

# 新規自己ドーピング型導電性高分子の 合成に関する研究

山梨大学大学院  
医工農学総合教育部  
博士課程学位論文

2019 年 9 月

箭野 裕一



# 目次

第 1 章 緒言 .....	7
1.1 はじめに .....	9
1.2 導電性高分子とは .....	10
1.3 PEDOT:PSS .....	13
1.3.1 PEDOT:PSS とは .....	13
1.3.2 PEDOT:PSS の課題 .....	15
1.4 自己ドーピング型導電性高分子 .....	16
1.4.1 自己ドーピング型導電性高分子とは .....	16
1.4.2 自己ドーピング型導電性高分子の応用例と課題 .....	18
1.5 本研究の目的 .....	19
1.6 参考文献 .....	20
第 2 章 新規自己ドーピング型導電性高分子の合成 .....	23
2.1 緒言 .....	25
2.2 実験方法 .....	27
2.2.1 試薬 .....	27
2.2.2 モノマー合成 .....	28
2.2.3 ポリマー合成 .....	28
2.2.4 導電性高分子の導電率測定 .....	29
2.3 結果および考察 .....	30
2.3.1 材料設計 .....	30
2.3.2 SEDOT モノマーの合成 .....	32
2.3.3 SEDOT モノマーの同定 .....	33
2.3.4 S-PEDOT ポリマーの合成（重合条件検討） .....	35
2.3.5 S-PEDOT ポリマーの分子量測定（GPC） .....	41
2.3.6 S-PEDOT 水溶液の物性評価 .....	42
2.4 結論 .....	46
2.5 参考文献 .....	47

<b>第 3 章 新規自己ドーピング型導電性高分子の特性評価 .....</b>	<b>49</b>
3.1 緒言 .....	51
3.2 実験方法 .....	52
3.2.1 S-PEDOT ポリマーの合成 .....	52
3.2.2 測定方法 .....	53
3.3 結果および考察 .....	54
3.3.1 分子量 .....	54
3.3.2 電気特性及び光学特性 .....	55
3.3.3 結晶構造とモルフォロジー .....	59
3.3.4 耐久性評価 .....	62
3.4 結論 .....	65
3.5 参考文献 .....	66
 <b>第 4 章 新規自己ドーピング型導電性高分子の高導電化と メカニズム解析 .....</b>	 <b>67</b>
4.1 緒言 .....	69
4.2 実験方法 .....	71
4.2.1 試薬 .....	71
4.2.2 高導電性 S-PEDOT の合成 .....	71
4.2.3 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定 .....	72
4.2.4 粘度, pH 及び紫外可視近赤外スペクトル測定 .....	72
4.2.5 S-PEDOT フィルムの作製と電気伝導度測定 .....	73
4.2.6 ラマンスペクトル測定 .....	74
4.2.7 X 線回折 (XRD) 測定 .....	75
4.2.8 原子力顕微鏡 (AFM) による表面モルフォロジー観察 .....	76
4.3 結果および考察 .....	77
4.3.1 分子量と溶液特性 .....	77
4.3.2 ラマンスペクトル解析 .....	80
4.3.3 結晶構造 .....	82

4.3.4	表面モルフォロジーおよび電流像観察 .....	85
4.3.5	電気伝導度およびキャリア輸送特性 .....	87
4.3.6	光学特性 .....	88
4.3.7	耐熱性 .....	89
4.3.8	耐久性 .....	90
4.3.9	溶解性 .....	91
4.4	結論 .....	92
4.5	参考文献 .....	93
 第 5 章 今後の研究開発に向けて .....		<b>95</b>
 第 6 章 総括 .....		<b>101</b>
	総括 .....	103
	謝辞 .....	107
	業績一覧 .....	108



# 第 1 章

## 緒 言





## 1.1 はじめに

1977 年，白川英樹博士らによりポリアセチレンのドーピングが発表されて以来<sup>1,2)</sup>，ポリピロールやポリチオフェン，ポリアニリン等，様々な導電性高分子に関する研究開発が急速に進展し，電子デバイスへの応用も進んできている．その中でも 1980 年代，バイエル社により開発された PEDOT[ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)]に PSS[ポリ(4-スチレンスルホン酸)]がドーピングした PEDOT:PSS が最も成功した導電性高分子の一つとして知られている．この PEDOT:PSS は，従来の市販の導電性高分子と比較して，高い電気伝導度と高い耐熱性を有していることに加え，コロイド粒子の水分散液として得られるため，コーティングやキャストなどのウェットプロセスの適用が可能で加工性に優れることから，その用途は大きく拡大している．現在では，帯電防止剤や固体電解コンデンサに加え，有機 EL のホール注入層などに広く用いられている<sup>3,4)</sup>．また，近年では ITO 代替材料としてタッチパネルやディスプレイ，有機太陽電池に不可欠な透明電極への応用も期待されており<sup>4)</sup>．有機エレクトロニクス材料として注目されている．

近年では，PC のみならずスマートフォンやタブレット端末などのモバイル機器の普及，車の電装化，次世代通信 5G への対応から，小型で高容量，高信頼性のコンデンサが求められてきており，それに伴い固体電解質として使用される導電性高分子の性能向上も必須となっている．現在コンデンサの固体電解質としては，コンデンサ素子内でモノマーを重合してポリマー形成させる *in situ* 重合法（その場重合法）が一般的であるが，重合に使用した酸化剤由来の残渣が素子内に残るため，信頼性改善の障害となっている．そこで予め重合・精製した PEDOT:PSS のような導電性高分子溶液に素子を含浸・乾燥させてポリマー形成させることで，簡便に信頼性の高いコンデンサを作製する取り組みが活発化するなど，導電性高分子材料の高性能化への期待が益々高まっている．

## 1.2 導電性高分子とは

導電性高分子には様々な種類が存在し、図 1.1 に代表的な導電性高分子の構造を示す。ポリアセチレンは、2000 年にノーベル化学賞を受賞した白川らが発見した導電性高分子である<sup>1)</sup>。その合成は、液体窒素温度に冷やされた高濃度触媒 ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ ) にアセチレンガスを導入して行われ、実験上取り扱い易いフィルムであるため多くの研究者に取り上げられてきた。ベンゼン環がパラ位に繋がったポリパラフェニレンは最も高い耐熱性を持つ高分子の一つとして知られている。また、このポリアセチレンとポリパラフェニレンが交互に結合した交合共重合体であるポリパラフェニレンビニレンは、初期の有機 EL の発光材料として使用されている。これら導電性高分子は、炭素と水素からなる導電性高分子の例である<sup>5)</sup>。

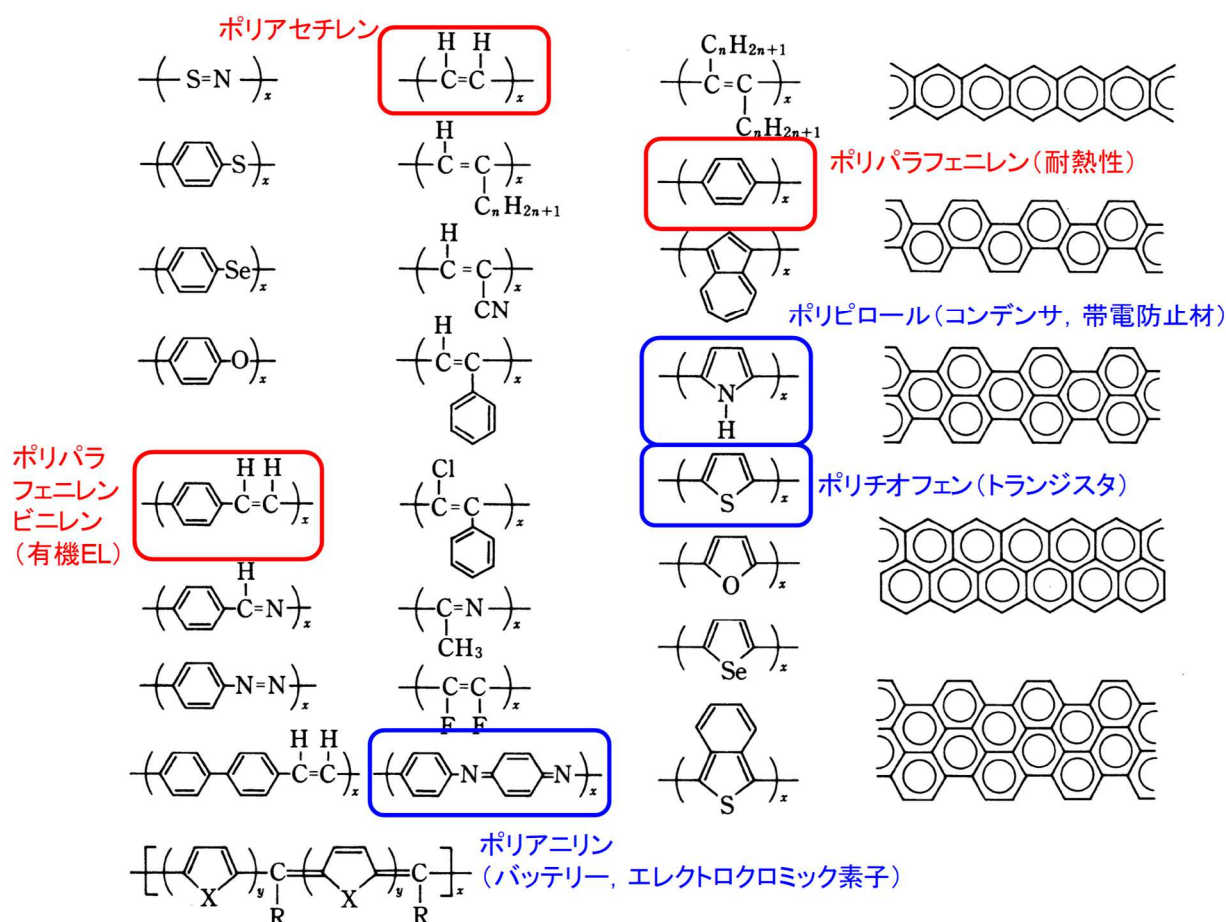


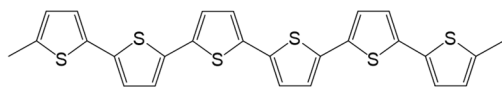
図 1.1 導電性高分子の種類

これに対し、窒素を含むヘテロ環化合物（複素環化合物）であるポリピロールは Diaz (IBM) らにより合成され (1979 年)、材料及び電解重合法が注目を集めるようになった。ポリピロールの分子自体がポリアセチレンと比較し、酸化に強いことに加え、ドーピングが電解と同時に進行するため、それまでになく安定な導電性高分子が出現し、現在コンデンサや帯電防止材に広く使用されている。また、硫黄を含むヘテロ環化合物であるポリチ

オフェンはトランジスタなどの有機半導体への応用が期待されている材料となる。一方、ポリアニリンは古くから知られており、アニリンを酸性溶液中で電解重合することにより、高分子膜を形成する。ポリアニリンは、酸化・還元や酸・アルカリ処理により共役構造が変化し、様々な色を呈することから、エレクトロミック素子への応用が可能である。

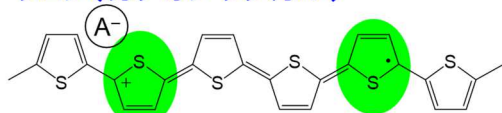
しかしながら、これら導電性高分子は厳密には半導体であり、導電性を発現するには「ドーピング」が不可欠である。

### 中性(還元)状態



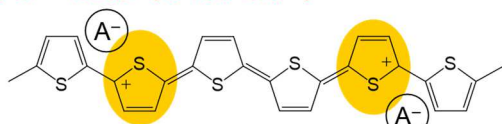
芳香族型に比べキノイド型はエネルギーが高いので、ほとんどの高分子は芳香族型をとる。

### ポーラロン(カチオンラジカル)



ドーピング状態ではイオン化エネルギーが最低になるよう高分子鎖が歪むため、一部キノイド構造となる。

### バイポーラロン(ジカチオン)



2つのポーラロンからバイポーラロンを生じジカチオンとなるため、高分子鎖の歪はさらに大きくなる

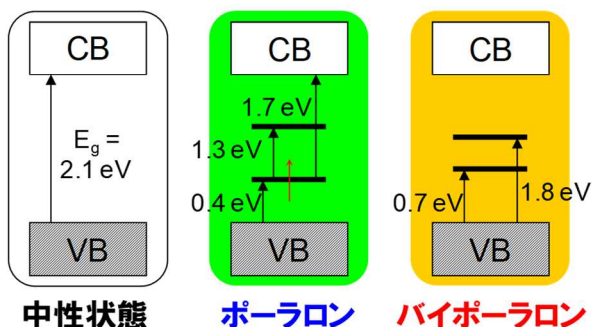
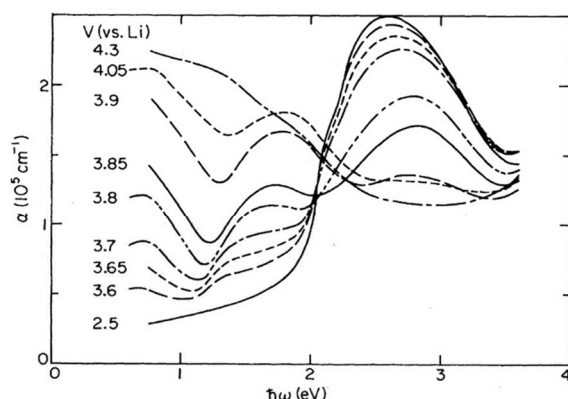


図 1.2 ポリチオフェンのバイポーラロンモデル

図 1.2 に示すように、ポリチオフェンは芳香族型及びキノイド型の二つの結合状態がある。一般にリングあたりのエネルギーはキノイド型が約 0.4 eV ほど高いため、ほとんどの高分子は芳香族型をとっている。中性（還元）状態ではベンゾイド型（芳香族型）構造をとっており、キャリアが存在しないため半導体的性質を示す。

これに、電子吸引性の高いドーパント（アクセプター）を添加（ドーピング）することにより、ポリチオフェンから電子が一つ引き抜かれ、ポーラロン（カチオンラジカル）を生成することで一部キノイド型構造に変わり、導電性を発現する。ベンゾイド型に比べ、キノイド型はイオン化ポテンシャルが低く、電子親和力大きい（バンドギャップが小さい）。そのため、元のバンドギャップの中にキノイド構造由来の二つの局在順位（ポーラロ

ン準位)を生じる。アクセプタードーピング場合、下のポーラロン準位にスピン  $1/2$ 、電荷+1のホールが存在し、バンドギャップ以下のエネルギー領域に 3 本吸収が現れる (バンド内吸収)。この状態では、キャリアが存在するため導電性を示す。

さらにアクセプターをドーピングすると、2 個のポーラロンが独立に存在するか、あるいはこれらが結合し電荷対を形成する場合が考えられる。理論的には、後者がイオン化エネルギーを得するため、バイポーラロン (ジカチオン) を生じることで格子の歪みが更に大きくなり、導電性も向上する。格子歪がより局在化することにより、イオン化ポテンシャルが低下し、ギャップ内に生じる順位はさらにバンドエッジから離れる。ここで、アクセプタードーピングにより生じたバイポーラロンでは、価電子帯以外は空である。その結果、バイポーラロン準位間の遷移は起こらず、ギャップ内の吸収は 2 本となる。ポーラロンやバイポーラロン状態では価電子帯が充満し、伝導帯は空であるため電気は流れるものの金属的な伝導は期待されない。さらにドーピングが進む (ヘビードープ) ことにより、バイポーラロン準位が広がり (バイポーラロンバンドの形成)、さらにバイポーラロンバンドと価電子帯、電導帯が重なることで縮退したバンドを形成する。縮退バンドでは伝導帯が部分的に満たされているので、金属的な伝導を発現する。

このような、ポーラロン、バイポーラロンモデルは、光学的吸収スペクトルの測定からその存在が示された。A. J. Heeger らは、ジチオフェンを出発材料に用いて電界重合により得られたポリチオフェンを連続的に酸化しながら光学吸収スペクトルを測定した (図 1.2) <sup>6)</sup>。中性のポリチオフェン ( $V$  (vs.  $Li$ ) = 2.5) の吸収端からエネルギーギャップは約 2 eV と見積もられ、 $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収ピークが 2.6 eV に観察される。ドーパント ( $ClO_4^-$ ) 濃度が増加するにしたがってバンド間吸収 (2.6 eV) が消失し高エネルギー側へシフトする。しかし、低ドーパント濃度領域で、ギャップ内吸収は 0.6~0.7 eV と 1.5~1.8 eV に 2 本しか現れず、低エネルギー側のピークはドーパント濃度によりほとんど動かない <sup>7)</sup>。ポリチオフェンのポーラロン吸収は 0.4, 1.3, 1.7 eV にあると予想されているので理論計算の結果と少し異なる。実際、光誘起吸収スペクトルの測定から 0.45 と 1.25 eV にポーラロン準位の存在が認められている <sup>8)</sup>。したがって、ポリチオフェンではバイポーラロンのみが発生していることになる。これは、ポリマー鎖が高度な秩序を持つために、ポーラロンが発生しても直ちにバイポーラロンへ再結合するためと解釈されている。

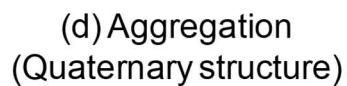
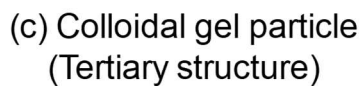
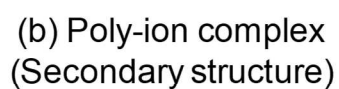
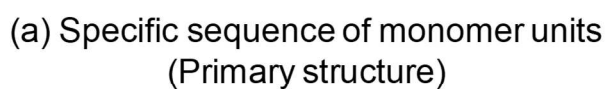
このように、ポリチオフェンはジカチオンであるバイポーラロンを生じることで高い導電性を発現する。しかしながら、ポリチオフェンは不溶・不融であり、成型加工が困難であるという問題がある。そのため近年では、ポリ (4-スチレンスルホン酸) をドープした、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS) が活用されている <sup>9)</sup>。

## 1.3 PEDOT:PSS

### 1.3.1 PEDOT:PSS とは

PEDOT は様々な用途ですでに実用化されており，工業的に最も成功した導電性高分子の一つといえる．しかし，PEDOT は従来の  $\pi$  共役系導電性高分子と同様に不溶・不融であるため，加工性に乏しいという問題があった．そこで，ベルギーのアグファ・ゲバルト社により，水溶性のポリ（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）水分散液が開発された．PEDOT:PSS は透明性や耐熱性，安定性に優れることから，帯電防止剤や固体電解コンデンサ，有機 EL や有機太陽電池のホール注入層などに使用されている<sup>3,4)</sup>．帯電防止フィルムは写真フィルム製造の基材として用いられ，透明ブリスターテープや電子部品のパッケージ，フラットパネルディスプレイの保護フィルム，偏光板等の工程保護フィルム等，高性能帯電防止材として広く使用されている．さらに，エチレングリコール（EG）のような高沸点溶媒の添加により電気伝導度が向上する（溶媒効果）ことから<sup>10-17)</sup>，ITO 代替材料としてフラットパネルディスプレイやタッチパネル等に代表される透明電極への応用が期待されている．

PEDOT:PSS は階層構造を有する，最も成功した導電性高分子のひとつである（図 1.3）<sup>3,18)</sup>．PEDOT と PSS のモノマーユニット配列（一次構造）が，PEDOT カチオンと PSS アニオン間の静電相互作用によりポリ・イオンコンプレックスを形成し（二次構造），さらに，コロイドゲル粒子として水中に分散している（三次構造）．ここで，三次構造のコロイドゲル粒子内において疎水的な PEDOT 分子が凝集することで PSS 鎖同士を物理架橋していると考えられる．実際に PEDOT:PSS コロイドゲル粒子は多くの水分を含んでおり，薄膜コーティング<sup>19,20)</sup>やファイバー<sup>14,21)</sup>，フィルム等の四次構造への成形がウェットプロセスにより可能となる．



- 14 -

### 1.3.2 PEDOT:PSS の課題

PEDOT:PSS は、疎水性の PEDOT を親水性の PSS でドーブしたコロイドの水分散液であるため、ウェットプロセスの適用が可能であり、高い電気伝導度（ $\sim 1000 \text{ S/cm}$ ）と熱安定性にも優れることから広く使用されている。しかしながら、未だいくつかの技術課題を有している。疎水性の PEDOT コアは、数十 nm<sup>22)</sup>の直径をもつコロイドとして水分散のために過剰量の親水性 PSS<sup>23)</sup>のシェルによっておおわれたコロイド分散液であるため、帯電防止フィルムや透明電極等で必要になる薄膜の形成や平滑膜を得ることが場合によっては難しい<sup>24)</sup>。また、凝集物の発生や水の蒸発等により析出したものは再溶解困難であるため冷蔵保存などの対応が必要であること、絶縁性の PSS をドーパントに使用するため、さらなる導電性向上の障害となっていること、無垢の PEDOT:PSS は導電性が低いため（ $< 1 \text{ S/cm}$ ）<sup>25)</sup>、電気伝導度の改善にはエチレングリコール EG やジメチルスルホキシド DMSO などの高沸点極性溶媒を二次ドーパントとして使用が必要があること（溶媒効果）<sup>25-30)</sup>が挙げられる。この溶媒効果は、ホッピングメカニズムによって<sup>31-34)</sup>、PEDOT のナノ結晶間の電荷キャリアの移動を促進するために、PEDOT コアの結晶化とコロイド粒子の絶縁性の PSS シェルの除去という観点で解釈される。すなわち、PEDOT の不溶性と取り扱いにくさは、PEDOT に対して 2.5 倍重量以上の PSS をもつ PEDOT : PSS に原因がある<sup>34)</sup>。

一方、導電性高分子の代表的な用途であるコンデンサの固体電解質では、近年の小型化の流れから、高容量化させるために従来よりも誘電体ピットの細かい Al 箔や Ta 焼結体を使用されるようになってきているが、それらに対しては PEDOT:PSS のようなコロイド分散体では十分にピット内に侵入できないため、誘電体の被覆率が小さく容量引き出し率が悪いという問題がある。これらに対して、より細かいピットへの含浸性に可能な可溶性且つ高い電気伝導度を有する導電性高分子に対する強い市場ニーズがある。



## 1.4 自己ドーピング型導電性高分子

### 1.4.1 自己ドーピング型導電性高分子とは

自己ドーピング型導電性高分子は、 $\pi$  共役高分子にドーパント機能を有する酸性基（例えばスルホン酸基やカルボキシル基）を有している導電性高分子で、外部ドーパントを必要とせず、単体で金属的電気伝導性を示す特徴がある。このように、ドーパントを  $\pi$  共役高分子の主鎖に直接共有結合で導入されていることから、一般的な低分子ドーパント（例えば、ハロゲンなど）のようにドーパントのマイグレーションが起こらないため、それらからなる導電性高分子と比較して高い耐熱性を示す。また、ドーパント機能を有する酸性基を主鎖に持つことで親水性となり、良好な水溶性を示す。そのため、多くの導電性高分子が不溶・不融である中、プロセスナビリティを有し成形加工性に優れる自己ドーピング型導電性高分子に関して、実際これまでいくつかの研究が報告されているが（図 1.4）<sup>35-43)</sup>、何れも電気伝導度が低いため、現在最も成功している導電性高分子の一つである PEODT:PSS と比較すると圧倒的に少ないのが現状である（図 1.5）。その中でも Zotti らの研究では、側鎖にアルキルスルホン酸ナトリウム基を有する EDOT 誘導体を合成し、1～5 S/cm の電気伝導度を示す自己ドーピング型 PEDOT を得ることに成功している<sup>39)</sup>。さらに、Konradsson や Berggren らは、化学重合により自己ドーピング型 PEDOT を合成し、電気伝導度はそれぞれ 12, 30 S/cm と報告している<sup>40, 41)</sup>。このように、自己ドーピング型導電性高分子の電気伝導度は通常の導電性高分子と比較しても小さく、一般に自己ドーピング型の水溶性導電性高分子の高導電化は困難であると考えられてきた。

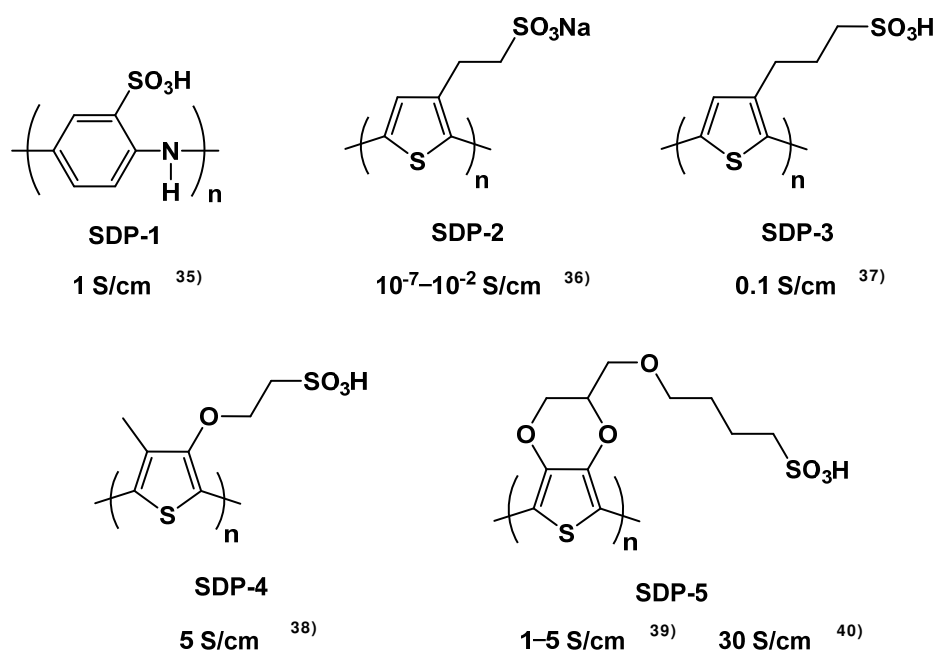


図 1.4 自己ドーピング型導電性高分子(SDP)の先行報告例



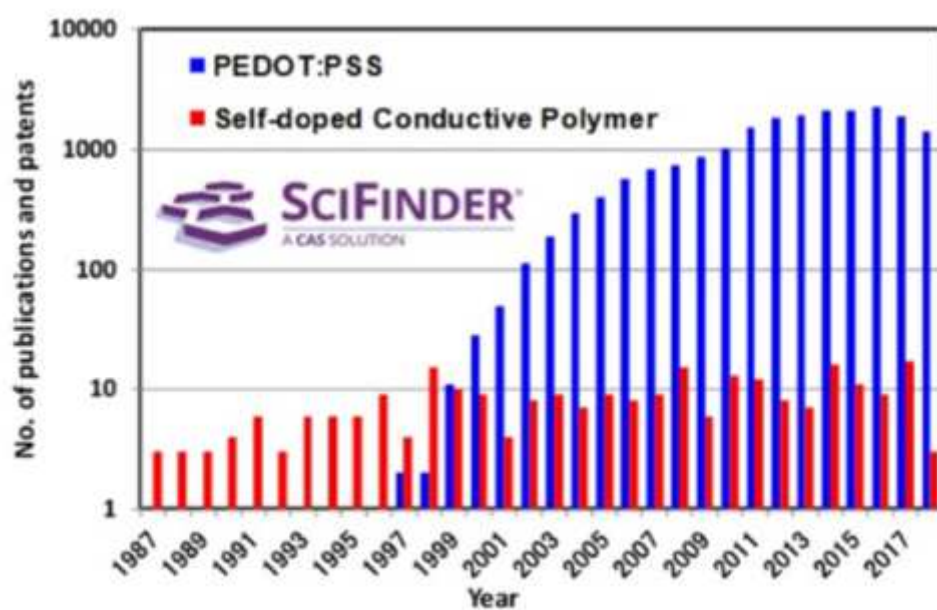


図 1.5 1987-2018 年における PEDOT:PSS と自己ドーピング型導電性高分子の文献報告数  
(Scifinder／調査日 2018 年 9 月 10 日)

#### 1.4.2 自己ドーブ型導電性高分子の応用例と課題

自己ドーブ型導電性材料の実用化例としては、電子線描画向けの帯電防止剤が知られている。主に電子線レジストに電子線リソグラフィーにより微細パターンを描画する場合、荷電粒子を使用するため基板自体が帯電し、それにより発生した電界により次に入射する電子線が曲げられ、描画不良を引き起こすことが知られている。このような電子線リソグラフィーによるチャージアップを防止するために、レジスト上に描画後に水洗除去可能なスルホン酸基を有する水溶性の導電性高分子が使用されており、代表的なものとしては、スルホン化ポリアニリンやスルホン化ポリイソチアナフテンなどがある<sup>42)~44)</sup>。

その他、帯電防止フィルムとして、自己ドーブ型のスルホン化ポリアニリンの水／アルコール混合溶液に水分散性のポリエステルバインダーとその他の添加物を加えて PET フィルム上に薄膜コートしたものも知られている<sup>42)</sup>。は帯電防止フィルムの例としている。しかしながら、1.4.1 で前述したとおり、自己ドーブ型導電性高分子の電気伝導度が数十 S/cm 程度であるため、それらは一部の帯電防止用途に限られており、さらなる導電性の向上が求められていた。

## 1.5 本研究の目的

PEDOT:PSS 水分散液は、高い電気伝導度と透明性を有するだけでなく、コロイド水分散液として使用可能なことから、コーティングやキャストなどウェットプロセスを適用可能で加工性に優れているため、様々な応用が検討されているが、平滑膜や薄膜の形成、コンデンサの高容量化など、未だ用途によっては課題もある。本研究では、これらの課題を解決できる材料として、水溶性を有する自己ドーピング型導電性高分子に着目し、これら高分子の課題である電気伝導度（最大 30 S/cm）の改善を検討する。そのため、本研究では、新規な自己ドーピング型導電性高分子の設計から、モノマー合成、重合検討、そして得られたポリマーの特性評価を実施するとともに、導電性発現のメカニズム解析について詳細に検討する。本研究により、水溶性と電気伝導度を両立した新規な自己ドーピング型導電性材料が開発できれば、現在、PEDOT:PSS 水分散液では対応が難しい用途においての貢献が期待できる。開発目標としては、新規な水溶性の自己ドーピング型導電性高分子で電気伝導度が従来報告（最大 30 S/cm）を上回る 100 S/cm 以上に設定した。

## 1.6 参考文献

- 1) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 2) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- 3) “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).
- 4) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077-2088 (2005).
- 5) 村上敏行, 導電性高分子分散液を用いたアルミ固体電解コンデンサの作製と電気特性に関する研究, 博士論文 (2012).
- 6) 堀井辰衛, 水分散型導電性高分子の合成と階層構造制御による高導電化に関する研究, 博士論文 (2016).
- 7) T. -C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **30** (2), 702 (1984).
- 8) 吉村進「導電性ポリマー」, 共立出版 (1987).
- 9) 望月威夫, 導電性高分子を用いたフレキシブル透明電極の作製とデバイス応用, 博士論文 (2018).
- 10) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. Frechet, *Adv. Mater.*, **15**, 1519 (2003).
- 11) S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 12) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
- 13) H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 11378 (2009).
- 14) H. Okuzaki, Y. Harashina & H. Yan, *Eur. Polym. J.*, **45**, 256 (2009).
- 15) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules.*, **45**, 3859 (2012).
- 16) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 17) T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **36**, 165 (2011).
- 18) A. Elschner, S. Lirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, “PEDOT Principle and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer”, CRC Press, 142 (2011).
- 19) D. Hohnholz, H. Okuzaki, A. G. MacDiarmid, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 51 (2005).
- 20) H. Yan, S. Arima, Y. Mori, T. Kagata, H. Sato, H. Okuzaki, *Thin Solid Films.*, **517**, 3299 (2009).

- 21) H. Okuzaki & M. Ishihara, *Macromol. Rapid. Commun.*, **24**, 261 (2003).
- 22) S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **15**, 2077–2088 (2005).
- 23) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, T. Sasaki, *Macromolecules* **45**, 3859–3865 (2012).
- 24) H. Yan, S. Arima, Y. Mori, T. Kagata, H. Sato, H. Okuzaki, *Thin Solid Films* **517**, 3299–3303 (2009).
- 25) H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, J. Xu, *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500017 (2015).
- 26) S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synth. Met.* **153**, 5–8(2005).
- 27) J. Ouyang, Q. Xu, C. -W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, *Polymer* **45**, 8443–8450 (2004).
- 28) J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, *Synth. Met.* **126**, 311–316 (2002).
- 29) A. M. Nardes, R. A. J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 865–871 (2008).
- 30) S. K. M. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *Synth. Met.* **139**, 1–10 (2003).
- 31) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, H. Okuzaki, *Polym. J.* **47**, 695–699 (2015).
- 32) H. Okuzaki, Y. Harashina, H. Yan, *Eur. Polym. J.* **45**, 256–261 (2009).
- 33) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 143307 (2011).
- 34) T. Horii, H. Hikawa, M. Katsunuma, H. Okuzaki, *Polymer* **140**, 33–38 (2018).
- 35) X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545 (1996)
- 36) A. O. Patri, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987)
- 37) Y. Ikenoue, Y. Saida, M. Kira, H. Tomozawa, H. Yashima, M. Kobayashi, *Chemical Communications*, 1694 (1990)
- 38) K. Faid, M. Leclerc, *Chemical Communications*, 2761 (1996)
- 39) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, L. B. Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 13, 1958 (2002)
- 40) K. M. Perrson, R. Karlsson, K. Svennersten, S. Löffler, E. W. H. Jager, A. Richter-Dahlfors, P. Konradsson, M. Berrgren, *Adv. Mater.*, **23**, 38, 4403 (2011)
- 41) R. H. Karlsson, A. Herland, M. Hamed, J. A. Wigenius, A. Åslund, X. Liu, M. Fahlman, O. Inganäs, P. Konradsson, *Chem. Mater.* **21**, 1815 (2009).
- 42) 小林征男「導電性高分子の応用展開」, シーエムシー出版 (2004).
- 43) 村井二三夫, 友澤秀喜, 池ノ上芳章, 電子材料, 工業調査会 (1990)
- 44) 最新 導電性高分子全集～高導電率化／経時変化の抑制／汎用有機溶媒への溶解性向上～, 技術情報協会 (2007)



## 第 2 章

# 新規自己ドーピング型導電性高分子 の合成





## 2.1 緒言

1977 年，白川英樹博士らによりポリアセチレンのドーピングが発表されて以来<sup>1,2)</sup>，ポリピロールやポリチオフェン，ポリアニリン等，様々な導電性高分子に関する研究開発が急速に進展し，現在では数多くの電子デバイスに応用されている．その中でも 1980 年代，バイエル社により開発された PEDOT (3,4-エチレンジオキシチオフェン) は最も成功した導電性高分子の一つと言える．しかしながら，PEDOT は従来の  $\pi$  共役系導電性高分子と同様に不溶・不融であるため，加工性に乏しいという問題があった．そこで，ベルギーのアグファ・ゲバルト社により，水溶性のポリ (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) 水分散液が開発された (図 2.1)．

PEDOT:PSS は透明性や耐熱性，安定性に優れることから，帯電防止剤や固体電解コンデンサ，有機 EL や有機太陽電池のホール注入層などに使用されている<sup>3,4)</sup>．帯電防止フィルムは写真フィルム製造の基材として用いられ，透明ブリスターテープや電子部品のパッケージ，フラットパネルディスプレイの保護フィルム，偏光板等の工程保護フィルム等，高性能帯電防止材として広く使用されている．さらに，エチレングリコール (EG) のような高沸点溶媒の添加により電気伝導度が向上する (溶媒効果) ことから<sup>5-11)</sup>，酸化インジウムスズ (ITO) 代替材料として透明電極への応用が期待されている．

一方で，PEDOT:PSS はコロイド粒子の水分散体であるため，極薄膜層の形成やアルミ固体電解コンデンサの高容量化に求められる細かいアルミエッチングピットへの含浸性においては課題もあり，依然として水溶性と導電性を両立した材料の要求がある．

これまでに十分な水溶性を有する導電性高分子として，水溶性の付与とドーパントの役割を担うスルホン酸基をポリマー骨格中に有する自己ドーブ型の導電性高分子が報告されている<sup>12-17)</sup> (図2.2)．しかしながら，未だ導電性が数十 S/cm と低いため，その用途は極めて限定的であり，更なる電気伝導度の向上が求められていた．

このような背景のもと，我々は，可溶性（特に水溶性）と高い電気伝導度を兼ね備えた新規な自己ドーブ型導電性高分子を開発すべく研究開発に着手した．

本章ではまず，PEDOT 骨格をベースにスルホン酸基を導入した新規な S-PEDOT (=Self-doped PEDOT) を設計し，その合成を検討した (図2.3)．

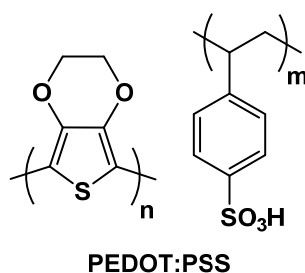


図 2.1 PEDOT:PSS

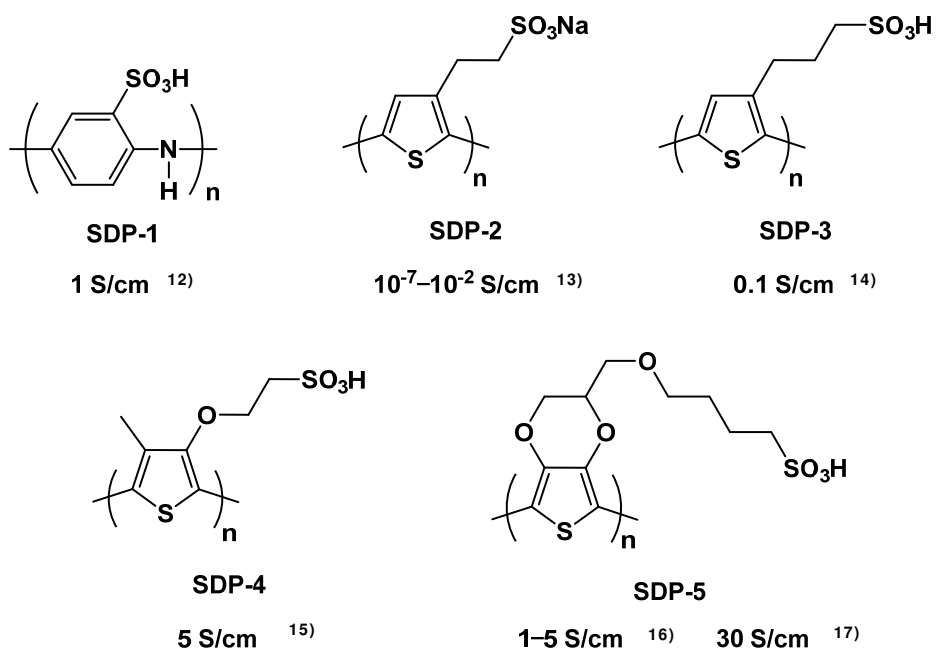


図 2.2 自己ドーピング型導電性高分子(SDP)の先行報告例

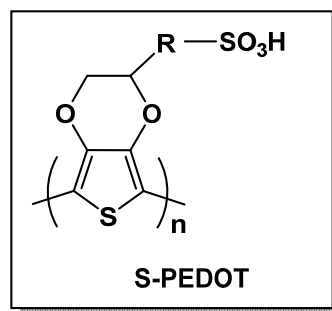


図 2.3 S-PEDOT

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試薬

実験に使用した試薬を表 2.1 に示す.

	試薬	化学式、又は略称	試薬メーカー
モノマー合成	3,4-ジヒドロキシチオフェン-2,5-ジカルボン酸ジエチルエステル		Aldrich社
	2,3-ジブロモプロパン-1-オール		東ソー・有機化学(株)
	炭酸カリウム	$K_2CO_3$	キシダ化学
	ジメチルホルムアミド	DMF	キシダ化学
	ジメチルスルホキシド	DMSO	キシダ化学
	エタノール	EtOH	キシダ化学
	水酸化ナトリウム	NaOH	キシダ化学
	酸化銅Ⅱ	CuO	キシダ化学
	水素化ナトリウム	NaH	和光純薬(株)
	2,4-ブタンスルトン		和光純薬(株)
	テトラヒドロフラン	THF	キシダ化学
ポリマー合成	無水塩化鉄Ⅲ	$FeCl_3$	キシダ化学
	無水塩化鉄Ⅱ	$FeCl_2$	Strem社
	硝酸鉄・9水和物	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	キシダ化学
	硫酸鉄Ⅲ	$Fe_2(SO_4)_3$	キシダ化学
	トリス(トリフルオロメタンスルホン酸)鉄	$Fe(CF_3SO_3)_3$	Aldrich社
	過硫酸ナトリウム	$Na_2S_2O_8$	キシダ化学
評価	ポリ(3,4-エチレンジオキシ)チオフェン/ポリ(4-スチレンスルホン酸)	PEDOT:PSS (Clevious® PH500)	Heraeus社
	ジメチルスルホキシド	DMSO	和光純薬(株)
	N,N-ジイソプロピルアミン	DIPA	和光純薬(株)
	N,N-ジメチルエタノールアミン	DMAE	和光純薬(株)

表 2.1 使用試薬一覧

### 2.2.2 モノマー合成

反応の追跡及び純度分析は、ガスクロマトグラフィー分析 (GC), 又は液体クロマトグラフィー分析 (LC) で行った. GC は島津製作所社製の SHIMADZU GC-2025 (カラム: InertCap5) を使用し, LC は東ソー社製カラム TSK-GEL ODS-120T, 溶離液に 50 mM リン酸緩衝液 [(pH=2.8,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ ) /  $\text{CH}_3\text{CN}$ =1/1] を用いて行った.

モノマーの同定には, BRUKER 社製 NMR (ADVANCE III HD500) [ $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz),  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz),  $\text{D}_2\text{O}$  溶媒/TSP 標準] と, IR (PERKIN ELMER 社製 System 2000 FT-IR) (KBr) を用いた.

### 2.2.3 ポリマー合成

重合時のモノマー転化率は, 重合液をウルトラフィルターユニット (アドバンテック社製 USY-1/分画分子量 10K) でろ過した液中の残存モノマーを LC (内部標準法) で分析して算出した.

ポリマーの重量平均分子量は, 東ソー社製カラム TSKgel $\alpha$ -M と guard column  $\alpha$ , 溶離液に DMSO/10 mM-LiBr, 標準試料に Pullulan を使用したゲル浸透クロマトグラフィー分析 (GPC) で行った [流量: 0.6 mL/min, 検出: UV (335 nm), 温度: 50°C, 注入量: 20  $\mu\text{L}$  (1000 ppm)].

ポリマー水溶液中の固形分濃度は, 加熱乾燥式水分計 (エー・アンド・デイ社製 MS-70) を用い, 150°C での恒量値から算出した.

#### 2.2.4 導電性高分子の導電率測定

予め UV/O<sub>3</sub> 処理（セン特殊光源社製表面処理装置 PL16-110）した 3 cm 角のガラス基板（Coaning 社製 EagleXG）に，1 重量%の導電性ポリマー水溶液をキャストし，グローブボックス中で室温にて一晩乾燥した後，ホットプレート（アズワン社 DIGITAL HOT PLATE HP-2SA）上で 150℃，30 分間ベークした（窒素雰囲気中）．得られた塗膜の表面抵抗率  $R_s$  ( $\Omega/\square$ ) を三菱化学社製ロレスタ MCP-T600（四探針法）で測定した後，カッター等で塗膜に段差を設け，BRUKER 社製 DektakXT で導電膜の厚み  $d$ (cm)を測定した．引き続き，次式（1）に従って導電率  $\sigma$  (S/cm) を算出した．

$$\sigma = \frac{1}{R_s \times d} \quad (1)$$

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 材料設計

水分散体の PEDOT:PSS は、疎水性の PEDOT に対して、親水性の PSS がドーパント兼水分散剤として上手く機能した優れた導電性高分子である。一方で、絶縁性の PSS は導電膜の電気伝導度を低下させる一因となるため、我々は PSS を使用せずに、ドーパントと水溶性付与の役割を担うスルホン酸基を PEDOT にスペーサーを介して導入することで、水溶性と高い導電性を両立した材料の開発を指向した（図 2.4）。

< 作業仮説 >

- ・ 水溶性の付与： $\pi$  共役高分子に親水性置換基を導入する
- ・ 導電性向上：高導電化が期待できる PEDOT 骨格を採用

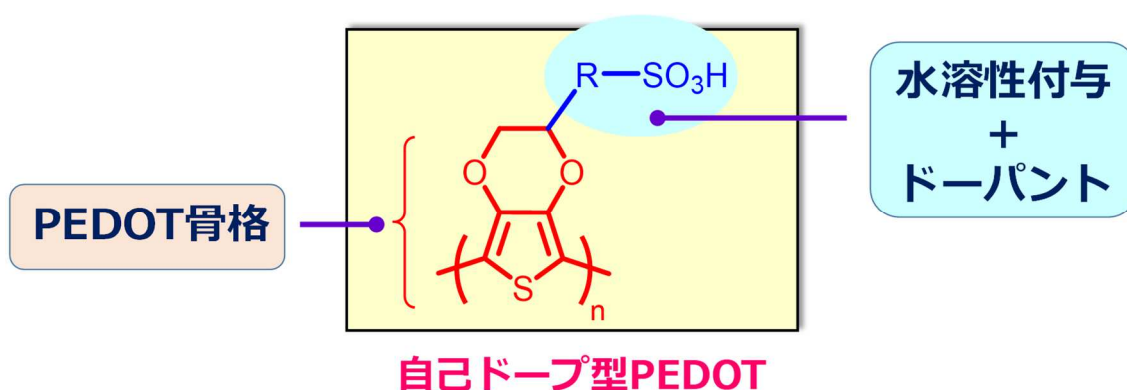


図 2.4 材料設計

特に PEDOT 骨格は、エチレンジオキシ環の電子供与性効果によりチオフェンよりも酸化重合しやすいこと、さらにチオフェンの 3, 4 位が置換基でブロックされているため、2, 5 位で選択的に重合が進行し不純物が少ない、安定性に優れるなどの多くの利点を有していることから、この PEDOT をベースとした自己ドーブ型導電性高分子の開発に着手した。

既知のヒドロキシメチル EDOT (=HMEDOT) から誘導可能なモノマーの内、合成上安全性の高いスルトンを使用できる新規な SEDOT モノマーを考案し、これから合成できる導電性ポリマー (S-PEDOT) をターゲットとして検討を開始した (図 2.5, 表 2.2)。

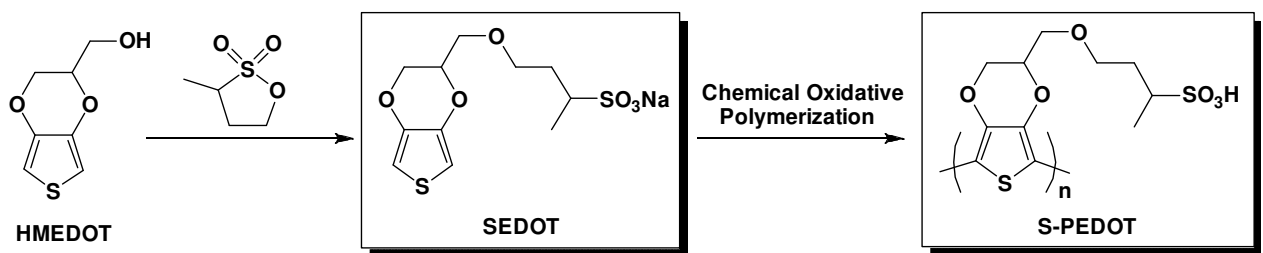


図 2.5 ターゲットモノマーSEDOT&ポリマーS-PEDOT

Sultone			
	1,3-Propanesultone	2,4-Butanesultone	1,4-Butanesultone
LD50(orf-rat)	100 mg/kg	2000 mg/kg	500 mg/kg

表 2.2 スルトンの有害性情報 (LD50) <sup>18, 19)</sup>

### 2.3.2 SEDOT モノマーの合成

SEDOT モノマーの合成経路を図 2.6 に示す. 3,4-ジヒドロキシチオフェン-2,5-ジカルボン酸ジエチルエステル **1** (700 g, 2.69 mol, アルドリッチ製) と 2,3-ジブロモプロパン-1-オール (1174 g, 5.39 mol, 東ソー有機化学製) を, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒 (DMF:DMSO = 2.7 : 1.0) 6.0 L に溶解し, 炭酸カリウム (743 g, 5.38 mol) 存在下で 100 °C, 12 時間反応させることにより, エチレンジオキシ環を有する中間体 **2** を合成し, 濃縮残渣をエタノール (EtOH) に溶解して中間体 **2** を含む EtOH 溶液 6.0 kg を得た. 次に, 本溶液 3.0 kg に 4.8 wt% の NaOH 水溶液 5.3 L を加え, 2 時間還流によりエステルの加水分解を行い (2 回), 酸処理することで茶褐色粉末の中間体 **3** を 559 g 得た (原料 **1** からの収率 80%). 中間体 **3** (824 g, 3.17 mol) を DMF (7.5 L) に溶解し, CuO (20 mol%) 存在下で 130°C, 4 時間反応後, シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより, 白色固体のヒドロキシメチル EDOT (HMEDOT) を 382 g 得た (収率 70%). さらに, 60 wt% の NaH (177 g) を含むテトラヒドロフラン (THF, 540 g) の懸濁液に, THF (2.6 kg) に溶解した HMEDOT (625 g, 3.63 mol) を滴下し, 1 時間還流した. その後, THF (2.6 kg) に溶解した 2,4-ブタンスルトン (544 g, 3.99 mol, 和光純薬製) を滴下し, 2 時間熟成することで HMEDOT をスルホン化した. EtOH で反応をクエンチ後に THF を減圧蒸留し, アセトン (12 kg) を加えた. これをトルエン中で再結晶することにより, 淡黄色固体の SEDOT モノマーを 907 g 得た (収率 75%, 総合収率 42%). 液体クロマトグラフィー分析による純度は 99.2%であった.

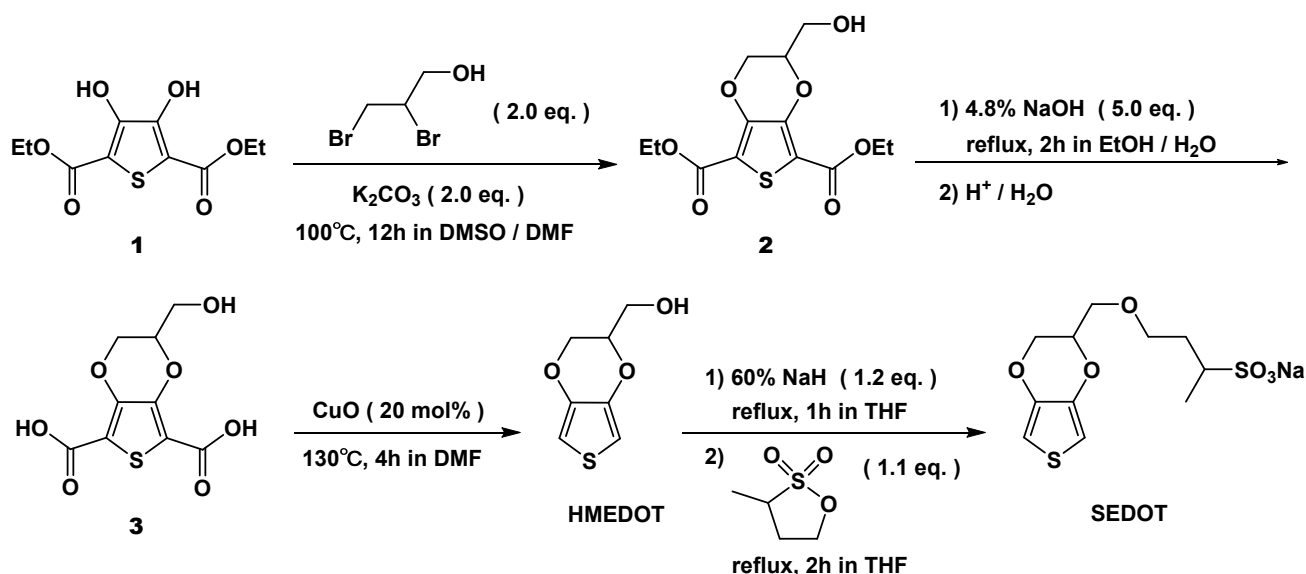


図 2.6 SEDOT モノマーの合成



### 2.3.3 SEDOT モノマーの同定

図 2.7, 図 2.8 に SEDOT の NMR スペクトルを示す. NMR 測定における S-EDOT モノマーの主な化学シフトは次の通りである. 尚, 構造決定には, 各シグナルの級数を判別するため,  $^{13}\text{C}$ -DEPT 法 (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer), 2 次元 NMR として, 結合 1 本を隔てた  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  の異種核カップリングを観測する HSQC(Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy, 異種核一量子相関分光法), 結合 2-3 本を隔てた  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  の異種核カップリングを観測する HMBC(Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy, 異種核多量子相関分光法)も併用した.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , TSP = Sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2, 2, 3, 3- $d_4$ , 500 MHz, ppm): 6.54 (s, 2H, *Ar*), 4.46-4.47 (m, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{O}-$ ), 4.31 (d, 1H,  $J = 12.0$  Hz,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{O}-$ ), 4.13 (dd, 1H,  $J = 12.0, 6.5$  Hz,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{O}-$ ), 3.72-3.81 (m, 4H,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 2.99-3.00 (m, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{Na}$ ), 2.20-2.27 (m, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{Na}$ ), 1.67-1.73 (m, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{Na}$ ), 1.30 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

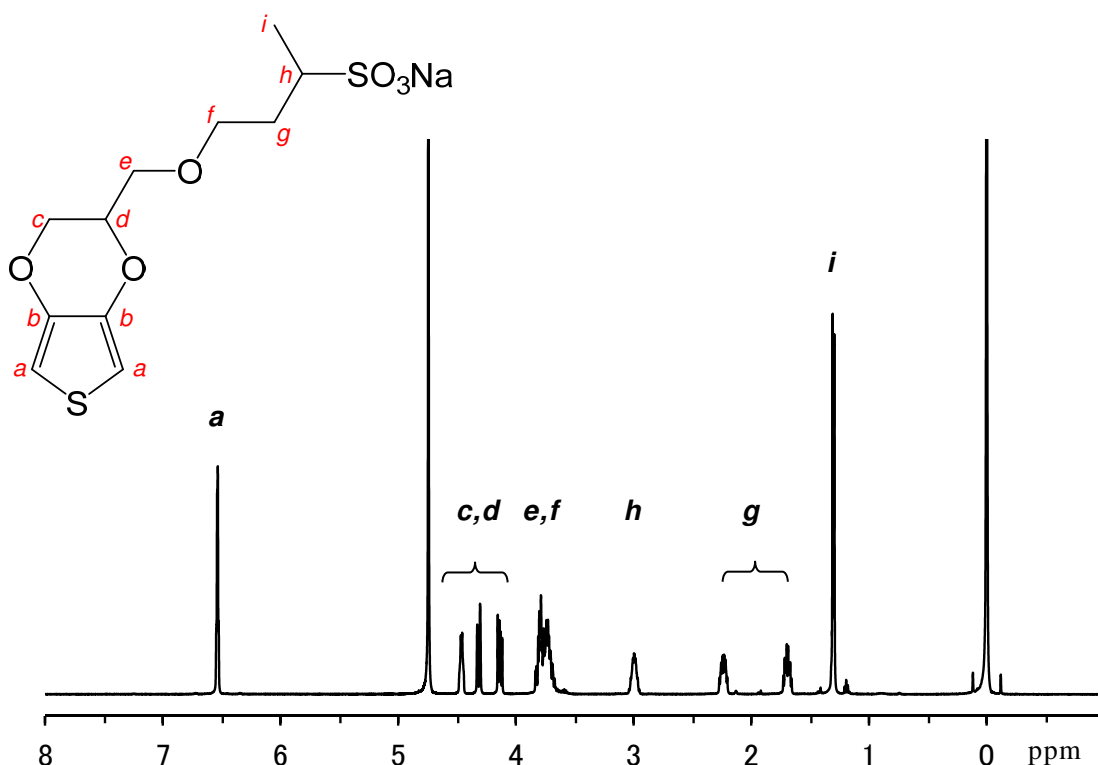


図 2.7  $^1\text{H}$ -NMR (SEDOT)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , TSP = Sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2, 2, 3, 3- $d_4$ , 125 MHz, ppm):  
 143.48, 143.35, 103.10, 102.95 (*Ar*), 75.32 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{O}-$ ), 71.50 ( $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 68.35 ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{O}-$ ), 55.32 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{Na}$ ),  
 33.44 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{Na}$ ), 17.06 ( $-\text{CH}_3$ )

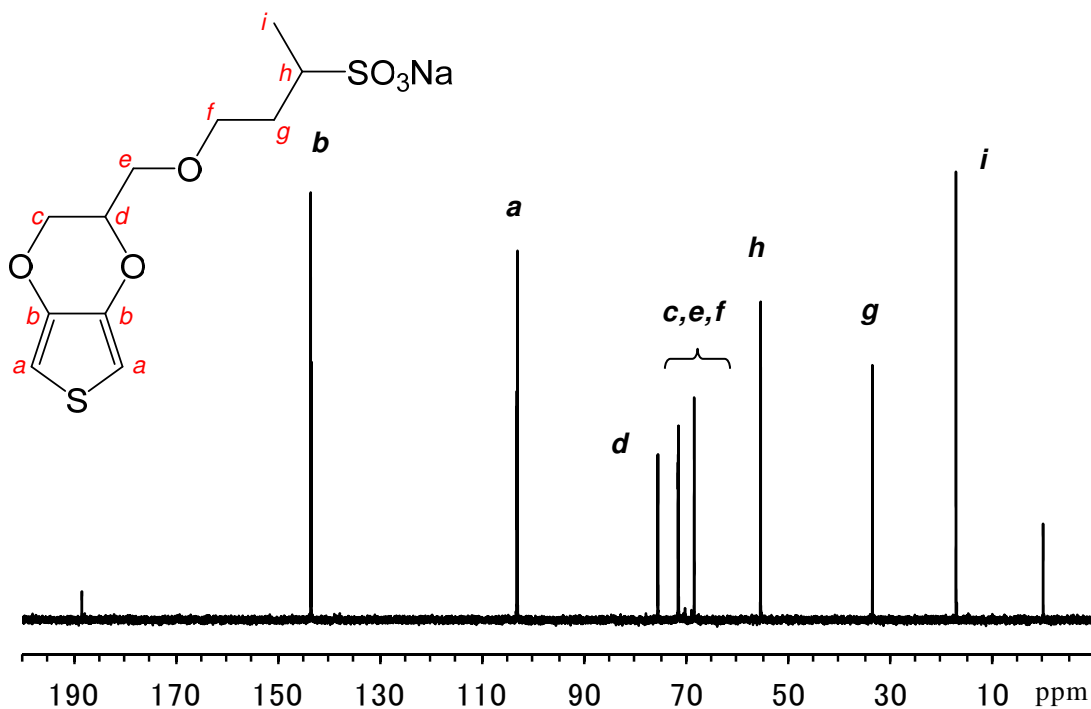


図 2.8  $^{13}\text{C}$ -NMR (SEDOT)

図 2.9 に SEDOT の IR スペクトルを示す。

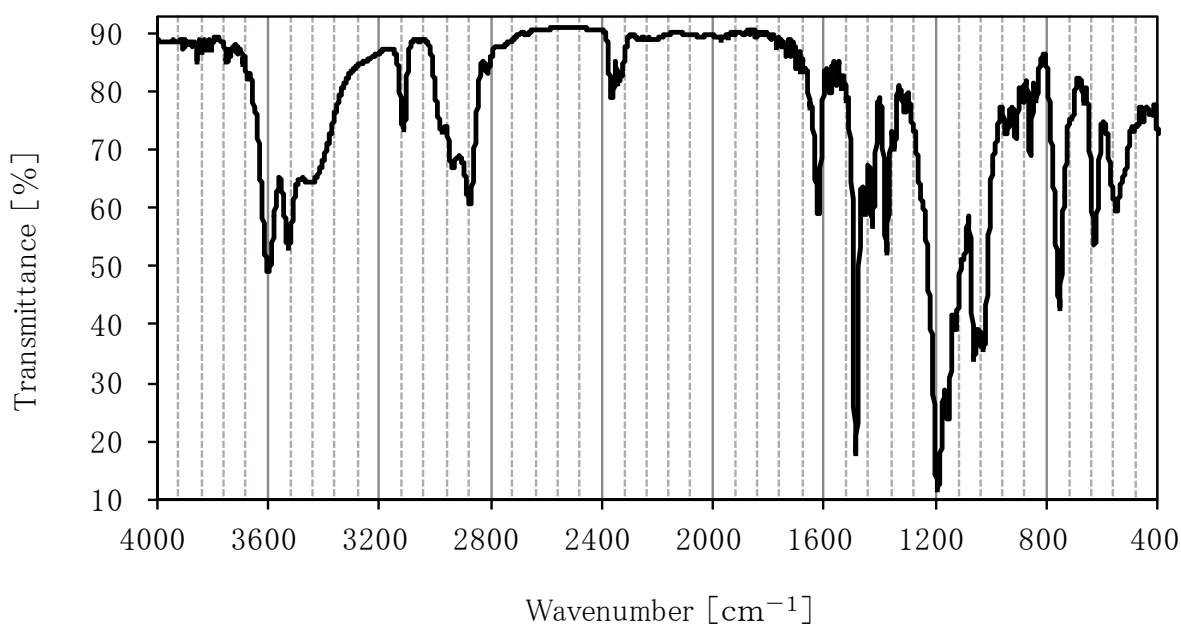


図 2.9 FT-IR (SEDOT)

### 2.3.4 S-PEDOT ポリマーの合成（重合条件検討）

SEDOT モノマーの重合は，R. H. Karlsson らの先行報告<sup>20)</sup>を参考に，酸化剤に Fe 塩と過硫酸塩を併用した化学酸化重合で行った．SEDOT モノマーの水溶液に Fe 塩を溶解させた後，所定温度で過硫酸塩の水溶液を滴下し重合を行った．得られた濃青色の重合液をイオン交換等で精製した後，ガラス基板に成膜して S-PEDOT の導電率を測定した．

#### (1) 酸化剤（Fe 塩の仕込み量と種類）

まずは Fe 塩として 3 価の  $\text{FeCl}_3$  を用いて仕込み量を検討した結果，SEDOT モノマー（3.00 g, 9.08 mmol）に対して 0.1 eq. では 8 S/cm と低く，0.6 eq. の場合に 208 S/cm とこれまで報告されている自己ドーピング型導電性高分子を上回る高い値を示すことがわかった．一方で， $\text{FeCl}_3$  量を 0.8, 5.0 eq. と増加しても著しい導電性の向上は見られなかった（図 2.10～11）．

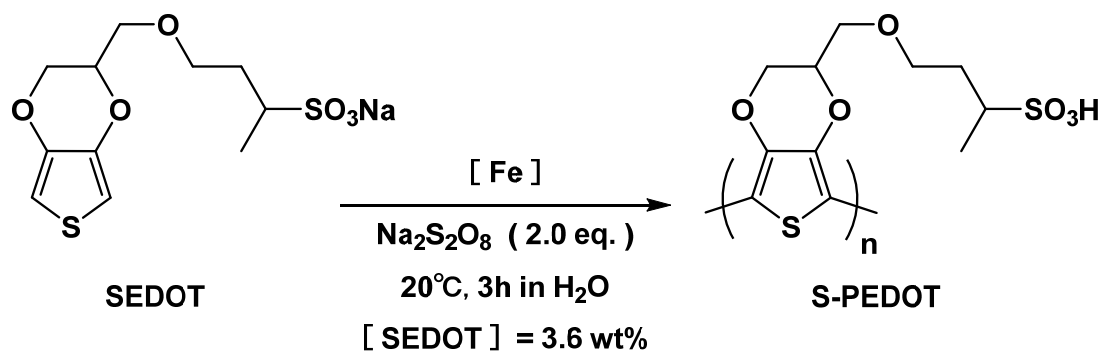


図 2.10 反応スキーム

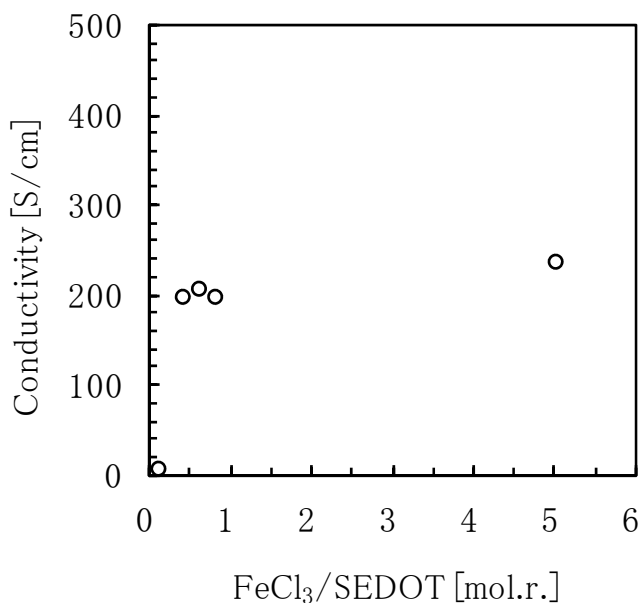


図 2.11  $\text{FeCl}_3/\text{SEDOT}$  [mol.r.] の S-PEDOT 導電率への影響

次に，仕込み量を 0.6 eq. に固定して Fe 塩の種類を検討した．2 価の  $\text{FeCl}_2$ ，3 価の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ， $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  を比較検討したが， $\text{FeCl}_3$  が最も良好な結果を示した (図 2.12)．尚，Fe 塩を添加せずに  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  のみを用いて重合した場合には 0.001 S/cm と非常に低いものであった．本結果を受けて， $\text{FeCl}_3/\text{SEDOT} = 0.6 \text{ eq.}$  を最適条件とした．

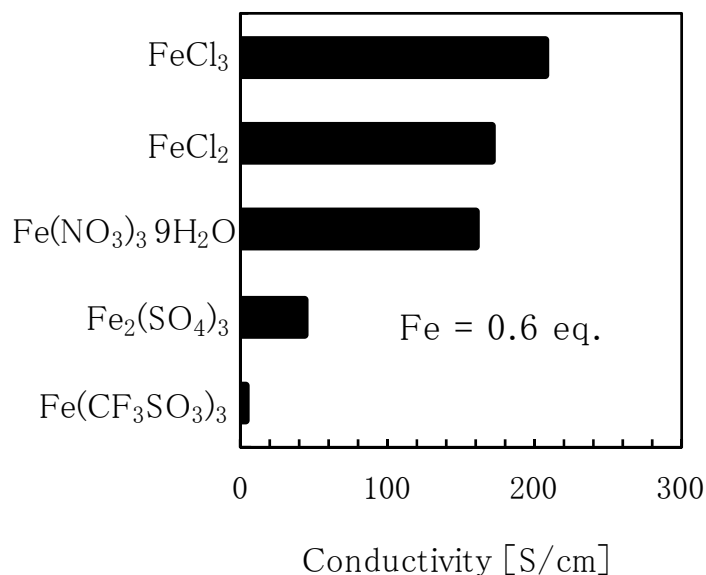


図 2.12 Fe 塩の最適化

重合機構としては，Fe 塩存在下，過硫酸塩を添加してから急激に系が濃青色に発熱をともなって変化することから，基本的には Fe (II) と過硫酸塩からなるレドックス系と考えられる．Fe (III) を使用した場合には，Fe (III) が SEDOT を酸化して Fe (II) となった後，過硫酸イオンと反応して生成した  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  で SEDOT の重合が効率よく進行したと考えられる (図 2.13)．

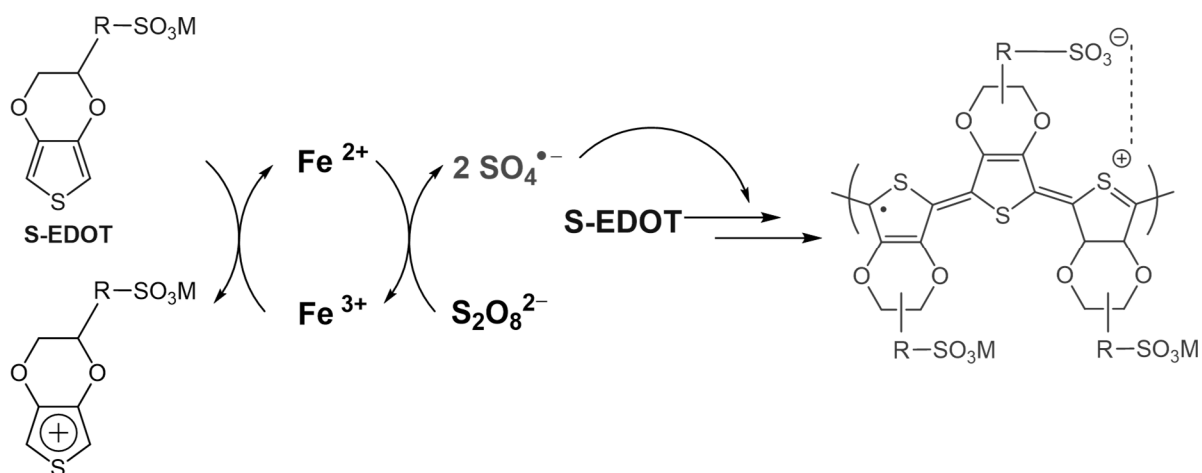


図 2.13 推定重合メカニズム

## (2) 酸化剤（過硫酸塩）

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の仕込み量を SEDOT モノマーに対して 0.6～6.0 eq. の範囲で検討した（図 2.14～15）。その結果，1.1 eq. までは 34 S/cm と低導電率であったが，1.8～2.2 eq. で約 200 S/cm を示すことがわかった。但し，6.0 eq. に増加しても導電率に大幅な向上は見られなかった。本結果を受けて， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SEDOT} = 2.0$  eq. を最適条件とした。

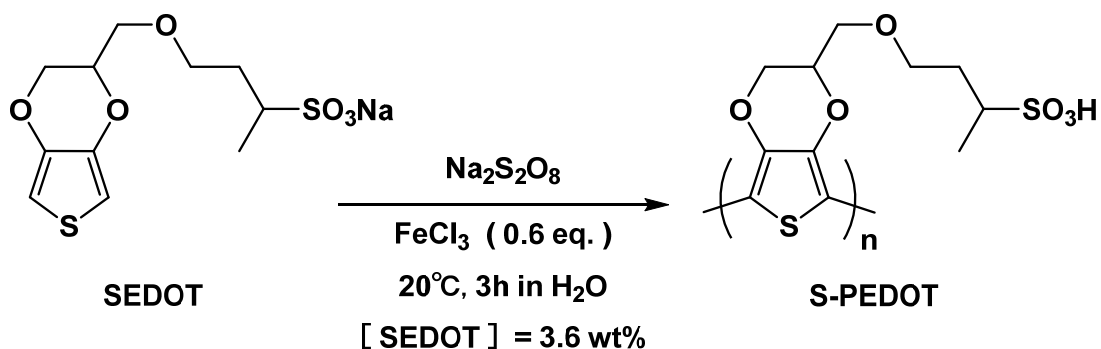


図 2.14 反応スキーム

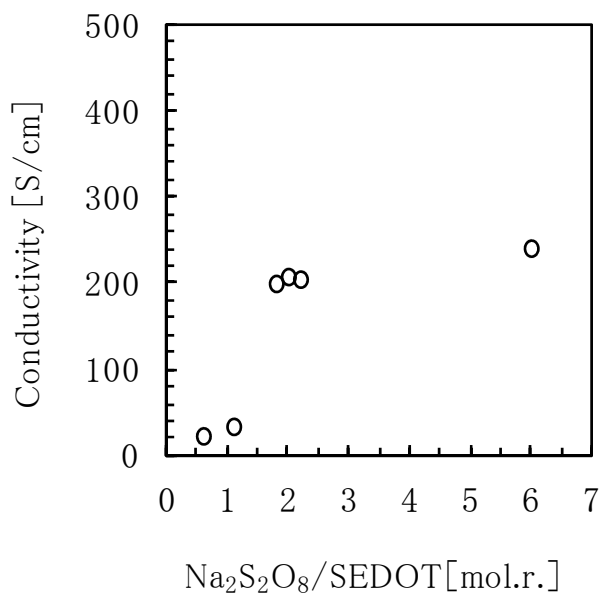


図 2.15  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SEDOT}$  [mol.r.] の S-PEDOT 導電率への影響

### (3) 重合温度，重合時間

$\text{FeCl}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SEDOT}=0.6/2.0/1.0$  [mol.r.]，3.6 重量%SEDOT 条件で重合温度と重合時間を検討した．まずは重合時間を 3 時間に固定して重合温度を  $1^\circ\text{C}$  から  $35^\circ\text{C}$  の範囲で検討した結果， $10\sim 35^\circ\text{C}$  で得られたポリマーの導電率に大きな違いはなかったが，低温の  $1^\circ\text{C}$  では導電率は低下した．重合速度の低下が原因と推定される．

次に，重合温度  $20^\circ\text{C}$  で重合時間(過硫酸塩水溶液を滴下後)の影響を調べた結果，3 時間で SEDOT モノマー転化率は 98.5%であり，導電率の面からも十分重合が進行していることがわかった(図 2.16～19)．

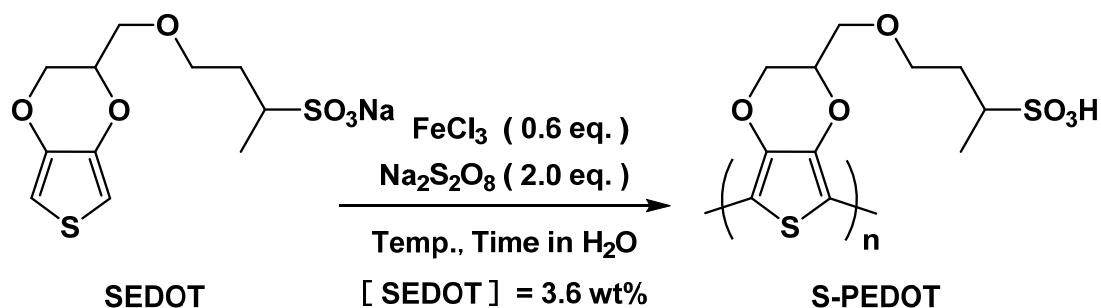


図 2.16 反応スキーム

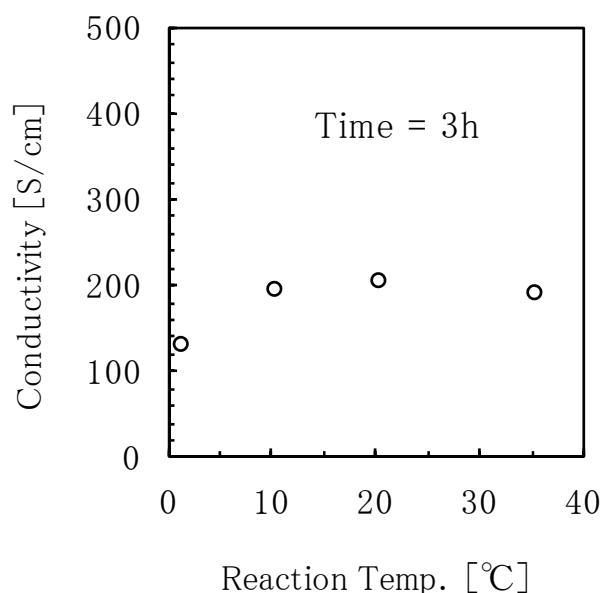


図 2.17 重合温度の S-PEDOT 導電率への影響

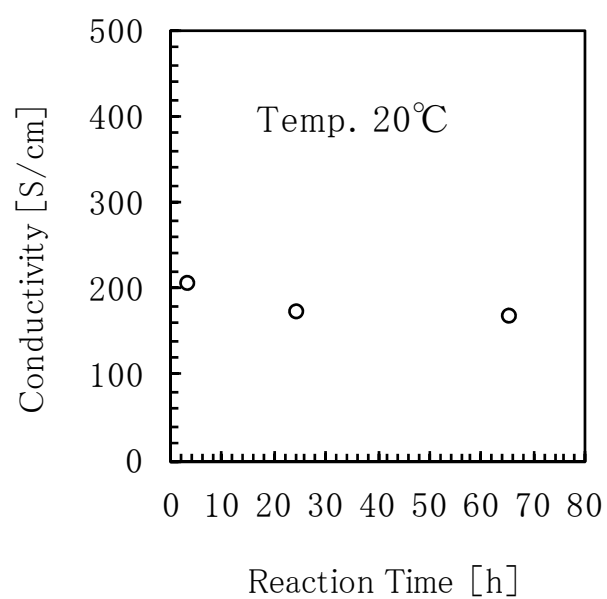


図 2.18 重合時間の S-PEDOT 導電率への影響

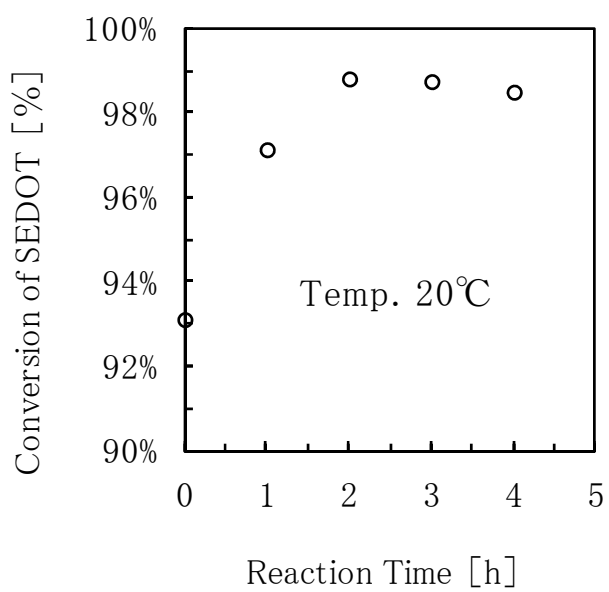


図 2.19 SEDOT モノマーの重合転化率

#### (4) 重合時の SEDOT モノマー濃度

SEDOT モノマー濃度をベース条件の 3.6 重量%から 2.4 重量%に下げた場合には導電性が低下したが, 9.8, 12.9 重量%と高めることで 208 S/cm から 370 S/cm に向上し, 導電率は仕込みモノマー濃度と相関が見られた (図 2.20~21). 溶液重合ではモノマー濃度の増加とともに分子量が増加することから, S-PEDOT においても同様に高分子量化が進行し, 導電率の向上に寄与している可能性がある. 一方, 操作的には SEDOT 濃度が 9.6%以上では重合液が高粘度化して通常攪拌では困難であったため, 現在, 強攪拌可能な装置を用いて再検討中である.

また, 3.6 重量%モノマー濃度を標準条件として再現性を検討した結果, 図 2.21 に示すように, 導電率 196, 208, 223 S/cm と安定した導電性を有する S-PEDOT が再現よく得られた (重合収率 75%).

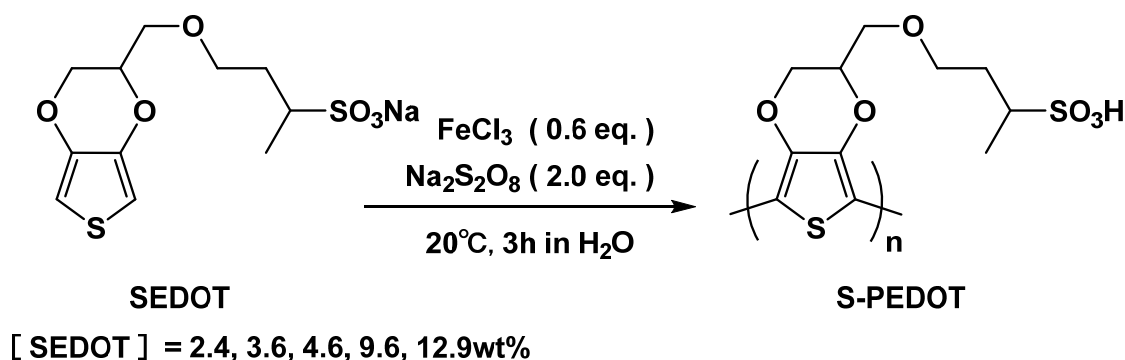


図 2.20 反応スキーム

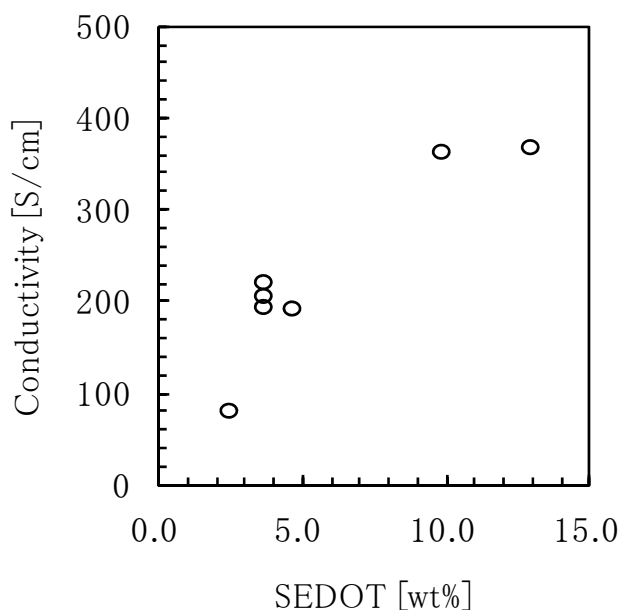


図 2.21 重合時の SEDOT モノマー濃度の S-PEDOT 導電率への影響



### 2.3.5 S-PEDOT ポリマーの分子量測定 (GPC)

PEDOT は一般に不溶不融であり，親水性高分子ドーパントである PSS と複合化することで，はじめて水分散可能となる<sup>3)</sup>．しかし，PEDOT:PSS はコロイド粒子を形成することから，GPC による分子量測定は困難であった．これに対し，自己ドーブ型導電性高分子である S-PEDOT は溶媒に完全溶解することから，GPC による分子量測定が可能である．S-PEDOT の類縁体である PEDOT-S (図 2.2 の SDP-5) の導電率は 30 S/cm であり，その重量平均分子量  $M_w$  は 5500 g/mol と報告されている．今回合成した S-PEDOT は導電率が 200 S/cm 程度と大きく向上していることから，高分子量化している可能性を考え，GPC で確認を試みた．

はじめに S-PEDOT 水溶液を直接 GPC で分析した結果，GPC カラムへの吸着が大きく測定困難となった．そこで，適当なアミン(例えば，N,N-ジイソプロピルアミンなど)で中和した後，濃縮乾固し DMSO 溶媒系に置換することでカラムへの吸着を抑えることが可能となり，図 2.22 に示すような GPC スペクトル(微分分子量分布曲線)が得られた．重量平均分子量 ( $M_w$ ) と分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はそれぞれ 22,000 g/mol (Pullulan 換算) と従来報告よりも高い値を示し，高分子量化していることが示唆された．

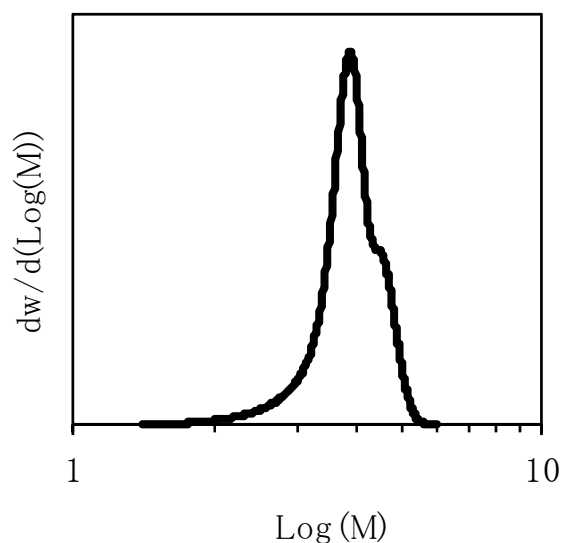


図 2.22 S-PEDOT の微分分子量分布曲線

### 2.3.6 S-PEDOT 水溶液の物性評価

#### (1) 水溶性

水溶性は 0.5 重量%の S-PEDOT 水溶液と PEDOT:PSS 水溶液を作製し、0.02 $\mu$ m フィルター (Entegris 社製の Optimizer V-U47 0.02  $\mu$ m PCM UPE) への通液性で判断した。その結果、分散体の PEDOT:PSS では溶媒の水のみが通液し、ポリマーはフィルター上に残った。一方で S-PEDOT 水溶液は通液したため、水溶性に優れた可溶性タイプと考えられる (図 2.23)。

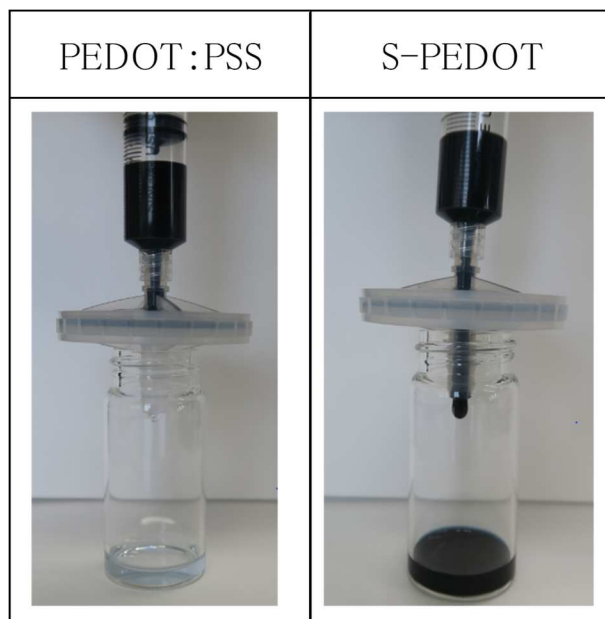


図 2.23 通液試験

## (2) UV-Vis-NIR

100 ppm 濃度の S-PEDOT 水溶液を紫外可視赤外分光光度計(島津製作所製 UV-3100)で測定して得られた UV-Vis-NIR スペクトルを図 2.24 に示す. ドーピングにより生じたポーラロン, バイポーラロン状態に対応する可視光から近赤外にかけての吸収が観測され, 外部からドーパントを添加することなくドーピングが進行している(自己ドーブ型)ことが確認された.

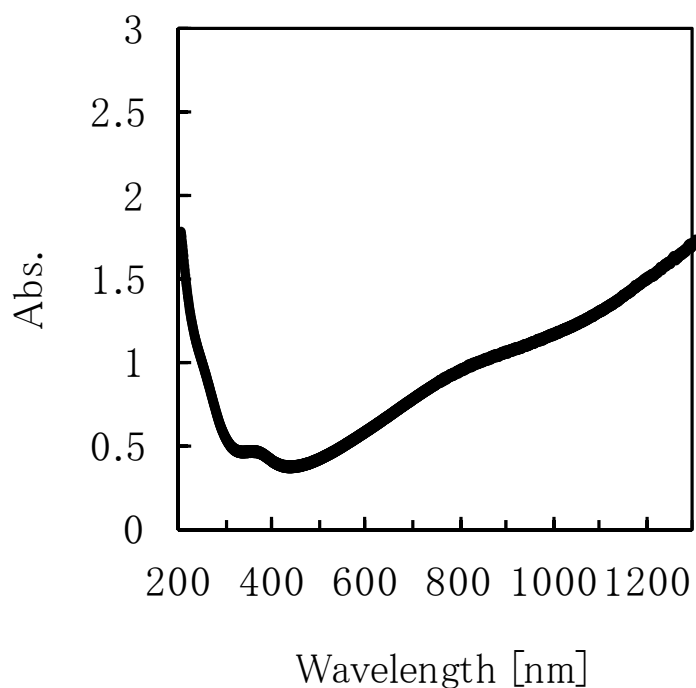


図 2.24 S-PEDOT の UV-Vis-NIR スペクトル

### (3) 粘度

S-PEDOT 水溶液中の S-PEDOT 濃度（重量％）と粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}/20^\circ\text{C}$ ）の関係を図 2.25 に示す．尚，粘度の測定は BROOKFIELD 社製 VISCOMETER DV-1 Prime（スピンドル S42）を使用した．S-PEDOT 濃度と粘度には相関があり，ポリマー濃度で粘度調整が可能である．

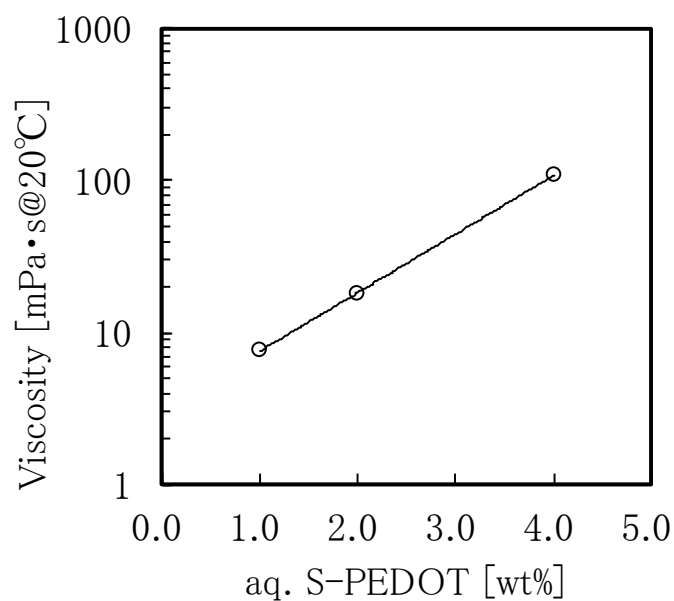


図 2.25 S-PEDOT 水溶液の粘度

### (4) 不純物

2 重量％S-PEDOT 水溶液中に含まれる Na, Fe 含有量を ICP-AES（高周波誘導結合プラズマ発光分析法）で測定した結果，各々 0.76 ppm, 0.87 ppm であった．また，イオンクロマト分析から  $\text{SO}_4^{2-}$  は 16 ppm であった．

### (5) pH 安定性

2 重量% S-PEDOT (pH1.7) を N,N-ジメチルエタノールアミン (DMAE) で各 pH に調整した後、各々ガラス上に成膜して導電率を測定した結果を図 2.26 に示す。尚、pH は HORIBA 社製 pH メーター LAQUAact D-71 を用いた。pH を酸性から中性～弱アルカリ性に調整した場合、導電率は初期値から約 1/2 程度に低下したが 100 S/cm レベルを維持した。また、pH 調整時にゲル化等の問題も見られなかった。

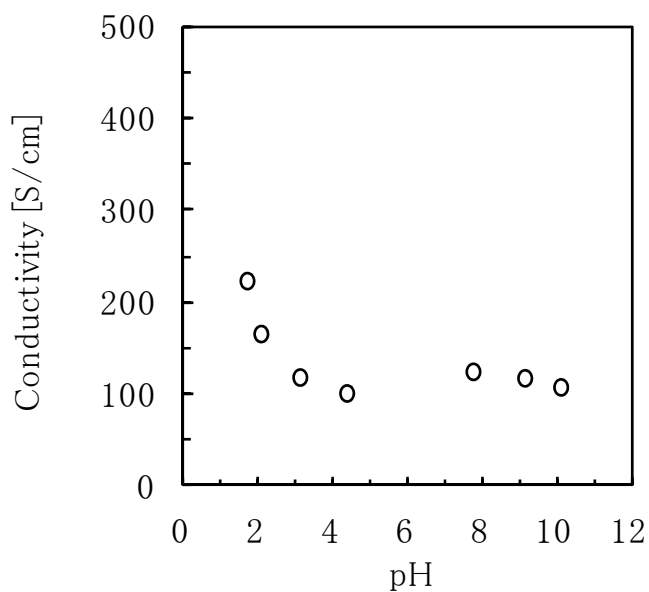


図 2.26 S-PEDOT 水溶液の pH と S-PEDOT 導電率との関係

## 2.4 結論

高い導電性を有する新規な自己ドーピング型導電性材料 S-PEDOT を開発し，そのポリマー物性を調べた．S-PEDOT が 200 S/cm を超えるまでに高導電化した要因は，スペーサー構造と重合条件最適化による高分子量化によるものと考えられる．高分子量化によりポリマー鎖間の相互作用が高まることで塗膜の配向性が向上し，その結果，分子鎖間の電子移動が改善し導電性が向上したと推定している．

また S-PEDOT は汎用の水分散体 PEDOT:PSS とは異なる水可溶性の特徴を示した(図 2.27)．溶解型の S-PEDOT は，コンデンサの固体電解質形成において課題となる細かい Al エッチングピット，Ta 焼結体への含浸性に優れる可能性があり，更なる高性能化（高容量化）が期待される．



図 2.27 1wt% S-PEDOT 水溶液の外観（濃青色）

## 2.5 参考文献

- 1) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 2) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- 3) “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).
- 4) S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).
- 5) S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 6) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
- 7) H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 11378 (2009).
- 8) H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *Euro. Polym. J.*, **45**, 256 (2009).
- 9) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules.*, **45**, 3859 (2012).
- 10) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 11) T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **36**, 165 (2011).
- 12) X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545 (1996)
- 13) A. O. Patri, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987)
- 14) Y. Ikenoue, Y. Saida, M. Kira, H. Tomozawa, H. Yashima, M. Kobayashi, *Chemical Communications*, 1694 (1990)
- 15) K. Faide, M. Leclerc, *Chemical Communications*, 2761 (1996)
- 16) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, L. B. Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 13, 1958 (2002)
- 17) K. M. Perrson, R. Karlsson, K. Svennersten, S. Löffler, E. W. H. Jager, A. Richter-Dahlfors, P. Konradsson, M. Berrgren, *Adv. Mater.*, **23**, 38, 4403 (2011)
- 18) 東京化成工業株式会社 SDS
- 19) 和光純薬工業株式会社 SDS
- 20) R. H. Karlsson, A. Herland, M. Hamed, J. A. Wiggenius, A. Åslund, X. Liu, M. Fahlman, O. Inganäs, P. Konradsson, *Chem. Mater.*, **21**, 1815 (2009)





## **第 3 章**

# **新規自己ドーピング型導電性高分子 の特性評価**



### 3.1 緒言

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）は最も成功した導電性高分子の一つであり<sup>1)</sup>，固体電解コンデンサ<sup>2)</sup>や電場シールド<sup>3)</sup>，タッチパネル<sup>4)</sup>や液晶ディスプレイ<sup>5)</sup>の透明電極として期待されている．一方，PEDOT:PSS はコロイド分散型<sup>6)</sup>であるためコロイド粒径以下の薄膜化が困難であり<sup>7)</sup>，長期保存により沈殿を生じるなどの課題がある．さらに，電気伝導度は本来数 S/cm 程度と低く，高導電化にはエチレングリコールやジメチルスルホキシドなどの二次ドーパント（溶媒効果）が不可欠であった<sup>8),9)</sup>．これは，水に不溶な PEDOT を分散させるために過剰な PSS を含んでいるためである．PSS は固体中で絶縁体であり，PEDOT 間のキャリアホッピングを妨げることがわかっている<sup>10),11)</sup>．そこで，外部ドーブ型の PEDOT:PSS の代わりに，分子内に直接スルホン酸基を導入した自己ドーブ型 PEDOT に関する研究が注目されている<sup>12-17)</sup>．しかし，電気伝導度は最高でも約 30 S/cm と低く<sup>17)</sup>，自己ドーブ型 PEDOT の高導電化は一般に困難であると考えられてきた．第 2 章では，EDOT のエチレンジオキシ環にアルキルスルホネート基を導入した EDOT 誘導体モノマーを新たに合成し，さらに得られたモノマーを酸化重合することで新規自己ドーブ型水溶性 PEDOT（S-PEDOT）を合成した．第 3 章では，得られた S-PEDOT の電気光学特性ならびに高次構造について詳細に検討した（図 3.1）．

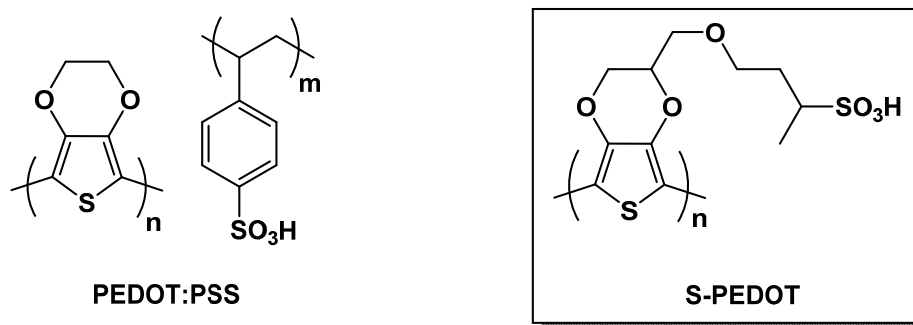


図 3.1 PEDOT:PSS と S-PEDOT

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 S-PEDOT ポリマーの合成

S-PEDOT は S-EDOT モノマーの酸化重合により合成した (図 3.2). S-EDOT モノマー (25.3 g, 76.5 mmol) を純水 (382 g) に溶解し, モノマーに対して 0.6 倍等量の  $\text{FeCl}_3$  (7.44 g, 45.9 mmol, 関東化学製) を加えた. 一方, モノマーに対して 2 倍等量の過硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (36.4 g, 153 mmol, キシダ化学製) を 260 g の純水に溶解し, モノマー溶液に滴下することで S-EDOT モノマーを酸化重合した. このとき, 全重量に対する S-EDOT モノマー濃度は 3.6 wt% であった. 窒素雰囲気下で  $20^\circ\text{C}$ , 3 時間重合した後, カチオンおよびアニオン交換樹脂を用いて脱イオン精製することで S-PEDOT 水溶液を得た. 液体クロマトグラフィー分析によるモノマー転化率は 98.5% であった.

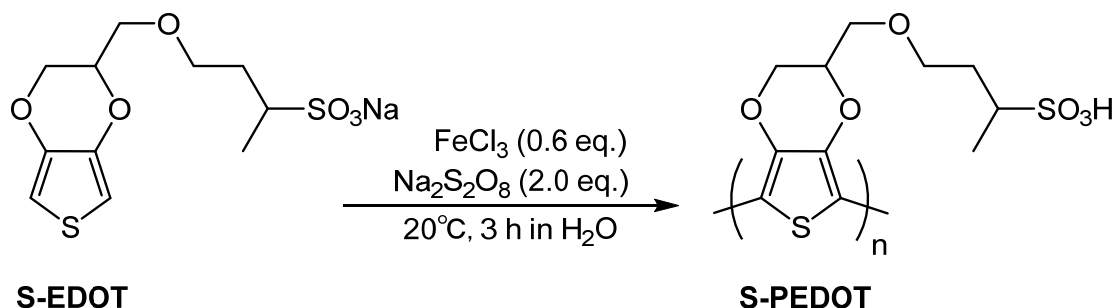


図 3.2 S-EDOT モノマーの化学酸化重合を用いた S-PEDOT の合成ルート

### 3.2.2 測定方法

S-PEDOT の分子量および分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC, Prominence, 島津製作所製) により測定した。1 wt% の S-PEDOT 水溶液を *N,N*-ジイソプロピルアミン (純正化学製) で中和し、濃縮乾固後に  $5 \times 10^{-3}$  wt% の DMSO 溶液を調製した。カラムは TSKgel  $\alpha$ -M と guard column  $\alpha$  (東ソー製), 溶離液は臭化テトラブチルアンモニウム (100 mM, 東京化成工業製) の DMSO 溶液, 標準物質にはプルラン (昭和電工製) を用いた (第 2 章で使用した LiBr から変更した)。また, 流量, 検出器, 温度, 注入量はそれぞれ 0.3 mL/min, UV (355 nm), 50°C, 20  $\mu$ L であった。UV-vis-NIR 吸収スペクトルは紫外可視近赤外分光光度計 (UV-3100, 島津製作所製) を用い, 0.01 wt% の S-PEDOT 水溶液について 200~1300 nm の波長範囲で測定した。異なる濃度の S-PEDOT 水溶液 (0.75~2 wt%) をガラス基板 (3.6×2.6 cm) 上に 2,000 rpm でスピコート (MS-A150, ミカサ製) し, 真空中 200°C で 30 分熱処理することで S-PEDOT 薄膜を作製した。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, 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 製) を用いて測定し, 電気伝導度 ( $\sigma$ ) 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, 日本電色工業製) により測定した。結晶構造解析は, 広角 X 線回折 (XRD) 装置 (MiniFlex600, リガク製) と統合粉末 X 線解析ソフトウェア (PDXL, リガク製) を用いて行った。導電性原子間力顕微鏡 (cAFM) 測定は, 導電性チップを装着した走査型プローブ顕微鏡 (SPM-9600, 島津製作所製) を用い, S-PEDOT 薄膜の表面モルフォロジーおよび電流像をコンタクトモードで測定した。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 分子量

PEDOT は一般に不溶不融であり，親水性高分子ドーパントである PSS と複合化することで，はじめて水分散可能となる<sup>1)</sup>。しかし，PEDOT:PSS はコロイド粒子を形成することから，GPC による分子量測定は困難であった。これに対し，自己ドーブ型導電性高分子である S-PEDOT は溶媒に完全溶解することから，GPC による分子量測定が可能である。S-PEDOT の GPC 曲線を図 3.3 に示す。低分子量ならびに高分子量の両側にショルダーをもつ幅広い分子量分布を示し，重量平均分子量 ( $M_w$ ) と分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はそれぞれ 22,400 g/mol, 15.4 であった。多分散性の一因として，酸化剤滴下により重合溶液温度が急上昇することから，反応熱による重合温度の不均一化が考えられる。従来報告された自己ドーブ型 PEDOT の  $M_w$  は 5,500 g/mol であることから<sup>17)</sup>，S-PEDOT の  $M_w$  は約 4 倍高いことがわかった。これは，酸化重合条件の最適化や精製による純度向上<sup>21)</sup>に起因すると考えられる。興味深いことに，孔径 0.02  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター (Optimizer V47, インテグリス社製) を用いた通液実験を行ったところ，0.5 wt% の S-PEDOT 水溶液は抵抗なく透過したのに対し，PEDOT:PSS 水分散液 (Clevios P, ヘレウス製) はほとんど通液せず，加圧により透明な水のみ透過した。このように，S-PEDOT は PEDOT:PSS とは異なり優れた水溶性を示すことが明らかになった。

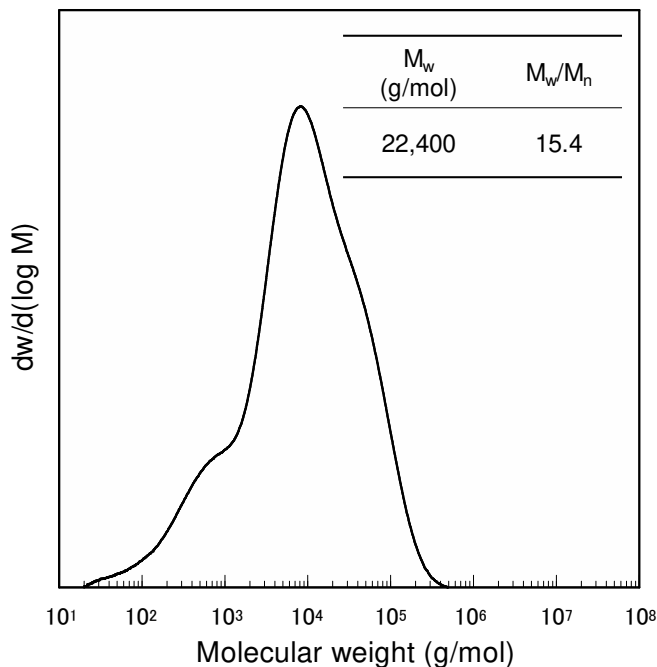


図 3.3 S-PEDOT の微分分子量分布曲線

### 3.3.2 電気特性および光学特性

異なる濃度(0.75~2 wt%)の S-PEDOT 水溶液をスピコートした薄膜のシート抵抗( $R_s$ ), 膜厚( $d$ ), 電気伝導度( $\sigma$ )を図 3.4 に示す. S-PEDOT 濃度の上昇とともに  $R_s$  は急激に低下し, 2 wt%で 201  $\Omega/\square$ であった. これは, S-PEDOT の膜厚が増加したためである. 実際, S-PEDOT 水溶液濃度が 0.75 wt%から 2 wt%に上昇することで,  $d$ は 33 nm から 158 nm に増加した. 電気伝導度は S-PEDOT 濃度の上昇とともにわずかに増加し, 2 wt%で最高 315 S/cm に達した. これは従来の自己ドーブ型 PEDOT ( $\sigma = 30$  S/cm)<sup>17)</sup>に比べ 10 倍以上であり, S-PEDOT の高い  $M_w$  に起因すると考えられる. 興味深いことに, エチレングリコール(EG)を 5 wt%添加した PEDOT:PSS(Clevios P, ヘレウス製)より高い  $\sigma$ (175 S/cm)<sup>11)</sup>にもかかわらず, 溶媒効果は不要であることがわかった.

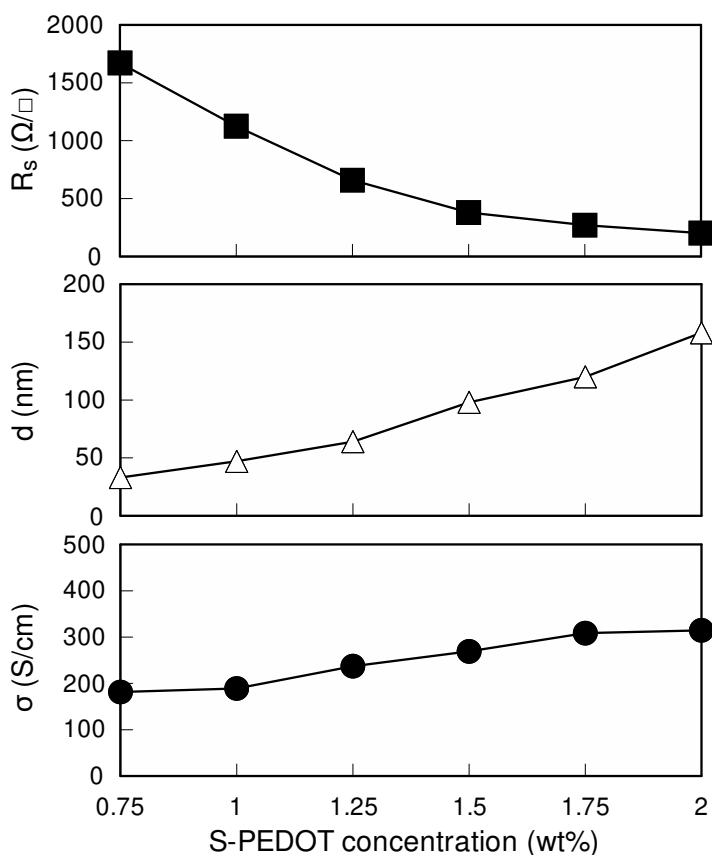


図 3.4 S-PEDOT 濃度に対する S-PEDOT フィルムの膜厚 ( $d$ ), シート抵抗 ( $R_s$ ), 電気伝導度 ( $\sigma$ ) の依存性

S-PEDOT の電子状態をより詳細に検討するため、UV-vis-NIR 吸収スペクトルを測定した（図 3.5）。PEDOT:PSS<sup>2)</sup>と同様に 800 nm（1.5 eV）付近にバンドギャップがあり、近赤外領域にバイポーラロンに由来するフリーキャリアテイルを示すことから高ドーピング状態を表している<sup>19)</sup>。これに対し、400~800 nm の可視光領域の吸収が相対的に低いことから透明電極への応用が期待できる。そこで、S-PEDOT 薄膜の可視光領域における全光線透過率 ( $TT$ ) と曇り度（ヘイズ）を図 3.6 に示す。S-PEDOT 濃度の増加とともに  $TT$  が低下するのは膜厚が増加するためであり、0.75~2 wt% の幅広い範囲で  $TT > 69.2\%$  の高い光透過性を示した。実際、 $TT$  は  $d$  の増加とともに直線的に低下することがわかった。一方、ヘイズは 0.5% 以下と低いことから、S-PEDOT 薄膜は曇りの少ない優れた光学特性を有することが明らかになった。

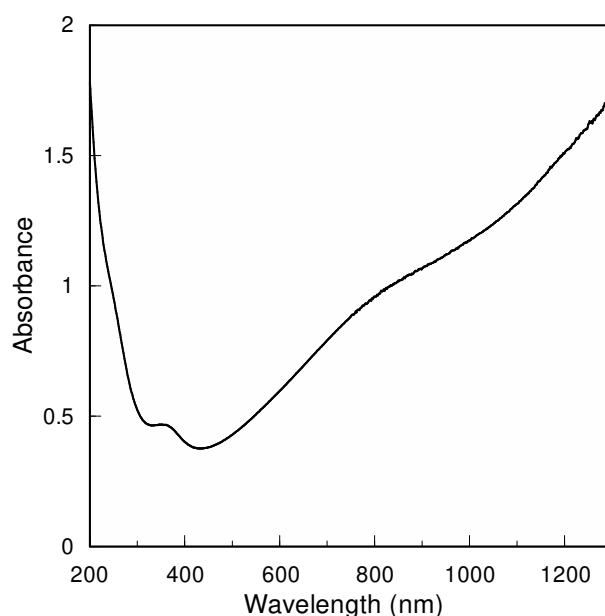


図 3.5 S-PEDOT 水溶液（0.01 wt%）の UV-vis-NIR スペクトル



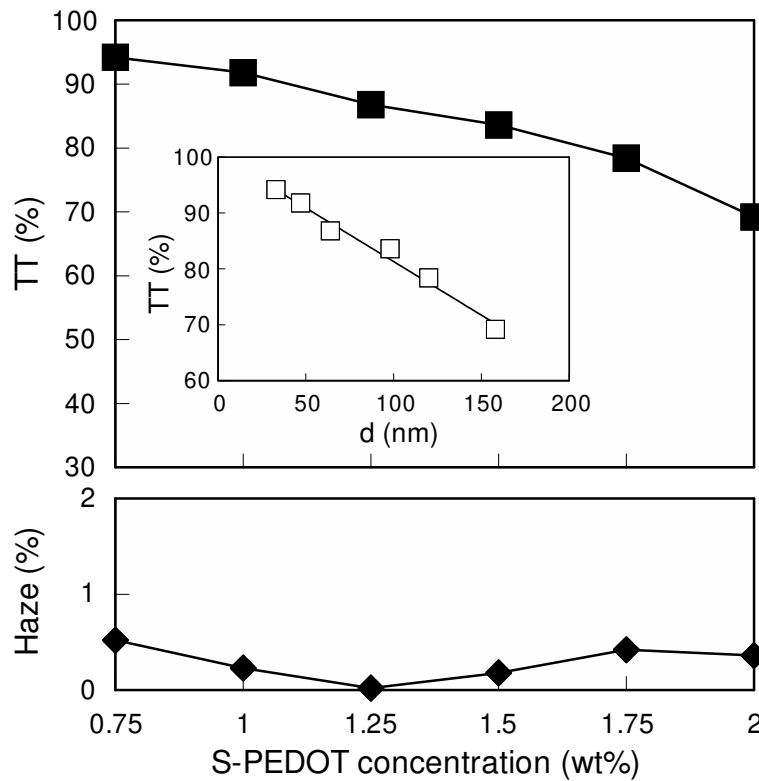


図 3.6 S-PEDOT 濃度に対する S-PEDOT フィルムの全光線透過率( $TT$ )とヘーズの依存性  
(挿入図: S-PEDOT フィルムの  $TT$  と  $d$  の間の相関)

ここで,  $R_s$  と  $TT$  の関係は透明導電膜の性能を表す (図 3.7). 薄膜の場合は高い  $TT$  を示すが, 同時に  $R_s$  も増加する. 逆に厚膜の場合,  $R_s$  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 ( $\sigma_{DC}$ ) と光学電気伝導度 ( $\sigma_{OP}$ ) 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<sup>20)</sup>.

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

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 ( $377 \Omega$ ) を表す<sup>20)</sup>. 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, S-PEDOT の FOM は 4.1 であり, EG 添加しない PEDOT:PSS 薄膜 ( $FOM = 0.16$ )<sup>3)</sup> より高いことがわかった. しかし, 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 ( $35 \sim 260$ )<sup>20)</sup> に比べて低いことから, 透明電極として使用するにはさらなる高導電化が不可欠である.

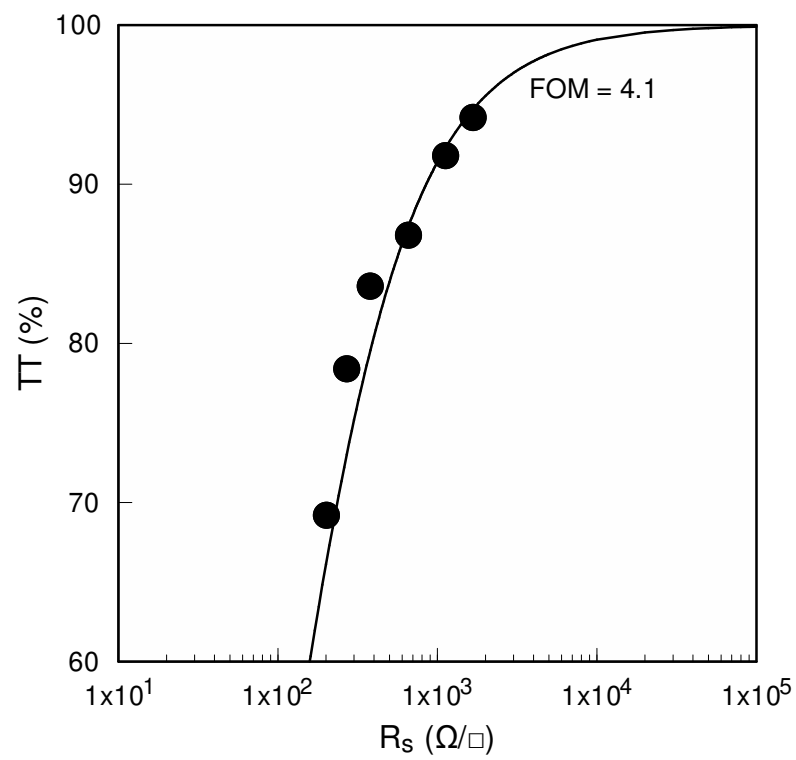


図 3.7 異なる S-PEDOT 濃度(filled circles)で作製された S-PEDOT フィルムの  $TT$  と  $R_s$  との関係と 4.1 の FOM を表す近似曲線

### 3.3.3 結晶構造とモルフォロジー

S-PEDOT の構造を詳細に検討するため、広角 X 線構造解析を行った。得られた XRD パターンを図 3.8 に示す。  $2\theta = 5.0^\circ, 10.1^\circ, 24.6^\circ$  に回折ピークを示すことから S-PEDOT は結晶性であることがわかった。結晶化度 ( $X_c$ ) は 68.2% であり、PEDOT:PSS の 26% に比べると約 2.6 倍高い。これは、PEDOT:PSS 中の PEDOT 分率が約 29 wt%<sup>21)</sup> しかないのに対し、S-PEDOT では 45 wt% と高く側鎖も含めて結晶化するためと考えられる。Aasmundtveit らは、トシレートイオン ( $\text{TsO}^-$ ) をドーブした PEDOT:TsO の XRD 測定から、PEDOT 結晶は格子定数が  $a = 10.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.8 \text{ \AA}$  の斜方晶であることを示している<sup>22)</sup>。PEDOT:PSS と PEDOT:TsO ではドーパントが異なるが、 $b$  および  $c$  はそれぞれ PEDOT のスタックならびにモノマーの繰返しユニットに対応する格子定数であるため、ドーパントの種類によらず一定である<sup>23)</sup>。ここで、S-PEDOT が PEDOT:TsO<sup>22)</sup> と類似の XRD パターンを示すことから、S-PEDOT の結晶系もまた斜方晶と考えられ、格子定数は  $a = 18 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.2 \text{ \AA}$  と算出された。PEDOT:TsO に比べ S-PEDOT 結晶の  $a$  が大きいのは側鎖により主鎖間の距離が広がったためと考えられる。一方、 $b$  は PEDOT 分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用に基づく積層化 ( $\pi$  スタック) に由来する (020) 面 ( $d_{020} = 3.4 \text{ \AA}$ ) からの回折に帰属される<sup>22)</sup>。S-PEDOT の  $d_{020}$  は  $3.6 \text{ \AA}$  と PEDOT:TsO ( $3.4 \text{ \AA}$ ) に比べわずかに広いことから、側鎖の導入により主鎖間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用が弱められたと考えられる。シェラーの式より算出した (100) 面および (020) 面に垂直方向の結晶子サイズはそれぞれ、 $D_{100} = 7.1 \text{ nm}$  および  $D_{020} = 3.1 \text{ nm}$  であった。これは、 $b$  軸方向に約 9 個の S-PEDOT 分子が  $\pi$  スタックしたカラムが、 $a$  軸方向に 4 段程度積層したナノ結晶構造であることを示す。一般に、PEDOT ではモノマーユニット 3~4 個に 1 個の割合で電荷を有するため、ドーブ率は 25~33% と見積もられる<sup>1)</sup>。S-PEDOT のドーブ率を同程度と考えると、側鎖のスルホン酸基の解離度は 25~33% となり、未解離のスルホン酸基 (67~75%) が分子間水素結合を形成することで結晶構造を安定化していると考えられる。

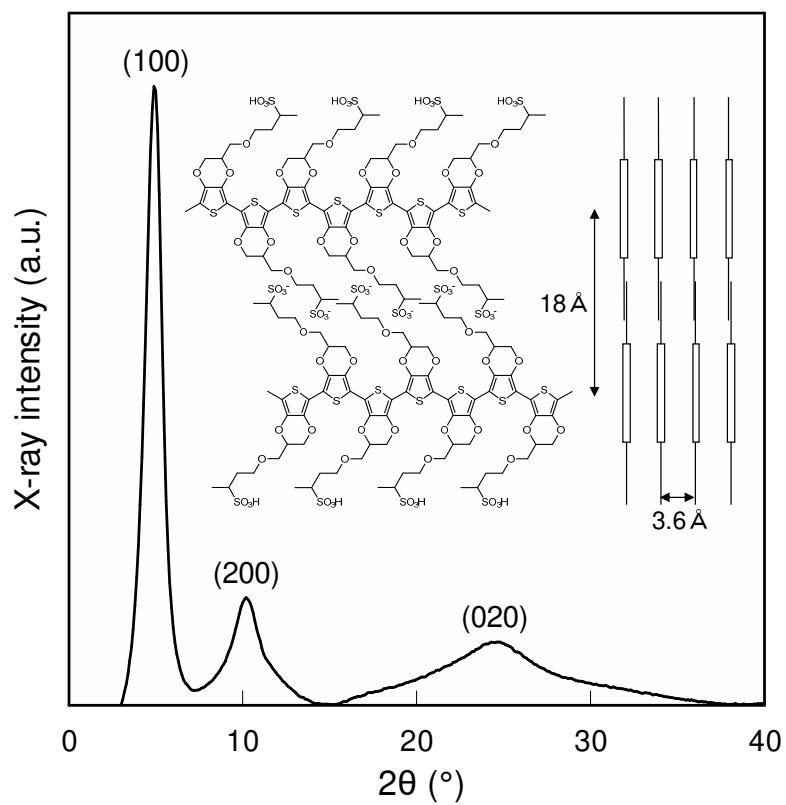


図 3.8 S-PEDOT フィルムの XRD パターン

(挿入図： S-PEDOT 結晶の推定構造モデル)

AFM により測定した表面モルフォロジーを図 3.9 (a)に示す. S-PEDOT 薄膜の表面は比較的平滑で, 平均表面粗さ ( $R_a$ ) は 0.49 nm と PEDOT:PSS ( $R_a = 1.3$  nm)<sup>1)</sup> に比べ非常に小さいことがわかった. これは, S-PEDOT がコロイド粒子ではなく均一溶液から成膜されたためである. さらに, 導電性 AFM により測定した電流像を図 3.9 (b)に示す. AFM のカンチレバーに導電性チップを用い, 導電性シリコン基板とチップ間に -0.1 V のバイアス電圧を印加することで膜厚方向に流れる電流分布を可視化することができる. 電流が流れやすい領域を赤で, 流れにくい領域を青で示す. 一般に, 非晶 (アモルファス) 状態よりも結晶状態の電気伝導度が高いことから<sup>1)</sup>, 明るいスポットが S-PEDOT ナノ結晶に相当すると考えられる. 実際, 導電粒子サイズ ( $D_{cp}$ ) は 4.8 nm であり, XRD 解析で得られた結晶子サイズ ( $D_{100} = 7.1$  nm,  $D_{020} = 3.1$  nm) と同程度であった. また, 導電粒子数 ( $N_{cp}$ ) および導電粒子間距離 ( $L_{cp}$ ) は  $3340 \mu\text{m}^{-2}$ , 6.1 nm であった. ここで, バルクの電気伝導度を支配するのはナノ結晶間のキャリアホッピングであり<sup>2)</sup>,  $L_{cp}$  を短くできればさらなる高導電化が期待できる.

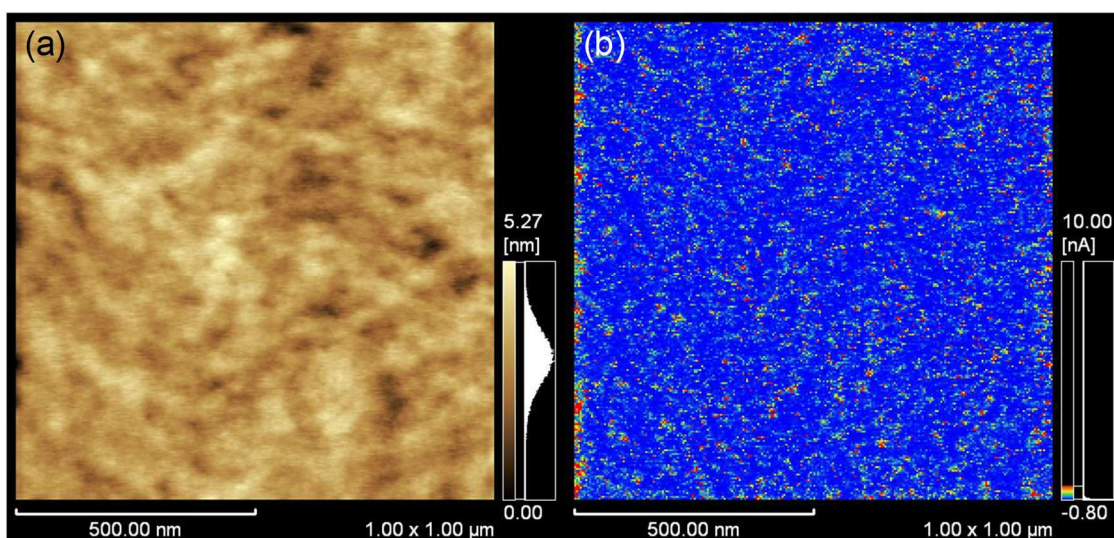


図 3.9 (a) S-PEDOT の AFM 高さ像, (b) コンタクトモードで測定した S-PEDOT の cAFM 電流像

### 3.3.4 耐久性評価

#### (1) 耐熱性

導電性高分子でコーティングした(膜厚:約  $5\mu\text{m}$ )ガラス基板を ETTAS 社製 EOP-450B 中, 大気中  $125^{\circ}\text{C}$  で 300 時間処理し, 表面抵抗率  $SR$  の初期値  $SR_0$  からの変化を調べた結果を図 3.10 に示す. 300 時間後の変化倍率は S-PEDOT が 3.2 倍, PEDOT:PSS (Heraeus 社製 Clevios<sup>®</sup> PH500) は 3.4 倍と両者に大きな差は見られなかったため, 耐熱性は同程度と推定した.

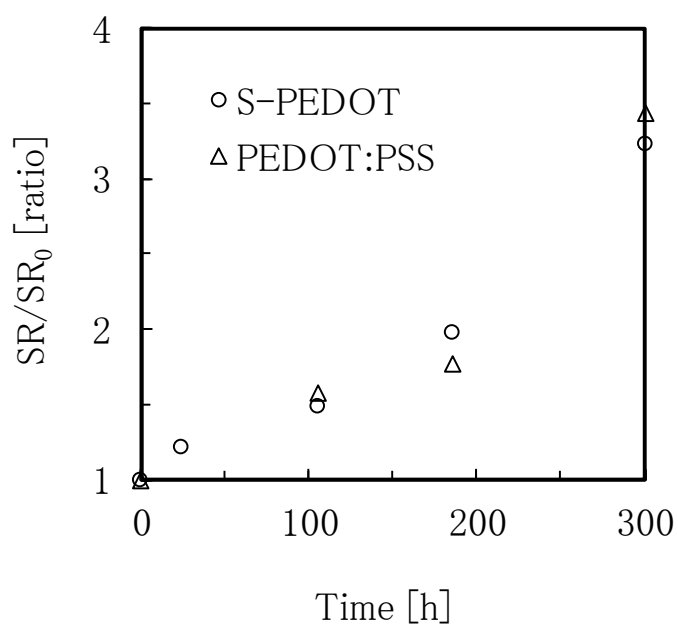


図 3.10 S-PEDOT フィルムの耐熱性

## (2) 耐湿性

導電性高分子でコーティングした(膜厚:約  $5\mu\text{m}$ ) ガラス基板をエスベック社製 SH-222 中,  $60^{\circ}\text{C}$  95%RH で 300 時間処理し, 表面抵抗率  $\text{SR}$  の初期値  $\text{SR}_0$  からの変化を調べた結果を図 3.11 に示す. PEDOT:PSS は 50 時間後に大きく表面抵抗率が変化した. 親水性の PSS が存在するため吸湿して膜厚が増加したことで, 表面抵抗率の低下(変化)が見られたと考えられる. 一方で PSS のような親水性の高分子ドーパントを含まない S-PEDOT は耐湿試験後も表面抵抗率に大きな変化は見られず安定していた. 本結果から, S-PEDOT は PEDOT:PSS よりも耐湿性に優れる可能性が示唆された.

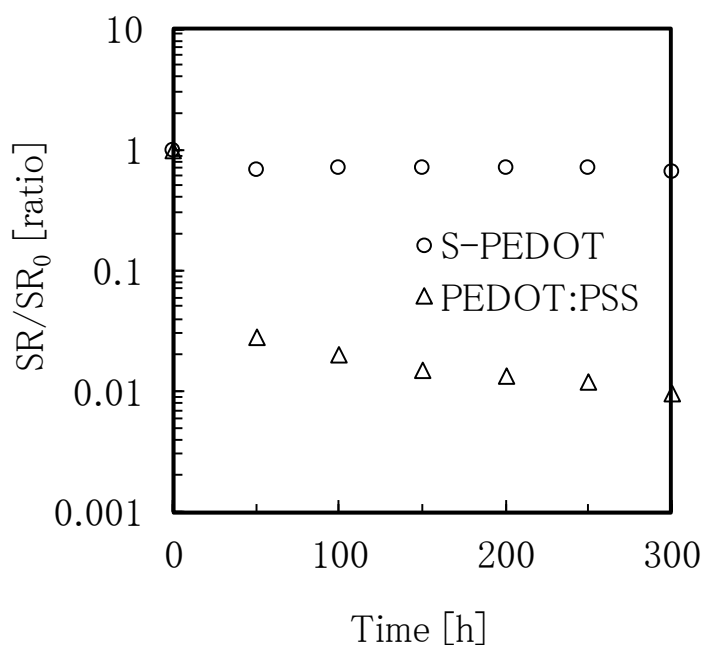


図 3.11 S-PEDOT フィルムの耐湿性

### (3) 耐光性

導電性高分子でコーティングした（膜厚：約  $5\mu\text{m}$ ）ガラス基板を紫外線フェードメーター（スガ試験機社製 U-48/カーボンアーク，光源波長  $388\text{ nm}$ ，ブラックパネル温度  $60^\circ\text{C}$ ）中で 192 時間処理し，表面抵抗率  $\text{SR}$  の初期値  $\text{SR}_0$  からの変化を調べた結果を図 3.12 に示す．PEDOT:PSS（2.6 倍）と比較して，S-PEDOT の処理後の表面抵抗率の変化（1.4 倍）は小さく，耐光性に優れる可能性が示唆された．

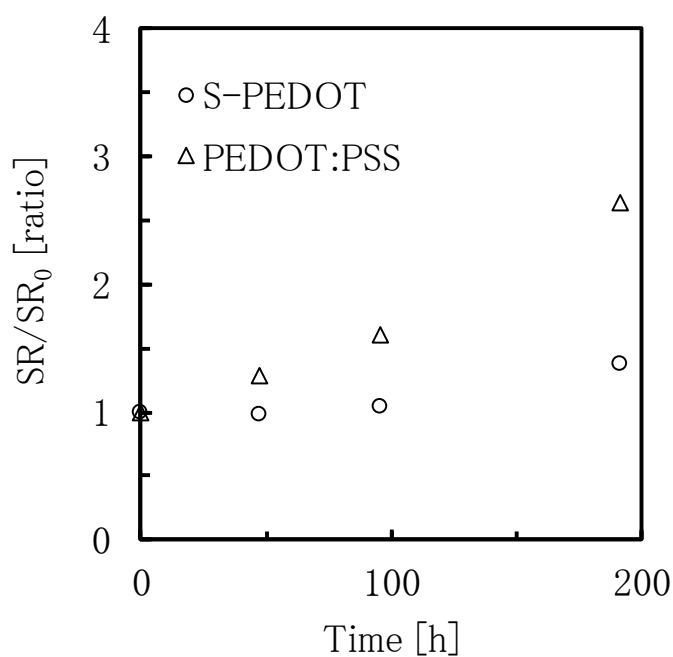


図 3.12 S-PEDOT フィルムの耐光性



### 3.4 結論

側鎖にアルキルスルホネート基を有する S-EDOT モノマーを酸化重合することで、新規自己ドープ型水溶性 S-PEDOT を合成した。S-PEDOT は水に完全溶解するため、薄膜の  $R_a$  (0.49 nm) は PEDOT:PSS (1.3 nm) に比べ小さく、 $R_s$  と  $TT$  の関係から算出した透明電極としての FOM は 4.1 であった。また、S-PEDOT の電気伝導度は最高 315 S/cm に達し、従来の自己ドープ型 PEDOT に比べ 10 倍以上の高導電化に成功した。これは、S-PEDOT の高い  $M_w$  (22,400 g/mol) と  $X_c$  (68.2%) に起因すると考えられる。cAFM 測定より、結晶子サイズ ( $D_{100} = 7.1$  nm,  $D_{020} = 3.1$  nm) と同程度の導電粒子 ( $D_{cp} = 4.8$  nm) が多数 ( $N_{cp} = 3340 \mu\text{m}^{-2}$ ) 均一に分布することから、導電粒子間のキャリアホッピングにより高い電気伝導度を発現したと考えられる。また、耐久性に関しては、特に耐湿性、耐光性に優れているため、デバイスに搭載可能な導電膜や帯電防止膜への応用も期待される。S-PEDOT の実用化には今後、力学特性 (ヤング率, 強度, 伸度等) やより詳細な耐候性 (耐熱性, 耐湿性, 耐光性等) の評価も不可欠である。

### 3.5 参考文献

- 1) “PEDOT の材料物性とデバイス応用”, 奥崎秀典監修, S&T (2012).
- 2) T. Wakabayashi, M. Katsunuma, K. Kudo, H. Okuzaki, *ACS Appl. Energy Mater.*, in press (2018).
- 3) 野田飛鳥, 小林栄樹, 奥崎秀典, *高分子論文集*, **74**, (2017).
- 4) T. Mochizuki, Y. Takigami, T. Kondo, H. Okuzaki, *Appl. Polym. Sci.*, **138**, 45972 (2018).
- 5) D. Hohnholtz, H. Okuzaki, A. G. MacDiarmid, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 51 (2005).
- 6) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
- 7) H. Yan, S. Arima, Y. Mori, T. Kagata, H. Sato, H. Okuzaki, *Thin Solid Films*, **517**, 3299 (2009).
- 8) S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 9) H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *Euro. Polym. J.*, **45**, 256 (2009).
- 10) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 11) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
- 12) X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545 (1996).
- 13) A. O. Patri, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987).
- 14) Y. Ikenoue, Y. Saida, M. Kira, H. Tomozawa, H. Yashima, M. Kobayashi, *Chem. Commun.*, 1694 (1990).
- 15) K. Faid, M. Leclerc, *Chem. Commun.*, 2761 (1996).
- 16) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, L. B. Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 13, 1958 (2002).
- 17) K. M. Perrson, R. Karlsson, K. Svennersten, S. Löffler, E. W. H. Jager, A. Richter-Dahlfors, P. Konradsson, M. Berrgren, *Adv. Mater.*, **23**, 38, 4403 (2011).
- 18) H.W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 89 (2002).
- 19) S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano*, **5**, 2713 (2010).
- 20) K. Ellmer, *Nat. Photonics*, **12**, 809 (2012).
- 21) T. Horii, H. Hikawa, M. Katsunuma, H. Okuzaki, *Polymer*, **140**, 33 (2018).
- 22) K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feidenhans'l, *Synth. Met.*, **101**, 561 (1999).
- 23) H. Okuzaki, M. Ishihara, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 261 (2003).

## 第 4 章

# 新規自己ドーピング型導電性高分子の 高導電化とメカニズム解析



## 4.1 緒言

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン):ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)は高い電気伝導性、優れた透明性と熱安定性を有している点から最も成功した導電性高分子であり、帯電防止剤や固体電解コンデンサ<sup>1)</sup>、有機ELのホール注入層などに使用されている。さらに、酸化インジウムスズ(ITO)の代替材料としてタッチパネルや太陽電池など透明電極への応用が期待されている<sup>2)</sup>(図4.1)。しかし、PEDOT:PSSは疎水性のPEDOTコアを親水性のPSSシェルが覆うコアシェル構造で直径数十nmのコロイドからなり、完全には溶解していない<sup>3)</sup>。そのため、コロイド粒径以下の薄膜作製が困難であり、また長期保存により沈殿を生じるなどの課題がある。さらに、PEDOT:PSSの電気伝導度は本来1 S/cm程度と低く<sup>4)</sup>、高導電化にはエチレングリコール(EG)やジメチルスルホキシド(DMSO)など二次ドーパントの添加、すなわち溶媒効果が不可欠である<sup>4-9)</sup>。これらは全て外部ドーパントかつ絶縁体であるPSSに起因し、そもそもPEDOTが溶媒に全く溶けないことが原因である。そこで、PEDOTの側鎖に直接スルホン酸基を導入すれば、水溶性PEDOTが得られると考えた(図4.2)。分子内にドーパントを有する導電性高分子を自己ドーブ型といい、実際これまで多くの研究が報告されている。Zottiらの研究では、側鎖にアルキルスルホン酸ナトリウム基を有するEDOT誘導体を合成し、1~5 S/cmの電気伝導度を示す自己ドーブ型PEDOTを得ることに成功している<sup>10)</sup>。さらに、KonradssonやBerggrenらは、化学重合により自己ドーブ型PEDOTを合成し、電気伝導度はそれぞれ12, 30 S/cmと報告している<sup>11, 12)</sup>。一般に、自己ドーブ型の水溶性導電性高分子の高導電化は困難であると考えられてきた。本研究では、重合条件を最適化することで高い電気伝導性を有する水溶性PEDOT(S-PEDOT)を合成し、構造解析を行うことで電気伝導度と構造の関係を明らかにすることを目的とした。

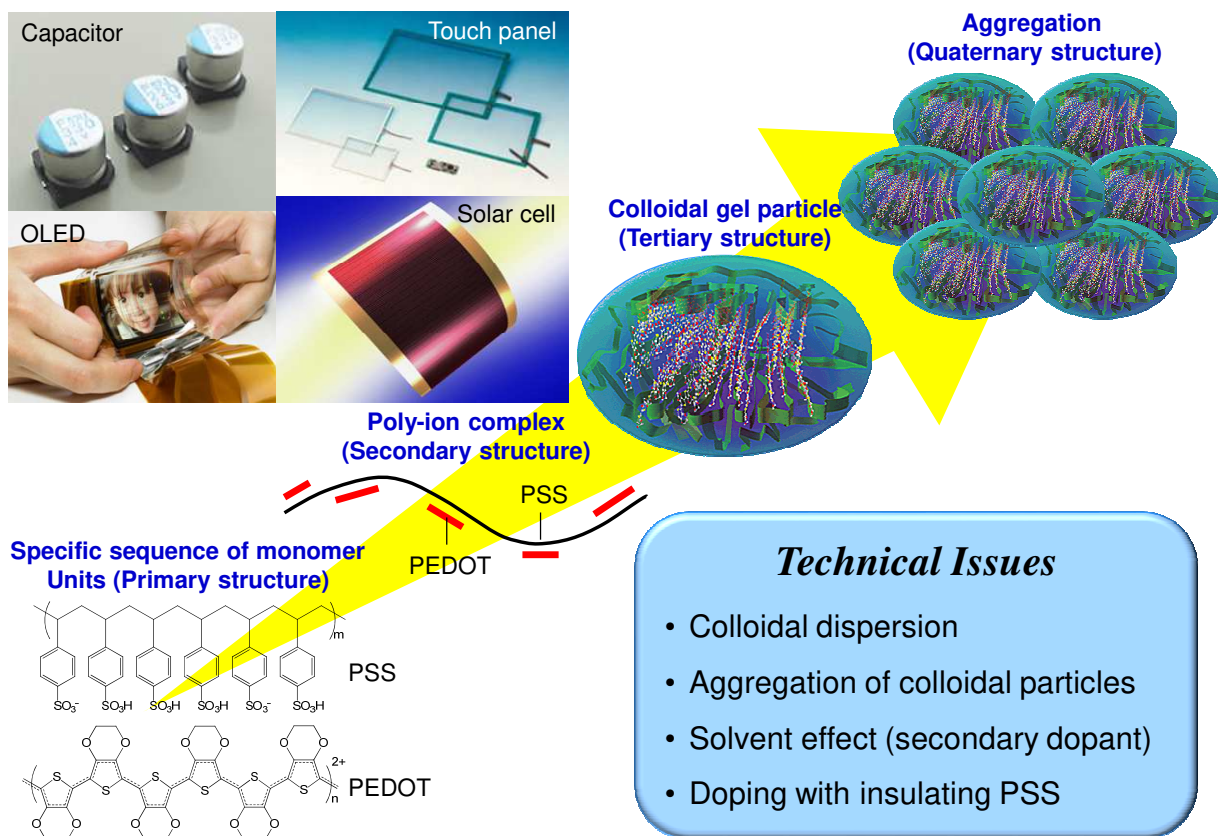
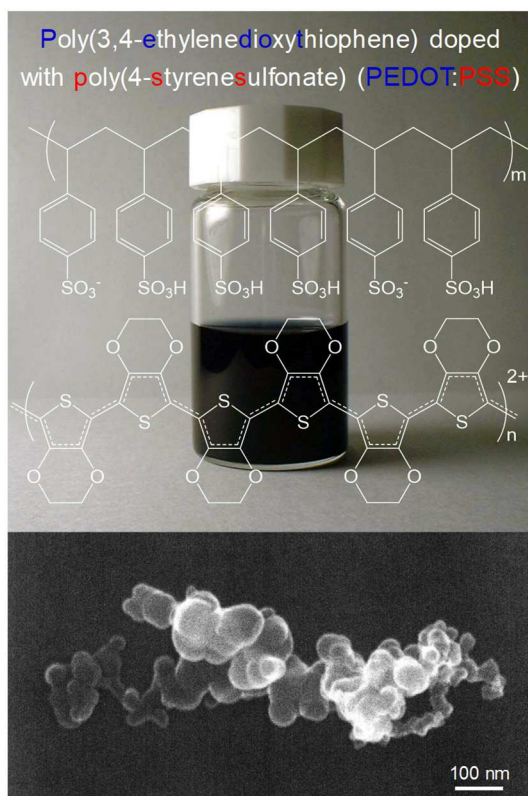
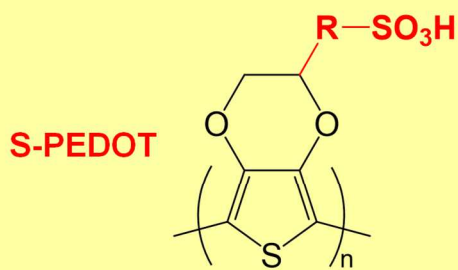


図 4.1 PEDOT:PSS の階層構造とアプリケーション



### Self-doped water-soluble PEDOT



- Self-doping with sulfonic acid side chains
- Water-soluble (homogeneous solution)
- Free of solvent effect (needless to use secondary dopant such as EG, DMSO)
- **Poor electrical conductivity (~30 S/cm)**

O. Inganäs, et al., *Chem. Mater.*, **21**, 1815 (2009)

図 4.2 自己ドーピング型水溶性 PEDOT (S-PEDOT) の一般構造と物性

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試薬

実験に使用した試薬を以下に示す．

	試薬	化学式、又は略称	試薬メーカー
ポリマー合成	SEDOTモノマー	SEDOT	東ソー株式会社からの提供
	過硫酸アンモニウム	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	富士フィルム 和光純薬(株)
	硫酸鉄・7水和物	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	富士フィルム 和光純薬(株)
	硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	関東化学(株)
評価	ジメチルスルホキシド	DMSO	純正化学(株)
	臭化テトラブチルアンモニウムブロマイド	TBAI	東京化成工業(株)
	N,N-ジイソプロピルアミン	DIPA	和光純薬(株)

表 4.1 使用試薬一覧

### 4.2.2 高導電性 S-PEDOT の合成

本研究では、第 2 章で見出した新規な導電性高分子 S-PEDOT のさらなる高導電化を目指し検討を行った．具体的には高導電性 PEDOT:PSS の合成で使用されている硫酸水溶液中、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  を併用する酸化剤系に変更し、第 2 章で見出した重合時のモノマー濃度（1 ～ 10 wt%）による高導電化に再度トライした．その際、反応系の高粘度化による攪拌不良が予想されたため、強制的に均一攪拌可能な反応装置を用いて合成を行った．まず始めに、S-EDOT モノマーと  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （S-EDOT モノマーに対して 0.6 倍等量）を 1 M 硫酸に溶解させた．その後、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （S-EDOT モノマーに対して 2.0 倍等量）を純水に溶解させたのち、滴下して S-EDOT 水溶液に加えた．この反応液を重合温度 20℃、窒素雰囲気下で 20 時間激しく攪拌することで S-PEDOT 水溶液を得た．反応過程でアンモニウムイオンや硫酸イオンなど様々なイオンが生成されるので、カチオンおよびアニオン交換樹脂（レバチットモノプラス S108H と MP62WS, ランクセス）を用いてイオン交換を行い、圧力式ホモジナイザー（R5 10.38, SMT）で 70 MPa の圧力で処理することで S-PEDOT 水溶液を得た．

#### 4.2.3 ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定

GPC 測定は高速液体クロマトグラフィー装置（プロミネンス，島津製作所），カラムは TSK gel  $\alpha$ -M と guard column  $\alpha$ （東ソー）を用いて行った．標準物質はポリスチレンスルホン酸（PSS, American polymer standard）を用いて検量線を作成した．また，サンプルの前処理として 1 wt% S-PEDOT 水溶液を N,N-ジイソプロピルアミンで中和して，ホットプレート上 75℃で乾燥した．その後，65℃で 2 時間真空乾燥させ，このフィルムを DMSO に溶解させた．測定条件を以下に示す．

試料濃度	: $5 \times 10^{-3}$ wt%
溶離液	: DMSO/10 mM テトラブチルアンモニウム, 10 mM ジイソプロピルアミン
流速	: 0.3 mL/min
カラム温度	: 50℃
注入量	: 20 $\mu$ L
分析時間	: 60 min

#### 4.2.4 粘度，pH および紫外可視近赤外スペクトル測定

1 wt% S-PEDOT 水溶液の粘度と pH はそれぞれ回転振動式粘度計（ビスコメイト VM-10A-L, セコニック）と卓上型 pH メーター（LAQUA F-74S, HORIBA）で測定した．また，紫外可視近赤外スペクトル測定は S-PEDOT 水溶液を 0.01 wt% に薄めて紫外可視近赤外分光光度計（V-670, 日本分光）で波長は 200 ~ 1500 nm の範囲で測定した．



#### 4.2.5 S-PEDOT フィルムの作製と電気伝導度測定

76 mm×26 mm のスライドガラスをエタノールで洗浄後，36 mm×26 mm になるようにビニールテープを張り付け，脱気した 1 wt% S-PEDOT 水溶液を 1 g 滴下した．これを赤外水分計（MOC-120H，島津製作所）で 120℃加熱乾燥した．その後，200℃で 60 分間真空乾燥することで S-PEDOT フィルムを作製した．電気伝導度測定では，作製した S-PEDOT フィルムを 10 mm×10 mm 角に切り出し，膜厚は触針式段差計（D-100, KLA Tencor）を用いて湿度が 8%以下で測定した．フィルムの電気伝導度は，抵抗率計 Loresta-GP（MCP-T610, 三菱ケミカルアナリティック）に接続された 4 探針プローブ（LSP, 三菱ケミカルアナリティック）にフィルムを直接押し当て測定した．このとき，フィルムの形状（膜厚，サイズ，測定座標）をあらかじめ設定することで RCF 値を補正し，シート抵抗および電気伝導度を下記式（1）に従って算出した．

$$\sigma = \frac{I}{U \times RCF \times t} \quad (1)$$

$\sigma$  : 電気伝導度 (S/cm)

$I$  : 電流 (A)

$U$  : 電圧 (V)

RCF : 抵抗率補正係数

$t$  : 膜厚 (cm)

#### 4.2.6 ラマンスペクトル測定

ラマンスペクトルはレーザーラマン分光器（NRS2100, 日本分光）を用いて測定した．  
サンプルは電気伝導度測定に使用したサンプルを用いた．測定条件を以下に示す．

レーザー光源 : アルゴンガスレーザー（波長 532 nm）

スリット幅 : 300, 350, 350

アパーチャ径 : 3000  $\mu\text{m}$

対物レンズ :  $\times 100$

レーザー強度 : 1.3 mW

露光時間 : 30 min

測定範囲 : 1000 ~ 1700  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.2.7 X線回折（XRD）測定

得られた S-PEDOT の構造解析は、デスクトップ X 線回折装置（MiniFlex600, Rigaku）で検出器は高速 1 次元 X 線検出器（D/tex Ultra, Rigaku）を用いて測定した。サンプルの作製は基本的に 4.2.5.項と同様であるが、基板であるガラスの非晶質のピークが検出されないようにするため、1 wt%S-PEDOT 水溶液を 2 g 滴下し、膜厚を厚くしてフィルムを作製した。

X 線：CuK $\alpha$  線

管電圧：40 kV

管電流：15mA

測定角度：3 ~ 50°

走査速度：10°/min

結晶化度と結晶子サイズは、データ解析ソフト（Rigaku Data Analysis Software PDXL2）を用いて算出した。

ここで、結晶化度は、全体の積分強度（結晶性及び非晶質部分の面積）に対する結晶性散乱積分強度（結晶性部分の面積）の割合であり、下記式（2）で求められる。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (2)$$

X<sub>c</sub>：結晶化度

I<sub>c</sub>：結晶性散乱積分強度（結晶性部分の面積）

I<sub>a</sub>：非晶性散乱積分強度（非晶質部分の面積）

また，結晶子サイズは，下記式(3)のシェラーの式を用いて計算されるものである(ソフト自動計算)．

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta\cos\theta)} \quad (3)$$

D : 結晶の大きさ (結晶子径)

K : 定数

$\lambda$  : X 線の波長

$\theta$  : ブラッグ角 (回折ピーク位置の半分值)

#### 4.2.8 原子間力顕微鏡 (AFM) による表面モルフォロジー観察

耐久試験に使用した厚膜を 1 cm×1 cm 角に切り出し，ステージ上に両面テープで固定することでサンプルを作製した．耐久試験前後のサンプルの表面粗さ ( $R_a$ ) は，走査型プローブ顕微鏡 (SPM-9600, 島津製作所) のタッピングモードにより測定した．

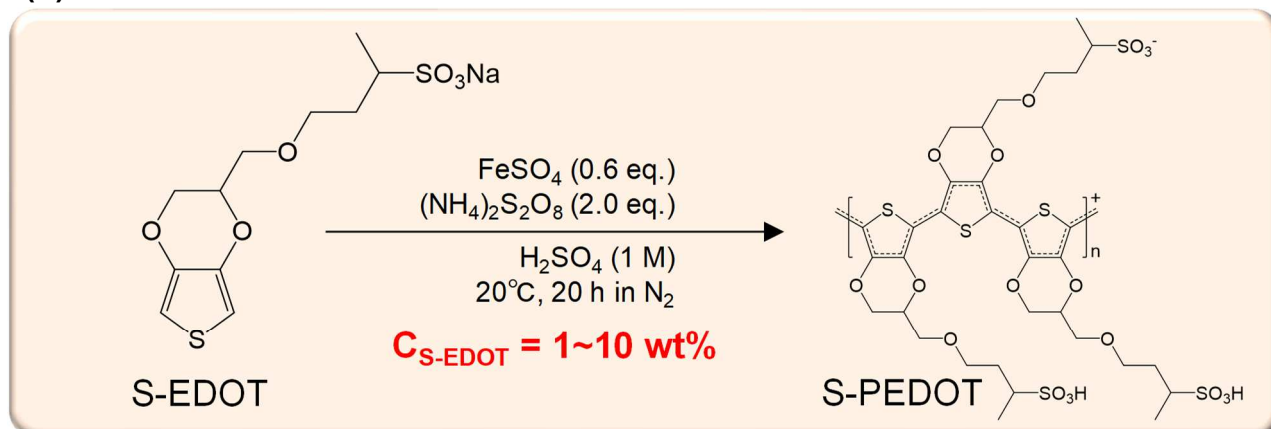
## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 分子量と溶液特性

S-EDOT モノマーを酸化重合することで導電性高分子である S-PEDOT を合成した (図 4.3 (a)). 本研究ではモノマー濃度に着目し, 1~10 wt% の濃度で重合を行った. 図 4.3 (c) に得られた S-PEDOT の GPC 曲線を示す. コロイド分散型の PEDOT:PSS では GPC 測定ができないことから, S-PEDOT が確かに溶解していることがわかる. 実際, 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて透過試験を行うと, PEDOT:PSS 水分散液ではフィルターを透過できず, 加圧により水のみが通液する. 一方, S-PEDOT 水溶液は容易にフィルターを通液しており, 確かに水溶性であることがわかった (図 4.3 (b)). いずれも単峰性であったが, 多分散度が高く (polydispersity indices PDIs : 3.15 ~ 4.15), 分子量分布は広いことがわかった. 平均分子量はモノマー濃度 5 wt% で最大となり, 重量平均分子量, 数平均分子量はそれぞれ 22,300, 5,380 g/mol であり, 数平均分子量から求めた重合度は約 18 であった. この値は, 従来報告されている自己ドープ型 PEDOT の重合度の約 8 に比べると 2 倍高く<sup>10)</sup>, 自己ドープ型導電性高分子の高分子量化に成功した. さらに高濃度で分子量が低下するのは, 酸化剤と触媒も同時に増やしているためであり, 重合途中で粘性が非常に高くなるためモノマーや酸化剤が拡散しにくくなり, コンバージョンが低下したためと考えられる.

図 4.4 (a) に S-PEDOT の粘度と pH を示す. 粘度は分子量の傾向と一致し, モノマー濃度 5 wt% で最大となった. これは高分子量化により分子鎖同士の相互作用が増したためで, コロイド分散型ではなく, 完全溶解型の特徴である. これに対し, 酸型にイオン交換しているため, pH はモノマー濃度によらず 2 程度だった. 紫外可視近赤外吸収スペクトルを見ると, 400 ~ 800 nm の可視光領域における吸収が比較的小さく, PEDOT の特徴である高い光透過性も併せ持つことが明らかになった (図 4.4 (b)). また, 近赤外領域にバイポーラロンに由来するフリーキャリアテイルを示すことから, 高ドープ状態であることがわかる. バイポーラロンとはジカチオンをあらわし, PEDOT のキャリアはホールとなる. ここで, モノマー濃度によらず吸収スペクトルがほぼ一致することから, S-PEDOT の電子状態は変化しないことがわかった.

(a)



(b)



(c)

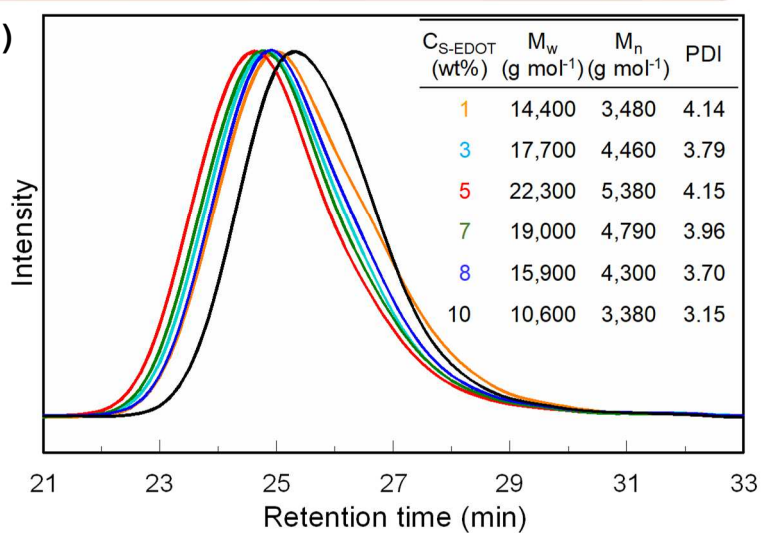


図 4.3 (a) S-PEDOT の合成, (b) PEDOT:PSS と S-PEDOT の通液試験, (c) 異なるモノマー濃度  $C_{\text{S-EDOT}}$  で重合した S-PEDOT の GPC 溶出曲線, 重量平均分子量( $M_w$ ), 数平均分子量( $M_n$ ), PDI.

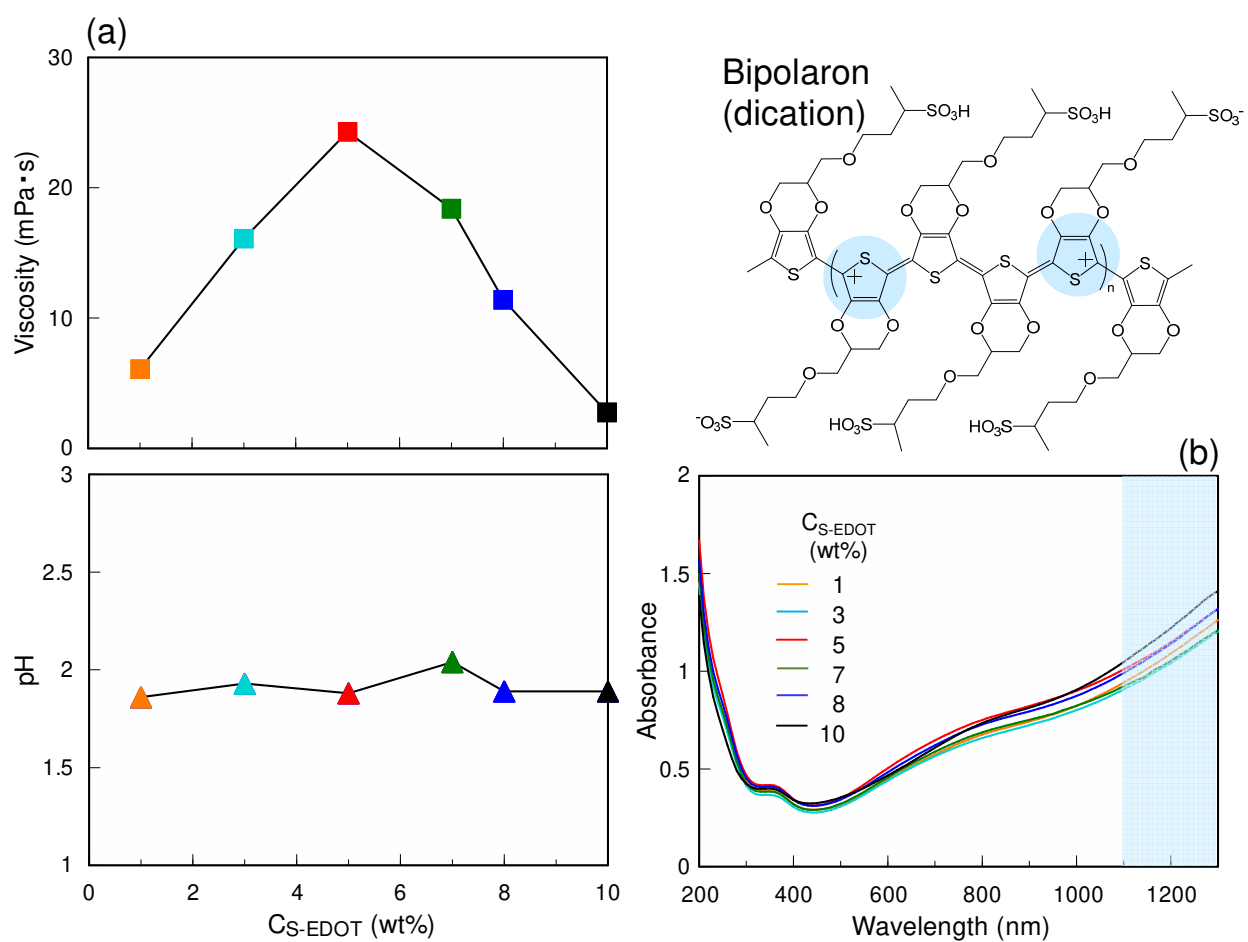


図 4.4 (a) モノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する 1 wt% S-PEDOT 水溶液の粘度, pH 依存性, (b) 異なるモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  で重合した 0.01 wt% S-PEDOT 水溶液の UV-Vis-NIR スペクトル

### 4.3.2. ラマンスペクトル測定

S-PEDOT の構造をより詳細に検討するため、ラマンスペクトルを測定した。1420 および 1550  $\text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれ C=C 二重結合の対称および非対称伸縮に相当するピークがみられ、これらは S-PEDOT のベンゾイド構造に起因する<sup>13~15)</sup> (図 4.5 (a))。そのため、ラマンスペクトルの変化には二つの理由が考えられる。一つは、脱ドーブによるキノイド構造からベンゾイド構造への変化、もう一つは、分子末端に存在するベンゾイド構造の増加、すなわち分子量の低下である。紫外可視近赤外吸収スペクトルの結果から、S-PEDOT の電子状態すなわちドーブ状態はほとんど変化しないことから、モノマー濃度によるラマンスペクトルの違いは分子量すなわち重合度の変化を示唆する。実際、縦軸に 1420  $\text{cm}^{-1}$  に対する 1260  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度比、横軸に GPC 測定から算出した重合度をプロットしたところ、ほぼ直線関係になることがわかった (図 4.5 (b))。一方、末端基がベンゾイド、それ以外がキノイド構造と仮定すると、重合度は(4)式で表され、結果としてラマンスペクトルのピーク強度比 ( $I_{1260 \text{ cm}^{-1}}/I_{1420 \text{ cm}^{-1}}$ ) に比例する。興味深いことに、GPC から求めた重合度とラマンスペクトルから求めた重合度の間に強い相関がみられ、S-PEDOT は 10~20 量体であることが分かった (図 4.5 (c))。一般に導電性高分子は不溶不融であるため分子量測定は困難であった。しかし、本方法を用いることで導電性高分子の分子量を分光学的に推定できることをはじめて見出した。

$$\begin{aligned} DP_{\text{Raman}} &= 2 \times \frac{[\text{Quinoid}]}{[\text{Benzoid}]} + 2 \\ &= \frac{I_{\text{CH}_2}}{I_{\text{C}=\text{C}}} \times C \quad (C: \text{係数} (= 96)) \end{aligned} \quad (4)$$



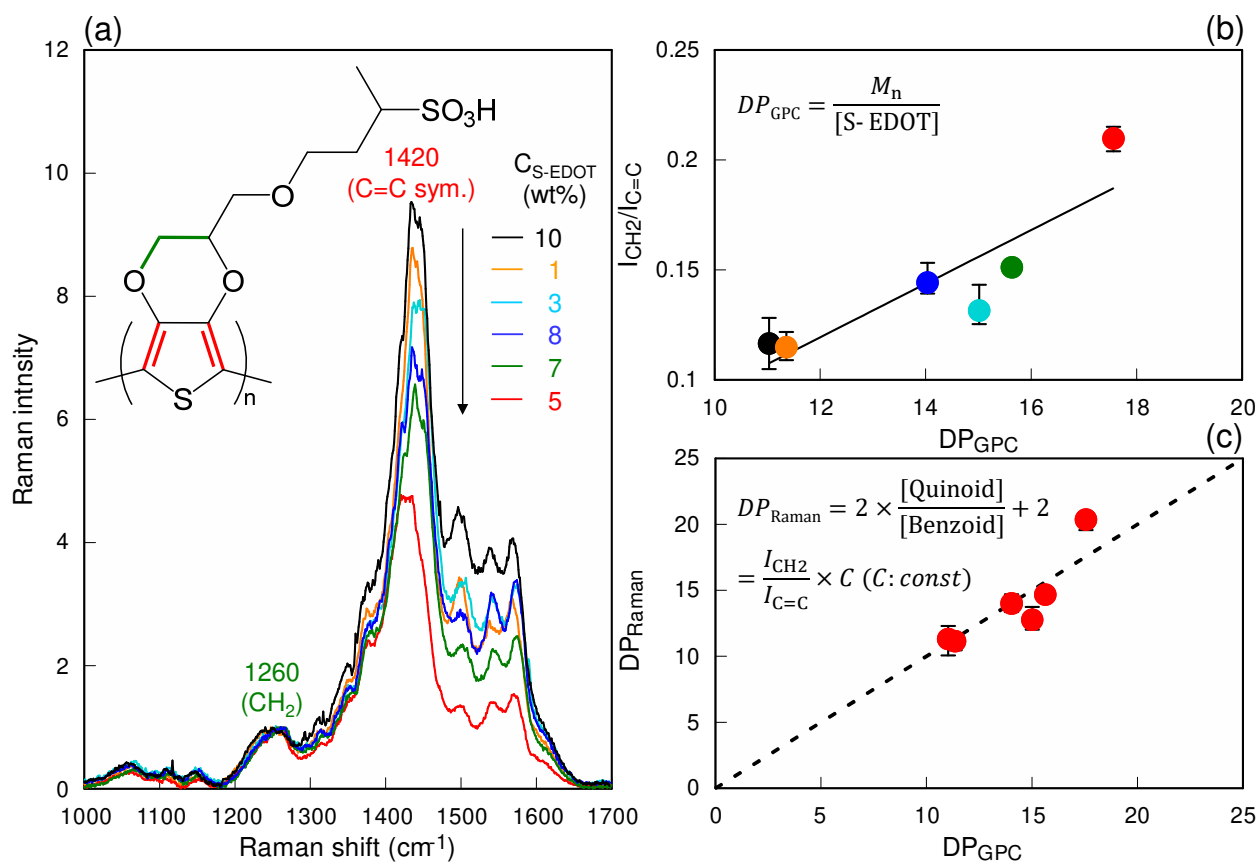


図 4.5 (a) 異なるモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する S-PEDOT フィルムのラマンスペクトル  
 (b) ピーク比 ( $I_{CH2}/I_{C=C}$ ) とラマンスペクトル ( $DP_{Raman}$ ) によって推定された重合度の  $DP_{GPC}$  に対する依存性

### 4.3.3 結晶構造

S-PEDOT の結晶性について検討するため、XRD 測定を行った。  $2\theta = 5^\circ, 11^\circ, 25^\circ$  に回折ピークが見られ、S-PEDOT が結晶性であることがわかった (図 4.6 (a))。 S-PEDOT の回折パターンは過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ )<sup>16)</sup>、パラトルエンスルホン酸 (トシレート) イオン ( $\text{TsO}^-$ )<sup>17)</sup>、ヘキサフルオロリン酸イオン ( $\text{PF}_6^-$ )<sup>18)</sup> をドーブした PEDOT と類似しており、S-PEDOT の結晶系は直方晶に帰属され、主鎖は c 軸方向と一致することから、2 個のモノマーに相当する繰返し周期は  $7.8\text{\AA}$  となる。 さらに、これが b 軸方向に  $7.2\text{\AA}$  の周期で  $\pi$  スタック構造を形成している。 この値は、PEDOT:PSS の  $6.8\text{\AA}$  に比べるとわずかに大きく<sup>16-18)</sup>、側鎖の立体障害や静電反発に起因すると考えられる。 また、PEDOT では  $\pi$  スタックしたカラムの間にドーパントが存在するのに対し、S-PEDOT では側鎖のアルキルスルホン酸基がドーパントであるため、a 軸方向の周期は側鎖の長さに依存する。 これらの結果から、直方晶の格子定数は  $a=16.6\text{\AA}$ ,  $b=7.2\text{\AA}$ ,  $c=7.8\text{\AA}$  となった (図 4.6 (b))。 さらに、XRD の結果から計算した S-PEDOT の結晶密度は  $1.59\text{ g/cm}^3$  であり、アルキメデス法による実測密度  $1.50\sim 1.53\text{ g/cm}^3$  に近い値となった。 これは、S-PEDOT の結晶化度が高いためと考えられる。 実際、結晶化度は分子量や粘度の傾向とよく一致し、モノマー濃度 5 wt% で最高 72% に達した (図 4.7 (a))。 これは、解離していないスルホン酸基が分子間で水素結合を形成しており、結晶構造を安定化させているためと考えられる。 さらに、ポリエチレンのような一般的な高分子の傾向とは異なり<sup>19)</sup>、分子量の増加に伴い、結晶化度も向上することが明らかになった (図 4.7 (b))。 これは、S-PEDOT の主鎖が  $\pi$  共役系で剛直な構造であり、さらにスルホン酸基の静電反発力により S-PEDOT が伸びきった構造をとり、 $\pi$  スタッキングしやすくなっているためと考えられる。 また、シェラーの式より算出した結晶子サイズはモノマー濃度に依存せず、 $D_{020}$  は約 3nm,  $D_{100}$  は約 6nm だった (図 4.7 (c))。 これは、b 軸方向に約 8 個の S-PEDOT が  $\pi$  スタックしたカラムが、a 軸方向に 3 段程度積層したナノ結晶構造であることを示している。

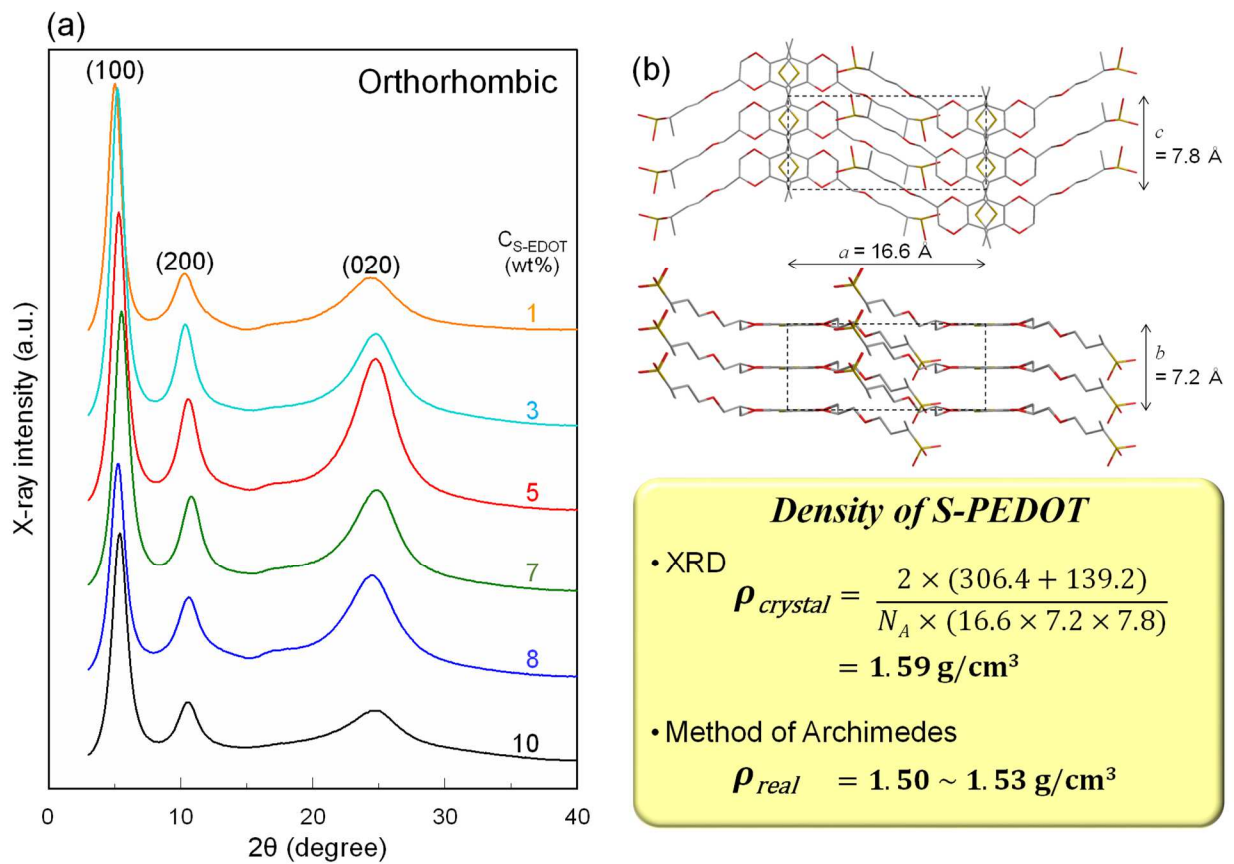


図 4.6 (a) 異なるモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する S-PEDOT フィルムの XRD パターン  
(b) S-PEDOT の推定結晶子構造

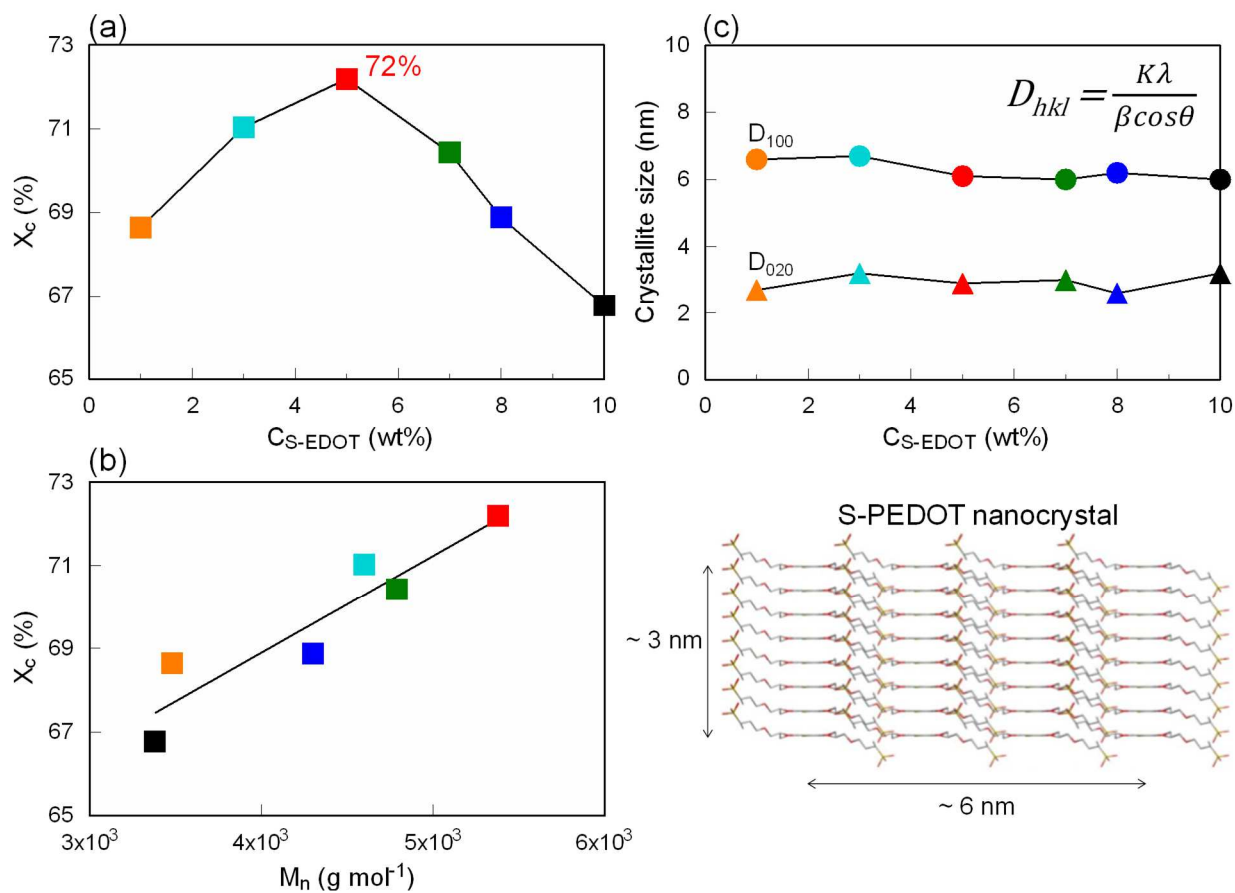


図 4.7 S-PEDOT フィルムの結晶化度 ( $X_c$ ) の(a) モノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  , (b)  $M_n$  に対する依存性 (b) 結晶子サイズ ( $D_{100}$  と  $D_{020}$ ) の異なるモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する依存性

#### 4.3.4 表面モルフォロジーおよび電流像観察

図 4.8 (a)に AFM による表面モルフォロジーを示す．粒子解析から S-PEDOT は直径 10 nm 程度のドメインが 1 マイクロメートル四方に約 3000 個パッキングしたモルフォロジーを示し，平均粒子サイズ ( $D_p$ ) と平均粒子数 ( $N_p$ ) はモノマー濃度によらずほぼ一定であることがわかった．また，表面は比較的平滑で，高さ像から求めた表面粗さはモノマー濃度によらず 0.4 nm であり，PEDOT:PSS の約 1 nm に比べ小さいことがわかった<sup>20)</sup> (図 4.8 (b))．これは，S-PEDOT がコロイドではなく均一溶液から製膜されたためと考えられる．

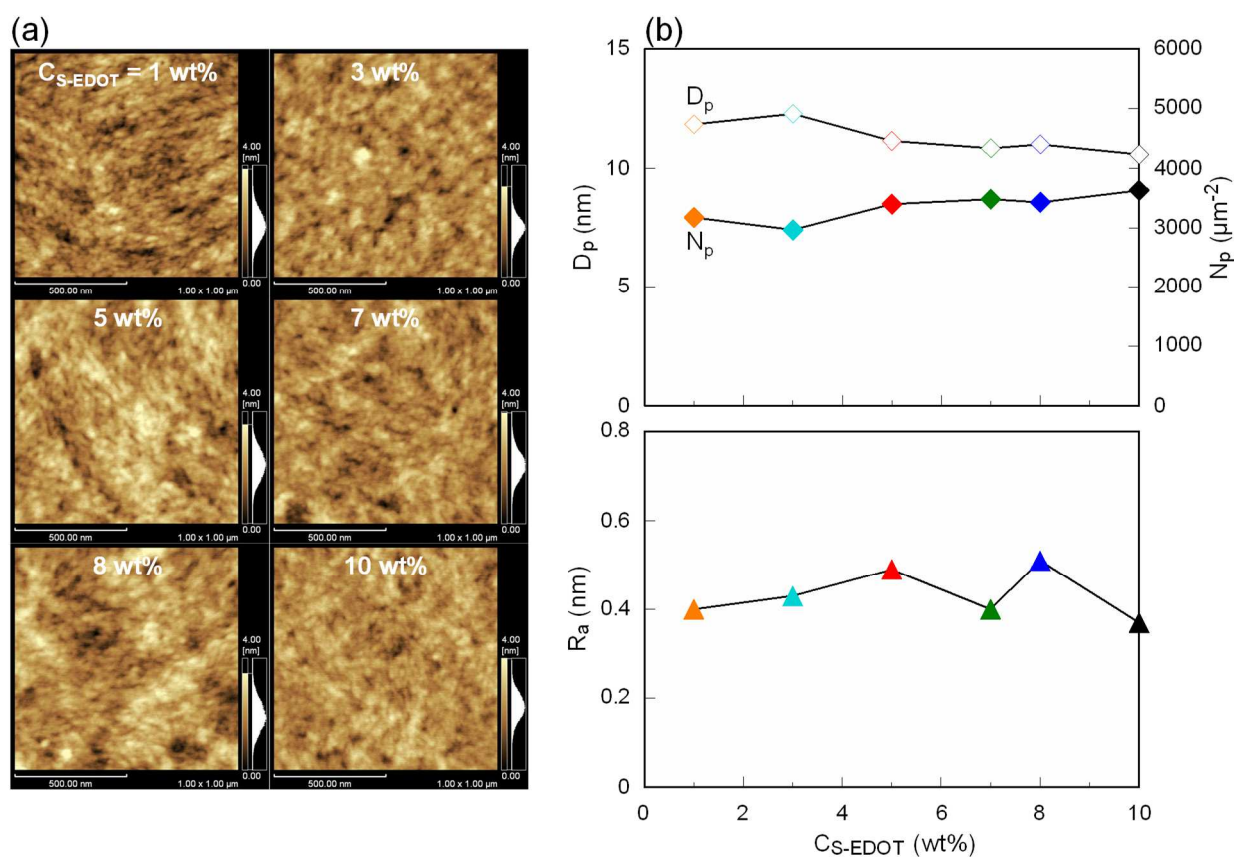


図 4.8 (a) 異なるモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する S-PEDOT 薄膜の表面モルフォロジー  
(b) S-PEDOT 薄膜の平均粒子径 ( $D_p$ )，結晶子数 ( $N_p$ ) と表面粗さ ( $R_a$ ) のモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する依存性

図 4.9 (a)に導電性 AFM を用いて測定した電流像を示す. AFM のカンチレバーに導電性チップを用い, 導電性シリコン基板とチップ間に電圧印加することで膜厚方向に流れる電流分布を可視化することができる. 電気が流れやすい領域が赤で, 流れにくい領域が青で示されている. 一般に, アモルファスよりも結晶状態の電気伝導度が高いことから, 明るいスポットが S-PEDOT のナノ結晶に相当すると考えられる. 実際, ナノ結晶サイズ ( $D_{nc}$ ) は 5nm 程度で, XRD で得られた結晶子サイズとほぼ一致する. 興味深いことに, ナノ結晶サイズ ( $D_{nc}$ ) はモノマー濃度に依存せず, ナノ結晶数 ( $N_{nc}$ ) のみ大きく変化し, 5wt% で最大となることがわかった. ここで, バルクの電気伝導度を支配しているのは, ナノ結晶間のキャリアホッピングであるため, ナノ結晶間距離 ( $L_{nc}$ ) が重要と考えられる<sup>3)</sup>. 実際, 導電粒子解析から  $L_{nc}$  はモノマー濃度 5 wt% で最も短いことが分かった (図 4.9 (b)).

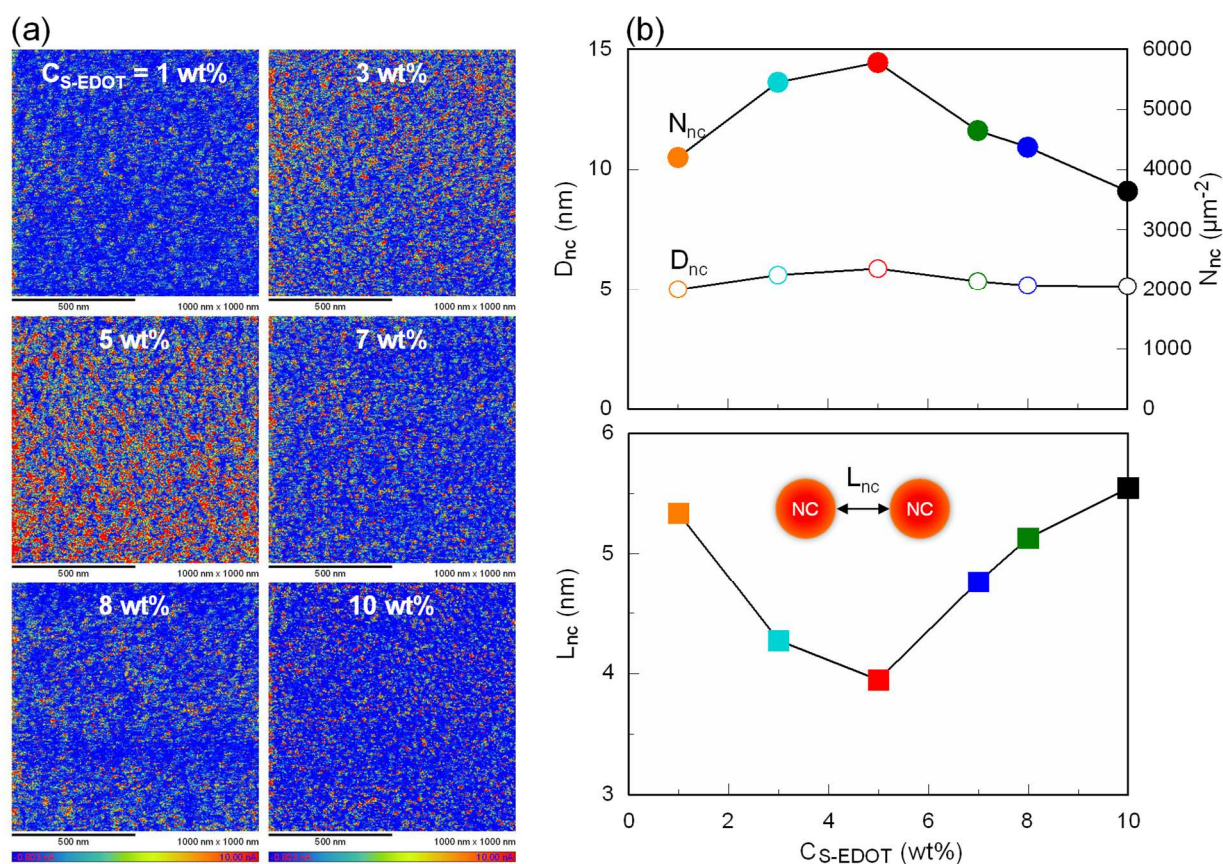


図 4.9 (a) 異なるモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  に対する S-PEDOT の電流マッピング像 (b) S-PEDOT 薄膜の平均ナノ結晶サイズ ( $D_{nc}$ ), ナノ結晶数 ( $N_{nc}$ ) と平均ナノ結晶間距離 ( $L_{nc}$ ) の  $C_{S-EDOT}$  に対する依存性



#### 4.3.5 電気伝導度およびキャリア輸送特性

ナノスケールの電流像とバルクの電気伝導度の関係を明らかにするため、四探針法により電気伝導度を測定した。電気伝導度は、分子量や結晶化度、ナノ結晶数の傾向と一致し、モノマー濃度 5 wt% で最高 1089 S/cm に達した (図 4.10 (a))。これは、現在最も高い電気伝導性を示す市販の PEDOT:PSS よりも高く、しかも溶媒効果は不要である。さらに、自己ドープ型導電性高分子よりも二桁以上高い値であり<sup>10~12)</sup>、従来困難と考えられてきた自己ドープ型の水溶性 PEDOT の高導電化に初めて成功した。ここで重要なポイントは、ナノ結晶間距離  $L_{nc}$  の減少である。実際、 $L_{nc}$  の減少に比例して電気伝導度が向上することがわかった (図 4.10 (b))。さらに高導電化のメカニズムを明らかにするため、キャリアホッピングの活性化エネルギーについて検討した。一般に、導電性高分子のキャリアホッピングは熱活性型であるため、室温 (293K) と液体窒素温度 (77K) で電気伝導度を測定し、アレニウスの式から活性化エネルギー  $E_a$  を算出した。予想通り、 $L_{nc}$  の減少に比例して活性化エネルギーも低下することから、キャリアがよりホッピングしやすくなることがわかった (図 4.10 (b))。ここで、室温における熱エネルギーは 26 meV であり、活性化エネルギーの方が低いことがわかる。すなわち、室温でキャリアは充分ホッピング可能であり、これが非常に高い電気伝導度発現のメカニズムであると考えられる。

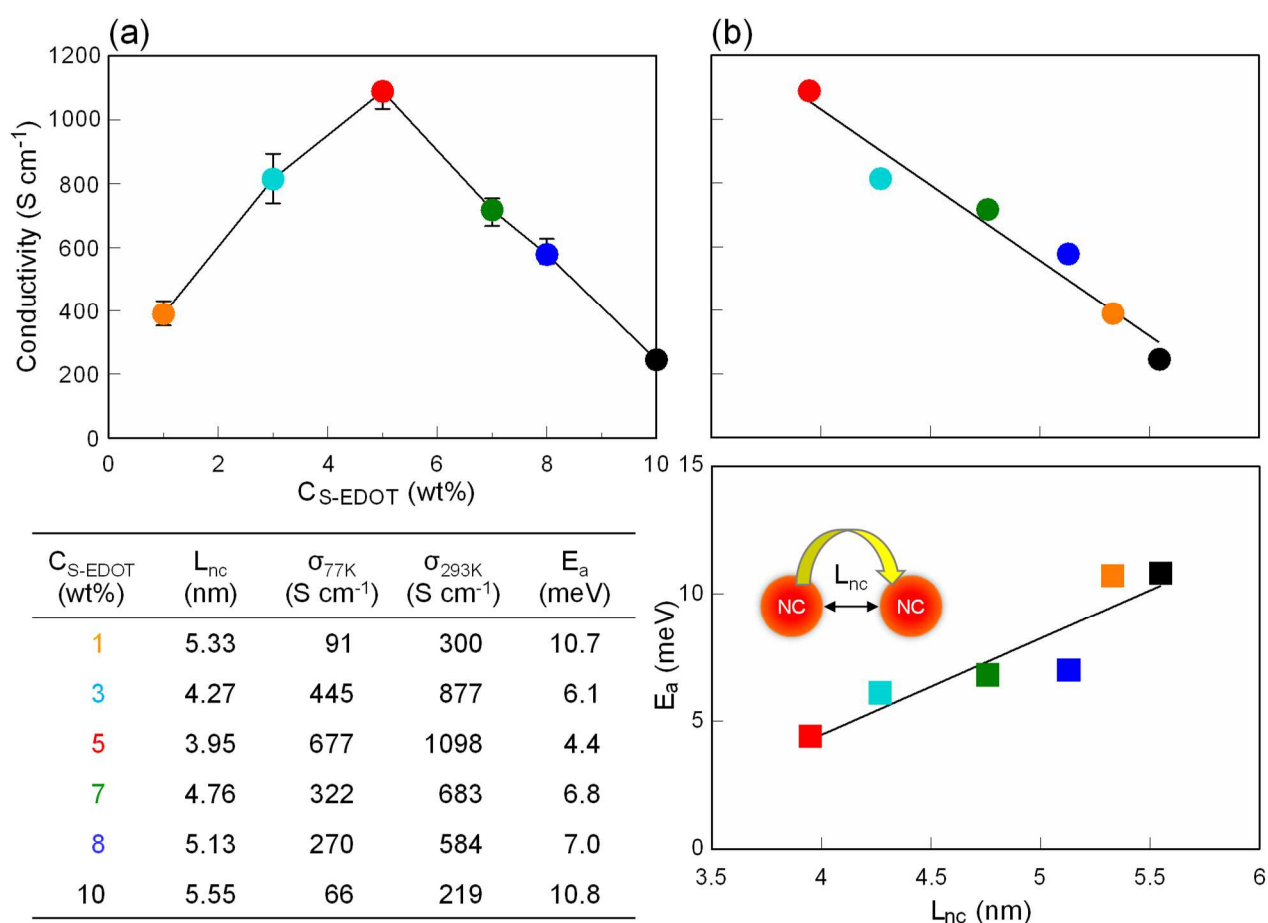


図 4.10 (a) 様々な S-PEDOT フィルムの電気伝導度とモノマー濃度  $C_{S-EDOT}$  の間の関係, (b) 様々な S-PEDOT フィルムの電気伝導度と  $L_{nc}$  (トップ) の関係, 活性化エネルギー ( $E_a$ ) と  $L_{nc}$  (ボトム) の関係

#### 4.3.6 光学特性

重合モノマー濃度 5 wt%で合成した S-PEDOT と、市販の PEDOT:PSS(ヘレウス社 Clevios PH1000)の光学特性を比較するため、薄膜フィルムの吸収と透過率を測定した(図 4.11)。その結果、S-PEDOT の薄膜フィルム(厚み: 125 nm)の吸収は、PEDOT:PSS 薄膜フィルム(128 nm)よりも今回の実験した波長範囲においてはわずかに高く、それは PEDOT:PSS よりも S-PEDOT 中の PEDOT 発色部の光学的密度が高いことに一致している。一方で、S-PEDOT 薄膜フィルムの透過率は、PEDOT:PSS のものよりも低く、可視光の中心付近である 550 nm の値は、83%であった。

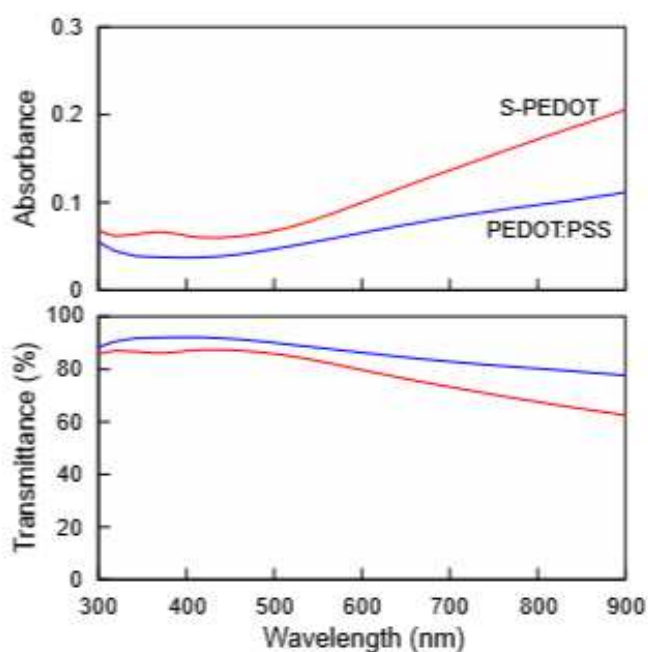


図 4.11 薄膜フィルムの光学特性.



#### 4.3.7 耐熱性

S-PEDOT フィルムの耐熱性は、窒素雰囲気中、示差熱分析装置（TG-DTA2000S, NETZSCH Japan）を用いて 10°C/min の一定昇温速度で測定した。その結果、S-PEDOT フィルムの熱分解温度は約 240°C であった（図 4.12）。

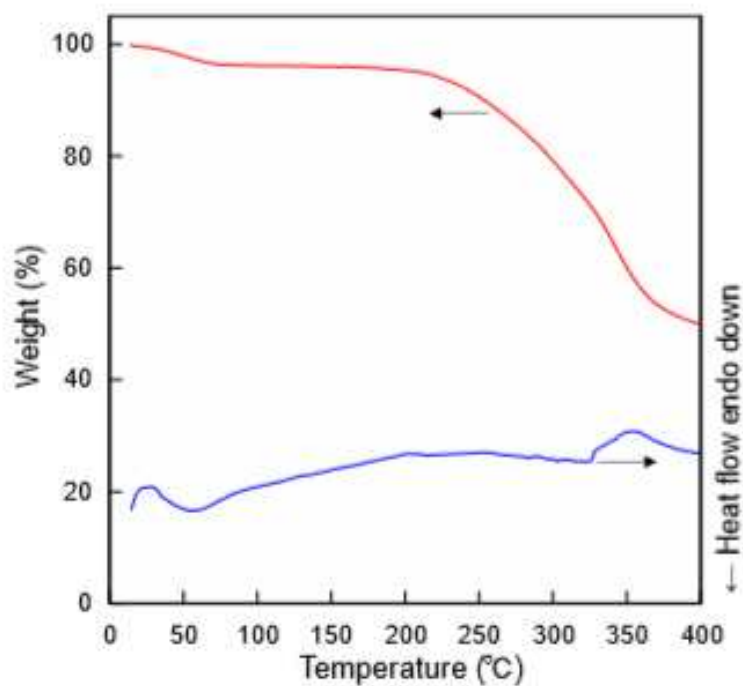


図 4.12 S-PEDOT フィルムの TG-DTA 曲線.

### 4.3.8 耐久性

最後に S-PEDOT 塗膜の耐久性について検討した (図 4.13 (a)). 一般に導電性高分子は時間とともに劣化し, 電気伝導度は低下する. まず初めに, 空気中で 1 年間放置したフィルムの電気伝導度は  $1058 \text{ S/cm}$  と高く, まったく劣化していないことがわかった. また, S-PEDOT フィルムを 3 日間純水に浸漬しても  $800 \text{ S/cm}$  以上の電気伝導度を示すことがわかった. この値は, 気相重合で合成された PEDOT 誘導体よりも高い値である (浸漬前の電気伝導度:  $668 \text{ S/cm}$ , 浸漬後の電気伝導度:  $172 \text{ S/cm}$ )<sup>21)</sup>. これに対し, 高温高湿試験を行ったところ, 1 週間経過しても約  $560 \text{ S/cm}$  と高い電気伝導度を保持することから, 優れた環境安定性を示すことが明らかになった. 試験前後の構造変化を調べるため, AFM による表面モルフォロジー観察ならびに XRD 測定を行った (図 4.13 (b)). フィルムを純水に浸漬すると結晶性は変化せず, 表面のラフネスがわずかに上昇した. これに対し, 高温高湿試験ではラフネスはほぼ一定で結晶性が低下することがわかった. 以上の結果から, S-PEDOT は空気中で極めて安定であり, 高温高湿下や水中でも数日程度使用可能であることが明らかになった.

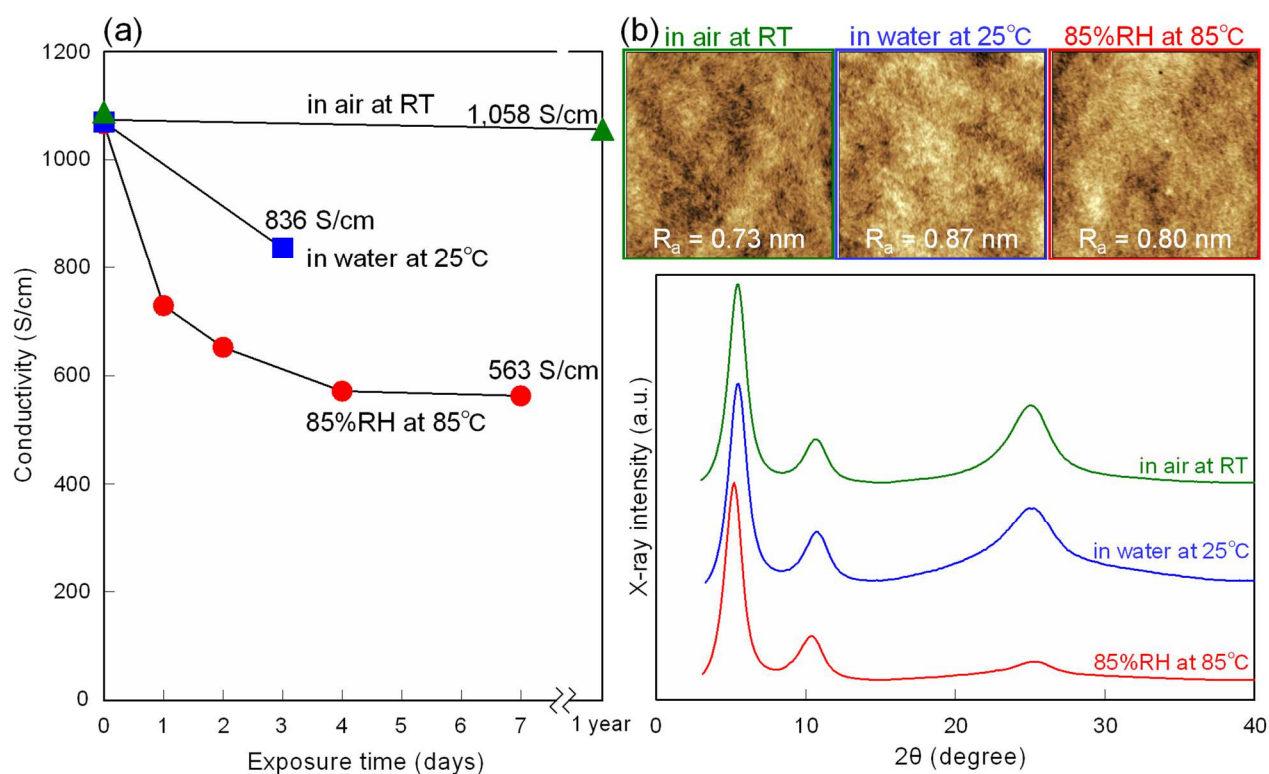


図 4.13 (a) S-PEDOT フィルムの環境試験後の電気伝導度, (b)表面モルフォロジーと XRD パターン

#### 4.3.9 溶解性

PEDOT:PSS は水やいくつかの水とアルコールの混合溶媒中に分散可能であるが、一方で、S-PEDOT は水だけでなく、DMSO やエチレングリコール，ギ酸など，さまざまな有機溶媒にも溶解することがわかった．さらに，S-PEDOT をアミンで中和することにより，メタノールやエタノール，ジメチルアセトアミド，DMF, NMP などの有機溶媒にも溶解することがわかった（表 4.2）。これらは、水によって容易に劣化する有機エレクトロニクスデバイスでの使用や、水に溶解しないポリマーと複合体を作成する際にも非常にアドバンテージとなると考えられる（例えば，導電性樹脂，導電性繊維など）。

	water	DMSO	EG	FA	MeOH	EtOH	DMAc	DMF	NMP
PEDOT:PSS	D	N	N	N	N	N	N	N	N
S-PEDOT	S	S	S	S	I	I	I	I	I
S-PEDOT neutralized with DIPA	S	S	S	S	S	S	S	S	S

D: dispersive, N: non-dispersive, S: soluble, I: insoluble

DMSO: dimethyl sulfoxide, EG: ethylene glycol, FA: formic acid, MeOH: methanol, EtOH: ethanol, DMAc: *N,N*-dimethylacetamide, DMF: *N,N*-dimethylformamide, NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone, DIPA: diisopropylamine

表 4.2 様々な溶媒に対する PEDOT:PSS の分散性と S-PEDOT の溶解性

## 4.4 結論

図 4.14 に S-PEDOT の高導電化のメカニズムを示す．まず始めに，モノマーである S-EDOT を酸化重合して，導電性高分子である S-PEDOT を合成した．さらに，S-PEDOT が結晶化することでナノ結晶を形成し，ナノ結晶間をキャリアがホッピングすることで高い電気伝導性を発現する．ここで，最も重要なパラメータは S-PEDOT の分子量であり，重合時のモノマー濃度が 5 wt% で最大になることがわかった．実際，結晶化度およびナノ結晶数は分子量の増加とともに上昇し，より高い秩序構造を形成する．一方，ナノ結晶数が増えるとナノ結晶間距離は短くなり，キャリアホッピングに要する活性化エネルギーも低下する．結果として，ナノ結晶間距離の減少に伴い，電気伝導度が直線的に向上することが明らかになった．ここで注目すべき点は，電気伝導度がまだ飽和していない点である．すなわち，分子量や分子量分布を最適化することでナノ結晶間距離を低下させることができれば，さらなる高導電化が期待できる．

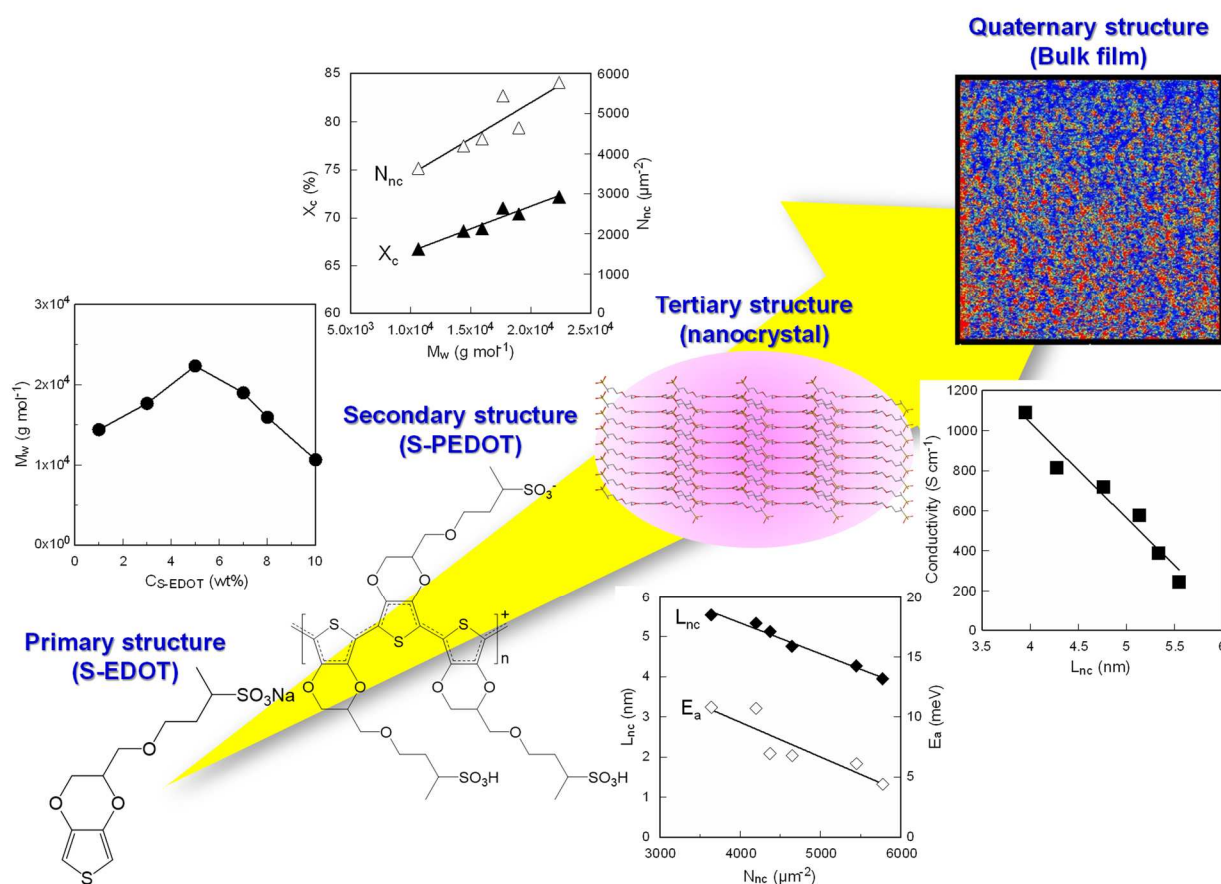


図 4.14 S-PEDOT の階層構造と特性の相関関係

## 4.5 参考文献

- 1) T. Wakabayashi, M. Katsunuma, K. Kudo, H. Okuzaki, *ACS Energy Materials*, **1**, 2157 (2018).
- 2) 奥崎秀典監修, PEDOT の材料物性とデバイス応用, S&T (2012).
- 3) T. Horii, H. Hikawa, M. Katsunuma, H. Okuzaki, *Polymer*, **140**, 33 (2018).
- 4) H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, J. Xu, *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500017 (2015).
- 5) S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 6) J. Ouyang, Q. Xu, C. -W. Chu, Y. Yang, J. Shinar, *Polymer* **45**, 8443 (2004).
- 7) J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, *Synth. Met.* **126**, 311 (2002).
- 8) A. M. Nardes, R. A. J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 865 (2008).
- 9) S. K. M. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *Synth. Met.* **139**, 1 (2003).
- 10) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, L. B. Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 1958 (2002).
- 11) R. H. Karlsson, A. Herland, M. Hamed, J. A. Wigenius, A. Åslund, X. Liu, M. Fahlman, O. Inganäs, P. Konradsson, *Chem. Mater.* **21**, 1815 (2009).
- 12) K. M. Persson, R. Karlsson, K. Svennersten, S. Löffler, E. W. H. Jager, A. Richter-Dahlfors, P. Konradsson, M. Berrgren, *Adv. Mater.* **23**, 4403 (2011).
- 13) S. Garreau, G. Louam, S. Lefrant, J. P. Buisson, G. Froyer, *Synth. Met.*, **101**, 312 (1999).
- 14) Jianyong Ouyang, Qianfei Xu, Chi-Wei Chu, Yang Yang, Gang Li, Joseph Shinar, *Polymer*, **45**, 8443 (2004).
- 15) Satoshi Sakamoto, Masanori Okumura, Zinggang Zhao, Yukio Furukawa, *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 395 (2005).
- 16) M. Granström, O. Inganäs, *Polymer* **36**, 2867 (1995).
- 17) K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R, *Synth. Met.* **101**, 561 (1999).
- 18) L. Niu, C. Kvarnström, K. Fröberg, A. Ivaska, *Synth. Met.* **122**, 425 (2001).
- 19) L. J. Tung, S. Buckser, *J. Phys. Chem.* **62**, 1530 (1958).
- 20) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, H. Okuzaki, *Polym. J.* **47**, 695 (2015).
- 21) M. Wang, P. Kovacik, K. K. Gleason, *Langmuir* **33**, 10623 (2017).



## **第 5 章**

### **今後の研究開発に向けて**





本研究では、成形加工性に優れる可溶性（特に水溶性）と、高い電気伝導度を兼ね備えた新規な自己ドーピング型導電性高分子の開発を目的とし、材料設計からモノマー、ポリマー合成、さらには特性評価と高導電化メカニズムについて検討してきた。

本研究の成果として見出した **S-PEDOT** は、水溶性と高い電気伝導度を有しているため、光学フィルム等の帯電防止剤のみならず、例えばコンデンサの固体電解質や透明電極への応用が考えられる。コンデンサ分野では、近年、モノマーをコンデンサ素子内で重合させる *in situ* 重合法（その場重合）により導電性高分子を合成して固体電解質とするタイプの他に、高耐圧、高信頼性の点から **PEDOT:PSS** のような導電性高分子溶液を使用するタイプが増加してきている。しかしながら、さらなる高容量化、小型化の観点から、誘電体の表面積を高めたより細かい **Al** 箔のエッチングピットや **Ta** 焼結体細孔への含浸性に優れる可溶性の導電性高分子が求められてきており、それらに対して **S-PEDOT** が大変有用であると考えられる。

このように可溶性と導電性を両立することで、従来の用途のみならず、これまで **PEDOT:PSS** では達成が困難であったアプリケーションへの展開も可能になると考えられる（図 6.1）。例えば、当研究室では、**S-PEDOT** の水溶液を貧溶媒中に湿式紡糸することで **1450 S/cm** という非常に高い電気伝導度を有する導電性繊維の作製にも成功している（図 6.2）。また、**S-PEDOT** は水だけでなく、一部の有機溶媒にも溶解することから、ポリウレタン、ポリ乳酸などの樹脂との複合化（導電性樹脂）も可能であり、フレキシブル又はストレッチャブルな導電性材料への応用も期待される。当研究室では、**TPU** との複合化により 3D プリンタ用のフィラメントの作製にも成功している（図 6.3）。

また、**S-PEDOT** は東ソー(株)にて量産レベルでの製造及び製品化に成功している（商品名：**SELFTRON®**）（図 6.4）。今後は、**S-PEDOT** の性能向上（高導電化）のみならず、各種用途に応じた配合技術の確立も重要であると考え（図 6.1）。

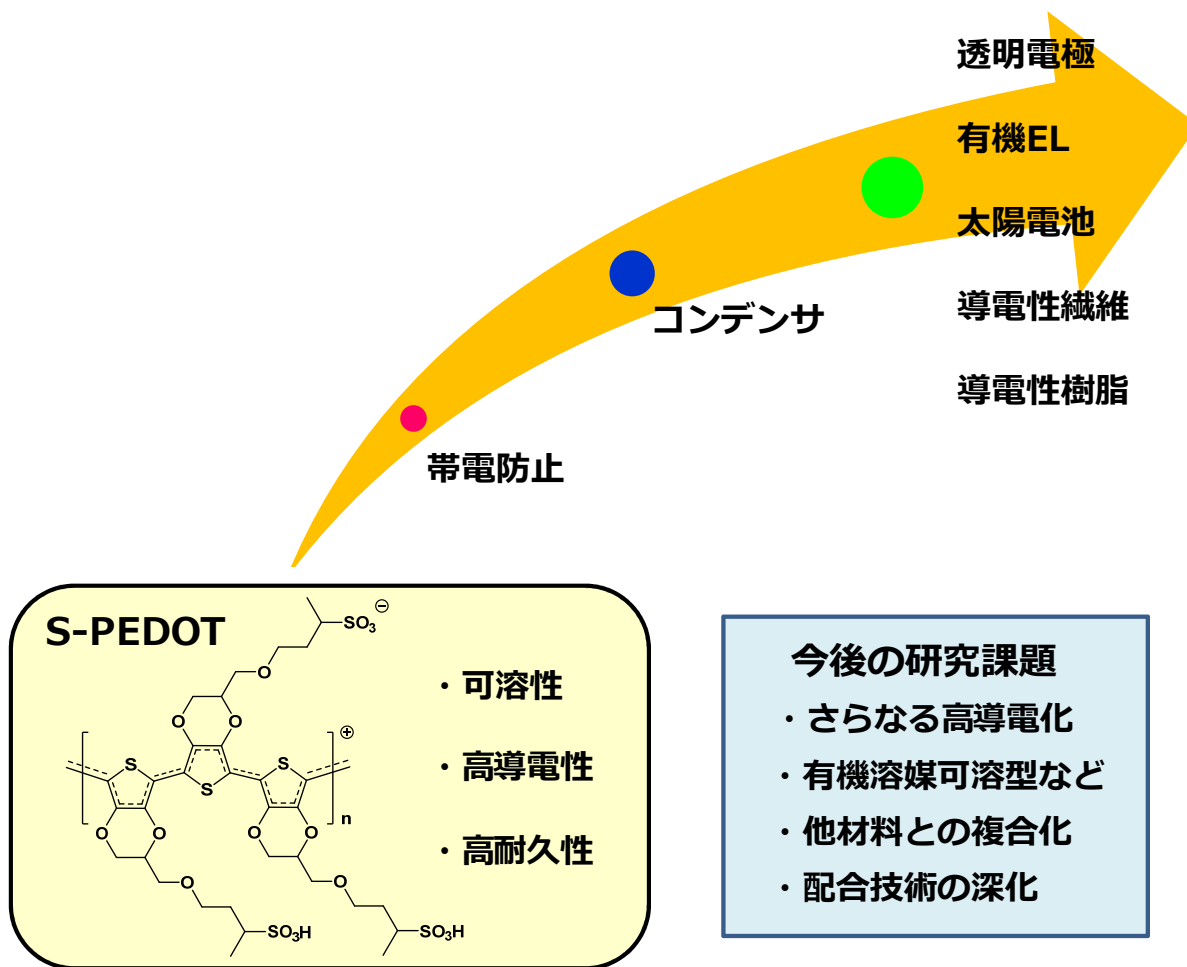


図 6.1 S-PEDOT の応用が期待できるアプリケーションと今後の課題

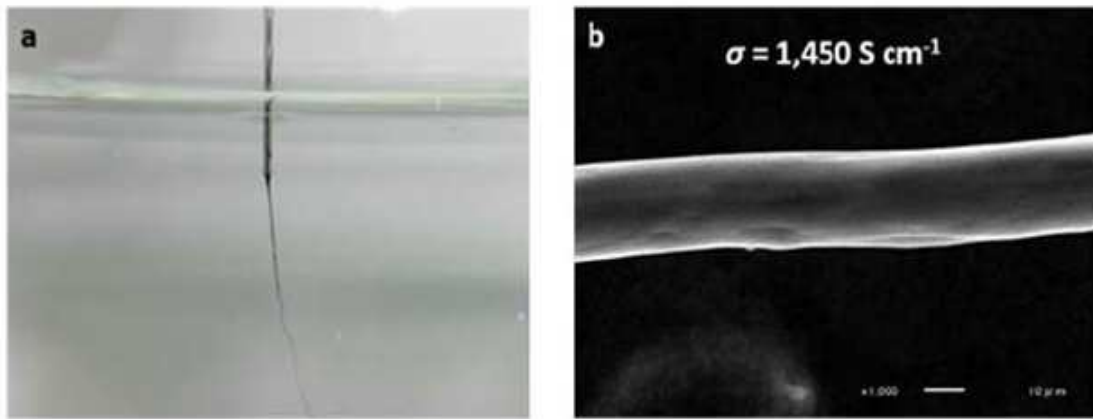


図 6.2 S-PEDOT の応用例（導電性繊維） a) S-PEDOT 溶液の貧溶媒への湿式紡糸，  
b) 得られた S-PEDOT 繊維の SEM 写真と電気伝導度

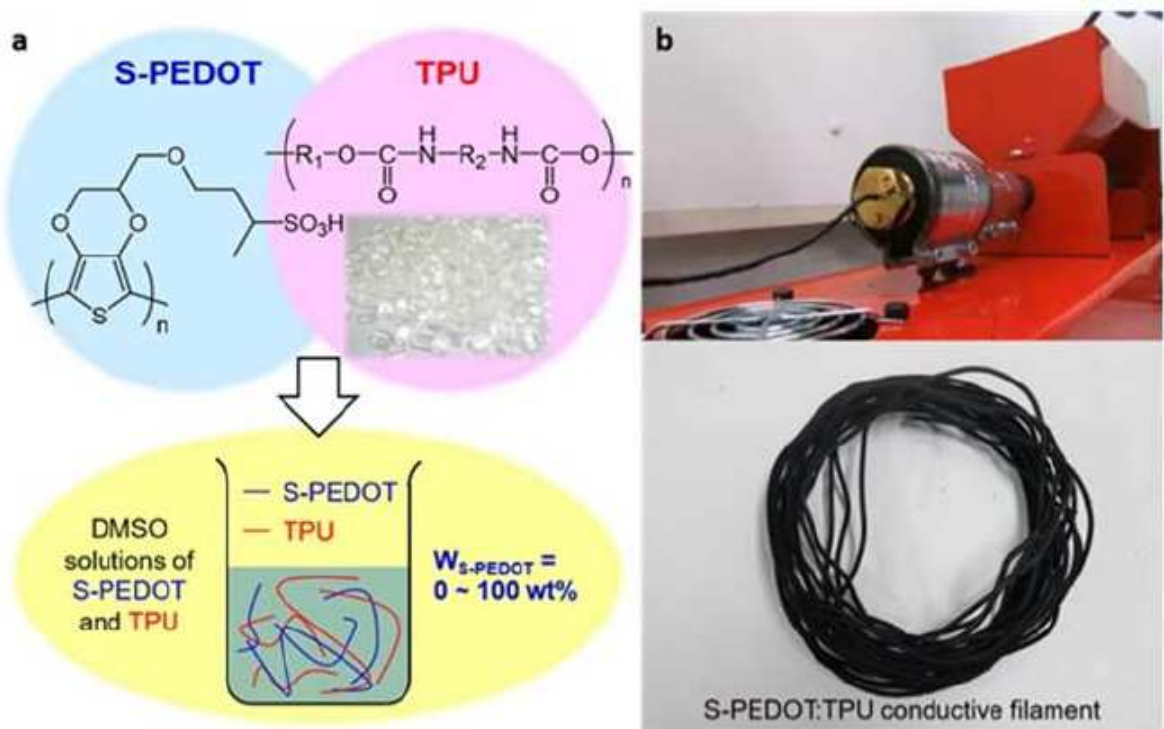


図 6.3 S-PEDOT の応用例（3D プリンタ用フィラメント） a) S-PEDOT と TPU の湿式  
混合， b) 乾燥ペレットの溶融押出成形，得られた S-PEDOT:TPU の導電性フィラメント

# 自己ドーピング型導電性高分子 SELFTRON®

水溶性と高導電性を両立した新規な導電性材料

## セルフトロン®の特長

- ドーパント添加不要の自己ドーピング型
- 水溶性タイプで世界トップの導電率 1,000 S/cm
- 高耐久性    耐熱性    耐湿性    耐光性

## 物性情報

項目	SELFTRON S	SELFTRON H
	(標準グレード)	(開発グレード)
外観	濃青色水溶液	
固形分(%)	2	1
粘度(mPa・s)	50	20
pH	1.7	1.7
導電率(S/cm)	300	800~1,000



SELFTRON®

## 主な用途

- 帯電防止フィルム    ● OLED    ● 透明電極
- コンデンサ    ● 導電性繊維

各種用途・要求に応じてカスタマイズ可能

お問い合わせ 東ソー株式会社 有機化成品事業部  
 〒105-8623 東京都港区芝三丁目8番2号 (芝公園ファーストビル)  
 TEL : 03-5427-5163 FAX : 03-5427-5216 URL : <http://www.tosoh.co.jp/>



図 6.4 S-PEDOT の工業化

## 第 6 章

### 総 括



## 総 括

導電性高分子は、これまでに多くの有機エレクトロニクス材料への応用が検討され、既にコンデンサの固体電解質や、光学フィルムの帯電防止剤として実用化されている。しかしながら、一般的に導電性高分子の多くは不溶不融であるため成型加工性に課題があり、依然として市場からは可溶性と導電性を両立した材料の要求がある。現在、最も成功した導電性高分子の一つとして、 $\pi$ 共役高分子のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)

(PEDOT)に、親水性のポリ(4-スチレンスルホン酸)(PSS)がドーピングしたPEDOT:PSSが知られている。本材料はコロイド粒子の水分散液として利用できるため、コーティングやキャストなどの各種ウェットプロセスの適用が可能であり、且つ優れた導電性、耐熱性を有することから盛んに実用化研究が行われている。しかしながら、このように優れたPEDOT:PSSにも未だいくつかの技術課題が存在している。例えば、PEDOT:PSSはコロイドの水分散液であるため、薄膜形成が困難であることや、凝集しやすく液の保存安定性に劣ること、高い電気伝導度を発現させるためには溶媒効果を有する二次ドーパントの使用が必須であること、ドーパント兼分散剤として使用する絶縁性のPSSが電気伝導度向上の妨げになっていることなどが挙げられる。一方で、導電性高分子を溶媒(主として水)に可溶化するアプローチも検討されている。例えば、 $\pi$ 共役系高分子(ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなど)に、ドーパントと水溶性付与の役割を担うスルホン酸基を共有結合で $\pi$ 共役高分子に導入した自己ドーピング型の導電性高分子が知られている。これらは水に完全溶解し、優れた水溶性を示す一方で、電気伝導度が数十S/cmと低いため、その用途は一部の帯電防止などに限定されており、十分な研究もなされていなかった。このような溶解型の自己ドーピング型導電性高分子の課題である導電性を改善できれば、可溶性と高い電気伝導度を両立した新規な導電性高分子材料の提案に繋がると考え、本論文では、新規な自己ドーピング型導電性高分子の合成とその特性評価、並びに高導電化メカニズムについて検討した。

本論文の各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、導電性高分子の発見から、現在産業界で広く利用されているPEDOT:PSSについて触れ、コンデンサの固体電解質や帯電防止フィルム用の帯電防止剤として重要な材料となっていることを示した。しかしながら、ある種の用途においてはPEDOT:PSSの特徴が課題となり、市場からは可溶性で高い電気伝導度を有する導電性高分子が引き続き求められていることも示した。また、これまでの先行研究を踏まえ、本研究の目的について述べている。

第2章では、可溶性と高い導電性を兼ね備えた導電性高分子を開発するため、PEDOT骨格にドーパントと水溶性付与の役割を担うスルホン酸基を導入した新規な自己ドーピング型導電性高分子(S-PEDOT)を提案し、その合成について検討している。まずはターゲット

となるモノマーを出発原料から 3 段階で合成し、引き続き、化学酸化重合により目的の S-PEDOT の合成にトライした。種々重合条件を検討した結果、水溶媒中、 $\text{FeCl}_3$  触媒存在下、酸化剤に過硫酸塩を用い、室温で所定時間重合させることにより、これまで知られている自己ドーピング型導電性高分子よりも一桁高い約 200 S/cm の電気伝導度を有する S-PEDOT を合成できることを見出した。また、重合時のモノマー濃度を高めることで電気伝導度が向上することも明らかとした。このようにして得られた S-PEDOT は完全溶解型の水溶液（濃青色）となり、PEDOT:PSS コロイド分散液とは異なる特徴を示し、特に水溶性に関しては、PEDOT:PSS では通液困難な非常に細かいフィルターも通液可能であり、さらに GPC による分子量測定も可能であったことから可溶性であることが示唆された。その重量平均分子量  $M_w$  は 22,400 g/mol、分子量分布は 15.4 であった。また、2 wt% S-PEDOT 水溶液の pH は約 1.7 であり、アミン等で pH7~10 に調整した場合でも、凝集すること無く、電気伝導度は 100 S/cm と高い値を維持したことから、幅広い pH 領域で使用できることもわかった。

第 3 章では、側鎖にアルキルスルホネート基を有する S-EDOT モノマーを酸化重合することで合成した新規自己ドーピング型水溶性導電性高分子 S-PEDOT の特性評価を行った。また、S-PEDOT を用いて作製した薄膜の  $R_a$  (0.49 nm) は、分散体 PEDOT:PSS (1.3 nm) のものに比べ小さかった。このような可溶性タイプから作製されたフィルムは、分散体から作製したものよりも表面粗さが小さく、より平滑なフィルムが得られることがわかった。さらに、異なる膜厚 ( $d = 33\sim 158$  nm) を持つ S-PEDOT フィルムのシート抵抗 ( $R_s = 1670\sim 201 \Omega/\square$ ) と全光線透過率 ( $TT = 94.2\sim 69.2\%$ ) の値から、透明電極の性能を示す性能指数 FOM は 4.1 であることがわかった。また、S-PEDOT の電気伝導度は、塗膜の作製温度を 150℃ から 200℃ に変更することで最高 315 S/cm に達し、従来の自己ドーピング型 PEDOT に比べ 10 倍以上の高導電化に成功した。これは S-PEDOT の高い  $M_w$  (22,400 g/mol) と  $X_c$  (68.2%) に起因すると考えられる。事実、cAFM 測定より、結晶子サイズ ( $D_{100} = 7.1$  nm,  $D_{020} = 3.1$  nm) と同程度の導電粒子 ( $D_{cp} = 4.8$  nm) が多数 ( $N_{cp} = 3340 \mu\text{m}^{-2}$ ) 均一に分布することから、導電粒子間のキャリアホッピングにより高い電気伝導度を発現したと考えられる。加えて、PEDOT:PSS の場合には必要となる EG や DMSO といった電気伝導度を改善するために使用される二次ドーパント（溶媒効果）が不要であり、S-PEDOT のみの製膜で高い電気伝導度を発現させることが可能であった。さらに、実用化に向けて S-PEDOT 塗膜の耐久性試験（耐熱性、耐湿性、耐光性）を実施した結果、PEDOT:PSS と同等以上の耐久性を示すことがわかった。

第 4 章では、S-PEDOT のさらなる高導電化を目指して検討した。具体的には、重合時の触媒と酸化剤の変更、及びモノマー濃度の最適化により、S-PEDOT の電気伝導度は、モノマー濃度が 5 wt% のときに最大 1089 S/cm に到達し、市販の PEDOT:PSS ( $\sim 1000$  S/cm) を上回る電気伝導度を示した。引き続き、高導電化のメカニズムについて詳細に検討することで、高導電化に重要なパラメータは S-PEDOT の分子量であることがわかってきた。



S-PEDOT の高い電気伝導度は、S-PEDOT が結晶化することでナノ結晶を形成し、ナノ結晶間をキャリアがホッピングすることで発現する。実際、結晶化度およびナノ結晶数は分子量の増加とともに上昇し、より高い秩序構造を形成する。一方、ナノ結晶数が増えるとナノ結晶間距離は短くなり、キャリアホッピングに要する活性化エネルギーも低下する。結果として、ナノ結晶間距離の減少に伴い、電気伝導度が直線的に向上することを明らかにした。我々は、これまで数十 S/cm と低い電気伝導度で高導電化が難しいと考えられていた自己ドープ型導電性高分子の高導電化に初めて成功した。

第 5 章では、本研究により見出した S-PEDOT の応用が期待される分野と、現在、当研究室で取り組んでいる新規用途、並びに今後の研究開発に向けた必要性について述べている。

第6章では、総括として第2章から第5章までに得られた成果についてまとめている。



## 謝 辞

本論文は、筆者が山梨大学大学院医工農学総合教育部工学領域（3 年博士課程）機能材料システム工学専攻に在籍する期間だけでなく、筆者の勤務先である東ソー株式会社、及び山梨大学との共同研究期間に得られた知見も合わせ、研究成果として纏めたものです。本研究を進めるにあたり、多くの方々に大変御世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

指導教官として本研究を実施する機会を与えて頂き、その遂行にあたり終始、ご助言とご指導頂きました同専攻教授 奥崎秀典先生には、御礼とともに心より感謝申し上げます。また、本論文の作成にあたり、厳しくも親切にご指導頂きました同専攻教授 鈴木章泰先生、同専攻教授 柴田正実先生、同専攻准教授 小幡誠先生には御礼と共に深く感謝申し上げます。

本研究を進める上で、実験や解析などで終始ご協力いただいた、工藤一希様、丸茂和将様、東ソー株式会社 有機材料研究所 西山正一様、林定快様には心より感謝申し上げます。また同じ研究室の仲間として接してくれた奥崎研究室の皆様には深く御礼申し上げます。

最後に、博士課程に進学する機会を与えて頂き、温かく見守り続けてくださりました東ソー株式会社 有機材料研究所長 江口久雄様、曾我真一様、高橋史治様には御礼と共に深く感謝申し上げます。

今後は、本研究を通し奥崎研究室で学んだ成果を製品開発業務に生かし、益々S-PEDOTが産業界で広く利用されるように尽力し、社会に貢献していく所存です。ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。

## 業績一覧

### 原著論文（査読付）

- 1) 箭野裕一, 西山正一, 林定快, 工藤一希, 奥崎秀典, 「新規自己ドーブ型導電性高分子の合成と特性評価」, *高分子論文集*, **75**(6), 607-612 (2018)
- 2) H. Yano, K. Kudo, K. Marumo, H. Okuzaki  
“Fully soluble self-doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 Scm<sup>-1</sup>”, *Sci. Adv.* 2019 ; **5** : eaav9492

### 国際学会発表

- 1) H. Yano, K. Kudo, H. Okuzaki, “Novel Self-doped Water-soluble Highly Conducting Polymers”, *2017MRS Fall meeting*, EM01.10.13 (2017.12). (ポスター, 米国 Boston)
- 2) H. Yano, K. Kudo, H. Okuzaki, “Novel Self-doped Water-soluble Highly Conducting Polymers”, *ICSM2018*, TuP-P061 (2018.7). (ポスター, 韓国 Busan)

### 国内学会発表

- 1) 箭野裕一, 工藤一希, 奥崎秀典, 「高い導電性を有する自己ドーブ型水溶性導電性高分子の合成」, *第66回高分子討論会*, 2Pb100 (2017.9.21). (ポスター, 愛媛)