

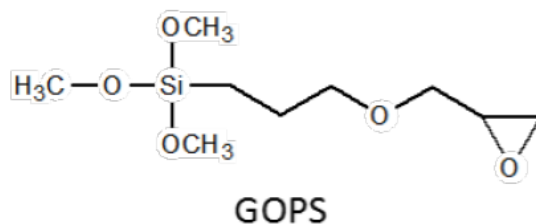
PEDOT:PSS フィルムの耐水性向上

PEDOT:PSS は生体適合性が優れていることにより、バイオエレクトロニクス用材料として有望視され、多くの報告が発表されている。バイオエレクトロニクスとして利用される環境は圧倒的に水溶媒系で、その際に最も大きな問題となるのは耐水性である。

PEDOT:PSS の耐水性の改良には大別して2つの方法が提案されている。その一つは PEDOT:PSS と直接化学結合する架橋剤を添加する方法であり、他の方法は疎水性の他のポリマーと複合化する方法である。前者の方法では多くは架橋剤としては(3-glycidyloxy-propyl)trimethoxysilane (GOPS)を用いる。一方、後者の方法で用いられる高分子としてはジビニルスルホンとエチレングリコール(EG)との反応生成物および 2-pentacosyl-10,12-diynamidoethyl sulfate (PCDSA)の光重合物が挙げられる。それぞれの方法についてその特徴を記す。

架橋剤としての GOPS と PEDOT:PSS との反応および得られる生成物については Håkansson 等²⁾によって詳細に検討され、以下の結果が得られている。

- ① GOPS の添加量の増加と共に電気伝導度は低下するが、モルフォロジーの変化は小さい(Figure 3)。
- ② GOPS は PSS リッチな非金属的領域（金属並みの高い電気伝導度を持たない領域で、PSS は PSS:PEDOT ではなく PSS-H および PSS-Na として存在する。）のみで反応する。GOPS のエポキシ基は PSS のスルホン酸基と反応した、GOPS のケイ酸エステル基同志は縮合反応する (Figure 36)。
- ③ PEDOT:PSS の酸化の程度、すなわちドーピング率には変化がない。従って、GOPS の添加量が増加するに従って電気伝導度が低下するのは、キャリア移動度が低下するためである。その理由は、金属的な高い電気伝導度を持った領域（PEDOT リッチな領域）を繋いでいた PSS リッチな領域が、GOPS の添加により絶縁体になってしまうためである。



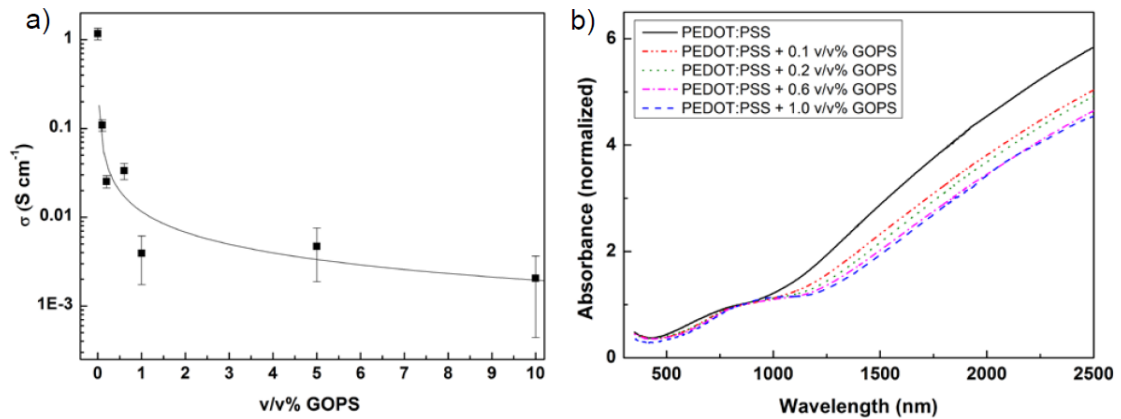


FIGURE 3 a) Electrical conductivity of PEDOT:PSS films as a function of GOPS content (v/v%). Error bars represent standard deviation for at least three samples. b) Absorbance spectrum for PEDOT:PSS with different concentrations of GOPS, normalized for the peak around 850-1050 nm. The decreasing IR absorption upon adding GOPS is attributed to a drop in delocalized charge carrier concentration.

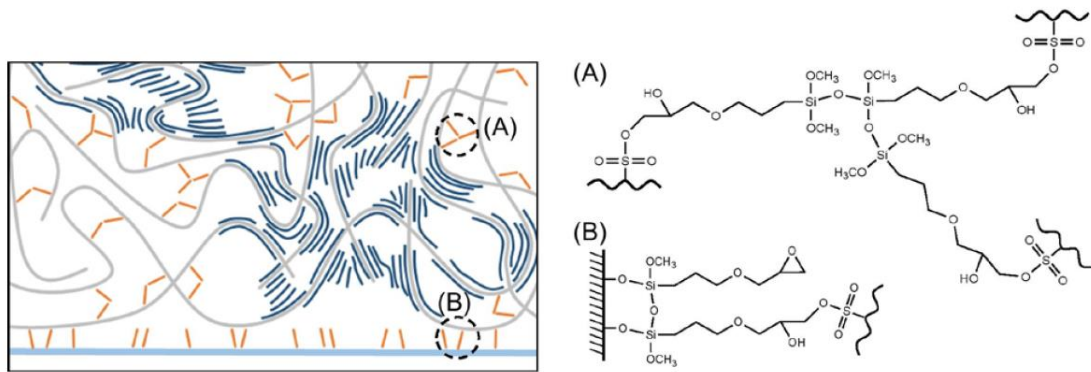


FIGURE 6 Schematic illustration of the system of GOPS-crosslinked PEDOT:PSS. GOPS is only reacting with the parts of the PSS-chains (grey) not interacting with PEDOT (dark blue). The zoom in shows three main interactions involving GOPS; GOPS-PSS, GOPS-GOPS and GOPS-glass. (A) shows the chemical bonds between $-SO_3H$ group of PSS and the epoxy ring of GOPS, as well as the chemical bond between three GOPS molecules. (B) shows the chemical bond between hydroxyl groups at the glass surface and the methoxysilane groups of GOPS.

次に、架橋剤の添加とは異なる耐水性向上の他の方法である疎水性ポリマーとの複合化について述べる。まず、Mantione 等²⁾のジビニルスルホン(DVS)の PEDOT:PSS への添加系について紹介する。この報文のタイトルが“Low-temperature cross-linking of PEDOT:PSS films using divinylsulfone”となっておりかつ、700 S/cm 以上の高い電気伝導度を示すとなっていたので、DVS は GOPS よりはるかに有効な架橋剤ではないかと早合点してしまいました。しかし、詳細を読んでもみると、DVS は PEDOT:PSS と直接反応せず、PEDOT:PSS (Clevios PH1000)に添加剤として含有されている求核化合物（例えばエチレングリコール(EG)）と反応して架橋ポリマーとなり、その網目に PEDOT:PSS を取り込んだ一種の相互侵入網目構造(IPN)を形成していると思われる（次ページの Figure 1）。

Figure 3 は添加量と電気伝導度の関係を GOPS と比較したもので、GOPS は前述したように添加量の増加と共に電気伝導度は低下してゆくが、DVS は添加量にかかわらず 600 ~800 S/cm と高い電気伝導度を示す。なお、ここではいずれの系でも用いる PEDOT:PSS は EG と Dodecyl benzene-sulfonic acid (DBSA) で処理されている。

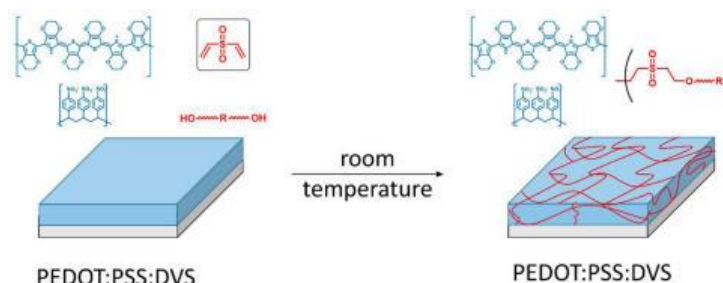


Figure 1. Schematic representation of cross-linking reaction of PEDOT:PSS film by DVS.

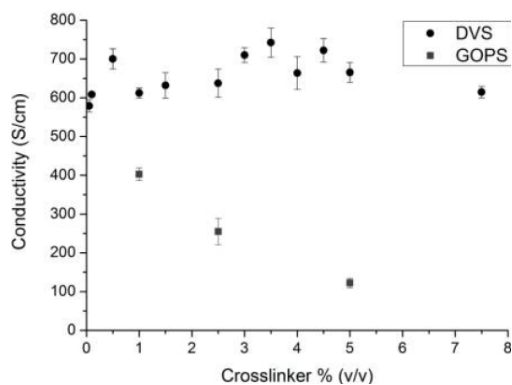


Figure 3. Conductivity measurements of films prepared with solution containing different amount of DVS or GOPS crosslinker.

第二の方法の複合化のポリマー例として 2-pentacosanoic acid diethyl sulfate (PCDSA) の光重合体がある³⁾。水溶性のモノマー PCDSA が光重合後は疎水性のポリマーとなって PEDOT:PSS と複合化することにより耐水性が大幅に向上する。具体的には PEDOT:PSS (Clevios PH1000) に水溶性のモノマーである PCDSA を添加し、スピニングして得られたフィルムに UV 照射している。Scheme 1 はこれをフォトリソグラフィー

に応用したプロセスで、水洗浄により所望の PEDOT:PSS のパターンを形成した後、硫酸で処理して 1500 S/cm といった高い電気伝導度を持った PEDOT:PSS の配線を描くことが出来る (Figure 2)。

Scheme 1. Schematic Illustration for the Fabrication of Patterned PEDOT:PSS on a Solid Substrate by Employing a Photolithographic Method

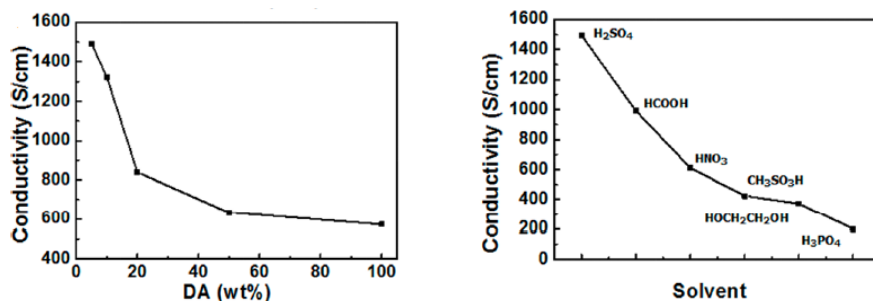
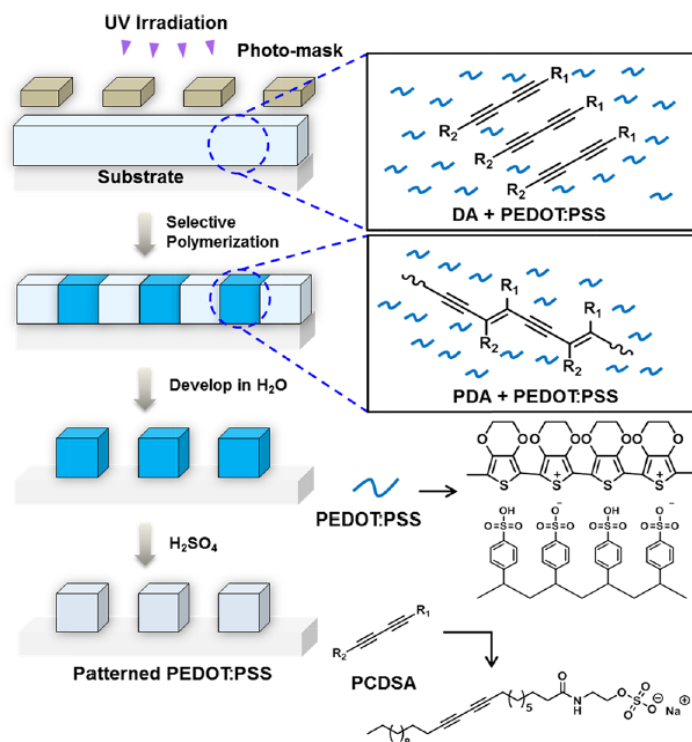


Figure 2. (Left) Conductivity of the patterned PEDOT:PSS films after H₂SO₄ treatment as a function of weight ratio of the embedded diacetylene PCDSA. (Right) Solvent-dependent conductivity of the patterned PEDOT:PSS films (5 wt % PCDSA).

以上より、次のことが結論される。

(1) GOPS は PEDOT:PSS の PSS リッチな領域 (相) の PSS (フリーな PSS) と架橋反応し、該領域を絶縁化するため、耐水性は改良するものの、電気伝導度は低下する。この架橋された PSS は EG や DMSO などの極性溶媒処理によって除去されないため、極性溶媒処理による電気伝導度の向上は起こらない。

(2) PEDOT:PSS の存在下、水溶性モノマーを *in situ* で重合して得られるポリマー (架橋しているか疎水性が増していることが必要) との複合体は、電気伝導度を低下させることなく耐水性を改良することが出来る。また、通常の PEDOT:PSS の場合と同様に、極性溶媒処理やプロトン酸などの処理により電気伝導度を向上させることが出来る。

以上

文 献

¹⁾ A. Hakansson et al., Effect of (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GOPS) on the electrical properties of PEDOT:PSS films. *J. Polym. Sc. B*, 2017, 55, 814

²⁾ D. Mantione et al., Low-Temperature Cross-Linking of PEDOT:PSS Films Using Divinylsulfone *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 18254

³⁾ T. G. Kim et al., Polymerizable Supramolecular Approach to Highly Conductive PEDOT:PSS Patterns. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 19231