フィルムを基板に用いた報告はこれまでない。

本研究では、耐硫酸性や柔軟性、透明性に優れるポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルムを基板に用いた。これに PEDOT:PSS を塗布することで初期(pristine: P)フィルムとし、濃硫酸に浸漬することで硫酸処理(sulfuric acid treated: SA)フィルムを作製した。P および SA フィルムの組成や電気光学特性を明らかにするとともに、フレキシブル透明電場シールドへの応用について検討した。

2 実験方法

2.1 P および SA フィルムの作製

実験で用いた PEDOT:PSS 水分散液は、PSS と EDOT

^{*1} 山梨大学大学院総合研究部 (〒400-8510 甲府市武田4-4-37)

の仕込み組成比 ([PSS]/[PEDOT]) 2.5 で合成し¹⁷⁾、固形成分濃度が 1.0 wt% になるように純水で希釈した。また、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸を PEDOT:PSS 水分散液に対して 0.01 wt% 添加した。フレキシブル基板には、耐硫酸性に優れた PVDF フィルム (クレハエステック (株) 製、厚さ 50 μm) を用いた。しかし、PVDF フィルムはフッ素を有するため撥水性が高く、PEDOT:PSS 水分散液の均一な塗布が困難であった。そのため、プラズマイオンボンバーダ (PIB-20, (株) 真空デバイス製) を用いて PVDF フィルム (8 cm $\times$ 8 cm) 表面を親水化処理し¹⁸⁾、オートマチックフィルムアプリーケーター (542-AB, (株) 安田精機製作所製) とワイヤーバー (No. 5~30, ウェット膜厚 11.5~68.7 μm , コーテック (株) 製) を用いて PEDOT:PSS 水分散液をバーコートすることで P フィルムを作製した。また、P フィルムを濃硫酸に 5 分浸漬後、純水で洗浄し、空气中 120 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分乾燥することにより SA フィルムを作製した。

2.2 測定

PEDOT:PSS の組成は、X 線光電子分光計 (JPS-9200, 日本電子 (株) 製) を用いて S2p ピークの積分強度比から算出した。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, (株) 三菱化学アナリティック製) および触針式段差計 (D-100, KLA-Tencor (株) 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。電場シールド特性は、シールド効果評価装置 (TR17301A, Advantest 社製) を用い、アドバンテスト法により評価した。さらに、シールド効果の応答性を調べるため、デジタル電磁波測定器 (GM3120, BENETECH 社製) を液晶ディスプレイ画面から約 1 cm の距離に固定し、その間に SA フィルムを繰り返し挿入した際の電場強度変化を測定した。

3 結果および考察

3.1 硫酸処理による PEDOT:PSS の組成変化

P と SA フィルムの XPS スペクトルを Figure 1 に示す。S2p スペクトルにおいて、165 eV と 169 eV 付近の結合エネルギーにそれぞれ PEDOT および PSS に由来するピークが見られる¹⁹⁾。ピーク強度比から算出した組成比 ([PSS]/[PEDOT]) は P フィルムで 2.45 であり、合成時の仕込み組成比 (2.5) とほぼ一致することがわかった。一方、SA フィルムでは PSS のピーク強度が低下し組成比が 1.44 となることから、PSS が 41% 減少したことがわかった。ここで、硫酸イオンは PEDOT カチオンと PSS アニオンの静電相互作用を弱めることから、結果として

Figure 1. S2p X-ray photoelectron spectra (XPS) of P and SA films. Inset: PSS to PEDOT composition ratio ([PSS]/[PEDOT]) of the P and SA films.

Figure 2. Dependence of (a) sheet resistance (R_s) and (b) electrical conductivity (σ) on thickness (d) of the P and SA films.

過剰に存在する PSS がフィルムから脱離したと考えられる¹⁵⁾。

3.2 電気特性および光学特性

膜厚 (d) が異なる P フィルムを硫酸処理した際のシート抵抗 (R_s) と電気伝導度 (σ) 変化を Figure 2 に示す。P フィルムの R_s は $10^4 \Omega/\square$ 以上と高く、 σ は 2~5 S/cm と低い。興味深いことに、硫酸処理により SA フィルムの

Figure 3. (Color online) Dependence of (a) total light transmittance (TT) and (b) haze on thickness (d) of the P and SA films. Inset: Photograph of the SA film in curl.

d はPフィルムに比べ30～50%減少した。また、 R_s が三桁低下することから σ は大きく向上し、1450～2300 S/cmに達することがわかった。これは、PEDOT:PSS中に過剰に存在する絶縁体のPSSが一部除去されたことによるキャリア密度の増加と、PEDOTの結晶化に伴うキャリア移動度の向上に基づくと考えられる^{15),16)}。ガラス基板を用いた際の電気伝導度(2,400 S/cm)¹⁵⁾と同程度であることから、耐硫酸性に優れたPVDFを基板に用いることでフレキシブルな高導電性PEDOT:PSSフィルムの作製に成功した。一方、PEDOT:PSSを透明電場シールドとして用いるには、電気特性だけでなく光学特性も重要である。膜厚の異なるPおよびSAフィルムの全光線透過率(TT)と曇り度(ヘイズ)をFigure 3に示す。硫酸処理しても光学特性はほとんど変化せず、高い TT (73～95%)と低いヘイズ(<2.9%)を示すことから、SAフィルムは優れた電気光学特性を有することが明らかになった。実際、SAフィルムは透明かつフレキシブルであり、折り曲げることや巻くことも可能である(Figure 3(b))。

ここで、 R_s と TT の関係は透明導電膜の性能を表す(Figure 4)。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、透明導電膜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-

Figure 4. Relation between TT and R_s of the P (open circles) and SA films (filled circles) with different thicknesses and of typical ITO electrodes (broken lines) where values in parentheses represent the figure-of-merit (FOM) as transparent electrodes.

of-merit : FOM) が式 (2) で提案されている²⁰⁾。

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

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(377 Ω)を表す²⁰⁾。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、優れた透明導電膜といえる。フィッティングの結果から、Pフィルムでは0.16と低いのにに対し、SAフィルムでは58と二桁以上向上することが明らかになった。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(破線)²¹⁾、SAフィルムはITOと同程度の透明電極性能を有することがわかった。

3.3 電場シールド特性

そこで、得られたSAフィルムの電場シールド特性を評価した。強度 E_0 の電場を30°の入射角でフィルムに照射すると、表面での反射損失と膜内の多重反射・散乱による伝搬損失により減衰する。透過した電場強度を E とすると、シールド効果(SE)は式(3)で定義される²⁾。

$$SE(\text{dB}) = 20 \times \log_{10}(E/E_0) \quad (3)$$

1 MHz～1 GHzの周波数領域における電場シールド特性をFigure 5に示す。一般に、電場シールドとして用いるには-30 dB以上のSEが求められる²⁾。基板として用いたPVDFフィルムはまったくシールド特性を示さなかった。一方、Pフィルムは100 MHz以下でシールド特性を示したが、SEは-20 dBと小さいことがわかった。これは、Pフィルムの電気伝導度が低いためと考えられ

Figure 5. Electric shielding characteristics of the P and SA films with different thicknesses (d). Inset: Dependence of the shielding effect (SE) at 10 MHz on d of the SA films.

る。興味深いことに、SA フィルムは 1~100 MHz の周波数領域で -30 dB 以上の高い SE を発現し、最高 -40 dB に達した。磁気シールド特性についても同様に検討を行ったが、すべてのフィルムでシールド効果は見られなかった。すなわち、電場シールドにおいて PEDOT:PSS の電気伝導度が重要な役割を果たしていることが明らかになった。さらに、 SE は PEDOT:PSS の膜厚増加とともにわずかに向上し、 $d=95$ nm 以上で飽和することがわかった。Schelkunoff の理論では、膜内の伝搬損失は周波数に比例し、表面での反射損失は周波数の上昇とともに逆に低下する⁵⁾。すなわち、低周波では反射損失が、高周波では伝搬損失がシールド効果の主要因となる。Figure 5 において、100 MHz 以上の周波数領域で SE が急激に低下するのは、SA フィルムの電場シールド特性がおもに反射損失に基づくためと考えられる。

そこで、SA フィルム ($d=95$ nm) を用いて実際に液晶ディスプレイから放出される電場をシールドできるか検証した。Figure 6 に示すように、液晶ディスプレイの画面から約 1 cm の距離にデジタル電磁波測定器を固定したところ、国際非電離放射線防護委員会 (ICNIRP) ガイドライン²²⁾ の基準値である 41 V/m を大きく超える 850 V/m の高い電場強度を示すことがわかった。そこで、SA フィルム (8 cm×8 cm) を液晶ディスプレイとデジタル電磁波測定器の間に挿入したところ、数秒後に 0 V/m まで低下した。フィルムを取り除くと電場強度は急激に上昇し、これが繰返し可逆的に起こることから、SA フィルムはほぼ完全に電場を遮蔽できることがわかった。SA フィルムは透明性に優れ ($TT=92\%$)、ディ

Figure 6. (Color online) (a) Photograph of apparatus for measurement of shielding effect of the SA film (8 cm × 8 cm) inserted between LC display and electromagnetic radiation tester at a distance of 1 cm and (b) changes in electric field on the LC display by inserting the SA film ($d = 94$ nm) between 15–30 min and 45–60 min.

スプレイ上に貼り付けてもほとんど見えないことから、フレキシブル透明電場シールドとして有効であることが明らかになった。

4 結 論

PEDOT:PSS 水分散液を PVDF フィルム上にバーコートし、硫酸処理することで SA フィルムを作製した。SA フィルムの電気伝導度は最高 2300 S/cm に達し、PEDOT:PSS 中に過剰に存在する絶縁体の PSS が一部除去されたことによるキャリア密度の増加と、PEDOT の結晶化に伴うキャリア移動度の向上に基づくと考えられる。これに対し、SA フィルムの TT およびヘイズはほとんど変化しないことから透明電極としての FOM は 58 と高く、ITO と同程度であることがわかった。さらに、SA フィルムの SE は -40 dB と高く、フレキシブル透明電場シールドとして有効であることが明らかになった。

文 献

- 1) A. Chaudhary, S. Kumari, R. Kumar, S. Teotia, B. P. Singh, A. P. Singh, S. K. Dhawan, and S. R. Dhakate, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10600 (2016).
- 2) “電磁波の吸収と遮蔽”, 電磁波の吸収と遮蔽編集委員会編, オーム社, 東京 (2014).

- 3) Y. Wu, Z. Wang, X. Liu, X. Shen, Q. Zheng, Q. Xue, and J.-K. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 9059 (2017).
- 4) 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).
- 5) 吉野勝美, 田端宗弘, 金藤敬一, 大沢利幸, 日本化学会誌, **3**, 342 (1986).
- 6) “PEDOT の材料物性とデバイス応用”, 奥崎秀典監修, S&T, 東京 (2012).
- 7) H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *Eur. Polym. J.*, **45**, 256 (2009).
- 8) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
- 9) S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 10) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 11) H. Yan, T. Jo, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **43**, 662 (2011).
- 12) H. Okuzaki and M. Ishihara, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 261 (2003).
- 13) H. Okuzaki, H. Suzuki, and T. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11378 (2009).
- 14) H. Okuzaki, S. Takagi, F. Hishiki, and R. Tanigawa, *Sens. Actuators, B*, **194**, 59 (2014).
- 15) Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, *Adv. Mater.*, **24**, 2436 (2012).
- 16) N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y.-R. Jo, B.-J. Kim, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 2268 (2014).
- 17) T. Horii, H. Hikawa, Y. Mochizuki, and H. Okuzaki, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **37**, 515 (2012).
- 18) T. Mochizuki, T. Omi, A. Noda, and H. Okuzaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 298 (2017).
- 19) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
- 20) S. De and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **5**, 2713 (2010).
- 21) K. Ellmer, *Nat. Photonics*, **6**, 809 (2012).
- 22) “Guidelines for Limiting Exposure to Time-Varying Electric, Magnetic, and Electromagnetic Fields (up to 300 GHz)”, *Health Phys.*, **74**, 494 (1998).

[Original Papers]

Flexible and Transparent Electric Shielding with a Conducting Polymer

Asuka NODA^{*1}, Hisaki KOBAYASHI^{*1}, and Hidenori OKUZAKI^{*1}

^{*1}Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi (4-4-37 Takeda, Kofu 400-8510, Japan)

Flexible and transparent electric shielding was fabricated by bar-coating of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) water dispersion on poly(vinylidene difluoride) (PVDF) films and subsequent treatment with sulfuric acid. The thickness (d), sheet resistance (R_s), electrical conductivity (σ), total light transmittance (TT), and haze of the sulfuric acid treated (SA) films were 60~208 nm, 112~24 $\Omega/\square$, 1450~2300 S/cm, 73~95%, and <2.9%, respectively, where the figure-of-merit (FOM) as transparent electrodes was found to be 58. The electric shielding characteristics of the SA film ($d = 94$ nm, $TT = 92\%$) showed that the shielding effect (SE) attained as high as -40 dB, while the electrical and optical properties of the PEDOT:PSS were crucially important for the flexible and transparent electric shielding.

KEY WORDS PEDOT:PSS / Conducting Polymer / Transparent Electrode / Electric Shielding /

(Received June 14, 2017; Accepted July 24, 2017; Advance Publication September 11, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 572—576 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan