PEDOT の高導電化とその応用

PEDOT/PSS は高い電気伝導度を示しかつ耐久性も優れていることから電解コンデンサの陰極材料としてまた、透明性も良好なことより透明帯電防止や透明電極としての用途開発が進んでいる。PEDOT/PSS の電気伝導度は 1,000 S/cm 近くまで向上し既に高導電グレードとして市販されているが、より高い電気伝導度を目指した研究も精力的に行われており、最近では 3,000 S/cm を超える報告もあり、ITO 代替透明電極としても期待されている。

1. 高沸点極性有機溶媒処理による PEDOT/PSS の高導電化

PEDOT/PSS の水分散系に DMSO や EG のような高沸点極性有機溶媒を添加することにより 1,000 S/cm の高い電気伝導度を有する膜が得られる。添加の効果は SEM や AFM などにより、膜表面の PSS 量が減少すると同時に、金属的な高い伝導度を有する領域の連結が進み導電パスが生成するためと説明されていた[1)]。

従来、通常の広角 X 線回折では結晶構造に関する有益な情報が得られず導電性と結晶構造との関係は不明であった。しかし最近、大型放射光施設 Spring-8 の高輝度・高指向性放射線 X 線を用いることにより、PEDOT/PSS は結晶化した PEDOT 分子がナノサイズの核(コア)になり、その周りを PSS 分子が殻（シェル）として囲んだナノサイズのコアシェル構造をとることおよび、コアの PEDOT 分子の配列の規則性と導電性が密接に関連していることが明らかになった[2)]。さらに、テラヘルツ(TRz)帯光学伝導度及び IR/UV 反射スペクトルから、EG 添加系で得られる PEDOT/PSS 膜のキャリア移動度は EG を添加しない系に比較して 25 倍も向上していることが判明した[3)]。

2. PEDOT/PSS のさらなる高導電化の試み

高沸点極性有機溶媒添加系にさらに水酸基を有するフッ素化合物を加えることにより表面抵抗が 50 Ω/□と低くかつ柔軟性のある膜が得られることも報告されている[4)]。一方、高沸点極性有機溶媒のかわりに硫酸あるいはイオン液体を添加するだけでも 3,000 S/cm 以上の高い電気伝導度を持った膜が得られる[5),6)]。いずれの高導電化技術も PEDOT 分子鎖の配列の規則性向上によるキャリアの移動度の上昇がその理由と考えられる。

3,000 S/cm 以上の高い電気伝導度を有する PEDOT/PSS の用途としては ITO の代替としての透明電極が有望と考えられるが、競合材料であるカーボンナノチューブ、グラフェンおよび金属ナノワイヤなどの開発も進んでおり、これら競合品との性能の優劣についても検討が進んでいる[7)]。

3、気相重合法による高導電性 PEDOT/PSS の開発

ガラスのような基材に酸化剤を塗布し、そこに EDOT モノマーの蒸気を接触させて PEDOT

を生成させる気相重合法でも 3,000S/cm 以上の高導電性 PEDOT 膜が得られる[8]。気相重合法は水や有機溶媒を使用しない乾式法であるので、従来の化学重合法や電解重合法に比較し溶媒除去が不要など製造面で有利な点を有している。重合のポイントは酸化剤として使用する Fe(Ⅲ)tosylate の結晶化を防止することにある。基材に塗布し溶媒であるブタノールを除去すると Fe(Ⅲ)tosylate は簡単に結晶化してしまい、重合は結晶表面でしか進行せず、得られる PEDOT 膜の導電性も低くなってしまう。　結晶化防止剤として PEG-PPG-PEG のトリブロック共重合体を用い、重合進行中も Fe(Ⅲ)tosylate を液体状態に保持すると、3,400 S/cm と非常に高い電気伝導度を示す PEDOT 膜が得られる。トリブロック共重合体の親水性部分（PEG 鎖）および疎水性部分（PPG 鎖）の存在がミクロ相分離構造を形成し、Fe(Ⅲ)tosylate の結晶化を防止すると同時に、反応速度を抑制する役割を果たしているためと考えられる。

. まとめ

PEDOT/PSS の高導電化に関しては気相重合法のように重合速度を制御する方法と重合後の後処理により結晶性を向上させる方法の二通りがある。前者では重合速度を出来るだけ遅く制御することがポイントで、有機/水あるいは親水性/疎水性の界面を利用する方法が有効である。後者の後処理による高導電化には種々の方法が考えられるが、基本的には分子鎖の配向性を高め PEDOT の結晶性を向上させることである。既に、有機溶媒に可溶な P3HT では結晶性向上により移動度を上げる多くの方法が見い出されている。PEDOT は重合度が高々10 程度で溶媒に不溶であるが、結晶性を向上させる手法に関しては P3HT と共通する点も多い。

文 献

[1] Y.-S. Hsiao et al., *J. Mater. Chem*. 2008, *18*, 5948

[2] T. Takano et ai., *Macromolecules* 2012, *45,* 3859

[3] M. Yamashita et al., *Appl. Phys. Lett.* 2011, *99,* 143307

[4] M. Vosgueritchian et al., *Adv. Funct. Mater.* 2012, *22,* 421

[5] Y. Xia et al., *Adv. Mater*. 2012, *24,* 2436

[6] C. Badre et al., *Adv. Funct. Mater.* 2012, *22*, 2723

[7] T. Y. kim et al., *Adv. Funct. Mater*. 10.1002/adfm.201202013

[8] M. V. Fabretto et al., *Chem. Mater.* 2012, *24,* 3998

以上

HP のトップへ：http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/