

話題の機能性ナノ粒子（フィラー）の開発動向

—導電性ナノフィラー、セルロースナノファイバー—

(公財) 名古屋産業科学研究所 上席研究員 小長谷重次

1. はじめに

“機能性”、すなわち、外部からの何らかの刺激（力、音、熱、光、電気、磁気、化学物質など）に対して、何らかの反応・応答を表や外部に示す特性（例えば高強力・高弾性、高伝熱性、導電性、ガスバリア性など）を有する無機性あるいは有機性の微粒子（フィラー）を機能性フィラーと称し、その代表例を表1にまとめた。フィラー形状・粒径は無定形でミクロンオーダーが一般的であるが、効率的な機能発現、力学特性（耐衝撃性）や光学特性（透明性）の改善を目的に径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のナノフィラーやナノファイバーが検討されている。機能性フィラーの添加量は数 1000ppm から数 10% と広範囲に渡り、用途により異なる。

表1 主な機能性フィラー

1. 物理的機能	
1) 機械機能	
①高強力・高弾性	炭素繊維、カーボンナノチューブ(CNT)、セルロースナノファイバー(CeNF)
②耐熱性	シリカ、酸化チタン、CNT
③光遮光性(隠蔽性)	酸化チタン、カーボンブラック(CB)
④アンチブロッキング性	シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、有機粒子
⑤ガスバリア	モンモリロナイト、マイカ、CeNF
⑥紫外線吸収性	酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム
2) 電子情報機能	
①導電性	CNT、グラフェン(Gr)、銀、スズドープ酸化インジウ(ITO)、導電性高分子
②熱伝導性(放熱性)	アルミナ、CNT、Gr、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、ナノダイヤ、CeNF
2. 化学的機能	
①難燃性	水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アンチモン
②防汚性	酸化チタン(光酸化触媒)、亜酸化銅、銅粉
3. 生物学的機能	
①抗菌性	銀イオン担持ゼオライト、酸化亜鉛、酸化チタン(光酸化触媒)
②抗フィルス性	酸化チタン(光酸化触媒)
③消臭性	ゼオライト、酸化亜鉛、酸化チタン(光酸化触媒)

自動車・航空機分野では高強力・高弾性材、そしてエレクトロニクス分野においては透明導電材や電磁波遮へい材等の機能性複合材料の開発が望まれ、高強

度・高弾性フィラー、高導電性フィラー、特にそれらの新規ナノフィラーの開発及び高分子への高分散・充填化の検討が行われている。

本報では、導電性ナノフィラー及びセルロースナノファイバー (CeNF) の開発及び応用に関する最近の動向につき述べる^{1~3)}。

2. 導電性ナノフィラーの動向

2. 1. 導電性フィラー概要

導電性フィラーとは電気を通す粒子で、形状は不定形、球状、纖維状と様々で、粒径はナノ ($0.1 \mu\text{m}$ 以下)、サブミクロン ($0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$)、ミクロン (μm)、ミリメートル (mm) と幅広いが、樹脂への複合化にはナノから数ミクロン径のフィラーが用いられる。表 2 のごとく、導電性フィラーは、グラファイト、ケッテンブラック、カーボンナノファイバー (CNF)、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン (Gr) (及び酸化グラフェン (GO)) などのカーボン (C) 系、銀 (Ag)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) などの金属系、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO₂)、酸化チタン (TiO₂)、スズドープ酸化インジウム (ITO)、アンチモンドープ酸化スズ (ATO) 等の金属酸化物系、ポリチオフェン (ポリ(3,4-エチレンジオキチオフェン) (PEDOT) : ポリ(4-スチレンスルホネート) (PSS)、以下 PEDOT:PSS と略す)、ポリアニリン (PANI)、ポリピロール (PPy) 等の導電性高分子系に分類される。

表 2 導電性フィラーの種類と体積抵抗値

導電性フィラーの種類	例	体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
カーボン系 ①カーボン粒子 ②ナノカーボン粒子	ケッテンブラック、炭素纖維 (CF)、(ナノ)グラファイト(黒鉛)、カーボンナノファイバー (CNF)、カーボンナノチューブ (CNT)、フラーレン、グラフェン (Gr)、酸化グラフェン (GO)	$< 5 \times 10^{-5}$
金属系 ①金属粉・粒子 ②ナノ金属粒子	ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) 金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu) Agナノ粒子・ナノワイヤー Cuナノ粒子・ナノワイヤー	$< 2 \times 10^{-6}$
金属酸化物系 ①非ドープ型 ②ドープ型	酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO ₂) スズドープ酸化インジウム (ITO) アンチモンドープ酸化スズ (ATO)	$< 1 \times 10^{-4}$
導電性高分子系 ①外部ドープ型(水分散型) ②自己ドープ型(水溶性)	ポリアニリン (PANI:DBSA) ポリチオフェン (PEDOT:PSS) スルホン化ポリアニリン スルホン化ポリチオフェン	$< 1 \times 10^{-3}$

表3に透明性・導電性の観点から導電性フィラーの用途を分類した。透明性よりも導電性が重視される導電性樹脂と導電性かつ透明性が重視される透明導電膜が主な用途である。前者の例に導電ペースト、発熱体、帯電防止樹脂、電磁波シールド材があげられ、カーボンブラック、金属粒子などの導電性フィラーが液状あるいは溶融樹脂に混合充填使用される。導電性樹脂では導電性、力学特性そして価格が重視され、そのフィラー径は透明性に不利なミクロン径が多い。後者の透明導電膜では、導電性及び透明性に有利な導電性ナノフィラーをスラリーあるいは樹脂へ混合分散し、無機あるいは有機性の基材表面に積層させる方法が採られる。

表 3 導電性フィラーの用途例と要求

用途	例	表面抵抗 Rs(Ω/\square) 体積抵抗値 Rv($\Omega \cdot \text{cm}$)	全光線 透過率 (%)	備考
導電性樹脂 (低～高導電性)	帯電防止 発熱体 電磁波シールド	Rv: $10^4 \sim 10^7$ Rv: $10^0 \sim 10^4$ Rv: $10^{-2} \sim 10^0$		透明性よりも導電性、力学特性(高強度、耐摩耗性)、コストなどを重視(従来型)
透明導電膜・フィルム (高透明・高導電性)	タッチパネル ①抵抗膜式 ②静電容量式	Rs: 300～500 Rs: 150以下	86～90 (フィルム 込み)	抵抗均一性、密着性、高透明性、耐久性、画面の大型化、高精細化に伴い、高透明(90%以上)・低抵抗化($100 \Omega/\square$ 以下)要求大

2. 2. 導電性ナノフィラーの動向

透明導電膜が用いられるタッチパネルの方式には抵抗膜式と静電容量式があるが、マルチタッチ操作タイプのスマートフォンの普及に伴い静電容量式の需要が増している。抵抗膜式では $300 \sim 500 \Omega/\square$ で対応可能であるが、静電容量式では感度の点から $150 \Omega/\square$ 以下(大型ではさらに低抵抗)のシート抵抗値が要求されつつある(表3参照)。現行の透明導電膜材料はスズドープ酸化インジウム(ITO)であるが、インジウム価格の高騰・不安定性に加えて、膜のフレキシビリティや低抵抗化($100 \Omega/\square$ 以下)そして視認性やセンサーパターン見え等に難があるため、種々の新規導電性ナノフィラー(ナノ炭素粒子、ナノ金属粒子・ワイヤ、ナノ金属酸化物粒子、導電性高分子など)が検討されている。

導電性ナノフィラーを用いた透明導電膜の製造方法には、酸化物半導体膜に

用いられるスパッタ法、Gr 薄膜製造の CVD 法、Ag ナノ粒子、Ag ナノワイヤ、CNT 積層膜製造に適した有機溶剤分散法、単独では膜形成が困難な CNT や導電性高分子に適した高分子バインダー法があげられる(表 4 参照)。スパッタ法、CVD 法、有機溶剤分散法では、基板上にナノ粒子からなる単独膜が得られるが、高分子バインダー法ではナノ粒子と高分子バインダーとの複合体が基材上に積層した透明導電膜が得られる。高分子バインダー法では、導電性ナノフィラーが薄まるため膜の導電性低下は免れず、高導電性をいかに維持するかが課題となる。

表 4 透明導電膜の製法

製法	技術内容	主な原料	備考
スパッタ法	プラズマ中の陽イオンにより飛び出したターゲット物質(粒子)を基板上に堆積して薄膜形成(単独膜)	ITO SnO ₂ ZnO	ITO透明導電膜の最も一般的な方法 (現行法)
化学的気相成長法(CVD)	膜原料を気体状態で供給し、化学反応により基板表面に薄膜形成(単独膜)	Gr	銅箔に薄膜形成後、フィルムに転写し透明導電フィルム(開発中)
有機溶媒混合分散液コート法	ナノ粒子分散有機溶剤を基材上に塗布乾燥し薄膜形成(単独膜)	Agナノ粒子 Agナノワイヤ CNT	残存分散剤が導電性低下を招くので除去が重要(実用化中)
高分子バインダー混合分散液コート法	ナノ粒子充填高分子バインダー溶液を基材上に塗布乾燥し薄膜形成(複合膜)	CNT 導電性高分子(PEDOT:PSS、PANI:DBSA)	高分子バインダーによる導電性低下の抑制が重要(開発～実用化)

2. 2. 1. カーボン(炭素)系

少量添加で樹脂に高導電性を与えるケッテンブラックは導電性樹脂にふるくから使用されてきたが、従来のケッテンブラックと同等あるいはそれ以下の添加量で樹脂に良好な導電性を与える分散性改良グレードが最近開発された。

CNT はチューブ層数により単層 CNT (SWCNT)、二層 CNT (DWCNT)、三層以上の多層 CNT (MWCNT) に分類され、いずれも導電性樹脂や透明導電膜への応用検討が進んでおり、表 5 に国内メーカーによる CNT 開発品、導電性スラリー・インキ、導電性コンポジットやフィルム等への応用例をまとめた。表中には長尺や垂直配向などと製造法で特徴付けた CNT がある。尚、SWCNT および DWCNT のチューブ径は 2nm 以下、MWCNT が 40～90nm であるので、多くは MWCNT と推定される。導電性の点では、SWCNT あるいは DWCNT が $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ で MWCNT ($10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$)

より優れるので、透明導電フィルムに応用検討されている。現在のところ、CNT 積層フィルムの透明導電性能は表面抵抗 $300\Omega/\square$ 、全光線透過率 90%なので、ITO 代替材料としては透明導電性の一層の向上 ($150\Omega/\square$ 以下、90%以上) が必要である。また、CNT は長尺で絡み合っているため樹脂への分散複合化が難しいが、分散技術の改良により SWCNT のゴムや樹脂への高分散充填を可能にし、導電性かつ力学特性に優れたゴム複合材料が得られている。

表 5 国内製造 CNT 及び応用品の特性

製造メーカー	製品形態	CNT 粒子特性			CNT コートフィルム特性		特記事項
		粒子径 (nm)	長さ (μm)	表面積 (m^2/g)	表面抵抗 (Ω/\square)	全光線透過率 (%)	
井上リボン工業	織物		20~50				CNTテープ
エムディーナノテック	粒子	10~20	0.1~10	240			CNF
大阪ガスケミカル	コート液(フィルム)				483		高分散系
三恵技研工業	粒子	10~80	<3	99			カッブスタック型CNT
昭和電工	粒子	150	6				高純度CNT
ゼオンナノテクノロジー	粒子	3~5	100~600	>800			SWCNT
太陽日酸	粒子	5~12	150~300				高配向CNT
	コート液(フィルム)	5~20	50~600		400~1000	85~88	長尺CNTコート液
	抄紙				27		長尺CNT配合抄紙
	粒子	150	20				カーボンナノコイル
東レ	フィルム	1.5~2.0			300~2000	89~93	2層CNT透明導電
長瀬産業	コート液(フィルム)				40		ストレッチャブル
ニューメタルス	粒子	<3	>5				CNT
	粒子	7~15	>5				CNT
	粒子	10~30	>2				CNT
日立造船	粒子	10~30	5~1000				垂直配向性CNT
富士色素	粒子		0.08~3				SWCNT, MWCNT
保土谷化学工業	粒子	50		34			MWCNT
丸紅情報システムズ	粒子	10~15	50~600	180~250			MWCNT
	粒子	1.0~2					SWCNT
名城ナノカーボン	粒子	10		86			オニオンライク
ティサポート	クロス						カーボン nano クロス
	ヤーン						カーボン nano ヤーン
	シート		41(厚さ)		9		カーボン nano シート
	コート液	9.5	1.5	250~300			カーボン nano リキッド

表 6 に国内で開発・輸入販売されているグラフェン類 (Gr、G0、rGO) をまとめた。厚み 0.34nm の単層グラフェン (Gr) は高透明性と高導電性 ($62.4\Omega/\square$ 、97.7%) を有するので、ITO 代替透明導電膜材料として有望である。現在、炭素源 (CH_4 など) を用いて CVD 法により銅箔やフィルム基材上に単層 Gr を形成させ透明導電膜を製造する試みが ATR や産業技術総合研究所で検討されている。

Gr 充填複合材料開発に不可欠な単層 Gr フィラーを得る試みとしては、グラファイト (多層グラフェン体) を出発原料に用いて、グラファイトを機械的な力で直接劈開する方法とグラファイトを酸化・劈開し得られた単層に近い G0 を熱や還元剤で還元処理してグラフェン類似体 rGO を得る方法 (Hummer 法あるいは改良 Hummer 法) がある (図 1 参照)。

表 6 国内製造グラフェン類の特性

製造メーカー	製品名(特徴)	粒子の諸特性		特記事項
		粒子径 (μm)	厚さ (nm)	
(多層体)				
アイテック	iGraphene	10~100	10	粉末、インク、30層
インキュベーションアライアンス	グラフェンフラワー	0.5~3	~2	無基板、無触媒で直接合成
	グラフェンチューブ	0.5~4		グラフェンナノチューブ
大阪ガス	多層グラフェン		1~3	黒鉛の水中剥離法
グラフェンプラットフォーム	グラフェンパウダー	0.1~5	0.3~3	黒鉛剥離法、1層~10層、インク化
	単結晶グラフェン			SiC法、~50×50mmの大面積可能
岡山大学、日本触媒	酸化グラフェン	5	1	1~数層、炭素/酸素比:70/30
	還元型酸化グラフェン			炭素/酸素比:90/10
	修飾型酸化グラフェン			炭素/酸素比:87/13
石原ケミカル	グラフェンパウダー			インクやペースト製造
名城大学	グラフェン線材			バターン化した触媒上に生成
マイクロ波化学	グラフェン		1~3	
カネカ	多層グラフェン	1		高品質
(単層体)				
名城ナノカーボン	転写単層グラフェン			CVD法・基板転写、単層(1cm×1cm)
産業技術総合研究所	グラフェン原子層フィルム			プラズマ処理技術による単層膜

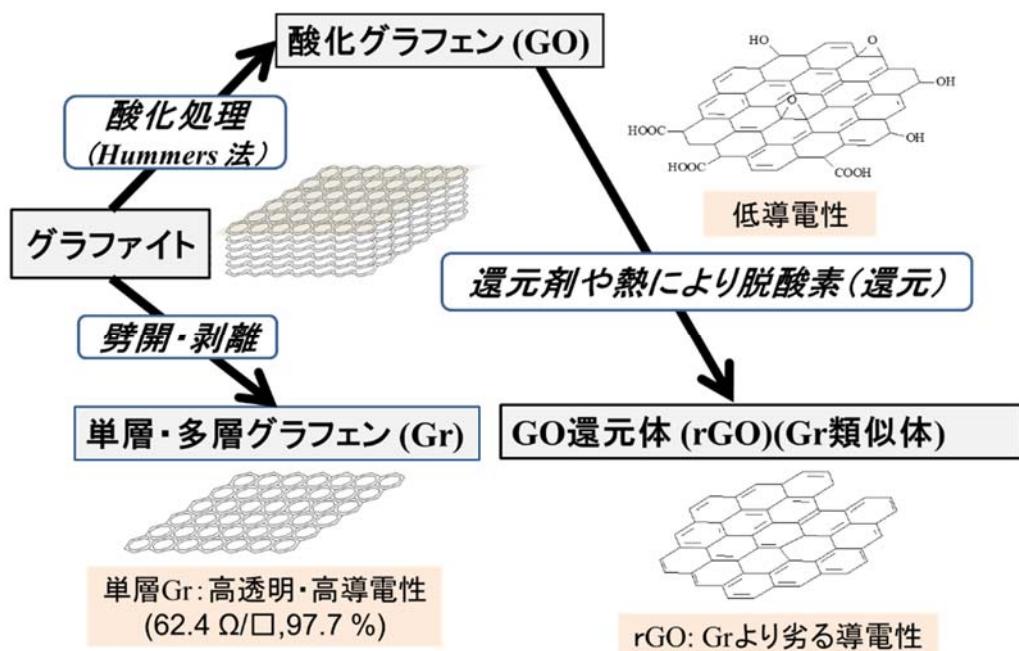


図 1 単層・多層グラフェン、酸化グラフェン及びその還元体の合成法

前者の直接劈開法では、劈開過程で純粋な Gr 単層体が生成しても、単層体間の分子間力が強いため再凝集しやすく多層体の混合体となる。ゆえに表 6 中の Gr はいずれも多層体となっている。また、機械的な Gr 製造では、単層体に近づけるため強い剪断力を必要とするので、厚みが薄く単層に近づくと同時に粒径が小さくなる。直接劈開法の具体例二例を以下に紹介する。一つは水溶化した多環芳香族化合物水溶液にグラファイトを分散処理した液に 200MPa 以上の高圧をかけ、セラミックボールに噴射する工程を 50 回繰り返し、最後洗浄する方法である。得られた Gr の平均サイズは $1\text{ }\mu\text{m}$ 、層数は 3~5 層で、単層及び 2 層体も含まれる。他の一つは、グラファイトを特定の溶媒中でマイクロ波照射する方法で、グラファイトが剥離しサイズが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、厚さが 10nm 程度の多層 Gr が得られ、現在、数層程度を得る条件検討が行われている。なお、グラファイトの劈開によるグラフェンインク製造技術を有するメーカーが国内印刷メーカーと提携しタッチパネルなどのデバイスの開発を進めている。

後者の Hummers 法において得られる GO 表面には新たに OH や COOH 基などが生成するため水系溶媒中で単層 GO として分散しやすいが、グラフェン骨格の二重結合の一部が消失するため導電性が著しく低下する。GO の還元処理体 (rGO) は導電性の向上は見られるが、GO 上の表面官能基が減るため、rGO は凝集体となりやすい。なお rGO にはグラファイト酸化処理時発生した構造欠陥が残るため、その導電性は純粋な単層・多層 Gr に比して著しく劣り、理想的な高導電性単層・多層 Gr 体とはならない。

2. 2. 2. 金属粒子系

Ag と Cu はほぼ同程度の比抵抗 (Ag : $1.62 \times 10^{-6}\Omega\text{ cm}$ (18°C)、Cu : $1.72 \times 10^{-6}\Omega\text{ cm}$ (20°C)) を有するが、Ag は Cu に比して酸化安定性に優れる特徴がある。現在、導電性に優れる Ag を原料とした径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のナノ粒子、ナノワイヤが製造され、表 7 のごとく導電インクや導電ペーストとして供給されている。一般的に金属の融点はナノ粒子化に伴い低下する。Ag 粒子もナノ粒子やナノワイヤ化に伴い融点が低下するので、Ag ナノ粒子あるいは Ag ナノワイヤを適当な溶媒でスラリー化しフィルム等の基板上に印刷積層し、次いで加熱処理により Ag 回路を固定形成させ、電子回路や透明導電膜・フィルムを得ることができる。それらのコートフィルムへの検討例を表 7 中に示したが、低抵抗かつ高透明性のフィルムが得られ、ITO 代替透明導電材として実用化が進みつつある。Ag 系透明導電膜の表面抵抗は $100\Omega/\square$ 以下、全光線透過率は 90% 程度と、導電性及び透明性に優れ、現在、ITO 代替透明導電剤として市場を伸ばしつつあり、その占有率は 5% 程度とされる。しかし、Ag 粒子には特有のマイグレーションや空気中の硫化水素 (H_2S) による劣化等の課題がある。その対策として Ag の代わりに銅

粒子の使用、あるいは無機性あるいは有機性粒子の表面に Ag 薄膜メッキがある。

表 7 国内製造銀粒子及び応用品の特性

製造メーカー	形態	粒子特性	コートフィルム特性			特記事項
			粒子径 (μm 、nm)	表面抵抗 (Ω/\square)	全光線透過率 (%)	
十条ケミカル	インク			100~250	>85	UV硬化タイプあり
昭和電工	ナノワイヤ			35~40	90	COPフィルム厚 $100\mu\text{m}$
セメダイン	ペースト					高熱伝導性 ($190\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
ダイセル	インク・ペースト	20~60nm				低温焼成、細線 ($30\mu\text{m}$)描画可能
大日本印刷	フィルム		50	90.7	1.5	銀ナノワイヤコート
東レ	フィルム		50~250	90~91	0.8~1.3	銀ナノワイヤコート
ナガセケムテックス	インク					銀濃度10~80wt%、 80°C焼成
日本アグフアマテリアルズ	インク		0.0018			150°C × 7分間乾 燥、膜厚 $25\mu\text{m}$
ハリマ化成	ペースト					高熱伝導性(65~ 240W/m·K)
藤森工業	フィルム		<25	86	4	空間幅50~ $120\mu\text{m}$ 線幅4~ $7\mu\text{m}$ 、PET厚 $125\mu\text{m}$
三井金属鉱業	粒子	0.7~4.2				
三菱マテリアル	複合粒子	1.2~30 μm				銀含有量30~ 90wt%
MAPRO	フィルム		100~150	89~90	2	PET188 μm
TDK	フィルム	<1.0nm	9	90	0.5	銀合金膜積層型

Cu は Ag の 1/100 の価格で、ほぼ同程度の導電性を有するが、その粒径が小さく表面積が大きくなるほど酸化されやすく、Ag より耐酸化性に劣る欠点がある。耐酸化性向上の方策検討もなされる一方、粒子よりも纖維状の Cu (ナノ) ファイバー・ワイヤが透明導電材として検討されている。

金属、無機物、及び有機物の粒子に Ag などの導電性金属薄膜を均一にメッキする方法は高導電性と低コストを両立する方策にもなる。表 8 に Ag を金属、金属合金、金属酸化物、ガラス、黒鉛粒子にコートした Ag コート粒子の例を示した。導電性は Ag 並であるが、粒径はミクロン、サブミクロンオーダーと大きいので透明導電膜には向きで、電磁波や高周波シールド用途向けの導電性樹脂用充填用である。

表 8 金属被覆粒子と特徴

導電層の種類	基材の種類	被覆粒子例	抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	粒径・長 (μm)	被覆量 (wt%)	メーカー例
金属 (Ag、Cu、Ni、 Al)	金属	Ag/Cu	$3 \sim 4 \times 10^{-5}$	1.0~10	10	DOWAエレクトロニクス 東洋アルミニウム
	金属合金	Ag/CuZn	$3 \sim 4 \times 10^{-5}$	1.0~10	10	DOWAエレクトロニクス
	金属酸化物	Ag/SiO ₂		0.1 μm ~ 3mm		東洋アルミニウム
	ガラス	Ag/ガラスピーブ	$10^{-2} \sim -3$	7~18	12	ユニチカ ポッターズ
	炭素化合物	Cu/黒鉛				安田薬品 エリコン
	樹脂	Ag/アクリル	1.2×10^{-4}	1.2~30	30~90	三菱マテリアル
金属酸化物 (ATO、SnO ₂ 、 TiO ₂ 、K ₂ O· 6TiO ₂)	金属酸化物	SnO ₂ /TiO ₂	$10^1 \sim 2$	5~15		三菱マテリアル 大塚化学
	ウィスカー (チタン酸塩)	SnO ₂ /K ₂ O·TiO ₂	$10^0 \sim -1$	10~20		大塚化学

2. 2. 3. 金属酸化物系

金属酸化物系は耐酸化性、熱安定性に優れ、微量のドーパント添加により導電性が向上する。また、白色または淡色の粉体であるため、それらの微小粒子充填系では透明性が高い特徴があり、スズドープ酸化インジウム (ITO) やアンチモンドープ酸化スズ (ATO) が代表例である。ITO 透明導電膜はスパッタリング法で作製されているが、生産性が悪いのでナノ ITO 粒子／バインダー混合液を基材上に塗布するコート法が検討されているが、導電性が不十分である。そのためナノ ITO 粒子形状を立方状かつ単分散化することで塗膜におけるナノ粒子のパッキング密度を高め導電性の向上が図られている。インジウム (In) には供給不安定性、資源枯渇の恐れ、価格高騰かつ変動などの問題、アンチモンには毒性問題があるため、In を使用せず、アンチモンフリーの酸化物半導体の開発が進んでいる。その代替素材の本命として ZnO が有望視され、ZnO にガリウム (Ga) をドープした GZO、アルミニウム (Al) をドープした AZO などが検討されている。ZnO 系透明導電膜は、酸に弱く導電性は ITO 膜に比して劣る(体積抵抗率: 500 $\Omega \cdot \text{cm}$) が、透明性(全光線透過率 92%) や表面平坦性で優れる特徴を有する。また、粒径(長さ)は 5~20 μm と大きいので導電性樹脂や導電性塗料用途向であるが、導電性金属酸化物を金属酸化物粒子あるいはウィスカーコートした複合粒子が開発されている(表 8 参照)。

表9 PEDOT:PSSの粒径およびセカンドドーパントの効果

PEDOT:PSS の種類	粒径 (nm)	無添加系 (S/cm)	EG 5%添加系 (S/cm)	DMSO 5%添加系 (S/cm)
1	1000	0.18	128	108
2	20	0.23	426	373
3	12	1.08	747	848
備考欄	粒度分布図のピーク値	小粒径化により5倍以上導電性向上	EG添加により700～1800倍導電性向上	DMSO添加により600～1600倍導電性向上

表10 PEDOT:PSSのセカンドドーパント例

セカンドドーパント		例
有機化合物	①アルコール・グリコール類 ②N、S、O含有有機化合物 ③フェノール化合物	エチレングリコール(EG) ジエチレングリコール(DEG) ポリエチレングリコール(PEG) テトラハイドロフラン(THF) N-メチルピロリドン(NMP) ソルビトール ジメチルホルムアミド(DMF) ジメチルスルホキシド(DMSO) 2-メチルイミダゾール フェノール メキシフェノール
酸・塩類	①酸 ②電解質塩	塩酸(HCl) カルボン酸化合物 過塩素酸塩(LiClO ₄) リチウムビス(トリフルオロメタノスルfonyl)(LiBETI)

2. 2. 4. 導電性高分子系

PANI、PEDOT、PPy が代表的な導電性高分子で、それらの導電性発現にはドーパント（強酸性有機化合物あるいは高分子化合物）添加・共存が不可欠で、外部からドーパントを添加した外部ドープ型導電性高分子と、分子内にドーパント能を有する官能基（例えばスルホン酸(SO₃H) 基）を結合させた自己ドーパント型導電性高分子がある。一般的に前者は水に不溶性なためナノ粒子化し水や有機溶媒中にナノ分散させた疑似溶解体として、後者は水溶性なため水溶液とし

て供給される。前者の例として、合成時にポリ(4-スチレンスルホネート)(PSS)を添加、外部ドープされたPEDOT(以下PEDOT:PSSと略す)があげられる。後者の例として、約20年前よりスルホン化ポリアニリンが商品化されているが、最近、導電性に優れた、200S/cmのスルホン化ポリチオフェンが開発されている。一般的に、自己ドーパント型導電性高分子はそれ自身に嵩高いドーパント基を有するので、外部ドープ型に比して導電性が劣る。例えば、外部ドープ型ポリアニリン(PANI:DBSA)は1~10S/cmだが、スルホン化ポリアニリンは0.1~1.0S/cmの導電率である。しかし、上記スルホン化ポリチオフェンは比較的高い導電率を示し、興味深い。

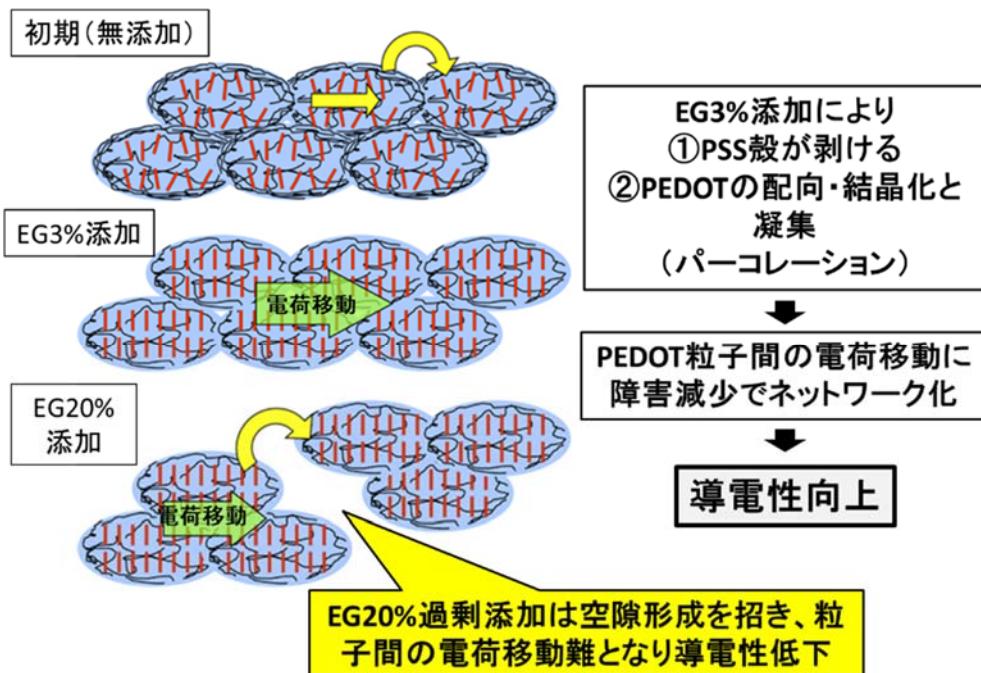


図2 単層・多層グラフェン、酸化グラフェン及びその還元体の合成法

PEDOT:PSSは①高導電性かつ熱や光に安定なナノ粒子、②青系の高透明な固体や塗膜を形成、③外部添加剤(セカンドドーパント)により一層の導電性向上が可能、④大量生産レベルにあり安定的に入手可能等の理由で、世界で最も注目されている導電性高分子である。PEDOT:PSSはITOより抵抗値が高く($10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上で導電性不足)、ITO並の透明導電膜が得られないため、PEDOT:PSSの導電性向上につき数多くの研究が行われている。主な導電性向上策には、PEDOT:PSSナノ粒子サイズのコントロールとPEDOT:PSSのナノ構造を制御する添加剤、いわゆるセカンドドーパント(PSSはファーストドーパント)剤の添加があげられる。表9に示したように、PEDOT:PSSの粒径を1000nmから12nmにすることにより、

導電性が 0.18 から 1.08S/cm に向上する。また、エチレングリコール (EG) やジメチルスルホキシド (DMSO) の添加による導電性が 2~3 衍向上する。表 10 に示したごとく、EG のほかジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、フェノール類、電解質塩などがセカンドドーパントにあげられ、セカンドドーパント効果メカニズムも徐々に明らかになりつつある。一例として、適量(3%)の EG 添加は PEDOT:PSS ナノ粒子に存在する PEDOT と PSS との静電相互作用を弱め、PEDOT と PSS の相分離と同時に、PSS の溶解、PEDOT の凝集・結晶配向化を促し、導電性を向上させ、過剰(20%)EG 添加は空隙等の構造欠陥を増し、導電性向上効果の低下を招く機構、があげられる (図 2 参照)。

表 11 に示したように、多くのメーカーが PEDOT:PSS スラリーやペースト、さらに透明導電フィルムを開発、上市している。現在のところ PEDOT:PSS 粒径のコントロールおよびセカンドドーパントの活用により表面抵抗 200~ 10^3 Ω/□、フィルム込全光線透過率 90% 以下の透明導電性フィルムが開発されているが、ITO 代替透明導電膜用途に必要な透明導電性能 (150 Ω/□ 以下、90% 以上) をクリアしておらず、実用化に至っていない。PEDOT:PSS のさらなる導電性向上を目指す研究開発は盛んで、筆者らは新たなセカンドドーパントとして種々のフェノール誘導体の検討を行ない、150 Ω/□、89% の透明導電性処方を得ている。

表 11 国内製造 PEDOT:PSS 及びコート品の特性

製造メーカー	コートフィルムの特性				特記事項
	表面抵抗 (Ω/□)	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	wet膜厚 (μm)	
荒川化学工業	1700~1900	80	0.6		PET
大阪ガスケミカル	200000		1.15	4.6	PET
綜研科学	1100	89.4	1.1		
長岡産業	150~10000000	93~98	0.4~0.9	<1	
	200	87	1		
ナガセケムテックス	100~500				TPUなど
長瀬産業	150~500	96	2		単体性能(推定)
	100~400	87~99	0~0.5		単体性能(推定)
日油	800~1000	>87	0.5		PET(188 μm)
日本アグファマテリアルズ	356	78			
日立マクセル	188	89.4			
フジクラ	210	84			
富士通コンポーネント	700	85~90			PET(120~200 μm)
リンテック	500	89			
JSR	250	91			
TOPPAN	150	80	2		PET

2. 2. 5. 多元系

透明導電膜分野では、单一導電性ナノフィラー利用では透明導電性および耐久性が不十分なため、複数の導電性ナノフィラーを組み合わせた多元系が検討されている。例えば、Ag の酸化防止、マイグレーション防止及びさらなる高導電化を目的として、Gr 超薄膜上に Ag ナノワイヤさらにポリマーをコートする複合化処方、また、Cu ナノ粒子に Ag ナノ粒子を添加した Cu・Ag ハイブリッドインク処方が開発されている。

表 12 国内製造 CeNF 種及び CeNF 応用品の特性

製造メーカー	CeNFの特徴	繊維径 (nm)	特記事項
王子ホールディングス	リン酸エステル化CeNF	3~4	ガラス並み透明性のシート
大阪ガス	フルオレン変性CeNF		疎水性溶媒に分散
花王	TEMPO酸化CeNF	3	長さ:数100~数μm、 包装材料用
スギノマシン	CeNF(機械的開纖)	20	長さ数μm
第一工業製薬	TEMPO酸化CeNF	4~10	ボールペンインク増粘剤
	疎水変性CeNF		
大王製紙	CeNF高配合成形シート		CeNF配合率50~95%、 厚み100~500μm
中越パルプ工業	CeNF(機械的開纖)	20~60	パルプや竹繊維原料
日本製紙	カルボキシメチル化CeNF	3~15	軽くて強い
	TEMPO酸化CeNF	3~4	高透明度、高粘度
星光PMC	変性CeNF		樹脂複合材料用
増幸産業	CeNF(機械的粉碎)	10~20	様々な原料を超微粒粉碎
KRI	CeNF(抽出法)		イオン液体により低結晶部 の抽出除去、疎水化処理 容易(実験段階)

3. セルロースナノファイバー (CeNF) の開発動向

3. 1. CeNF の特徴

CeNF は原料となるパルプ等を開纖し生産されるが、その開纖方法は物理的方法と化学的方法がある。前者は物理的な力(剪断力)により水中で原料を解纖する方法(機械的開纖 CeNF)、後者は化学的酸化処理(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)酸化により原料を開纖する方法(TEMPO酸化 CeNF))である。得られる CeNF の繊維径と表面官能基数には差があり、前者では CeNF 径 20~30nm で官能基種としては OH 基がメインであるが、後者は径 10nm 以下の極細で、官能基種としては TEMPO 酸化工程で生成する COOH 及びその塩が多い。後者では劈開をスムースにするイオン性基(COO⁻Na⁺)が多いのが

特徴である。両者ともに纖維長は数 μm 以上と推定されるが、正確な測定データはない。国内メーカーにより開発・上市されつつある CeNF 類を表 1-2 にまとめたが、機械的開纖法による CeNF 生産が若干多い。

図 3 に CeNF の特徴を示したが、CeNF は結晶性及び弾性率が高く、引張強度はスチールの約 5 倍とされ、ポリマーの力学特性改良のための充填材、ポスト炭素纖維 (CF) として国内外で注目され、研究されている。また、ナノ径の CeNF は表面積が大きく、OH 基数が多く、さらに表面電荷 (-20~-30mV) を有するので、水素結合、クーロン力、あるいはファンデルワールス力を介して種々の有機化合物、無機化合物、ポリマーを吸着する特性がある。この吸着特性を利用して、CeNF 充填複合材中で機能性物質 (導電性高分子、ナノ炭素粒子、金属ナノ粒子) を CeNF に吸着させ、より高機能化を図った例が報告されている。

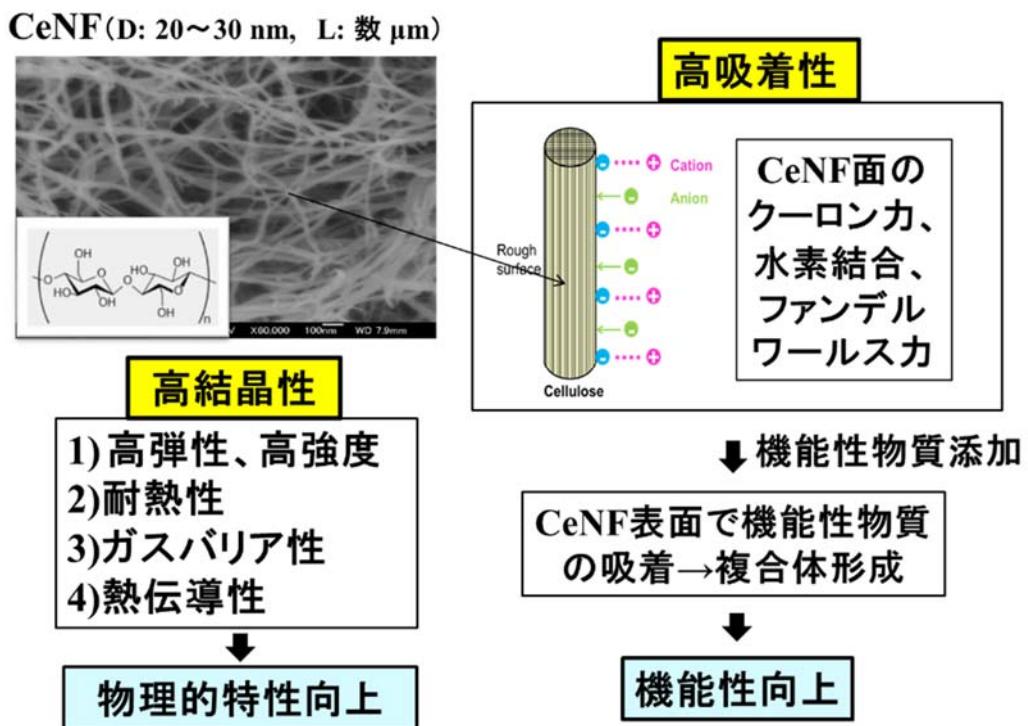


図 3 CeNF の特性と添加効果

3. 2. CeNF による複合材の力学特性改善

親水性の CeNF はポリビニルアルコール (PVA) などの親水性高分子とは相溶しやすい。図 4 は、所定の割合の水分散 CeNF と PVA 水溶液との混合液から得られた乾燥フィルムの引張強度と CeNF 充填量との関係を示している。CeNF 添加に伴い引張強度は増大し、CeNF 10% 添加で引張強度はほぼ倍増し、CeNF は PVA の高強度化に効果的である⁴⁾。また、筆者らは CeNF/PVA 複合体の鉛筆硬度

が CeNF 添加に伴い大幅に増大することを明らかにしている。

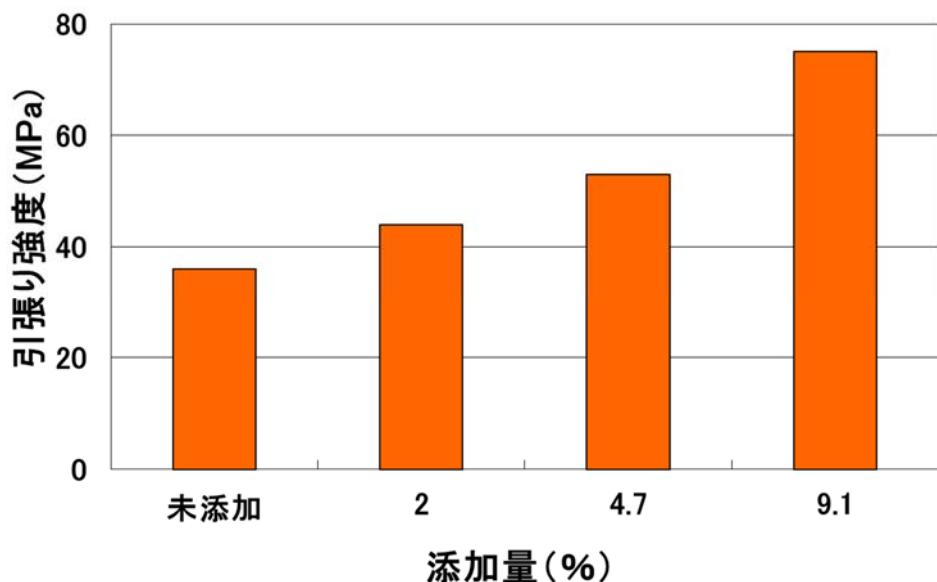


図 4 CeNF 充填 PVA の力学特性

他方、ポリプロピレン (PP) やポリ乳酸 (PLA) などの疎水性高分子に対して CeNF は分散性が悪く混合充填し難い。特にそれらの溶融体への CeNF の充填は泡発生などの問題を生じる。矢野らは溶液法で CeNF 充填 PLA 体を作製し、図 5 に示した力学特性を得た⁵⁾。CeNF 充填 PLA 体と同様、CeNF 充填に伴い引張強度及び弾性率は増加している。CeNF は高分子の力学特性向上に有用なナノフィラーであるが、有機溶媒や疎水性高分子との馴染みが悪いので、改善策として疎水化処理 CeNF が開発されつつある（表 1 2 参照）。

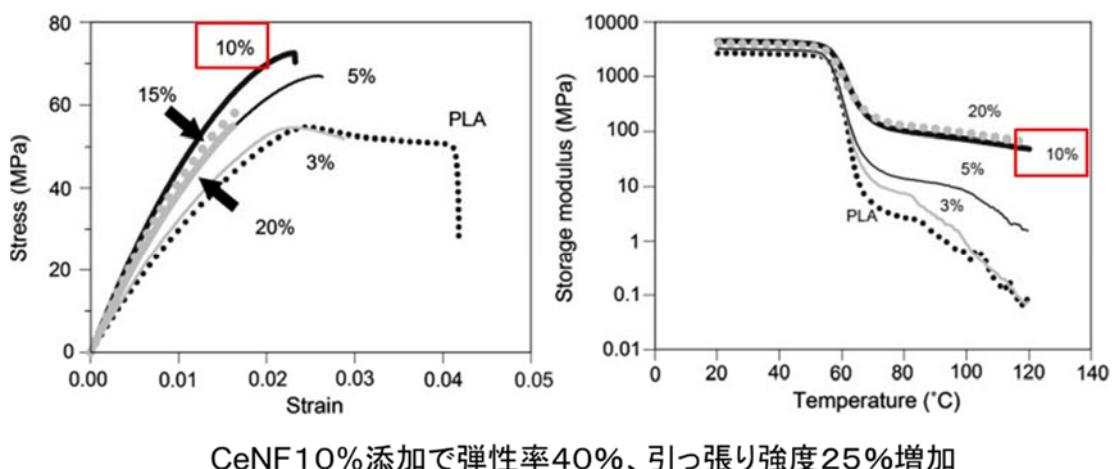


図 5 溶液法 CeNF 充填 PLA の力学特性

3. 3. CeNF の吸着性を活用した機能材開発

3. 3. 1. 導電性高分子/CeNF 吸着系機能材

CeNF は表面積が大きく、多数の水酸基 (OH) で覆われ、かつ電荷を有するので、水素結合、クーロン力、そしてファンデルワールス力により様々な有機物、無機物を吸着する。導電性ナノフィラー充填複合材中に CeNF を共存させれば複合材中で CeNF 表面に導電性ナノフィラーが吸着し、効率よく導電性ネットワークの形成が促進され、導電性向上に繋がると予想される (図 6 参照)。

筆者は導電性高分子 (水溶性スルホン化ポリアニリン (PAS)) 水溶液中に異なった径の CeNF を添加し、添加前後の PAS 濃度差を UV-Vis スペクトルにより測定し、その差から CeNF の PAS 吸着量を算出し図 7 の結果を得た。CeNF 径が小さいほど重量当たりの表面積は大きくなるので PAS 吸着率が大きく、CeNF/PAS 重量比の増加に伴い PAS 吸着率は増加している。図 8 は PAS/ポリビニルアルコール (PVA) 複合体中に CeNF 添加した際の導電性の変化を示しているが、CeNF/PAS 比が 0.5 付近までは、CeNF 添加量増大に伴い体積抵抗値 (ρ 値) は低下 (導電性向上) し、CeNF/PAS 比が 0.5 以上では ρ 値が増加した。CeNF 量増加に伴う ρ 値の増大は、非導電体である CeNF の増加に起因すると考えられる。CeNF 径が小さいほど低い ρ 値が得られ、CeNF/PAS 比増大に伴う ρ 値の増大は抑えられる傾向がある。

このように CeNF 添加による導電性向上が確認されたが、これは前述したごとく CeNF 面での PAS 吸着に起因すると考えられる。

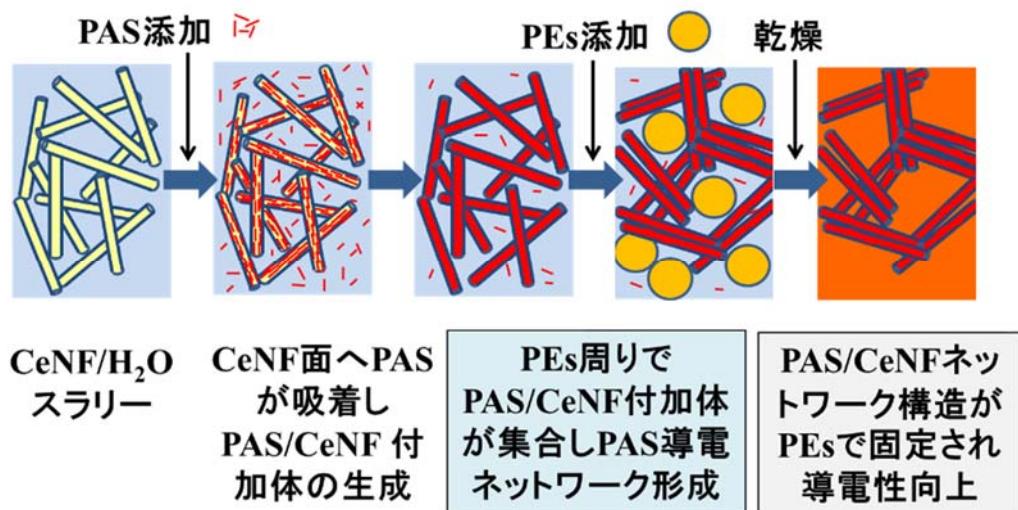


図 6 PAS/CeNF/PEs 複合体の導電性向上機構 (仮説)

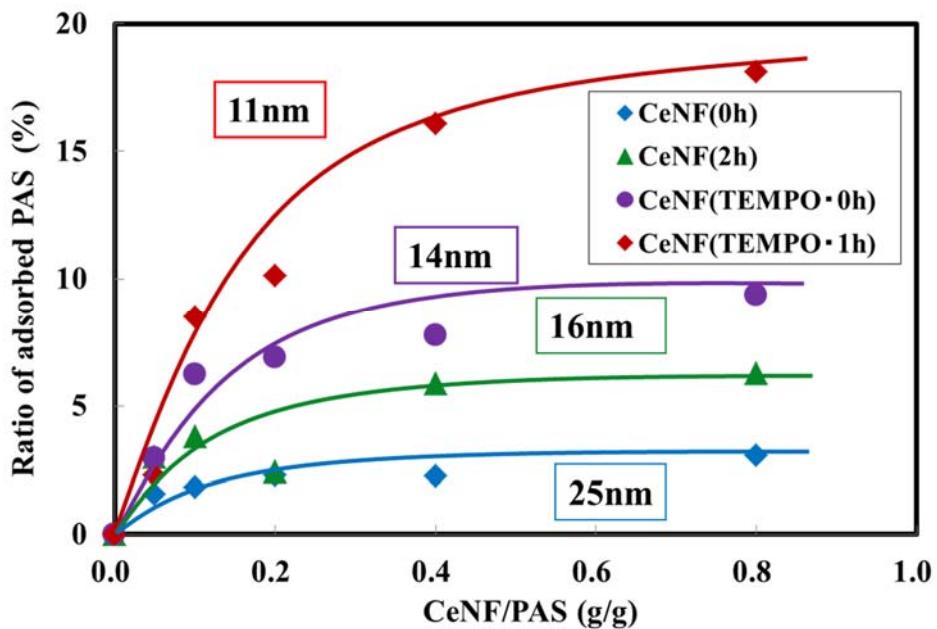


図 7 CeNF 径及び量と PAS 吸着量との関係

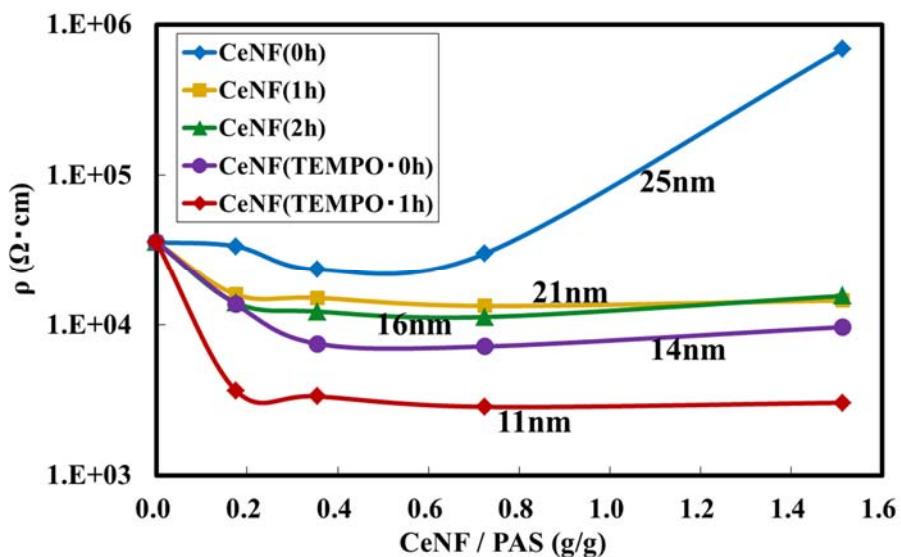
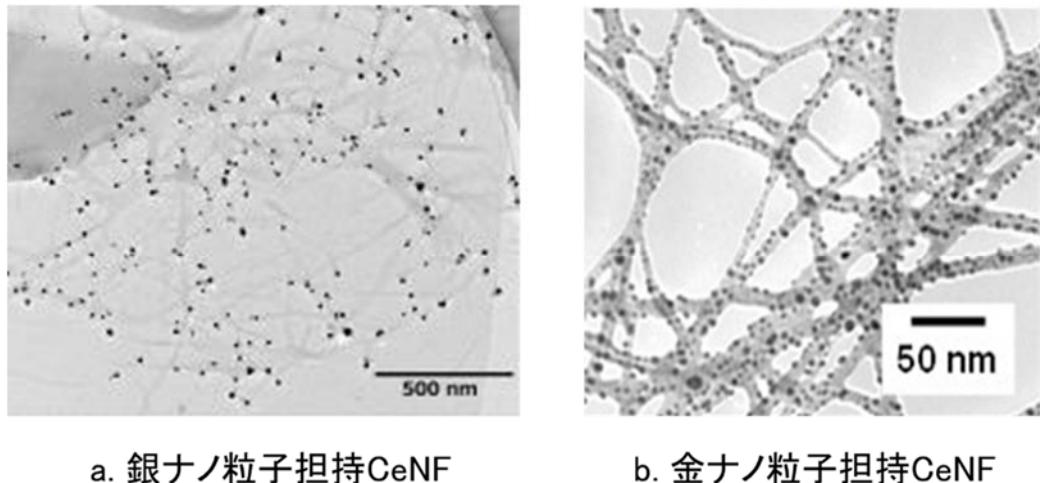


図 8 PAS/CeNF/PEs の導電性に対する CeNF 量及び径の効果

3. 3. 1. 無機粒子/CeNF 吸着系機能材

CeNF の吸着性を利用した機能材に関する最近の報告例を以下に紹介する。

名古屋大学と富士高分子工業（株）はアルミナやダイヤモンドの熱伝導性ナノ粒子を CeNF と組み合わせた新規熱伝導性組成物を報告している。その中でナノ粒子が CeNF 上に吸着されている状態が紹介されている。



a. 銀ナノ粒子担持CeNF

b. 金ナノ粒子担持CeNF

図9 貴金属ナノ粒子担持 CeNF の TEM 写真

（株）スギノマシンと岡山県工業技術センターは共同で、直径 10~20nm、長さ数 μm の CeNF に銀、金、白金、パラジウムなどのナノ金属微粒子を均一に分散させた複合体の簡便かつ低コスト製造法を開発している。超高压ウォータージェット処理装置で CeNF 分散液と金属塩の混合物を短時間処理するだけで、CeNF の還元機能により生成した金属ナノ粒子が均一分散した状態で CeNF 上に析出する（図9-a 参照）。処理条件を変化させることで数 nm~十数 nm の間で金属ナノ粒子径をコントロールできる。金属ナノ粒子が CeNF に沿って網目状に析出吸着するため、この複合体を他の材料に混合添加しても凝集の恐れが少なく、金属の機能性を引き出せる特徴がある。本複合体は化粧品（美容効果）、燃料電池用触媒、消臭・抗菌機能付与製品、排気ガス浄化用触媒などへの応用が期待される。

古賀らは CeNF に高活性な金属ナノ粒子触媒を固定化し、有用分子をつくる紙（ペーパーリアクター）を開発しているが、これもセルロース表面の吸着能を利用している。本リアクターは合成高分子やガラスベースの従来リアクターと比べて高い反応効率を達成し、様々な有機合成プロセスに利用できると期待されている。

セルロースを水系 TEMPO 酸化を施すことで得られる TEMPO 酸化 CeNF は表面に金属合成の足場となるカルボキシル基を通常の CeNF より多数有するので、金属ナノ粒子を CeNF 面に担持させることに成功している。図9-b は金ナノ粒

子 (AuNPs) 担持 CeNF で、既存の触媒材料と比べて優れた触媒能が確認されている。また、日本製紙は TEMPO 酸化 CeNF に金、銀などの金属ナノ粒子を保持させることにより、抗菌・消臭機能を付与した大人用紙オムツを実用化している。

このように CeNF の強い吸着性を利用することで、CeNF に様々な金属ナノ粒子を担持させることができ、CeNF の新たな用途展開が試みられつつある。

4. おわりに

本報では導電性ナノフィラー及びセルロースナノファイバー (CeNF) の研究開発動向について述べた。前者は ITO 代替透明導電材として、後者はポスト炭素繊維として注目されているが、本格的な実用化には課題も多く、今後の一層の工夫、対策に期待したい。なお、CeNF がポリマーの力学特性改善のみならず、その透明性及び吸着性を活かし付加価値の高い機能性材料開発に応用されることを期待したい。

参考文献

- 1) 小長谷重次、“導電性フィラーの開発動向”、プラスチックスエージ、vol. 63 April, 42-47 (2017).
- 2) 小長谷重次、“セルロースナノファイバーの吸着性を活用した機能性材料”、WEB Journal 2018・11、6-9 (2018).
- 3) 小長谷重次、小長谷明希、“機能性フィラー開発動向－導電性ナノフィラー、セルロースナノファイバー”、プラスチックスエージ、vol. 65 April, 67-72 (2019).
- 4) 小長谷重次、(株)スギノマシンの CeNF (BiNFi-s) カタログ中に掲載。
- 5) Iwatake Atsuhiro, Nogi Masaya, Yano Hiroyuki, ” Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid” , COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 68 No. 9, 2103-2106 (2008).