

平成 31 年 4 月 11 日
山梨大学

報道機関 各位

水に溶ける新しい導電性高分子で 1000 S/cm の高い導電性を達成 —印刷可能な新しい有機エレクトロニクス材料として期待—

山梨大学大学院総合研究部の奥崎秀典教授と東ソー株式会社の箭野裕一主任研究員らの共同研究グループは、

- ① 水や有機溶媒に溶ける、新しい電気を通すプラスチック（導電性高分子）を開発しました。
- ② 電気の流れやすさを表す電気伝導度は従来 10 S/cm 程度でしたが、本研究では 100 倍高い 1000 S/cm の達成に世界で初めて成功しました。
- ③ 電気がよく流れる理由を調べた結果、導電性高分子の長さ（分子量）が長いほど高い導電性を示すことを明らかにしました。

本材料は、電気自動車やハイブリッド車に搭載される固体電解コンデンサ、新規表示素子やフラットパネルディスプレイで使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）、次世代エネルギー素子である有機太陽電池など、軽くて柔らかく、安くて印刷可能な有機エレクトロニクスへの応用が期待できます。

本研究成果は、米国科学振興協会（AAAS）が発行する Science 姉妹誌「**Science Advances**」に米国東部時間 2019 年 4 月 12 日 14:00（日本時間 4 月 13 日 3:00）付でオンライン掲載される予定です。

URL: <http://advances.sciencemag.org/content/5/4/eaav9492>

【研究に関するお問い合わせ先】

山梨大学 大学院総合研究部

教授 奥崎 秀典 (okuzaki@yamanashi.ac.jp) TEL: 055-220-8554

東ソー株式会社 有機材料研究所 ファインケミカルグループ

主任研究員 箭野 裕一 (hirokaazu-yano-tm@tosoh.co.jp) TEL: 0834-63-9913

【広報担当】

山梨大学 総務部総務課広報企画室

TEL: 055-220-8006 FAX: 055-220-8799 E-mail: koho@yamanashi.ac.jp

◎ 背景

白川英樹、アラン・マクダイアミド、アラン・ヒーガーによる導電性高分子の発見（2000年ノーベル化学賞）は、安価で軽量、柔軟な有機エレクトロニクスという新分野を拓き、現在、有機エレクトロルミネッセンス（EL）や有機トランジスタ、有機太陽電池等への応用が検討されています。また、“モノのインターネット（Internet of Things: IoT）”では、プリントドエレクトロニクスからストレッチャブルエレクトロニクス、そしてウェアラブルエレクトロニクスへと進化し、フレキシブルディスプレイやタッチパネル、ソフトセンサ・アクチュエータへの応用が期待されています。ここで、印刷可能で高い電気伝導度を有する導電性高分子は、有機エレクトロニクスにおいて最も重要な素材（キーマテリアル）と考えられています。

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)は、現在、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、有機ELのホール注入層などに広く使用されています。しかし、PEDOT:PSSには以下の問題・課題がありました。

- ① 直径数十 nm のコロイド^{*1}からなり、完全には溶解していない。
- ② コロイド粒径以下の薄膜作製が困難。
- ③ 長期保存によりコロイドが凝集し、沈殿を生じる。
- ④ 電気伝導度は数 S/cm と低く、高導電化には二次ドーパント^{*2}の添加（溶媒効果）が不可欠。

これらは全て外部ドーパントである 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す。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 が得られると考えました。分子内にドーパントを有する導電性高分子を自己ドーパ型といい、実際これまで多くの研究が報告されています。しかし、電気伝導度は最高でも 10 S/cm 程度と低く、自己ドーパ型の水溶性導電性高分子の高導電化は一般に困難であると考えられてきました。

本研究では、スルホン酸基を有する EDOT モノマーを新たに合成し、重合条件を最適化することで、優れた溶解性と高い電気伝導性をあわせ持つ PEDOT (S-PEDOT) の合成に成功しました。

◎ 研究結果

S-EDOT モノマー（図 1 A）を酸化重合することで、導電性高分子である S-PEDOT を合成しました。本研究ではモノマー濃度 (C_{S-EDOT}) に着目し、1~10 wt% の濃度で重合を行いました。 $C_{S-EDOT} = 5$ wt% で分子量 (M_w) は最大 22300 g/mol となり（図 1 B）、従来に比べ 4 倍以上大きな値でした。また、フィルター（平均孔径 0.1 μm ）を用いて透過実験を行ったところ、S-PEDOT 水溶液（0.5 wt%）は抵抗なくフィルターを透過することがわかりました（図 2 A）。これに対し、同濃度の PEDOT:PSS 水分散液（Clevios PH1000）はほとんどフィルターを透過せず、加圧により透明な水のみが透過しました（図 2 B）。紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、近赤外領域にバイポーラロン^{*3}に由来する吸収を示すことから、S-PEDOT は高ドーパ状態であることがわ

かりました。可視光領域における吸収が比較的小さいことから、PEDOT の特徴である優れた透明性も併せ持つことがわかりました。一方、結晶化度 (X_c) は M_w の傾向とよく一致し、 $C_{S\text{-EDOT}} = 5 \text{ wt\%}$ で最高 $X_c = 72\%$ でした (図 1 C)。これは、PEDOT:PSS の 26% に比べると約 3 倍高い値であり、アモルファス (非晶質) な外部ドーパントである PSS を含んでいないためです。また、S-PEDOT は b 軸方向に約 8 個の分子が π スタック^{※4} 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がわかりました (図 1 D)。さらに、導電性原子間力顕微鏡を用いて電流像を測定したところ、S-PEDOT のナノ結晶に相当する電流が流れやすい多数の明るいスポットが、流れにくい青い領域に分布していることがわかりました (図 1 E)。ナノ結晶サイズ (D_{nc}) は 5 nm 程度と一定で、結晶子サイズとほぼ一致します。興味深いことに、ナノ結晶数 (N_{nc}) は X_c と同様、S-PEDOT の分子量に直線的に比例して増加することがわかりました (図 1 C)。ここで、固体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^{※5} であり、ナノ結晶間距離 (L_{nc}) は N_{nc} に反比例します (図 1 F)。興味深いことに、電気伝導度は L_{nc} の減少に直線的に比例して増加し、最高 1,089 S/cm に達しました (図 1 G)。これは、現在最も高い電気伝導性を示す市販の PEDOT:PSS の 1000 S/cm よりも高く、しかも二次ドーパントによる溶媒効果は不要です。従来困難と考えられてきた自己ドーパ型の水溶性 PEDOT の高導電化に初めて成功しました。ここで、キャリアホッピングに要する活性化エネルギー (E_a) が N_{nc} の増加に比例して低下することから (図 1 F)、 L_{nc} が短くなることでキャリアがよりホッピングしやすくなることがわかりました。実際、 E_a は室温の熱エネルギー (26 meV) に比べ低いことから、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ます。また、図 1 Gにおいて電気伝導度はまだ飽和していないことから、今後 M_w やその分布を最適化することで L_{nc} を減少させることができれば、さらなる高導電化が期待できます。

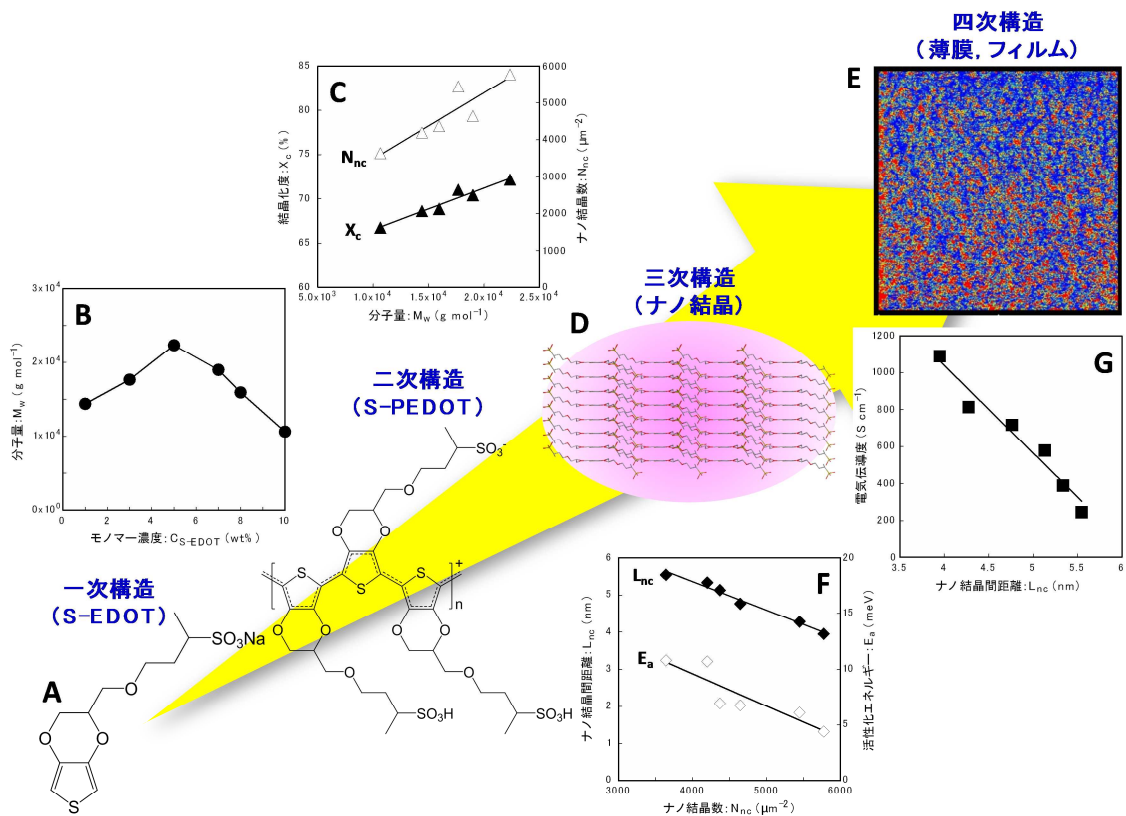


図1 S-PEDOTの階層構造と物性の関係

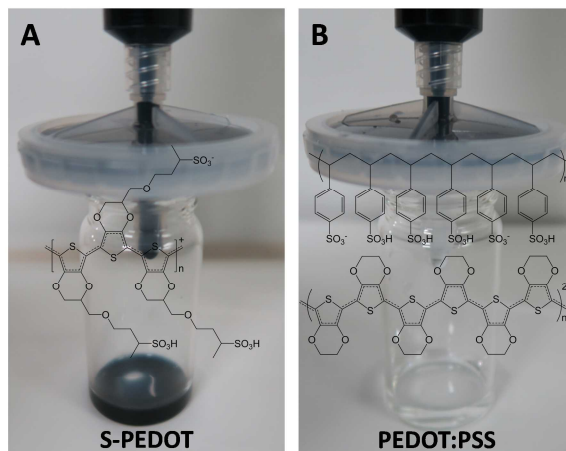


図2 0.5 wt% の(A) S-PEDOT 水溶液と (B) PEDOT:PSS水分散液(Clevios PH1000, Heraeus)のフィルター(平均孔径0.1 μm)透過実験

◎ 発表論文

雑誌名 : Science Advances

論文題目 : Fully soluble self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 S cm^{-1}

1000 S/cm 以上の電気伝導度を有する完全溶解性自己ドーピング型ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)

全著者名 : Hirokazu Yano, Kazuki Kudo, Kazumasa Marumo, and Hidenori Okuzaki*

箭野 裕一, 工藤 一希, 丸茂 和将, 奥崎 秀典

DOI : 10.1126/sciadv.aav9492

URL : <http://advances.sciencemag.org/content/5/4/eaav9492>

◎ 用語解説

※1 コロイド

1~100 nm 程度の微粒子（コロイド粒子）となって液体・固体・気体の中に分散している状態。牛乳、マヨネーズ、煙等。

※2 二次ドーパント

PEDOT:PSS 水分散液に数%添加することで、電気伝導度を 100 倍以上向上させる溶媒。例えば、エチレングリコールやジメチルスルホキシド等。

※3 バイポーラロン

共役系高分子に電子受容体（アクセプター）を添加（ドーピング）することにより生成される、電荷を輸送する担体（キャリア）。PEDOT の場合はジカチオン。

※4 π スタック

有機芳香環の間に働く π - π 相互作用で安定化した積層構造。

※5 キャリアホッピング

キャリア（電子またはホール）輸送機構の一つ。熱エネルギーの助けを借りて、キャリアが次々に跳び移っていくことで電気を運ぶ機構。