

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月17日(17.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/013276 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01G 11/48 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026300

(22) 国際出願日: 2018年7月12日(12.07.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-136028 2017年7月12日(12.07.2017) JP

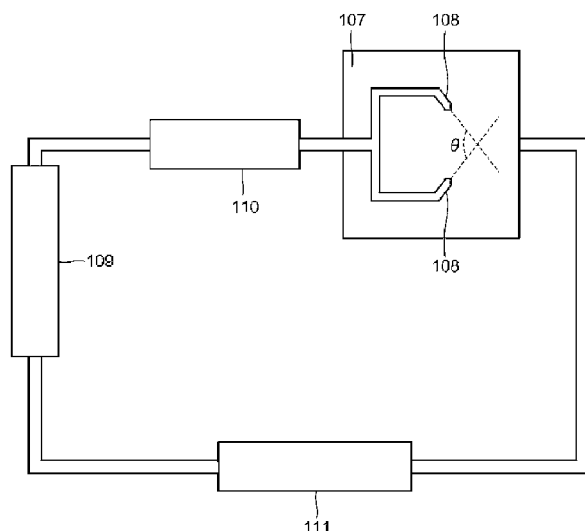
(71) 出願人: 熊本県 (KUMAMOTO PREFECTURE) [JP/JP]; 〒8628570 熊本県熊本市中央区水前寺6丁目18番1号 Kumamoto (JP). 国立大学法人 熊本大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 Kumamoto (JP). 中越パルプ工業株式会社 (CHUETSU-PULP AND

PAPER CO.,LTD) [JP/JP]; 〒9338533 富山県高岡市米島282 Toyama (JP).

(72) 発明者: 堀川 真希 (HORIKAWA Maki); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町3-11-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 永岡 昭二 (NAGAOKA Shoji); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町3-11-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 城崎 智洋 (SHIROSAKI Tomohiro); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町3-11-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 龍直哉 (RYU Naoya); 〒8620901 熊本県熊本市東区東町3-11-38 熊本県産業技術センター内 Kumamoto (JP). 伊原 博隆 (IHARA Hirotaka); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 高藤 誠 (TAKAFUJI Makoto); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 田中

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 導電性材料



(57) Abstract: [Problem] The present invention primarily addresses the problem of providing an electroconductive material having excellent electrical conductivity and whereby a film can be formed by a simple method. [Solution] The electroconductive material according to the present invention, obtained by conjugating a polythiophene having repeating units represented by formula 3 using sulfated cellulose crystals obtained from fibrous cellulose having a fiber width in a range of 3 nm to 1500 nm and represented by formula 1 as a dopant, has excellent film forming properties and electrical conductivity, and is suitable for use as an electroconductive material.

(57) 要約: 【課題】本発明は、簡易な手法で製膜可能で、しかも優れた導電性を有する導電性材料を提供することを主な課題とする。【解決手段】繊維幅が3nm~1500nmの範囲にある繊維状セルロースから得られた化1に示される硫酸化セルロース結晶をドーパントとして用い、化3で表される繰り返し単位を有するポリチオフェンを複合化することにより得られた導電性材料は、製膜性及び導電性に優れており、導電性材料として好適に使用できる。



裕之(TANAKA Hiroyuki); 〒9338533 富山県高岡市米島 2 8 2 中越パルプ工業株式会社高岡本社内 Toyama (JP). 角 棕太(SUMI Ryota); 〒9338533 富山県高岡市米島 2 8 2 中越パルプ工業株式会社高岡本社内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 開 口 宗 昭 (KAIGUCHI Muneaki); 〒9391355 富山県砺波市杉木 1 丁目 8 9 番地 パールシティビル 2 階 Toyama (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：導電性材料

技術分野

[0001] 本発明は、優れた導電性を有する導電性材料、及びその製造方法に関し、特に優れた塗膜性も備えた導電性材料及び導電性材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、導電性高分子として、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールなどの材料が知られている。導電性高分子はその透明性と導電性の高さから、帯電防止フィルム、コンデンサ又はトランジスタ等の導電材料として使用されている。また、導電性高分子は優れた加工性を有することから、その応用分野は、多岐に渡っている。

[0003] 導電性高分子の中でポリチオフェン系の導電性高分子は最も導電性が高く、また、薄膜として使用した場合の光透過性が良好であるため、優れた材料であることが知られている。ポリチオフェン系の導電性高分子で溶媒に分散したものとしてはポリ（３，４－エチレンジオキシ）チオフェン（以下、PEDOTと記すことがある）とドーパントとしてポリスチレンスルホン酸（以下、PSSと記すことがある）を用いた混合物の水分散液が知られている。３，４－エチレンジオキシチオフェン（EDOT）は、水への溶解度が非常に低いため、水への溶解性が高いPSSを組み合わせることで水へ分散させている。

[0004] PEDOT／PSSは導電性の高さからITO代替として透明電極への応用が盛んに検討されているが、ITOと比べて導電性が劣っており、導電性を向上させることが望まれていた。

[0005] これまでに、PEDOT／PSSの導電性を向上させる改良技術についても幾つか報告されている。例えば、特許文献１では、混合アルコール及びシランカップリング剤とを混合して、導電性能を向上させている例が開示されている。しかしながら、特許文献１の技術では、前記混合アルコールは低粘

性溶媒と高粘性アルコールとからなることが必須であるため、これらを混合する工程が必要である上、PEDOT/PSS水溶液100重量部に対して前記混合アルコールを最大300重量部も添加する必要がある。

[0006] このように従来の導電性材料では、導電性が低い、バインダー等の成分を多量に混合する必要がある等の欠点があり、商業的に実用化する上で障壁があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-180708号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、簡易な手法で製膜可能で、しかも優れた導電性を有する導電性材料を提供するものである。

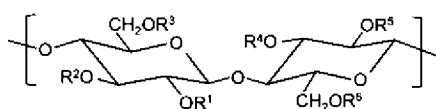
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、かかる事情を鑑み鋭意研究を重ねた結果、繰り返し単位を有するポリチオフェン（以下、単に「ポリチオフェン」と表記することもある）と硫酸化セルロース結晶を複合化することにより得られた複合体は、製膜性及び導電性に優れており、導電性材料として好適に使用できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0010] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

繊維幅が3nm～1500nmの繊維状セルロースから得られた、化1に示される、硫酸化セルロース結晶をドーパントとして用いた、ポリチオフェンからなる導電性材料である。

[0011] [化1]



($R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基または炭素鎖数1～6のアルキルスルホン酸基を表し、かつ少なくとも1つはスルホン酸基または炭素鎖数1～6のアルキルスルホン酸基を表す。)

発明の効果

[0012] 本発明の導電性材料は、優れた導電性を備えており、太陽電池や有機EL等の光電変換デバイスにおける電極材料や配線材料として有用である。また、本発明の導電性材料は、優れた製膜性を備えており、バインダー等の成分を多量に混合せずとも簡易な手法で製膜できるので、電極や配線等を使用される導電性部材を容易な方法で作製することが可能になる。

[0013] また、本発明の製造方法によれば、ポリチオフェンとアニオン性多糖類の複合体が分散体の状態で得られるので、当該分散体を塗膜して製膜するという簡単な方法で、高導電性の導電性部材を作製することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、解繊処理装置の一例の概念図である。

[図2]図2は、実施例1の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図3]図3は、実施例2の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図4]図4は、実施例3の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図5]図5は、比較例1の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図6]図6は、比較例4の電子顕微鏡写真を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の導電性材料は、化(1)で表される硫酸化セルロース結晶と後述する化(3)で表される繰り返し単位を有するポリチオフェンとの複合体(以下、「ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体」と表記することもある)からなることを特徴とする。以下、本発明の導電性材料について詳述する。

[0016] <硫酸化セルロース結晶>

本発明で用いられる硫酸化セルロース結晶とは、繊維幅が3～1500nmの繊維状セルロース(以下、セルロースナノファイバーということもある

。)にスルホン酸基又は炭素鎖数1～6のアルキルスルホン酸基を導入してなるものである。

[0017] 硫酸化セルロース結晶において、前記スルホン酸基が導入される繊維幅3～1500nmの繊維状セルロースの製造方法等について、以下、詳細に説明する。

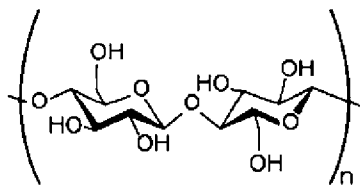
[0018] 繊維状セルロースとしては例えば、針葉樹及び広葉樹等の木材繊維、竹繊維、サトウキビ繊維、種子毛繊維、葉繊維等の天然の植物を含む多糖由来の繊維状セルロース、さらには海洋性生物であるホヤや海藻などに含まれるセルロース、加えて酢酸菌が糖を原料として生産するセルロース等が挙げられ、これら繊維状セルロースは一種を単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。また多糖としては α -セルロース含有率60%～99質量%のパルプを用いるのが好ましい。 α -セルロース含有率60質量%未満の純度の場合にはセルロースの持つ高強度・耐熱性・高剛性・高耐熱撃性・高酸素バリア性などの特性を十分に引き出せないほか、着色による品質の劣化や熱によるガスの発生などの問題を生じる。従って、 α -セルロース含有率は60%以上であることが好ましい。一方、99質量%以上のものを用いた場合、繊維同士が水素結合により強く結びついているため、繊維をナノレベルに解繊することが困難になる。

[0019] 多糖を高圧水流にて解繊して繊維状セルロースとする手法としては、特開2005-270891に記載された水中対向衝突法（以下、ACC法ということもある）がある。これは、水に懸濁した天然セルロース繊維をチャンバー（図4：107）内で相対する二つのノズル（図1：108a, 108b）に導入し、これらのノズルから一点に向かって噴射、衝突させる手法である。この手法によれば、天然微結晶セルロース繊維（例えば、フナセル）の懸濁水を対向衝突させ、その表面をナノフィブリル化させて引き剥がし、キャリアーである水との親和性を向上させることによって、最終的には溶解に近い状態に至らせることが可能となる。図1に示される装置は液体循環型となっており、タンク（図1：109）、プランジャ（図1：110）、対向す

る二つのノズル（図１：１０８ a，１０８ b）、必要に応じて熱交換器（図１：１１１）を備え、水中に分散させた微粒子を二つのノズルに導入し高压下で合い対するノズル（図１：１０８ a，１０８ b）から噴射して水中で対向衝突させる。次いで、熱交換器１１１によって冷却し、タンク１０９に戻す。このタンク１０９→プランジャ１１０→チャンバー１０７→熱交換器１１１の循環サイクルの反復数を処理回数（パス）とする。この手法では天然セルロース繊維の他には水しか使用せず、繊維間の相互作用のみを解裂させることによってナノ微細化を行うためセルロース分子の構造変化がなく、解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態で繊維状セルロースを得ることが可能となる。また、本願発明に規定する繊維状セルロースの繊維幅及び／又は繊維長は、前記処理回数を変化させることによって、適宜増加ないし減少させることが可能である。例えば、前記処理回数を増加させることにより、繊維状セルロースの繊維幅を減少させることができる。他方、例えば、前記処理回数を少なくすることにより、繊維状セルロースの繊維幅を増加させることができる。

[0020] 以上のようにして得る繊維状セルロースは、天然セルロース繊維間の相互作用のみを解裂させることによってナノ微細化を行うためセルロース分子の構造変化がなく、以下の化学式１に表わされる構造式を有する。換言すると、本願発明で用いる繊維状セルロースは、化学式１中のセロビオースユニット内に水酸基６個を有する。

[0021] [化２]



[0022] 対向衝突処理は、回数を重ねるに従い、処理物の温度が上昇するので、一度衝突処理された後の処理物は、必要に応じ、例えば、４～２０℃、又は５～１５℃に冷却してもよい。また、対向衝突処理装置に、冷却のための設備を組み込むこともできる。

- [0023] 対向衝突処理は、このような処理条件（処理圧力、処理回数、その他ノズル径、処理温度等）を調節することにより、得られる繊維状セルロースの平均繊維幅、平均繊維長さ、透過率、粘度並びに極限粘度数等を調節できる。
- [0024] 本発明における繊維状セルロースはその繊維幅が3 nm～1500 nmの範囲にあるものが好適である。繊維幅が3 nm未満のものは結晶性の繊維として存在せずに完全に分子上に溶解した状態となっているものが多く、さらに、後述する硫酸基を導入した際に、結晶性が低下し、EDOTの配向が乱れ、導電性が向上しない。また、繊維幅が1500 nmを超えると、硫酸基の均一な導入ができず、均一なシート状の膜として調製することも困難であり、導電性が向上しないためである。
- [0025] また、前記繊維状セルロースの繊維長は、200～10000 nm、好ましくは、500～2000 nmが好適である。繊維長が200 nm以下になると、硫酸基を導入した際に、結晶性がすぐに低下し、重合時のEDOTの配向が乱れ、PEDOTの導電性が向上しない。繊維長が10000 nm以上になると繭玉状によれやすく長い繊維として存在しにくく、硫酸基の均一な導入ができず、導電性が向上しない。
- [0026] ここで、繊維状セルロースの電子顕微鏡観察による繊維幅及び繊維長の測定は、以下のようにして行う。濃度0.001～0.01質量%の繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、前記懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅広の繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。構成する繊維の幅に応じて倍率を調節することによって電子顕微鏡画像による観察を行う。
- [0027] 繊維状セルロースに硫酸基を導入するには、例えばクロロスルホン酸、スルファミン酸、ハロゲノスルホン酸等を繊維状セルロースと反応させればよく、また繊維状セルロースに炭素数1～6のアルキルスルホン酸基を導入するには、例えば炭素数1～6のハロゲン化アルキルスルホン酸等を繊維状セルロースと反応させればよい。かかる反応において、硫酸化セルロース結晶

の式1で示されるセルロースⅠ型結晶度は、反応時間の経過に伴い低下する。より具体的には、その結晶状態は、セルロースナノファイバー状からセルロースナノクリスタル状へ変化し、最終的にはアモルファス状となる。これは、以下のように説明される。繊維状セルロースの水酸基に導入される硫酸基が増加すると、硫酸基による静電反発力が増加することになる。その静電反発力の増加に伴い、繊維状セルロースが徐々に解繊され、その繊維幅及びその繊維長が徐々に短くなることによるものである。したがって、前述したように、硫酸基の導入による結晶化度の低下を考慮し、繊維状セルロースの繊維幅、繊維長を選定する必要がある。

[0028] なお、本発明において、セルロースナノファイバー状とは、繊維幅が約3～1500nm、繊維長が約200～10000nmであって、結晶化度が約60～70の範囲内にあるものをいう。また、セルロースナノクリスタル状とは、その繊維幅が約1～10nm、繊維長が約100～300nmであって、結晶化度が約40～59の範囲内にあるものをいう。さらに、アモルファス状とは、その繊維幅が約1～10nm、繊維長が約100～300nmであって、結晶化度が40より小さい値であるものをいう。

[0029] 以下、繊維状セルロースに硫酸基を導入するための原料前処理、反応時間、反応温度等の反応条件について詳細に説明する。

[0030] 原料前処理として、凍結乾燥を施すとよい。原料となる繊維状セルロースは水分分散液であるため、溶媒置換による方法では脱水量が不十分となり、反応効率が向上しないからである。

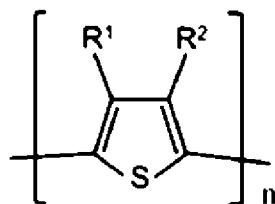
[0031] また、スルホン酸基を導入する前に、原料である繊維状セルロースを分散させた分散液に超音波を0.3～100Wh、好ましくは、0.6～50Whの電力量を照射することによって、分散性を向上させるとよい。超音波が0.3Wh以下であると、繊維状セルロースが凝集したままで、反応効率が向上しない。また、100Whより大きな電力量で照射すると繊維状セルロースの構造が破壊され、結晶性が維持できなくなり、最終的に得られた導電性材料の導電性が低下してしまうからである。

[0032] 硫酸化セルロース微結晶の製造における反応時間及び反応温度については、繊維状セルロースの凝集を防ぎ、繊維状セルロース上の水酸基と均一に反応させるために、0℃以上10℃未満において、30秒～6時間の範囲で反応を行わせるとよい。

[0033] <ポリチオフェン>

本発明で用いられるポリチオフェンは、化（3）で表される繰り返し単位を有している。

[0034] [化3]



[0035] 化（3）中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基を表すか、R¹とR²は連結して、炭素数1～8のジオキシアлкиレン基、芳香環又は3～7員環の脂環式環を表す。

[0036] 前記炭素数1～8のアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。前記炭素数1～8のアルキル基として、好ましくは炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。

[0037] また、前記炭素数1～8のアルコキシ基としては、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。前記炭素数1～8のアルコキシ基として、好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

[0038] また、R¹とR²が連結して炭素数1～8のジオキシアлкиレン基を形成している場合、当該ジオキシアлкиレン基の炭素数として、好ましくは炭素数1～6、更に好ましくは2～4が挙げられる。

[0039] また、R¹とR²が連結して3～7員環の脂環式環を形成している場合、当該脂環式環として、好ましくは4～7員環、更に好ましくは5～6員環が挙げられる。

[0040] ポリチオフェンを形成する化（３）で表される繰り返し単位の数については、特に制限されないが、例えば、２～５０程度が挙げられる。

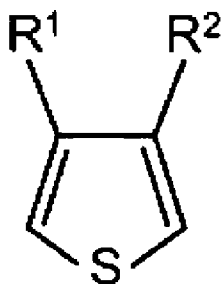
[0041] 化（３）で表される繰り返し単位を構成する単量体化合物としては、好ましくは、チオフェン骨格の３位及び４位に、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基及び／又は炭素数１～８のアルコキシ基が置換した化合物；チオフェン骨格の３位と４位に炭素数１～８のジオキシアルキレン基が形成された３，４－ジ置換チオフェンが挙げられる。より具体的には、３，４－ジアルキルチオフェン、３，４－ジアルコキシチオフェン、３，４－アルキレンジオキシチオフェン等が挙げられる。これらの中でも、３，４－アルキレンジオキシチオフェンが好ましい。

[0042] 化（３）で表される繰り返し単位を構成する単量体化合物の好適な具体例としては、例えば、３，４－ジヘキシルチオフェン、３，４－ジエチルチオフェン、３，４－ジプロピルチオフェン、３，４－ジメトキシチオフェン、３，４－ジエトキシチオフェン、３，４－ジプロポキシチオフェン、３，４－ジブトキシチオフェン、３，４－メチレンジオキシチオフェン、３，４－エチレンジオキシチオフェン、３，４－プロピレンジオキシチオフェン等が挙げられる。これらの中でも、３，４－エチレンジオキシチオフェンが好ましい。

[0043] ＜ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体＞

ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体は、硫酸化セルロース結晶、溶媒及び酸化剤の存在下で、下化（４）で表されるチオフェンを酸化重合することにより製造される。

[0044] [化４]



化（４）中、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。

[0045] 具体的には、予め硫酸化セルロース結晶を溶媒に溶解させた溶液に、化（４）で表されるチオフェンと酸化剤を加えてチオフェンを重合させることにより、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体が分散溶液の状態で見られる。斯して得られるポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体において、ポリチオフェンと硫酸化セルロース結晶複合体の結合様式については、限定的な解釈を望むものではないが、重合反応により生成したポリチオフェンと硫酸化セルロース結晶のアニオンがドーパした状態で複合化されていると考えられる。

[0046] 化（４）で表されるチオフェンとしては、好ましくは、チオフェン骨格の３位及び４位に、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基及び／又は炭素数１～８のアルコキシ基が置換したチオフェン；チオフェン骨格の３位と４位に炭素数１～８のジオキシアルキレン基が形成された３，４－ジ置換チオフェンが挙げられる。より具体的には、３，４－ジアルキルチオフェン、３，４－ジアルコキシチオフェン、３，４－アルキレンジオキシチオフェン等が挙げられる。これらの中でも、３，４－アルキレンジオキシチオフェンが好ましい。

[0047] 化（４）で表されるチオフェンの好適な具体例としては、例えば、３，４－ジヘキシルチオフェン、３，４－ジエチルチオフェン、３，４－ジプロピルチオフェン、３，４－ジメトキシチオフェン、３，４－ジエトキシチオフェン、３，４－ジプロポキシチオフェン、３，４－ジブトキシチオフェン、３，４－メチレンジオキシチオフェン、３，４－エチレンジオキシチオフェン、３，４－プロピレンジオキシチオフェン等が挙げられる。これらの中でも、３，４－エチレンジオキシチオフェンが好ましい。

[0048] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体において、硫酸化セルロース結晶の式Iで示されるセルロースⅠ型結晶化度は、４０～５３％の範囲内にあることが好ましい。セルロースⅠ型結晶化度が５３％より大きいと、ドーパントとしての硫酸基の絶対量が少ないため、導電性が向上しない。また、

セルロースⅠ型結晶化度が40%より小さくなると、セルロースの分子鎖が乱れ、それに伴い、重合時のチオフェンの配向が乱れて、ポリチオフェンの結晶格子を乱し、伝導パスの障害となり、導電性の低下を引き起こすからである。したがって、ドーパントとしての量とセルロースの結晶性を鑑みた場合、セルロースⅠ型結晶化度が40～53%が好適な範囲であると考えられる。

[0049] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体において、ポリチオフェンと硫酸化セルロース結晶の比率は、特に制限されないが、ポリチオフェンの比率が高い程、導電性は高くなるが、分散性が低下する傾向を示すため、これらを勘案した上でポリチオフェンや硫酸化セルロースの種類等に応じて適宜設定される。具体的には、ポリチオフェンと硫酸化セルロース結晶の質量比として、1：0.5～1：8、好ましくは1：1～1：4が挙げられ、より好ましくは、1：1とするとよい。このような質量比を充足することにより、より優れた導電性を備えさせつつ、溶媒中での分散性を良好にできる。

[0050] ポリチオフェン／硫酸化セルロース複合体の製造において、原料化合物として使用される化（4）で表されるチオフェンと硫酸化セルロース結晶の使用量については、前述するポリチオフェンと硫酸化セルロース結晶の比率を充足できる範囲に適宜設定すればよい。具体的には、アニオン性多糖類100質量部当たり、化（4）で表されるチオフェンが12.5～400質量部、好ましくは25～200質量部が挙げられる。

[0051] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の製造に使用される酸化剤としては、化（4）で表されるチオフェンを酸化重合可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、無機酸化第二鉄塩、有機酸化第二鉄塩、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、ニクロム酸カリウム、過ホウ酸アルカリ塩、硫酸鉄（III）、塩化鉄（III）等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ア

ンモニウム、硫酸鉄（III）、塩化鉄（III）が挙げられる。これらの酸化剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0052] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の製造において、酸化剤の使用量については、特に制限されないが、例えば、化（4）で表されるチオフェン1モル当たり、0.1～5当量、好ましくは0.3～2当量が挙げられる。

[0053] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の製造に使用される溶媒については、硫酸化セルロース結晶複合体を溶解でき、チオフェンの重合反応を行い得るものであればよく、具体的には、水系溶媒が挙げられ、好ましくは水が挙げられる。また、当該溶媒には、メタノール、エタノール等の低級アルコールや、アセトン、アセトニトリル等の極性有機溶媒を水と混合した水系溶媒を用いてもよい。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0054] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の製造において、前記溶媒の使用量については、特に制限されないが、例えば、化（4）で表されるチオフェン1モル当たり、1000～50000ml、好ましくは3000～30000mlが挙げられる。

[0055] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の製造における反応時間及び反応温度については、原料化合物として使用するチオフェンや硫酸化セルロース結晶の種類、酸化剤の種類等に応じて適宜設定されるが、例えば、5～90℃、好ましくは10～80℃で、1～96時間、好ましくは5～48時間が挙げられる。

[0056] 上記のようにして硫酸化セルロース結晶の存在下で化（4）で表されるチオフェンを重合させることにより、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の分散溶液が得られる。斯くして得られる、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体は、反応後に得られる分散液の状態で、又は必要に応じてポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体を分離、精製した後に、

導電膜の製造に供することができる。

[0057] <ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体を用いた導電膜>

ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体は、優れた導電性及び製膜性を備えているので、基板上に製膜することにより、導電膜として使用することができる。

[0058] 具体的には、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体を用いた導電膜は、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体を含む分散液を基板上の全面に又は所定形状になるように塗布した後に、乾燥して溶媒を除去することによって製造される。

乾燥する前に、添加剤として、エタノール、メタノール、エチレングリコール等のヒドロキシル基、ハロゲン基、スルホン基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、アミド基及びニトリル基からなる群から選択される少なくとも1種の極性基を有する化合物を溶媒に加えると、導電膜の導電性を向上させることが可能となる。なお、添加剤として加える極性基を有する化合物の量は、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の分散に影響を与えなければ、特に制限されない。

[0059] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体を含む分散液を基板に塗布する方法については、特に制限されないが、例えば、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、デ IPP コート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等の塗布による方法；印刷やインクジェット等のパターンニングによる方法等のウェットプロセスが挙げられる。これらの中でも、好ましくはスピコート法及びキャスト法が挙げられる。

[0060] 乾燥方法については、特に制限されないが、例えば、加熱乾燥、凍結乾燥、減圧乾燥、熱風乾燥、超臨界乾燥等が挙げられる。乾燥温度は、乾燥方法に応じて適宜設定されるが、例えば、50℃～250℃、好ましくは60℃～150℃が挙げられる。乾燥温度を250℃以下に設定することにより、乾燥時にポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性が低下する

のを効果的に抑制することができる。

[0061] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の製膜に使用される基板としては、例えば、ガラス板、プラスチックシート、プラスチックフィルム等が挙げられる。プラスチックとしては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エポキシ樹脂、塩素系樹脂、シリコン系樹脂、及びこれらをブレンドしたもの等が挙げられる。

[0062] ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体を製膜させて得られる導電膜、及び当該導電膜を設けた基材は、帯電防止フィルム、有機ＥＬや太陽電池に代表される電子デバイスの配線や電極材料等の導電性部材として使用される。また、湿度を感知することができる各種センサーとして使用することができる。

実施例

[0063] 以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

[0064] また、実施例及び比較例において、硫酸化セルロース結晶の結晶化度、硫酸基の置換度の測定、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定、繊維幅並びに繊維長の測定及び極限粘度数の測定方法は、以下の測定方法により実施した。

[0065] (結晶化度及び硫酸基の測定方法)

XRD (株式会社リガク：SmartLab-9KW) を使用し、I₂₀₀：格子面 (200面) の回折強度及びI_{am}：アモルファス部の回折強度の測定結果から、以下の式を用いて結晶化度を算出した。

(式) セルロースⅠ型結晶化度 (%) = $\left[\left(I_{200} - I_{am} \right) / I_{200} \right] \times 100$
ここで、I₂₀₀は2θ = 22.6°、I_{am}は2θ = 18.5°のX線回折強度を示す。

また、硫酸セルロース結晶の元素分析の結果により硫酸基の置換度を算出

した。

[0066] (ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定方法)

スライドガラスに下処理を行った後、ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体溶液を用いてスピコート法により導電膜を作製した。

次いで、作製した導電膜について表面抵抗値を測定した。具体的には、表面抵抗値は、抵抗率計 (loresta-GP MCP-T610) に4探針プローブを接続して、膜を4探針プローブに押し当てることによって測定し、導電性 (S/cm) の算出を行った。

[0067] (ポリチオフェン／硫酸化セルロース結晶複合体の表面粗さの測定方法)

表面形状測定装置 (Veeco社製 型式: Dektak150) を使用して表面粗さ及び膜厚を測定した。

[0068] (繊維幅、繊維長の測定方法)

電界放出型走査型電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテクノロジーズ 型番SU8000) を使用して撮影した電子顕微鏡写真により算出した。

[0069] (極限粘度数の測定方法)

試料固形分0.15gを30mLの0.5M銅エチレンジアミン溶液になるように溶解させ、キャノンフェンスケ動粘度管を用いて、25℃で保温した後に、流下時間を測定する事で粘度の測定を行った。測定結果から、JIS P 8215: 極限粘度数測定法に従って極限粘度数を算出した。

[0070] (ACC法によるセルロースナノファイバーの作成及び極限粘度数の測定)

針葉樹パルプ及び竹パルプを原料とし、処理回数を変え、解繊度合いの異なるセルロースナノファイバー水分散液1wt%を得た。

次いで、セルロースナノファイバー水分散液の極限粘度数 (mL/g) を測定した。その結果、極限粘度数の値が、450より大きく570以下の範囲であるものを「NB-B」とし、360以上450以下の範囲であるものを「NB-C」とした。ここで、極限粘度数の値の大小は、小さい値から大きい値となるに従って、セルロースの重合度がより高くなるものであることを意味する。

[0071] (実施例1)

針葉樹パルプを原料とし、ACC法において処理を行い、セルロースナノファイバー分散液 1 w t % を得た。次いで、極限粘度数の測定を3回行ったところ、その平均値は、480ml/gであった（したがって、本実施例で用いたセルロースナノファイバー分散液はNB-Bである）。次いで、セルロースナノファイバー 2.00 g を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 200 ml に加え、室温にて 14 時間以上かき混ぜた。その後、水浴の温度を 10℃ にし、内部超音波 2 min 照射後、窒素通気下にて、クロロスルホン酸 3.6 ml を徐々に滴下し、混合した。クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、50 分混合した。次いで、反応液 15 ml を酢酸ナトリウムの飽和エタノール溶液 150 ml に注ぎ、再沈殿させ、沈殿物を酢酸ナトリウムの飽和エタノール溶液で一回洗浄し、エタノールで上澄み液が中性となるまで洗浄した。沈殿物を水に溶解し、透析を行った後、水溶液の状態を回収し、硫酸基の置換度及び硫酸セルロース結晶の結晶化度の測定を行った。また、硫酸セルロース結晶の電子顕微鏡写真を撮影した、結果を図 2 に示す。さらに、電子顕微鏡を用いて計測したセルロースナノファイバーの繊維幅は、3 ~ 1180 nm であった。

[0072] 硫酸化セルロース結晶の水分散液を 0.2 w t % 50 ml に調製し、濃塩酸を加えて酸性にした。次いで、EDOT 0.10 g を加えた後、内部超音波を 5 分間照射し、EDOT を分散させた。次いで、重合開始剤のペルオキシ二硫酸カリウム 0.19 g、1.4 mg/ml の硫酸鉄 (III) · n 水和物水溶液を 0.5 ml 加えた。室温で 24 時間かき混ぜ、透析膜で 72 時間以上透析を行った。溶媒には水を用い、エバポレータにより乾固させた後、水に再分散することにより固形分を 0.60 w t % に調製し、PEDOT/硫酸化セルロース結晶複合体水分散液を得た。

次いで、PEDOT/硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及び PEDOT/硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0073] (実施例 2)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、60 分とした以外は、実

実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。また、硫酸セルロース結晶の電子顕微鏡写真を撮影した、結果を図 3 に示す。

[0074] (実施例 3)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、120 分（2 時間）とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。また、硫酸化セルロース結晶の電子顕微鏡写真を撮影した、結果を図 4 に示す。

[0075] (実施例 4)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、180 分（3 時間）とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0076] (実施例 5)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、270 分（4 時間半）とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0077] (比較例 1)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、10 分とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。また、硫酸セルロース結晶の電子顕微鏡写真を撮影した、結果を図 5 に示す。

[0078] (比較例 2)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、20 分とした以外は、実

実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0079] (比較例 3)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、300分(5時間)とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0080] (比較例 4)

クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、360分(6時間)とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複体の導電膜の表面粗さの測定を行った。また、硫酸セルロース結晶の電子顕微鏡写真を撮影した、結果を図 6 に示す。

[0081] (比較例 5)

セルロース 15.0 g をN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 750 ml 中で室温で14時間以上かき混ぜた。その後、水浴の温度を50℃に昇温し、クロロスルホン酸 13.90 ml を30分間かけ徐々にと加えた後、5時間かき混ぜた。反応終了後、反応液を酢酸ナトリウムの飽和エタノール溶液 3000 ml に注ぎ再沈殿させ、沈殿物を酢酸ナトリウムの飽和エタノール溶液で3回洗浄し、エタノールで上澄み液が中性となるまで洗浄した。その後、沈殿物を水に溶解し、透析膜 (Spectra/Por 3) で透析を行った。72時間以上透析した後、凍結乾燥を行って回収した。次いで、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定を行った。

[0082] (比較例 6)

針葉樹由来のパルプを使用したこと及びクロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、20分とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度

及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。さらに、電子顕微鏡を用いて計測したパルプの繊維幅は、約 $60\ \mu\text{m}$ であった。

[0083] (比較例 7)

針葉樹由来のパルプを使用したこと及びクロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、30分とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0084] (比較例 8)

針葉樹由来のパルプを使用したこと及びクロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、60分とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定及びPEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電膜の表面粗さの測定を行った。

[0085] 実施例 1 ～実施例 5 における各測定結果を表 1 に示し、比較例 1 ～比較例 4 における各測定結果を表 2 に示し、比較例 5 ～8 における各測定結果を表 3 に示す。

[0086] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
硫酸基の置換度	1.11	1.23	1.44	1.56	1.66
結晶化度(%)	52.8	50.9	46.7	41.8	40.1
導電性(S/cm)	0.193	0.350	0.770	0.590	0.222
段差計による表面粗さ (nm)	12.01	7.53	9.96	14.01	11.97

[0087]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
硫酸基の置換度	0.75	0.91	1.67	1.68
結晶化度(%)	58.7	53.8	36.3	37.5
導電性(S/cm)	0.090	0.094	0.120	0.0055
段差計による表面粗さ (nm)	25.17	15.39	9.15	12.7

[0088] [表3]

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
硫酸基の置換度	1.53	0.74	0.83	1.11
結晶化度(%)	39.9	63.58	61.03	55.84
導電性(S/cm)	0.014	0.0005	0.0173	0.003
段差計による表面粗さ (nm)		21.09	35.6	40.36

[0089] (結果の考察)

表1及び表2の結果より結晶化度40～53%の範囲にある硫酸化セルロース結晶をナノクリスタル状と(図2～図4)、結晶化度53%以上の硫酸化セルロース結晶をナノファイバー状と(図5)、結晶化度40%以下の硫酸化セルロース結晶をアモルファス状と(図6)、パルプ由来の硫酸化セルロースをミクロフィブリル状とすると、ナノクリスタル状の硫酸化セルロース結晶を使用した実施例1～実施例5については、表面粗さの値が小さく(約7～14 nm)導電性も優れた値を示した。一方、ナノファイバー状の硫酸化セルロースを用いた比較例1、2は、表面粗さの値が大きいものであった。また、アモルファス状の硫酸化セルロースを用いた比較例3、4は、表面粗さが小さいものの、導電性が低いものとなった。

[0090] 比較例5においては、実施例4及び5と同量の硫酸基を導入したにも関わらず、パルプ中の非晶質部分にも、硫酸基の導入が生じ、セルロース全体の平

均的な結晶性が低くなり、導電性は向上しなかった。また、比較例 6～8 の硫酸化セルロースは、表面粗さ、導電性ともに劣るものであった。

[0091] 以上より、ドーパントとして、ナノクリスタル状の硫酸化セルロース結晶を使用した導電性材料は、導電性に優れ、塗膜性が向上し、より安定したフィルムを作製すること可能であった。

[0092] (NB-Cを原料としたPEDOT／硫酸化セルロース複合体)
(実施例 7)

針葉樹パルプを原料とし、ACC法において処理を行い、セルロースナノファイバー分散液 1 w t %を得た。次いで、極限粘度数の測定を3回行ったところ、その平均値は、370ml/gであった（したがって、本実施例で用いたセルロースナノファイバー分散液はNB-Cである）。次いで、これを原料とし、クロロスルホン酸の滴下開始を反応開始として、30分とした以外は、実施例 1 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定を行った。

[0093] (実施例 8)

実施例 7 で得られたセルロースナノファイバー分散液を原料とした以外は、実施例 2 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定を行った。

[0094] (実施例 9)

実施例 7 で得られたセルロースナノファイバー分散液を原料とした以外は、実施例 4 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定を行った。

[0095] (竹パルプを原料としたPEDOT／硫酸化セルロース複合体)
(実施例 10)

竹パルプを原料とした（以下、BBということもある。）以外は、実施例 3 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定を行った。

[0096] (実施例 11)

竹パルプを原料とした以外は、比較例 4 と同様にして、硫酸基の置換度及び結晶化度の測定、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体の導電性の測定を行った。

[0097] (比較例 9)

PEDOT／PSSについて実施例 1 と同様に調製して導電性の測定を行った。

[0098] 実施例 7 ～実施例 11 及び比較例 9 における各測定結果を表 4 に示す。

[0099] [表4]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例9
硫酸基の置換度	1.14	1.37	1.78	1.52	1.32	—
結晶化度(%)	35.3	33.1	31.0	30.9	27.2	—
導電性(S/cm)	0.0245	0.0362	0.0183	0.00455	0.122	0.0153

[0100] 表 4 の結果から、NB-B（実施例 1 ～実施例 5）及びNB-C（実施例 7 ～実施例 9）はPEDOT/PSSよりも共に高い導電性が得られるといえる。

また、NB-B（実施例 1 ～実施例 5）及びNB-C（実施例 7 ～実施例 9）は、BBよりも共に高い導電性が得られるといえる。

[0101] (PEDOT／硫酸化セルロースの安定性評価)

実施例 2 ～実施例 5 及び比較例 3 において作成した PEDOT/硫酸化セルロース分散液 (0.6 wt%) をガラス基板状 (50mm×50mm) に 300 μ L ドロップキャストし、120 $^{\circ}$ C で 30 分間加熱したのち表面抵抗値を測定した (イニシャル)。

次いで、常温暗所において 2 年間保管した実施例 2 ～実施例 5 及び比較例 3 における PEDOT／硫酸化セルロースを用いて前記作成条件と同条件にて検体を作製し、表面抵抗値を測定した (2Y)。

表面抵抗値は、抵抗率計 (loresta-GP MCP-T610) に 4 探針プローブを接続して、膜を 4 探針プローブに押し当てることによって測定した。

[0102] 実施例 2 ～実施例 5 及び比較例 3 における表面抵抗値の測定結果を表 5 に示す。

[0103] [表5]

	イニシャル	2Y
実施例2	0.0308	0.077
実施例3	0.0125	0.0413
実施例4	0.066	0.0562
実施例5	0.0351	0.0383
比較例3	0.138	0.132

表面抵抗値($\times 10^5 \Omega/\square$)

[0104] 表5の結果より抵抗値が著しく低下したサンプルはなかった。このことより、本発明に係るPEDOT／硫酸化セルロースは、時間経過とともに導電性能は低下せず、安定性に優れたものであるといえる。

[0105] (極性基を有する化合物を用いた場合の表面抵抗値及び導電率)
(実施例12)

PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体水分散液を調製する際に、水を溶媒とし、固形分(PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体)を0.30wt%に調製したこと以外は、実施例1と同様にして、表面抵抗値を測定した。

[0106] (実施例13)

PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体分散液を調製する際に、水とエタノールの重量比が1:1となるように調整したものを溶媒とし、固形分(PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体)を0.30wt%に調製したこと以外は、実施例1と同様にして、表面抵抗値、導電率及び膜厚を測定した。

[0107] (実施例 1 4)

PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体分散液を調製する際に、水を溶媒とし、固形分（PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体）を 0.30 wt % に調製し、さらに、添加物としてエチレングリコールを前記固形分に対して 3 wt % 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面抵抗値、導電率及び膜厚を測定した。

[0108] 実施例 1 2 ～実施例 1 4 における測定結果を表 6 に示す。

[0109] [表6]

	表面抵抗値 ($\times 10^5 \Omega/\square$)	膜厚 (nm)	導電率 (S/cm)
実施例12	測定不能	-	-
実施例13	2.806	362.2	0.0984
実施例14	43.78	417	0.0548

[0110] 実施例 1 2 の結果から、溶媒を水のみとし、固形分濃度 0.3 % とした場合は固形分濃度が低いため、表面抵抗値を測定することができなかった。

一方、実施例 1 3 及び実施例 1 4 の結果から、固形分濃度 0.3 % とした場合であっても、分散溶媒としてエタノールを使用した場合又は、添加剤としてエチレングリコールを使用した場合には、それぞれの表面抵抗値を測定することができたことから、これらを使用することによって、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複体の導電性を向上させることができたといえる。

[0111] 実施例 5 及び実施例 1 1 において得られた PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体分散液を用いて、ガラス基板上に、PEDOT／硫酸化セルロースのキャスト膜を作製して、恒湿庫を用いて湿度を 27 % から 80 % に 2 時間をかけて変化させて、それぞれの湿度における表面抵抗値の測定を行った。

測定結果を表 7 に示す。

[0112] [表7]

	A 加湿前	B 加湿後	B/A×100
温度(°C)	19	50	—
湿度(%)	27	80	—
実施例5(表面抵抗値(×10 ⁵ Ω/□))	0.891	0.382	43
実施例11(表面抵抗値(×10 ⁵ Ω/□))	0.207	0.111	54

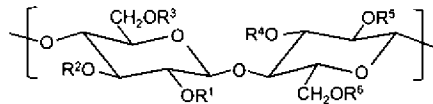
[0113] 表7の結果によると、湿度を27%から80%とすることによりそれぞれ表面抵抗値は約1/2まで減少することが分かる。

これから、PEDOT／硫酸化セルロース結晶複合体へ通電することにより、湿度を検知することができ、さらには、湿度センサーとして使用することが可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維幅が3 nm～1 5 0 0 nmの繊維状セルロースから得られた、化学式1に示される、硫酸化セルロース結晶をドーパントとして用いた、ポリチオフェンからなる導電性材料。

化学式1



R¹～R⁶はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基または炭素鎖数1～6のアルキルスルホン酸基を表し、かつ少なくとも1つはスルホン酸基または炭素鎖数1～6のアルキルスルホン酸基を表す。

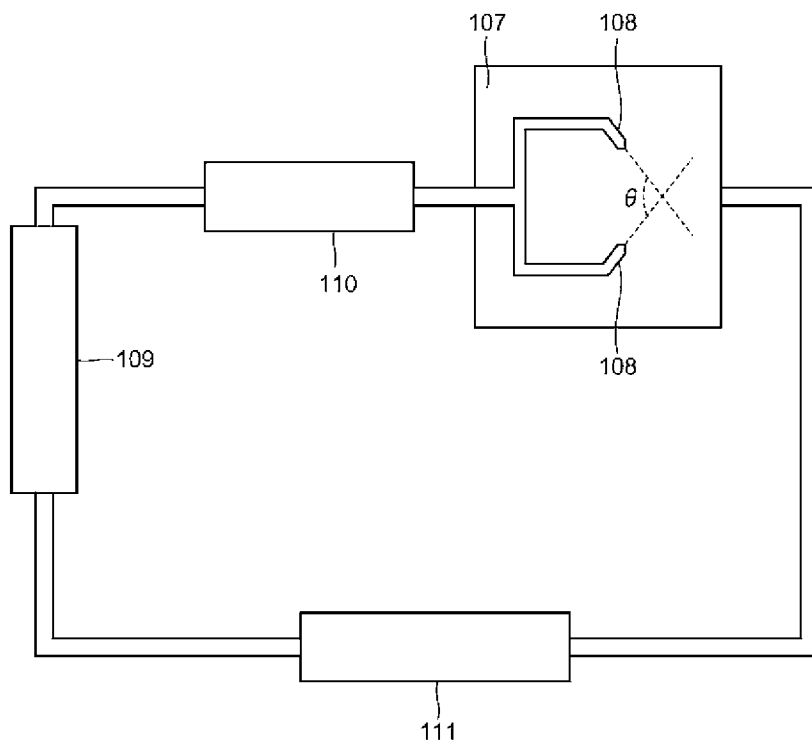
- [請求項2] 請求項1記載の硫酸化セルロース結晶の化学式1で示されるセルロースⅠ型結晶化度が40%～53%である請求項1記載のポリチオフェンからなる導電性材料。

[式1]

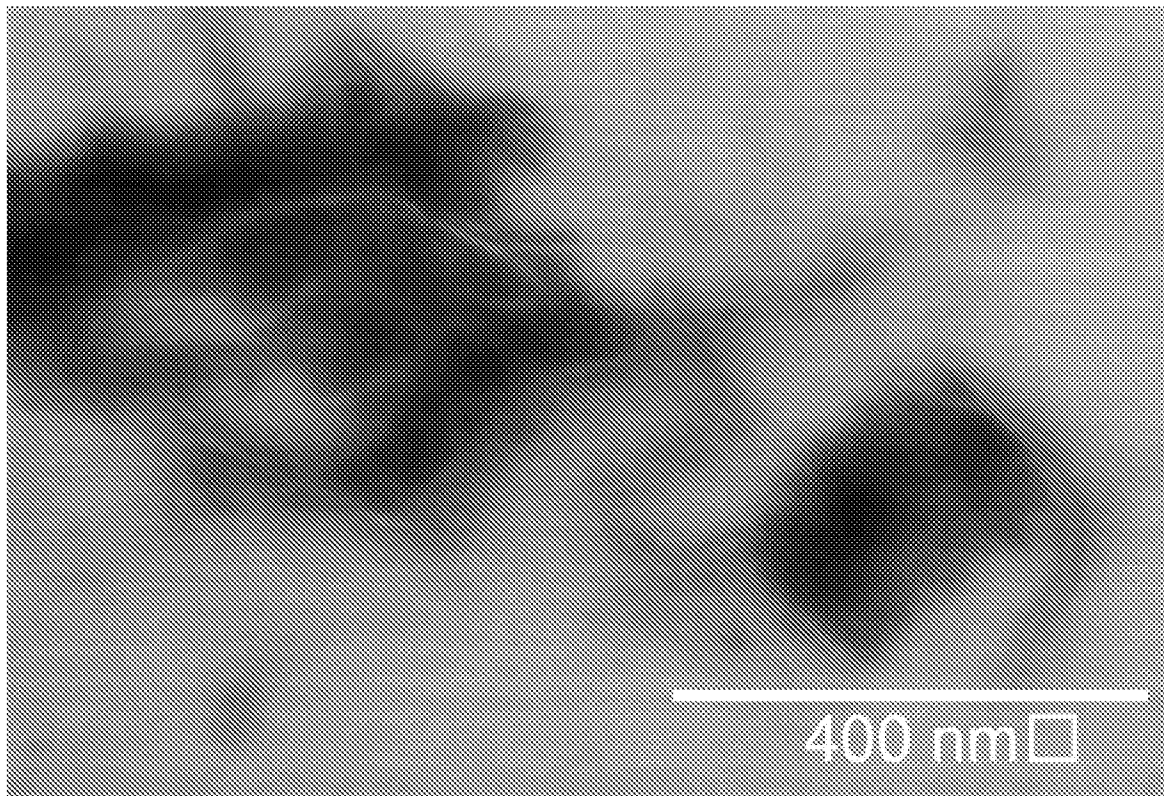
$$\text{セルロースⅠ型結晶化度 (\%)} = \left[\left(I_{200} - I_{am} \right) / I_{200} \right] \times 100 \quad (1)$$

I_{200} は $2\theta = 22.6^\circ$ 、 I_{am} は $2\theta = 18.5^\circ$ のX線回折強度を示す。

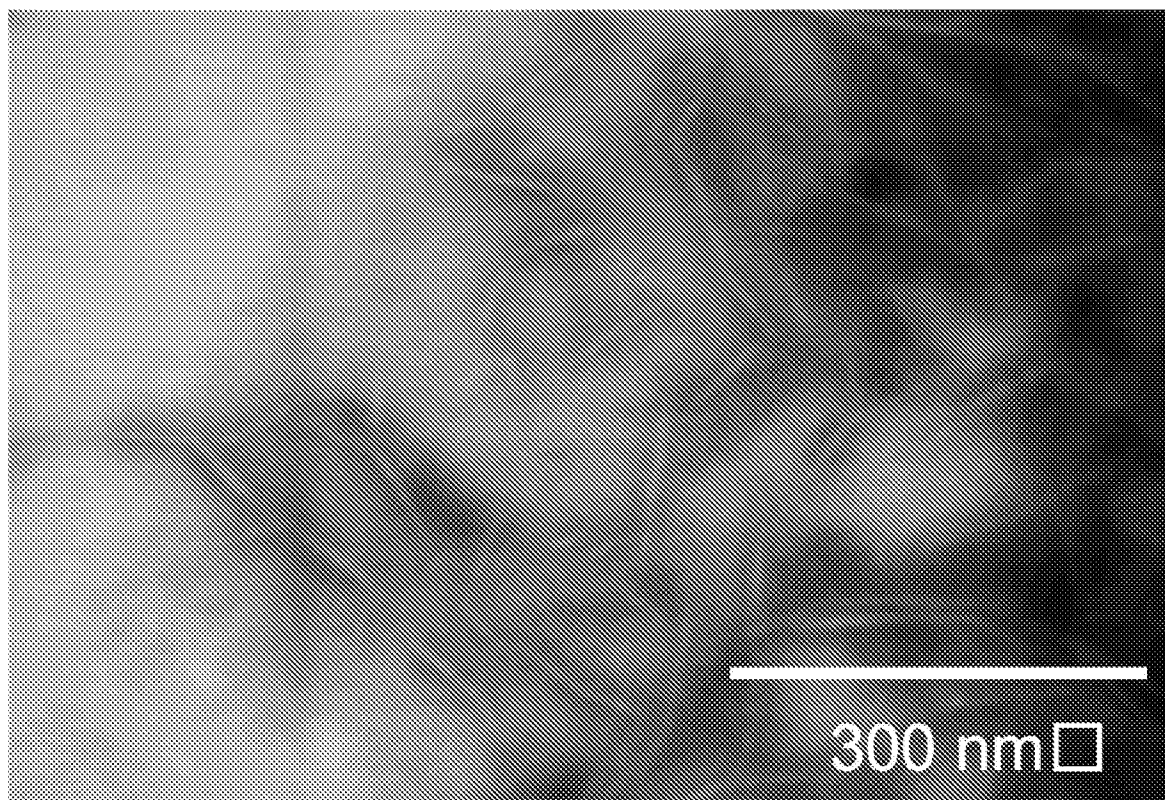
[図1]



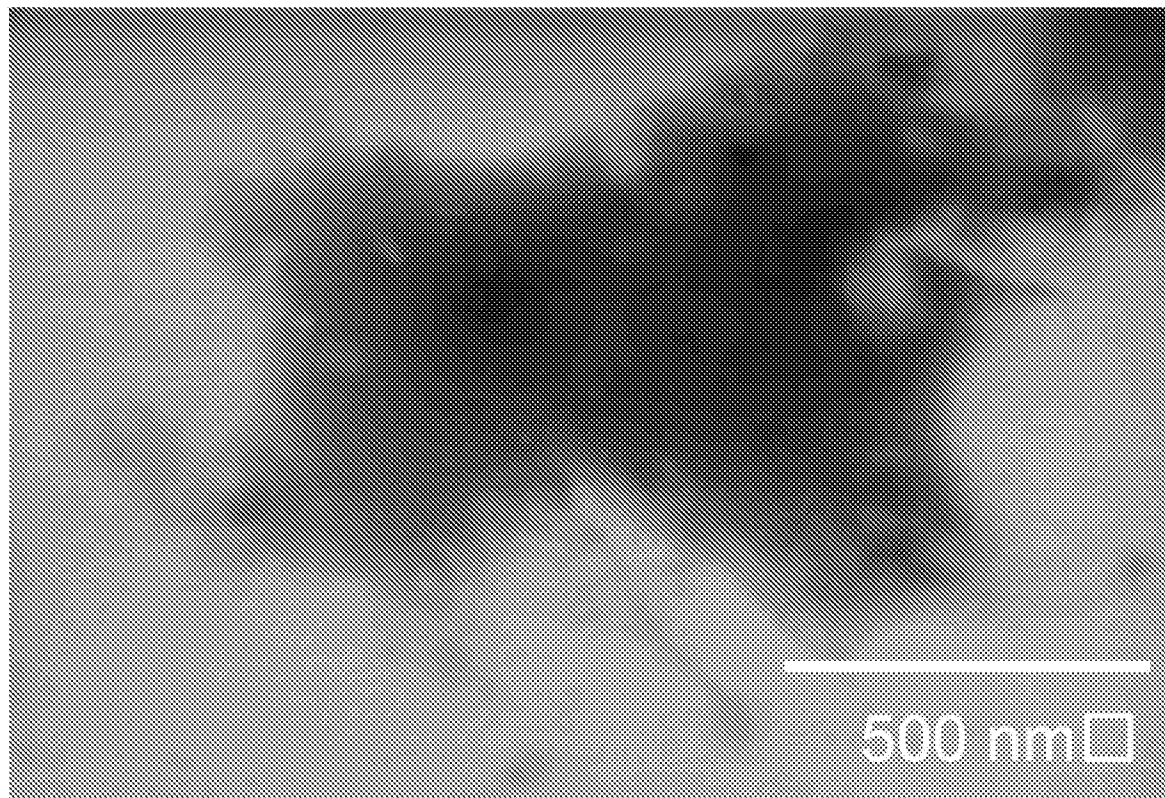
[図2]



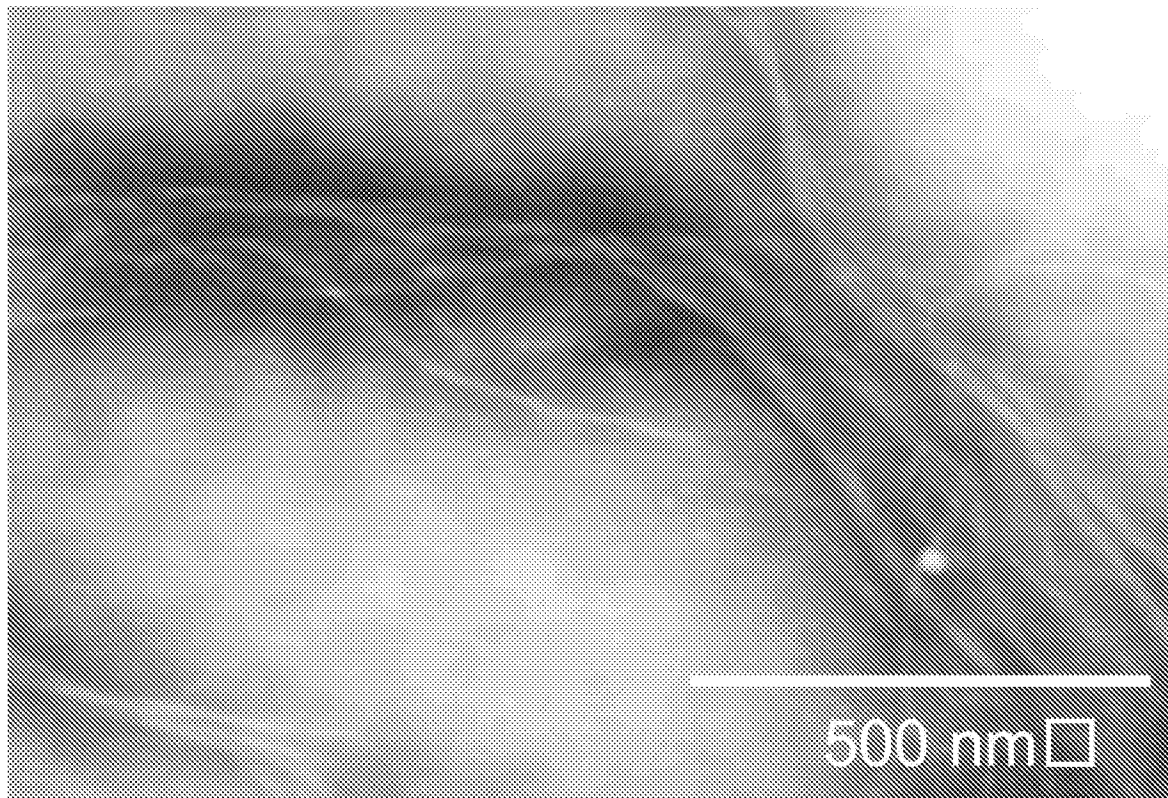
[図3]



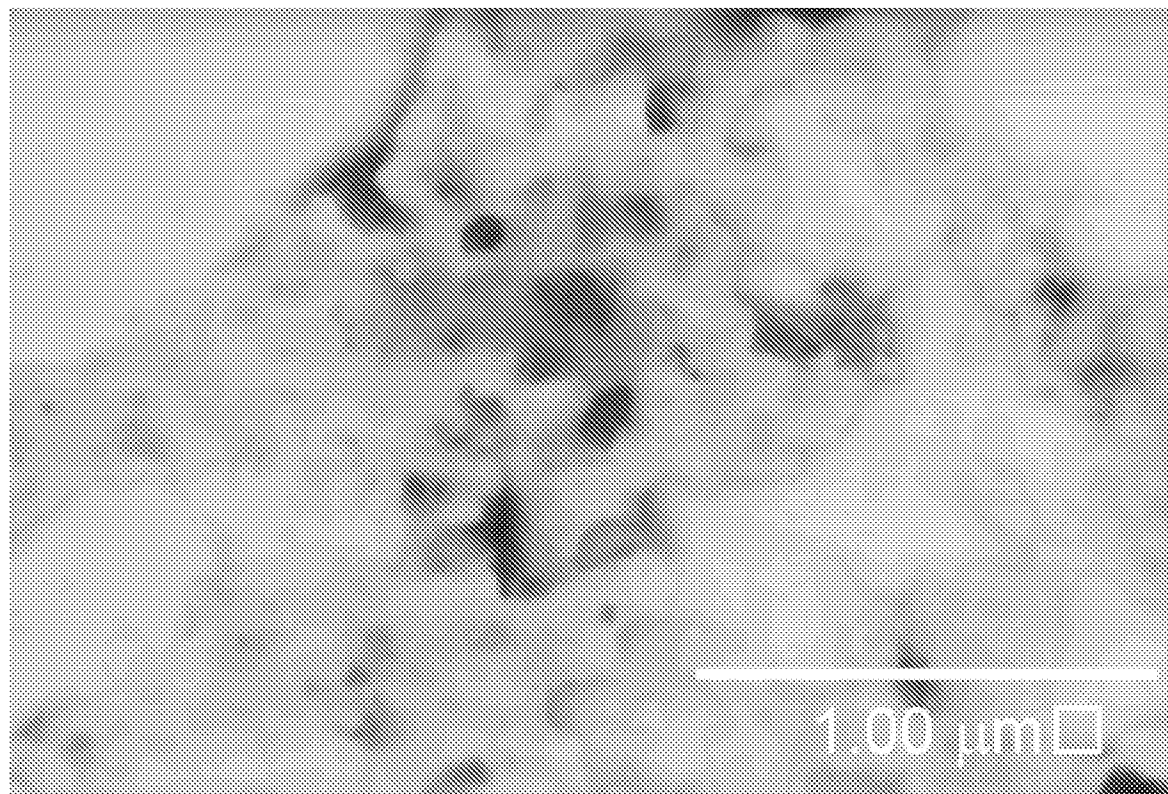
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G61/12 (2006.01) i, H01G11/48 (2013.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G61/12, H01G11/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-095032 A (KUMAMOTO-KEN) 22 May 2014, claims, examples 1, 2 (Family: none)	1, 2
A	JP 2012-158736 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 23 August 2012, claims, examples & US 2012/0193584 A1 (claims, examples)	1, 2
A	JP 2012-236983 A (NAGOYA UNIVERSITY) 06 December 2012, claims, paragraph [0026] (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 August 2018 (24.08.2018)	Date of mailing of the international search report 11 September 2018 (11.09.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, H01G11/48(2013.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/12, H01G11/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-095032 A（熊本県）2014.05.22, 特許請求の範囲、実施例1及び2（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2012-158736 A（サムソン エレクトロメカニクス カンパ ニーリミテッド）2012.08.23, 特許請求の範囲、実施例 & US 2012/0193584 A1 (claims, examples)	1, 2
A	JP 2012-236983 A（国立大学法人名古屋大学）2012.12.06, 特許請求の範囲、段落[0026]（ファミリーなし）	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.08.2018

国際調査報告の発送日

11.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐久 敬

4 J

3037

電話番号 03-3581-1101 内線 3457