

自己ドーブ型導電性材料の開発

箭 野 裕 一*¹
 西 山 正 一*¹
 林 定 快*¹

Water-Soluble Self-Doped Conducting Polymers

Hirokazu YANO
 Masakazu NISHIYAMA
 Sadayoshi HAYASHI

The newly developed self-doped conducting polymer (SELFTRON[®]; Tosoh Corporation) exhibited the highest level of conductivity among all reported self-doped conducting polymers (approx. 200 S/cm). This polymer is also water-soluble, and exhibits various other characteristics that differ from that of the widely used water dispersion-type conducting polymer, PEDOT:PSS.

1. はじめに

導電性高分子は、固体電解コンデンサの電解質や光学フィルムなどの帯電防止剤、有機ELや太陽電池の正孔注入層、透明電極等に应用されている¹⁾。中でもポリ(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、約 1000 S/cm と高い電気伝導度を示すことが知られている (Fig.1)。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²⁻⁷⁾ (Fig.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。

今回我々は、先行文献の中から比較的高い導電率を示す SDP-5 のような自己ドーブ型 PEDOT に着目した。具体的には、3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) のエチレンジオキシ環にスペーサーを介してスルホネート基を有する SDP-5 の構造異性体モノマーを合成し、種々重合条件を検討した結果、これまでに報告されている自己ドーブ型導電性高分子の中で最も高い導電性を示す材料を見出すに至った。本稿では、新規な自己ドーブ型導電性材料 SELFTRON[®] の合成とその物性について報告する (Fig.1)。

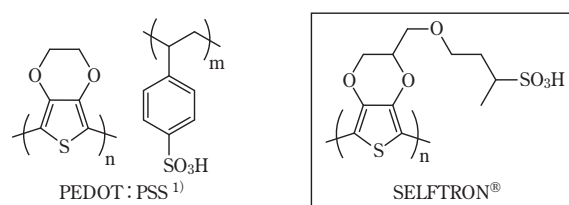


Fig. 1 PEDOT:PSS and SELFTRON[®]

* 1 有機材料研究所 ファインケミカルグループ

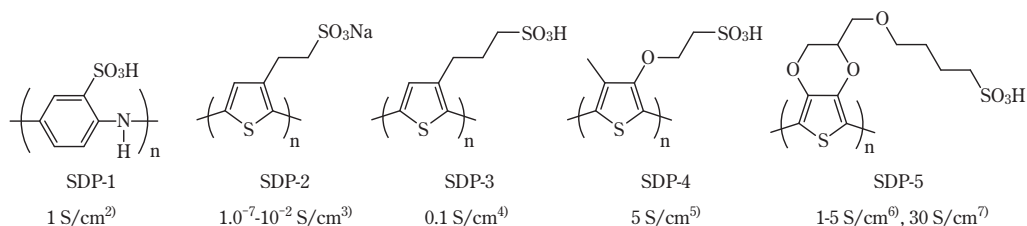


Fig. 2 Self-doped conducting polymers (SDP)

2. 実 験

[1] 分析方法・装置

(1) 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, Na₂H₂PO₄-H₃PO₄)/CH₃CN = 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) [¹H-NMR (500 MHz)、¹³C-NMR (125.8 MHz)、D₂O 溶媒/TSP 標準] と、IR (PERKIN ELMER 社製 System 2000 FT-IR) (KBr) を用いた。

(2) 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。また、ポリマーの分子量は、東ソー社製カラム TSKgel α-M と guard column α、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 μL (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] 導電性ポリマーの物性評価

(1) 導電性

予め UV/O₃ 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 (Coating 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°C、30 分間バークした (窒素雰囲気中)。得られた塗膜の表面抵抗率 (Ω/□) 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 で導電膜の厚みを測定した。引き続き、次式に従って導電率 (S/cm) を算出した。

(式) 導電率 (S/cm) = 1 / [表面抵抗率 (Ω/□) × 導電膜の厚み (cm)]

(2) 比較材料

リファンレンスには PEDOT:PSS を用いた。

3. 結果と考察

[1] モノマー合成

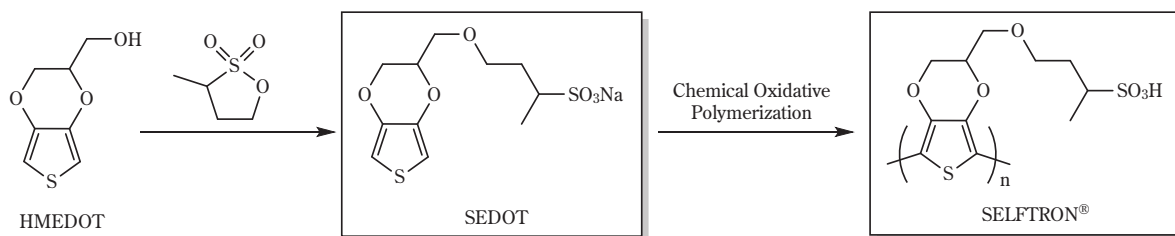
(1) 設計




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 にスパーサーを介して導入することで、水溶性と導電性を両立した材料の開発を指向した。

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、それから合成できる導電性ポリマー (SELFTRON[®]) をターゲットとして検討を開始した (Scheme 1、Table 1)。

Scheme 1 Target monomer and polymer

Table 1 Toxicity (LD50) of Sultones^{8, 9)}

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

(2) SEDOT モノマーの合成 (Scheme 2)

市販の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** を出発原料に用い、2,3-ジブロモプロパンジオールとのエーテル交換反応を、炭酸カリウム存在下、DMF/DMSO 溶媒中、100℃で12時間行うことでエチレンジオキシ環を有する中間体 **2** を合成した。

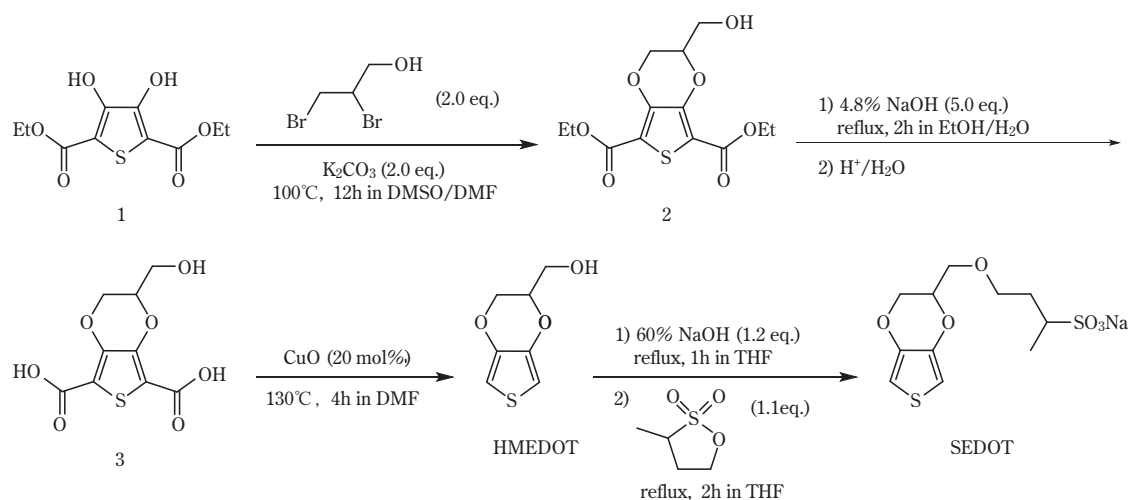
引き続き、得られた中間体 **2** を EtOH に溶解し、NaOH 水溶液を加えて還流温度で2時間、エステル加水分解反応を行った。さらに酸処理を経て中間体 **3** を茶褐色粉末として出発原料 **1** から収率 80% (純度 99.8LC%) で得た。

さらに、中間体 **3** の脱炭酸反応を DMF 中、CuO 存

在下、130℃で4時間行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して白色固体の HMEDOT を収率 60% で得た (純度 99.9GC%)。

次に、NaH を懸濁した THF 溶媒に HMEDOT を添加し還流温度で1時間活性化した。その後、2,4-ブタンスルトンを滴下し、2時間スルホン化反応を行った。反応後、EtOH でクエンチし、THF を減圧留去した。得られた溶液にアセトンを加え、トルエン溶媒中に添加し晶析させることで、淡黄色固体の SEDOT モノマーを収率 75% (総合収率 42%) で得た (純度 99.2LC%)。Fig.3 ~ 5 に SEDOT の NMR、IR スペクトルを示す。

Scheme 2 Synthesis of SEDOT monomer



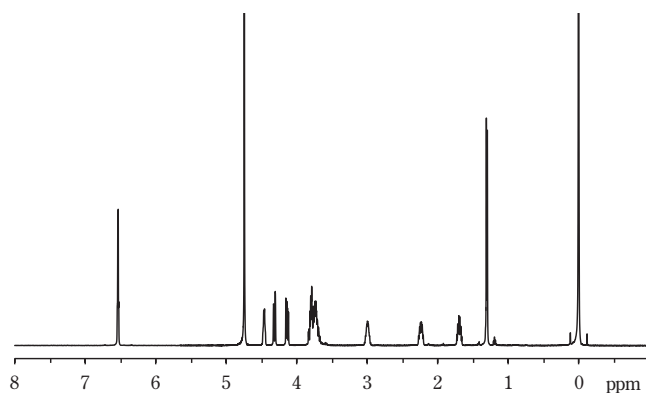
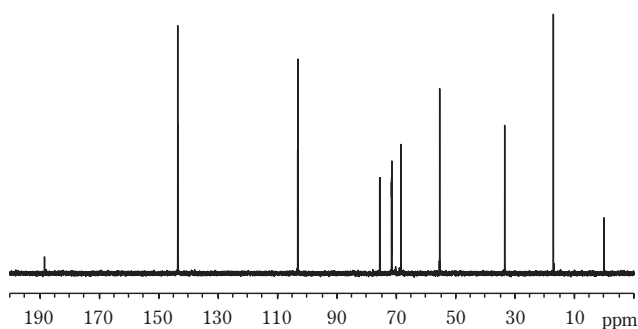
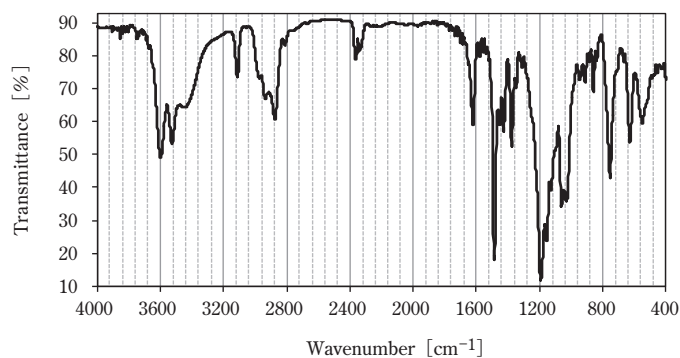
Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ (SEDOT)Fig. 4 $^{13}\text{C-NMR}$ (SEDOT)

Fig. 5 FT-IR (SEDOT)

[2] ポリマー合成

(1) 重合条件検討

SEDOTモノマーの重合は、先行文献[10]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SELFTRON[®]の導電率を測定した。

酸化剤 (Fe 塩) (Scheme 3)

まずはFe塩として3価の FeCl_3 を用いて仕込み量を検討した結果、SEDOTモノマーに対して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した。一方で、 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 (Fig.6)。

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 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、 FeCl_3 が最も良好な結果を示した (Fig.7)。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。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 $\text{Fe}(\text{II})$ と過硫酸塩からなるレドックス系と考えられる。 $\text{Fe}(\text{III})$ を使用した場合には、 $\text{Fe}(\text{III})$ が SEDOT を酸化して $\text{Fe}(\text{II})$ 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。

Scheme 3

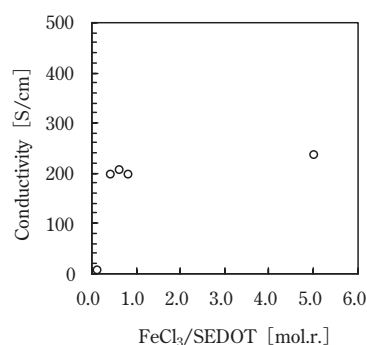
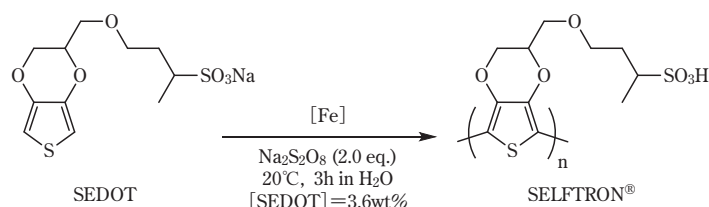
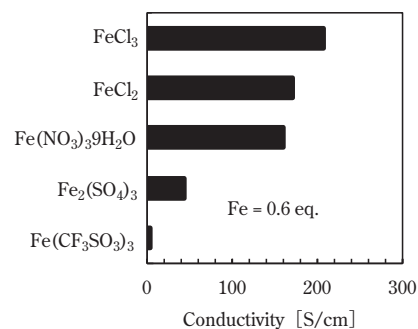
Fig. 6 Effect of $\text{FeCl}_3/\text{SEDOT}$ [mol.r.]

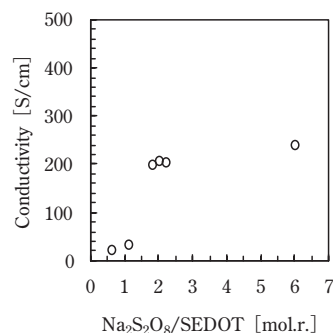
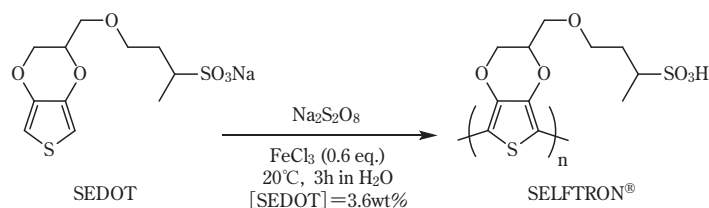
Fig. 7 Optimization of Fe Salt

酸化剤 (過硫酸塩) (Scheme 4)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の仕込み量を SEDOT モノマーに対して $0.6 \sim 6.0 \text{ eq.}$ の範囲で検討した (Fig.8)。その結果、 1.1 eq. までは 34 S/cm と低導電率であったが、 $1.8 \sim 2.2$

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なかった。本結果を受けて、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SEDOT} = 2.0 \text{ eq.}$ を最適条件とした。

Scheme 4

Fig. 8 Effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SEDOT}$ [mol.r.]

重合温度、重合時間 (Scheme 5)

$\text{FeCl}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SEDOT} = 0.6/2.0/1.0$ [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℃から35℃の範囲で検討した結果、10～35℃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℃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℃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 (Fig.9～11)。

重合時の SEDOT モノマー濃度 (Scheme 6)

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 (Fig.12)。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、SELFTRON® 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10%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、Fig.13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 SELFTRON® が再現よく得られた (重合収率75%)。

Scheme 5

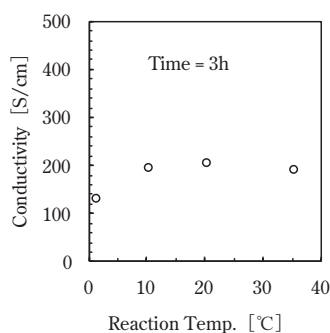
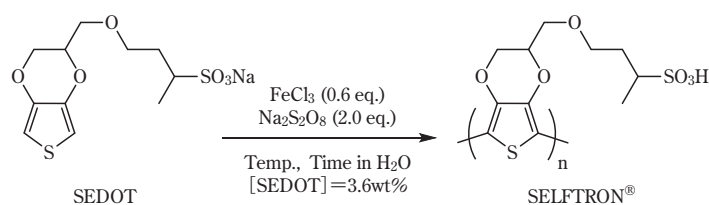


Fig. 9 Effect of reaction temp.

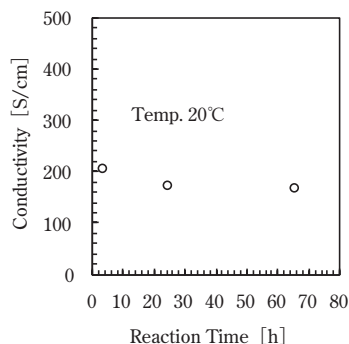


Fig.10 Effect of reaction time

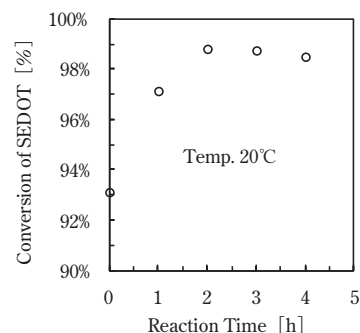


Fig.11 Conversion of SEDOT

(2) 分子量測定 (GPC)

SELFTRON® の類縁体である PEDOT-S (Fig.1 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⁷⁾。今回合成した SELFTRON® 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 SELFTRON® 水溶液を直接 GPC で分析

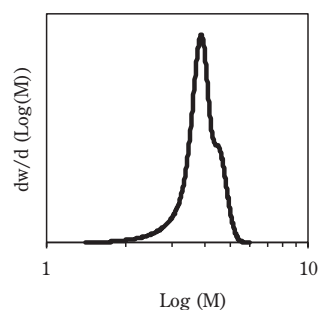


Fig.14 GPC spectrum

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、Fig.14 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。本測定結果より、SELFTRON® の重量平均分子量 Mw は 22000 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。

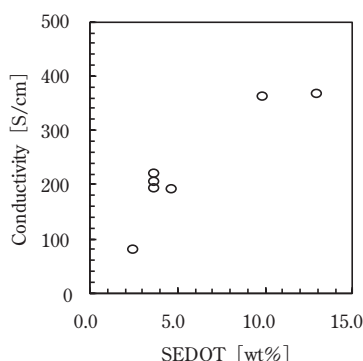
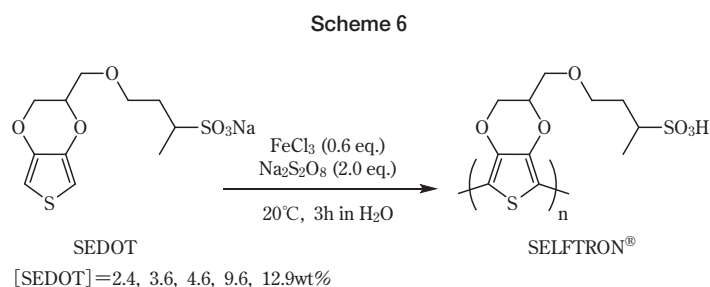


Fig.12 Effect of SEDOT concentration

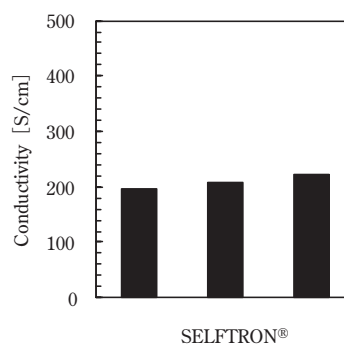


Fig.13 Reproducibility of polymerization and conductivity

[3] 物性評価

(1) SELFTRON® 水溶液

水溶性

水溶性は 0.5 重量% の SELFTRON® 水溶液と PEDOT:PSS 水溶液を作製し、0.02 μm フィルター（Entegris 社製の Optimizer V-U47 0.02 μm 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 SELFTRON® 水溶液は通液したため、水溶性に優れた可溶性タイプと判断した（Fig.15）。

UV-Vis-NIR

100 ppm 濃度の SELFTRON® 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 Fig.16 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（自己ドーピング型）ことが確認された。

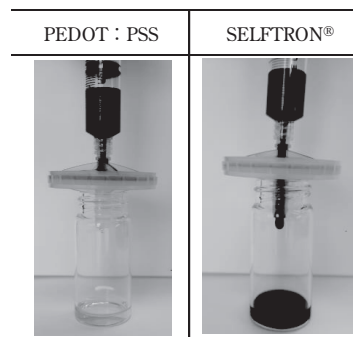


Fig.15 Filtration test

粘度

SELFTRON® 水溶液中の SELFTRON® 濃度（重量%）と粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}/20^\circ\text{C}$ ）の関係を Fig.17 に示す。尚、粘度の測定は BROOKFIELD 社製 VISCOMETER DV-1 Prime を使用した。SELFTRON® 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。

不純物

2 重量% SELFTRON® 水溶液に含まれる Na、Fe 含有量を ICP-AES（高周波誘導結合プラズマ発光分

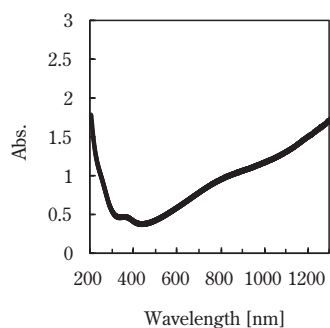


Fig.16 UV-Vis-NIR spectrum of SELFTRON®

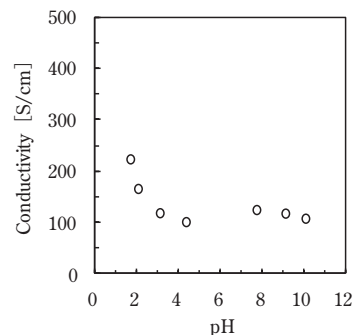


Fig.18 Effect of pH on Conductivity

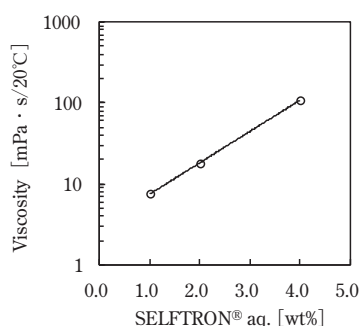


Fig.17 Viscosity of SELFTRON® aqueous solution

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 SO_4^{2-} は 16 ppm であった。

pH 安定性

2 重量% SELFTRON® (pH1.7) を N,N-ジメチルエタノールアミンで各 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 Fig.18 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。

(2) 膜物性

透明性、平滑性

塗膜は 0.75 重量% SELFTRON® 水溶液 (9% EtOH を含む) を UV/O₃ 処理した 3 cm 角のガラス基板にミカサ社製 OpticoatMS-A150 を用いてスピコートして作製した (1200 rpm × 80 秒 → 100°C × 1 分ベーク)。得られた塗膜の透明性をヘーズメーター (日本電色社製 NDH4000) で測定した結果、透過率 97.6%、ヘーズ 0.07% (何れも基材ブランク) であった。さらに Fig.19 に、紫外可視赤外分光光度計 (島津製作所

製 UV-3100) を用いて測定した結果を示す。可視光領域に特異な吸収も無く良好な透明性を示した (膜厚 23 nm)。

また、平滑性は AFM (日立ハイテクサイエンス社製 E-sweep) で表面粗さを測定した結果、Ra は 0.53 nm (5 μm 視野) と平滑な塗膜を作製できることがわかった。

耐熱性

導電性ポリマーでコーティングした (膜厚: 約 5 μm) ガラス基板を ETTAS 社製 EOP-450B 中、大気中 125°C で 300 時間処理し、表面抵抗率 SR の初期値 SR₀ からの変化を調べた結果を Fig.21 に示す。300 時間後の変化倍率は SELFTRON® が 3.2 倍、PEDOT:PSS は 3.4

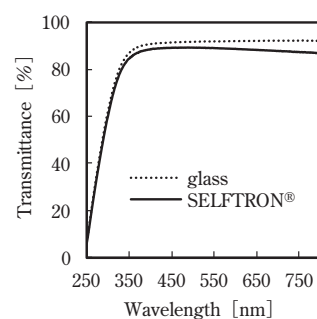


Fig.19 Transparency of spin-coated film

SELFTRON®	
AFM image	
Ra	0.53 nm

Fig.20 AFM image of spin-coated film

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。

耐湿性

導電性ポリマーでコーティングした（膜厚：約 $5 \mu\text{m}$ ）ガラス基板をエスペック社製 SH-222 中、 60°C 95% RH 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 Fig.22 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 SELFTRON[®] 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、SELFTRON[®] は PEDOT:PSS よりも耐湿性に優れる可能性が示唆された。

耐光性

導電性ポリマー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 nm、ブラックパネル温度 60°C ）中で 192 時間処理し、表面

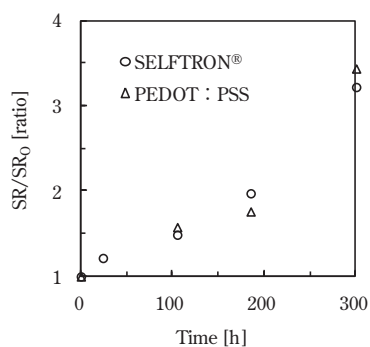


Fig.21 Heat resistance

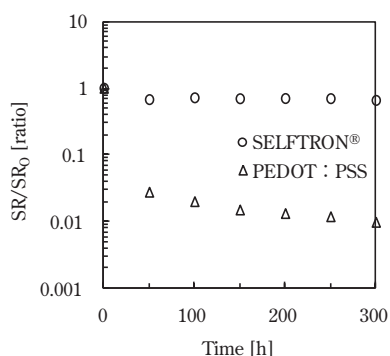


Fig.22 Humidity resistance

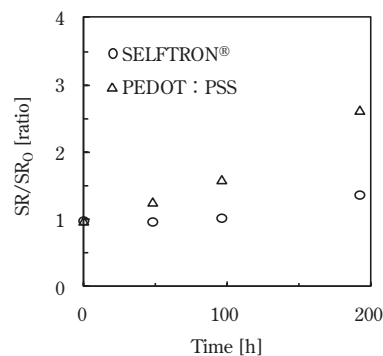


Fig.23 UV resistance

抵抗率 SR の初期値 SR_0 からの変化を調べた結果を Fig.23 に示す。PEDOT:PSS (2.6 倍) と比較して、SELFTRON[®] 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。

4. まとめ

高い導電性を有する新規な自己ドープ型導電性材料 SELFTRON[®] を開発し¹¹⁾、そのポリマー物性を調べた。SELFTRON[®] が 200 S/cm を超えるまでに高導電化した要因は、スパ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 SELFTRON[®] は汎用の水分散体 PEDOT:PSS とは異なる水可溶性や高耐久性の特徴を示した。溶解型の SELFTRON[®] 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。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。

当社では、SELFTRON[®] をベースに各種用途に応じたコーティング液の開発と、更なる用途拡大のため SELFTRON[®] の高導電化に関する技術開発も鋭意検討中である。

5. 謝 辞

本研究を進めるにあたり終始適切な指導をしていただきました山梨大学の奥崎秀典教授に感謝いたします。

6. 文 献

- [1] H. Okuzaki ed., "PEDOT: Material Properties and Device Applications", Science & Technology (2012)
- [2] X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2545 (1996) .
- [3] A. O. Patri, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1858 (1987) .
- [4] Y. Ikenoue, Y. Saida, M. Kira, H. Tomozawa, H. Yashima, M. Kobayashi, *Chemical Communications*, 1694 (1990)
- [5] K. Faid, M. Leclerc, *Chemical Communications*, 2761 (1996)
- [6] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, L. B. Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 13, 1958 (2002)
- [7] 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)
- [8] 東京化成工業株式会社 SDS
- [9] 和光純薬工業株式会社 SDS
- [10] R. H. Karlsson, A. Herland, M. Hamedi, J. A. Wigenius, A. Åslund, X. Liu, M. Fahlman, O. Inganäs, P. Konradsson, *Chem. Mater.*, 21, 1815 (2009)
- [11] 国際公開特許 W02014/007299 (東ソー株式会社)