

第1節 導電性高分子 ～導電性高分子の移動度の向上と PEDOT 系の高導電化～

小林技術士事務所 小林 征男

はじめに

液晶などの一部のデバイスを除いて、電子デバイスの分野のメイン材料はもっぱら Si に代表される無機半導体であった。しかし、1977 年の白川等の導電性 (CH)_x の発見を契機に、導電性高分子を含む有機半導体の電子・光機能に着目した、いわゆる“有機エレクトロニクス”の研究が世界的規模で行なわれるようになった。有機半導体の特徴は何と言ってもその分子構造の多様性にあるが加えて、導電性高分子は柔軟性がありかつ、印刷などの塗布法により低コストでの生産が可能なことにより、“プラスチックエレクトロニクス”または“プリンテッドエレクトロニクス”とも呼ばれ期待も大きい。導電性高分子は外部からドーパントを添加することにより、その電気伝導度を 10^{-5} ~ 10^4 S/cm の範囲で自由に制御できかつ、塗布により容易に薄膜フィルムを作成することができる。既に、電解コンデンサの陰極材料および透明帯電防止剤として実用化され、さらに表 1 にみるように多くの用途が開発段階にまで進んでいる。

表 1 に導電性高分子の用途を機能別に 3 分類し、それぞれの用途の現在の研究・開発ステージを示した。金属並みの高い電気伝導度が要求される分類 (I) では、PEDOT:PSS をメインにポリピロールおよびポリアニリンの高導電化が進み、既に固体電解コンデンサの陰極材料および透明帯電防止材料として実用化されている。また、最近では新しい用途として歪センサが開発され、体に貼り付けてヘルスマニタリング素子とするなどの提案がなされている。

高いキャリア移動度が要求される分類 (II) では、導電性高分子はノンドープ状態で半導体領域の電気伝導度を示すが、用途として太陽電池、有機 EL および FET が考えられ、いずれの用途でも開発が進み実用化まであと一步の段階まで来ている。この分類の用途にはノンドープの導電性高分子が用いられるので、 π 共役系ポリマーと呼ぶ方が正確であると考えられるが、一般的に導電性高分子とも呼ばれているので、本書ではこれら 2 つの呼称を使用する。用いられる導電性高分子は多種多様であり、例えば太陽電池ではドナー・アクセプター型の π 共役系共重合体と非フラーレンアクセプターの組み合わせで研究室段階ではあるが 18% の光変換効率を達成している¹⁾。実用化には大面積化や耐久性の課題が残されているが、高分子の特徴を生かしたフレキシブルな太陽電池として、新しい市場を開拓するものとして期待されている。

分類 (III) は電気化学的にドーピング・アンドーピングを可逆的に繰り返すことを利用した用途である。アクチュエータおよびエレクトロクロミック表示デバイスの開発が進んでいるが、本格的な実用化にまで至っていない。これらの用途では数万回以上もの繰返しが要求されるので、ドーピング・アンドーピングに伴う体積の膨張・収縮に対して如何に耐久性を付与するかが実用化の鍵を握っている。

本節では分類 (II) のデバイスの開発に当たって最も重要視されている移動度の向上について紹介し、次いで分類 (I) のデバイスに要求される電気伝導度の高導電化について解説する。後者の電気伝導度の高導電化については導電性高分子の中でも最有力材料である PEDOT 系に絞って最近の開発動向を紹介する。

表 1 導電性高分子の用途の開発ステージ

導電性高分子の機能		用途	ステージ			
			研究	開発		実用化
				前記	後期	
I	金属的電気伝導度	帯電防止				●
		透明導電膜				●
		固体電解コンデンサ				●
		回路基板スルーホール				●
		スーパーキャパシタ			●	
		メモリ素子	●			
		熱電変換			●	
		振動ナノ発電			●	
		歪センサ			●	
		水素発生	●			
II	半導体領域での荷電担体	FET				●
		EL				●
		薄膜太陽電池				●
III	可逆的ドーピング・アンドーピング（酸化・還元）反応	アクチュエータ			●	
		エレクトロクロミック				●
		金属防食塗料			●	
		二次電池			●	
		ガスセンサ			●	

1. 導電性高分子の高移動度化

導電性高分子の用途と考えられている FET、太陽電池及び有機 EL など多くのデバイスの高性能化には移動度を高めることが必須であり、導電性高分子の結晶性および分子量が移動度に及ぼす影響については今までにも議論されてきた。

例えば、Kline ら²⁾ は単に結晶性が高いだけでは移動度は向上せず、高分子量である必要があると主張している。図 1 の (a) のように結晶性が高くても、分子量が低い場合には、結晶相間を貫通する分子が存在せず、キャリアのホッピングには大きなエネルギーが必要となる。一方、図 1 の (b) のように、結晶性そのものは低くても、高分子量成分が存在する場合には結晶相間を貫通する分子が存在するので、キャリアのホッピングは容易になり、移動度は向上する。このことは P3HT の分子量の上昇と共に移動度が向上するという実験結果からも支持される。ただし、この議論では結晶相（あるいは結晶領域）の存在は必要であるとされている。

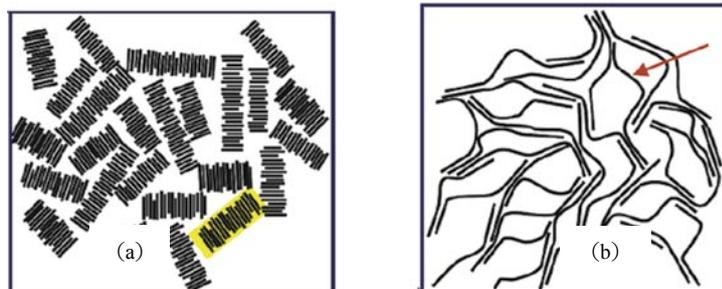


図 1 結晶性は高いが分子量は低く、結晶領域間を繋ぐ分子は存在しない (a)、結晶性は低いが分子量は大きく、結晶領域間を結ぶ分子（矢印）が存在する (b)

一方, Noriega ら³⁾ は過去の文献の移動度と結晶性との関係を整理し, 移動度の向上には必ずしも結晶相の存在が必須ではないとの結論に到達した。結晶相ではなく短い分子鎖凝集相 (short-range intermolecular aggregation) が存在し, それらをつなぐ高分子量の分子が存在すれば高い移動度が得られると主張している。論文執筆者の一人である Salleo は次のようにコメントしている。

“Our conclusion is that you don’t need to make something so rigid that it forms large crystals. You need to design something with small, disordered crystals packed close together and connected by polymer chains. Electrons will move through the crystals like on a superhighway, ignoring the rest of the plastic material, which is amorphous and poorly conducting.”

短い分子凝集相とは図 2 の (b) でハッチングした部分を指す。太い赤線はこれらの分子鎖凝集相を貫通する高分子量の分子で, Noriega らが主張している高移動度な導電性高分子のモデルである。なお, 図 2 の (a) は明確な結晶領域を有するモデルである。(a) では比較的長い分子鎖同士が配向・凝集して結晶相を形成しているのに対して, (b) では若干の分子鎖同士の配向・凝集があるものの明確な結晶相は形成せず paracrystalline 構造をとっている。

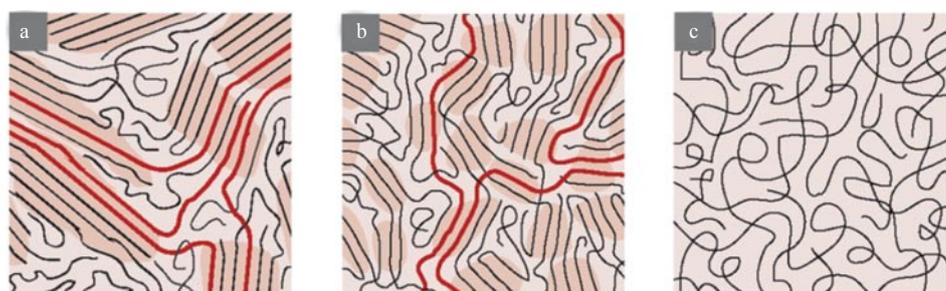


図 2 導電性高分子フィルムの微細構造：結晶相（ハッチング部）間を高分子量の分子（赤い太線）が貫通している, いわゆる結晶性導電性高分子 (a), 微結晶間を高分子量な分子が貫通しているモデル (b), 完全な無定形 (c)

結晶性導電性高分子である rr-P3HT は $\sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示すが, 最近報告されているこれより高い移動度を示す高分子には図 2 の (b) の paracrystalline 構造を持ったものが多い。paracrystalline 構造の検出が可能となったのはシンクロトロン放射光の出現による。導電性高分子のマイクロ構造の解析にシンクロトロン放射光が有用であることは既に, Takano ら⁴⁾ が PEDOT:PSS に適用して証明済みである。PEDOT:PSS は従来の X 線回折法では回折ピークが観測されず無定形とみなされていたが, Spring-8 の放射光を用いることにより微結晶による回折パターンが得られ, 結晶子サイズと電気伝導度との間に明確な相関があることを見出している。

Noriega らはモデル (b) の微結晶の割合を示す尺度として paracrystallinity “g” (ここでは“微結晶性”と訳す) を定義している。図 3 の (a) には各種導電性高分子の g と重合度の関係を示した。結晶性高分子の P3HT, PBTTT および PQT は赤色で, g が大きく微結晶性のものは黒色で, その他は灰色で記載してある。結晶性高分子は重合度と共に g 値が大きくなるが, 重合度 100 程度で頭打ちとなる。一方, それ以外のポリマーはいずれも低い重合度でも g 値は P3HT より大きく微結晶性が高いことが分かる。

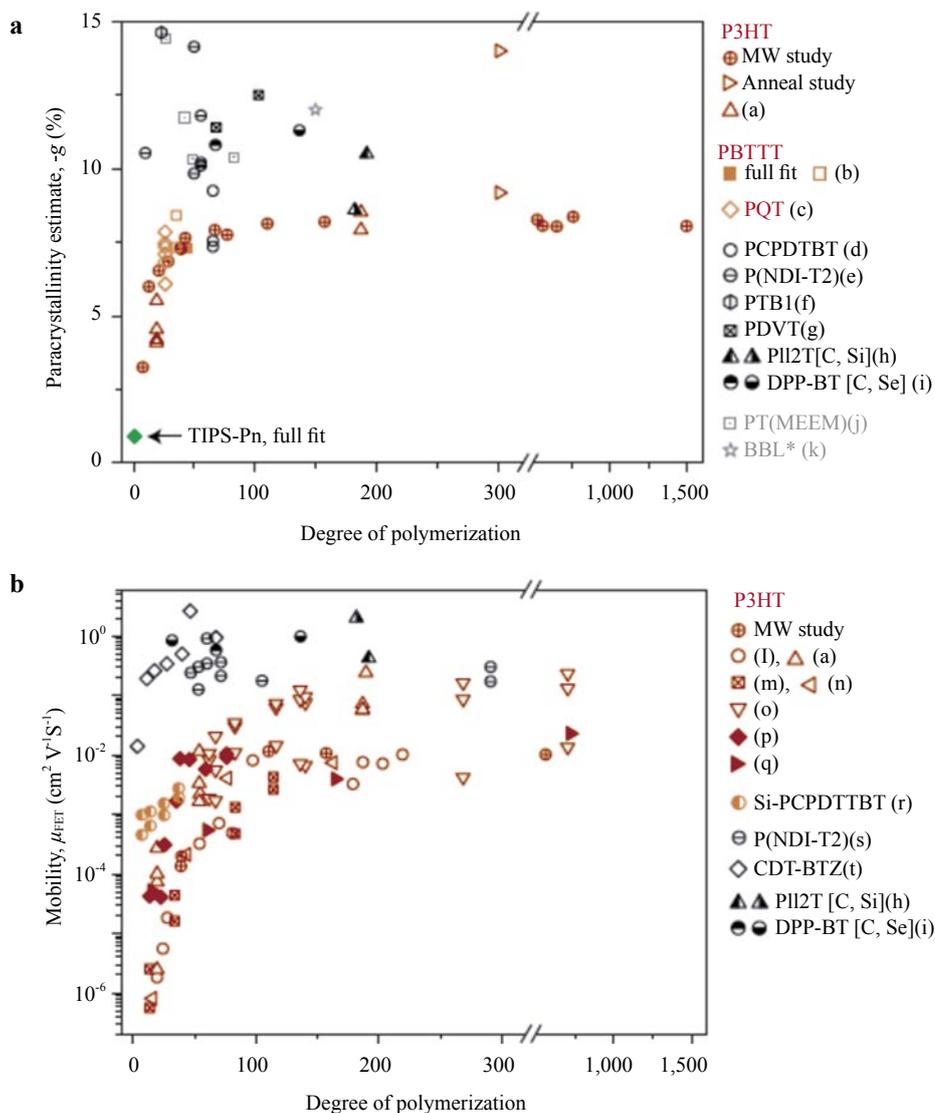


図3 各種導電性高分子の重合度がパラクリスタル性 (a) および移動度 (b) に及ぼす影響

図3の(b)には重合度と移動度の関係を示した。赤色で示した結晶性高分子の移動度は重合度の増加と共に向上するものの、重合度が200前後で頭打ちとなり、 g 値の重合度依存性と同様の傾向を示す。即ち、微結晶性の割合が増加すると共に移動度が向上することになる。一方、黒色あるいは灰色で示した微結晶性及び無定形の導電性高分子はいずれも重合度によらず結晶性高分子より高い移動度を示す。これらの結果からは、移動度の向上には、結晶相ではなく短い分子鎖凝集相 (short-range intermolecular aggregation) とそれらを貫通する高分子量の分子が存在すれば良いことになる。

この結論は非常にユニークで、従来の移動度の向上には結晶化度の向上が必須というコンセプトとは異なり、パラダイム転換とも言うべき画期的なものと考えられる。しかし、最近報告されているホール移動度が $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い移動度を示す導電性高分子は、結晶性を示しかつ、 π - π スタック間距離も 3.58 \AA と短い⁵⁾。Noriega らのモデルが全ての導電性高分子に適用出来るのかさらに検討が必要である。

Noriega らのモデルを理論面からサポートしたのが Gu ら⁶⁾の報告である。ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンのタイ分子生成に用いられる Huang-Brown の考えを P3HT に適用し、理論式から求めたタイ分子の含量と実験から得られた移動度の関係を示したのが次ページの図4である。図中の P3HT_x/y は低分子量 P3HT (平均分子量: $x \text{ kg/mol}$) と高分子量 P3HT (平均分子量: $y \text{ kg/mol}$) とのブレンドであることを示している。横軸のタイ分子含量 (f_{TC}) はブレンド組成を変化させた場合に生成するタイ分子の量を理論式から求めた数値である。この図から、高いキャリア移動には 10^{-3} 以上のタイ分子の存在が必要と結論される。

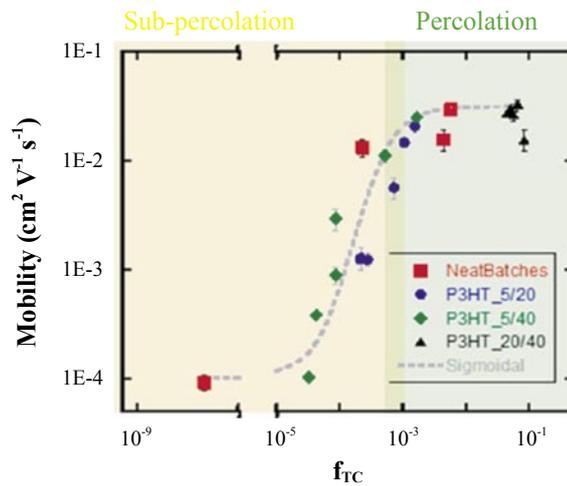


図4 タイ分子の含有量 (f_{TC}) が移動度へ及ぼす影響

Zhao ら⁷⁾は、実験面から Noriega らのモデルを検証している。共役系が切断された DPP-C3 ($M_n \approx 19.7$ kDa) に高分子量の完全共役系 DPP-C0 ($M_n \approx 30.7$ kDa) を 1 wt% 添加するだけで、移動度は 0.05 から 1.14 cm^2/Vs と大幅に上昇することを見出している (図 5)。移動度が向上する要因としては次の 3 種類の機構が考えられる。

- (1) DPP-C0 の添加により、DPP-C3 の結晶性が向上して移動度が上昇した。
- (2) DPP-C0 と DPP-C3 の相分離が起こり、完全共役系で移動度の高い DPP-C0 がキャリアの移動方向に連続相を形成し移動度が向上した。
- (3) 添加した高分子量で高移動度の DPP-C0 が DPP-C3 の微結晶領域をつなぐタイ分子として作用し、移動度が向上した。

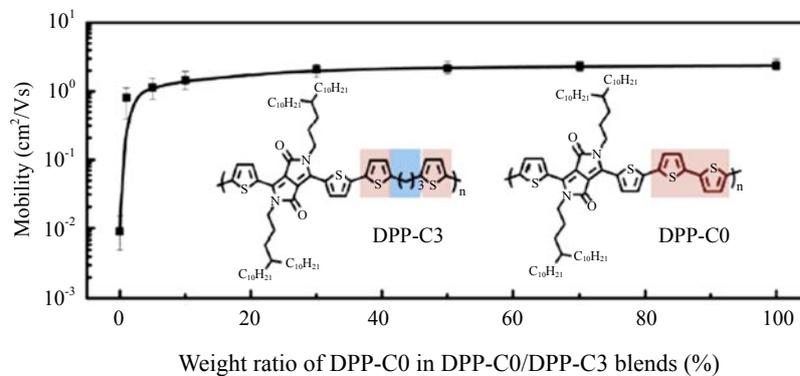


図5 DPP-C0/DPP-C3 ブレンド中の DPP-C0 の重量比とキャリア移動度との関係

これらの 3 つの可能性について解析的に分析し、(3) のタイ分子の存在による移動度の向上と結論付けている。DPP-C0 の添加によるモロフォロジーの変化は小さくまた、結晶性も 30% 低下していることから、(1) の可能性は除外される。また、DPP-C0 の添加量を 5, 10, 30, 50, 70 wt% と増加すると、二次元ラメラ構造から一次元フィブリル構造に変化しさらに、明確な相分離は認められないことより (2) のスキームの可能性も除外される。一方、(3) の可能性に関しては、次のような追加の実験により確認している。チオフェン共役が長鎖アルキル基 (炭素数: 20) で切断された DPP-C20 に対する DPP-C0 の添加が移動度に及ぼす効果を調べた。DPP-C0 の添加量が 3 wt% では移動度は 10^{-5} cm^2/Vs と低く、この値は DPP-C3 に DPP-C0 を 1 wt% 添加した時の値より約 5 桁も低く、同じ値を得るには DPP-C0 を 70 wt% も添加する必要がある。このことは、DPP-C0 の 1 wt% の添加ではキャリア伝導に必要なネットワークを形成できないことを示している。即ち、DPP-C0 はタイ分子として機能していることになり、キャリア移動過程の概念図として図 6 を提案している。

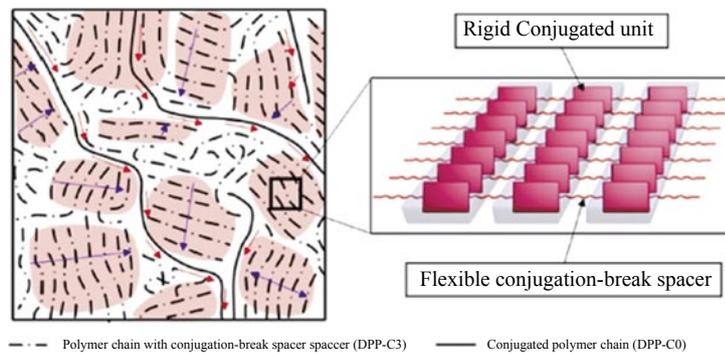


図6 DPP-C0/DPP-C3 混合系のキャリア移動過程の概念図

2. PEDOT:PSS の高導電化

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。市販の 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 (PH1000) 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 4,000 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。また、柔軟性を付与した高導電化 PEDOT:PSS はウェアラブルデバイス用の電極としても注目されているが、いずれの用途においてもさらなる高導電化が求められている。

PEDOT:PSS の添加剤処理による高導電化に関しては優れた総説がある^{8,9)} が、本節では高導電化に顕著な効果を示す代表的な添加剤である有機極性溶媒、界面活性剤、無機プロトン酸及びイオン液体の 4 種類に限定してそれぞれが PEDOT:PSS の電気伝導度に及ぼす影響について考察する。

PEDOT:PSS への添加剤処理による高導電化の機構に関しては大別すると以下の (1) ~ (3) の 3 つの機構が提案されている。

(1) Charge Screening Effects

イオン相互作用をしている PEDOT^+ と PSS^- の間に極性溶媒 ($\ominus \oplus$) が挿入され、 $\text{PEDOT}^+ \cdots \ominus \oplus \cdots \text{PSS}^-$ となりその結果、 PEDOT^+ と PSS^- とのイオン相互作用が低下し、 PSS^- (コイル状の高次構造をとる) により立体構造の規制を受けていた PEDOT^+ の分子鎖がコイル状からより延伸した構造に変化し、キャリア数の増加と移動度の向上が起こり、高導電化が実現する。この機構からは有効な有機溶媒は極性の大きなものであることになる。溶媒の極性に関係したものとしては双極性モーメントということになるが、表 3 に示したように溶媒の双極子モーメントと処理後の電気伝導度との相関は必ずしも明確ではなく、むしろ比誘電率との相関が強い。比誘電率は極性の大きさを表す指標として適切なのか若干の疑問が残る。比誘電率は単位体積あたりの分子の双極子モーメントと熱運動のエネルギーの比が大きい程分極が起きやすく、比誘電率も大きくなる。水の比誘電率が大きいのは分子の双極子モーメントが大きいことに加え、多数の分子が水素結合で連なることで実効的に双極子モーメントの大きな 1 個の分子としてふるまうためである。有機極性溶媒はこの導電化機構に対応した添加剤であり、比誘電率と電気伝導度とは正の相関が認められる。

(2) Proton Transfer to PSS^-

希硫酸などの低濃度の無機プロトン酸は解離した H^+ が PSS^- と反応して PSSH となり、 PEDOT^+ は HSO_4^- で中和される。イオン中和剤として作用する HSO_4^- は低分子で、高分子量でコイル状の PSS^- に比較し PEDOT^+ が動きやすくより直線性を持った形態 (繊維状) をとることが可能となる。 PEDOT^+ が繊維状になることによる移動度が大幅に上昇すると同時にドーピング率 (キャリア数) も増加し、PEDOT:PSS の高導電化が可能となる。

(3) Ion Exchange

イオン液体はカチオン成分とアニオン成分の電荷分離が容易に起こり、アニオン成分は PEDOT:PSS の PSS^- とイオン交換する。 PEDOT^+ の動きを抑制していた PSS^- が低分子のアニオン成分に替わることにより PEDOT^+ の直線性

が可能となり、移動度の上昇及びキャリア数の増加により電気伝導度の向上が図られる。

以上、添加剤処理による PEDOT:PSS の電気伝導度の向上に関するメカニズムを簡単に紹介した。いずれのケースでも、添加剤処理による移動度の大幅な向上とキャリア数（ドーピング率）の若干の増加が電気伝導度の向上につながっている。また、添加剤処理により導電機構はホッピング伝導からバンド伝導へと変化している。

添加剤処理により PEDOT:PSS の構造は変化しているわけであるが、高導電化の要因となっている PEDOT:PSS の構造変化は以下のように纏められる。

<一次構造の変化>

- ① PEDOT のベンゼノイド構造からキノイド構造への変化。即ち、 π 共役系の伸長
- ② キャリアはポーラロンからバイポーロンへ変化

<二次構造の変化>

- ① π - π スタック間距離の短縮
- ② 結晶性の向上
- ③ ラメラ構造の発達

<三次構造の変化>

- ① PSS 量の低下
- ② PEDOT rich 領域の結合
- ③ 形態が粒状から繊維状に変化

これらの変化は独立したものではなく、相互に関連しており例えば、PEDOT のベンゼノイド構造からキノイド構造への変化が結晶性を向上させ、 π - π スタック間距離の短縮につながりさらに、形態を粒状から繊維状に変化させている。

次に、PEDOT:PSS の高導電化に有効な代表的な添加剤である有機極性溶媒、界面活性剤、無機プロトン酸及びイオン液体の 4 種の添加剤についてそれぞれの特徴をみてゆく。

2.1 有機極性溶媒処理による PEDOT:PSS の高導電化

当初高導電化に有効な有機極性溶媒としては DMSO や EG に代表される高沸点溶媒が有効とされていた。高沸点であることから乾燥時の条件（温度、時間、速度など）が大きな要因となると考えていた。温度にもよるが、100 °C 前後の温度では沸点が高い程乾燥には時間がかかり、結晶が形成する時間を充分にとることが出来るので結晶性の向上につながると考えていた。しかし、MeOH でも高導電化が達成できることが報告され、この考え方は変更せざるを得なかった。但し、有機極性溶媒による高導電化のメカニズムは Charge Screening Effect であることは多くの報告で指摘されていることである。表 2 に高沸点極性溶媒の代表例である EG と低沸点極性溶媒の代表例である MeOH で PEDOT:PSS を処理した場合の効果をまとめて示した。EG の場合は PH1000 の水分散媒に EG を添加しているが、MeOH の場合には、PH1000 を予め基板にスピンコートしてフィルムを作製し、そのフィルムに MeOH を滴下する (Drop) あるいはフィルムを MeOH に直接浸漬する (Dip) または両者を組み合わせている。いずれのケースでも処理後の電気伝導度に大きな差は無く 1,400 S/cm 前後であり、形態も球状の粒子である。

表 2 PEDOT:PSS への極性溶媒の添加効果

添加極性溶媒の種類		沸点	比誘電率	Max.σ (S/cm)	処理後の形態	備考	文献
高沸点	EG	197	41.4	1,418	Spherical Grain	<ul style="list-style-type: none"> • PEDOT の再配列による結晶性の向上 • 移動度の大幅な上昇 • PSS の再配列 	①
低沸点	MeOH	64	33	1,362	Spherical Grain	<ul style="list-style-type: none"> • PSS の除去率 = 35% • アルコールの種類が σ に及ぼす効果：比誘電率が高いほど σ は上昇 MeOH > EtOH(25.3) > IPA(19.9) > BuOH (17.8) • 添加方法：Drop + Dip が最大の σ を与える。 Drop + Dip > Dip + Drop > Drop > Dip 	②

① Y.H. Kim et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011)

② D.Alemu et al., *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9662 (2012)

MeOH 以外のアルコールとして EtOH, BuOH 及び IPA を検討しているが、得られる電気伝導度は用いたアルコール類の比誘電率（表 3）と正の相関があり、検討したアルコール類の中でも 33 と最も高い比誘電率を持った MeOH が最も高い電気伝導度を示す。添加方法の検討もされており、Drop + Dip 法が最も高い電気伝導度を示す。また、MeOH 処理により約 35% の PSS が除去される（表 3）。添加方法の違いにより電気伝導度が異なってくることは、後処理のプロセスの重要性を示している。さて、比誘電率の観点からは H₂O が最も高い 80 という値を示すのにも拘わらず、水洗浄では必ずしも電気伝導度を示さない。例えば、DeLongchamp ら¹⁰⁾ は、Baytron P を用いてスピコート法で作製したフィルムを水洗することにより PSS の 40 ~ 50% が除去され、電気伝導度は 0.4 S/cm から 0.6 S/cm と 50% 向上することを報告している。一方、Kim ら¹¹⁾ は、Baytron P に準じた重合法で作製した PEDOT:PSS を限界ろ過で精製し DMSO 処理することにより 1,900 S/cm という高い電気伝導度を得ている。

表 3 H₂O 及び有機溶媒の比誘電率と双極子モーメント

	比誘電率	双極子モーメント (D)
H ₂ O	80	1.85
DMSO	47	3.9
EG	41	~ 0
MeOH	33	1.66
EtOH	25	1.66
IPA	20	1.66

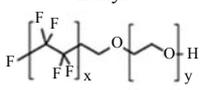
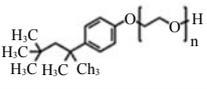
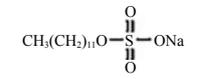
(出典) 日本化学会編, 化学便覧・基礎編 II, 丸善, P.619, 改訂 5 版 (2004)

2.2 界面活性剤処理による PEDOT:PSS の高導電化

PEDOT:PSS の高導電化に寄与する界面活性剤の例は表 4 に示すように比較的限定されておりまた、電気伝導度の向上効果はそれほど顕著ではない。非イオン性の界面活性剤である Zonyl 及び Triton はそれぞれに片末端に親水性基と嵩高い疎水性基を持ち、疎水性基と PEDOT⁺ (疎水性) と親水性基と PSS⁻ (親水性) がそれぞれ相互作用する Charge Screening Effects によって高導電化がするものと考えられる。添加剤として界面活性剤を用いる利点として、系内に残存した界面活性剤が可塑剤として作用し、高導電化と同時に柔軟性も付与することができる点がある¹²⁾。高導電化と柔軟性の付与の両者を満足させる添加剤として 2.4 で述べるイオン液体があるが、イオン液体と比較して

界面活性剤には毒性（安全性）の問題が無い。

表 4 PEDOT : PSS の界面活性剤による後処理効果

添加界面活性剤の種類	相乗効果のある極性溶媒	処理後の形態	Max.σ (S/cm)	備考	文献
Zonyl 	DMSO	Fibril	50Ω/□	<ul style="list-style-type: none"> • DMSO を 5% 添加した PH1000 に 0.01% の Zonyl を添加したものが σ の最大値を与える。 • Zonyl の添加により、EG 添加系と同様に疎水性が増大する。 	①
Tnition X-100 	MeOH	Fibril	830	<ul style="list-style-type: none"> • 界面活性剤の添加と MeOH 洗浄の効果は EDOT : PSS のグレードに依存しない。 • Nanofibril の生成は界面活性剤の添加効果で、MeOH 洗浄の影響はない。 	②
SDS 	—	Fibril	~ 1,300	<ul style="list-style-type: none"> • 後処理法が σ に及ぼす影響： Blending + Dipping > Dipping > Blending • Blending により PEDOT : PSS の confirmation change が起こり一方、Dipping によりフリーの PSS が除去される。 	③

① M.Vosgueritchian et al., *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 421 (2012)

② J.Y.Oh et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, **6**, 6954 (2014)

③ C.Yeon et al., *RSC Adv.*, **7**, 5888 (2017)

2.3 無機プロトン酸処理による PEDOT:PSS の高導電化

無機プロトン酸の代表例として硫酸と硝酸の添加効果についてその特徴を表 5 にまとめた。硫酸に関しては Xia ら¹³⁾ が 1M H₂SO₄ を 160℃ に加熱した PEDOT:PSS フィルムに滴下することにより ~ 3,000 S/cm の高い電気伝導度が達成できることを報告し、高導電化機構として Proton Transfer to PSS⁻ を提案している。

Kim ら¹⁴⁾ は、PEDOT:PSS フィルムを硫酸に浸漬し、硫酸濃度と電気伝導度の関係を検討し、次の結果を得ている。

- ① 98% の濃硫酸に浸漬することにより 4,380 S/cm と高い電気伝導度を持ったものが得られる。
- ② 硫酸濃度と電気伝導度及び結晶化度が正の相関がある。
- ③ 硫酸濃度が 50% と 80% の間で、電気伝導度及び結晶化度が大きく変化する。従って、この間でキャリア数及び移動度も大きく変化する。

濃度 100% のトリフルオロメタンスルホン酸を用いても洗浄後の PEDOT:PSS 膜からはフッ素が検出されなかったことより、濃硫酸は極性溶媒としてのみ作用するし、Charge Screening Effects 機構による高導電化であると結論している。Yeon ら¹⁵⁾ は 14 M 濃硝酸 (70 wt%) を用いて Kim らと同様の結果を得ている。

表 6 には MeOH、濃硫酸及び濃硝酸処理による PSS の除去率と処理後の電気伝導度を示した。PSS の除去率と電気伝導度には正の相関がある。特に、濃硫酸及び濃硝酸処理により 60% 以上の PSS が除去され、電気伝導度は 4,000 S/cm を越える。PSS の除去率に関しては、Ouyang ら¹⁶⁾ の PEDOT:PSS (PH1000) に DMSO を添加し室温で徐々に H₂O 及び DMSO を揮発させた場合、透明なフリー PSS が約 80% 分離するとした結果と比較的良く一致している。

表 5 PEDOT : PSS の無機プロトン酸による後処理効果

	PSS の除去割合 (%)	Max.σ (S/cm)	処理後の形態	処理条件他	文献
1.5 M H ₂ SO ₄	N.D.	3,065	N.D.	<ul style="list-style-type: none"> • PEDOT : PSS フィルム (160℃の加温) に硫酸水溶液を滴下, H₂SO₄ 濃度が 1.5 M 付近で σ の上昇は飽和 • 処理後のフィルムは PSS 量は減少し, ベンゼノイドからキノイドへの変化が認められ, σ は 2 ヶ月間目立った変化なし。また, SO₄⁻ の存在が確認された。 	①
18 M H ₂ SO ₄ (100 wt%)	70	4,380	Fibril	<ul style="list-style-type: none"> • PEDOT : PSS フィルムを H₂SO₄ に浸漬 • H₂SO₄ 濃度が 80 wt% 以上で顕著な結晶性と σ の向上が認められ, キャリア数及び移動度も大幅に向上 • 処理後のフィルムには SO₄⁻ は存在しない 	②
14 M HNO ₃ (70 wt%)	60	3,964	Fibril	<ul style="list-style-type: none"> • 70 wt%HNO₃ は市販品の最大濃度 • PEDOT : PSS フィルム上へ HNO₃ を滴下 (室温) • 結晶性の向上及び共役長の延伸 • 処理後も N 含有量は増加せず 	③

① Y.Xia et al., *Adv. Mater.*, **24**, 2436 (2012)

② N.Kim et al., *Adv Mater.*, **26**, 2268 (2014)

③ C.Yeon et al., *Adv., Electron. Mater.*, **1**, 1500121 (2015)

表 6 メタノール及び無機プロトン酸による PSS 除去率と電気伝導度

処理材の種類	PSS の除去率 (%)	処理後の電気伝導度 (S/cm)	文献
MeOH	35	1,342	①
14 M HNO ₃ (70 wt%)	60	4,100	②
H ₂ SO ₄ (100 vol%)	70	4,380	③

① D.Alemu et al., *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9662 (2012)

② C.Yeon et al., *Adv., Electron. Mater.*, **1**, 1500121 (2015)

③ N.Kim et al., *Adv Mater.*, **26**, 2268 (2014)

2.4 イオン液体処理による PEDOT:PSS の高導電化

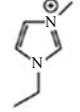
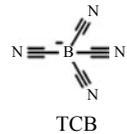
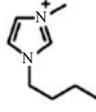
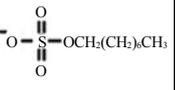
イオン液体は高いイオン伝導度, 広い電位範囲, 実質的にゼロの蒸気圧, 難燃性などの特長を有し, 電池やキャパシタなどの電気化学デバイスの電解液として広く検討されている。

このようにイオン液体は興味ある特性を持つが, このイオン液体を PEDOT:PSS の水分散液に添加すると, 得られるフィルムの電気伝導度が大幅に向上することは既に 2007 年に Döbbelin ら¹⁷⁾ により報告されている。PEDOT:PSS として Baytron P-V4 を用い, イオン液体として 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate を添加して, 136 S/cm と高い電気伝導度を持ったフィルムを得ている。無添加の場合の 14 S/cm の約 10 倍である。

Badre ら¹⁸⁾ は高導電グレードの PH 1000 を用い, 水分散液に 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (EMIM・TCB) を添加し, スピンコートして作製したフィルムを 120 °C で熱処理し, 2,500 S/cm と非常に高い電気伝導度を達成している。このフィルムは 200 nm 以下の膜厚では透明性も 98 % と良好で, 透明導電膜の ITO を代替できるレベルである (表 7)。Izarra ら¹⁹⁾ は, イオン液体のアニオンとカチオンの結合エネルギーが小さい程添加による電気伝導度の向上割合が高いことを見出し, PSS- とイオン液体のアニオンとのイオン交換に基づく高導電化であると結論付けている。

Y. Wang ら²⁰⁾ は、イオン液体として 1-butyl-3-methylimidazolium octyl sulfate を PEDOT:PSS に添加することにより高導電 ($\sigma \sim 5,000$ S/cm) で柔軟性 (伸び > 100%) を持った自立膜を得ている。さらに水添 SEBS シート上にイオン処理した PEDOT:PSS を塗布して高導電 (> 100 S/cm) を維持しながら 500% 以上の伸びを達成している。高い電気伝導度と良好な柔軟性・透明性を有しかつ生体適合性も良好なことから、生体情報のセンシングに有用な歪センサなどへの応用が考えられる²¹⁾。

表 7 PEDOT : PSS へのイオン液体の添加効果

イオン液体の種類		Max. σ (S/cm)	処理後の形態	備 考	文 献
カチオン	アニオン				
 EMIM	 TCB	1,280	Fibril	<ul style="list-style-type: none"> • TCB の添加量と共に σ は上昇するが、2.0 wt% 以上では粘調となり、一部析出してくる。 • PDMS 基板にコーティング → 延伸: > 1,000 S/cm の高い σ を維持しながら 180% まで延伸可能 	①
		2,100	Nanofiber	<ul style="list-style-type: none"> • PEDOT⁺: PSS⁻ と EMIM⁺: X⁻ との反応性は TCB > TCM (tricyanomethanide) > ES(ethylene sulfate) > Cl の順で、n スタック間距離はこの順に低下しました、ナノファイバーの生成量はこの順に増加する。 	②
		~ 5,000	Fibril	<ul style="list-style-type: none"> • 左記のイオン液体の添加により高導電 ($\sigma \sim 5,000$ S/cm) で柔軟性 (伸び > 100%) のある自立膜を得ている。さらに水添 SEBS シート上にイオン処理した PEDOT : PSS を塗布して高導電 (> 100 S/cm) を維持しながら 500% 以上の伸び達成している。 	③

① M.Y.Teo et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 819 (2017)

② A.Izarra et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5357 (2018)

③ Y.Wang et al., *Sci. Adv.*, **3**, e1602076 (2017)

以上、各種の添加剤による PEDOT:PSS の結果は以下の様にまとめることが出来る。

- (1) 添加剤処理によって得られる PEDOT:PSS が 3,000 S/cm 以下の場合には、フィブリル状あるいは粒状といった形態の違いと電気伝導度の間には必ずしも明確な相関はないが、電気伝導度が 3,000 S/cm 以上のものはフィブリル状の形態を持つ。
- (2) 情報量が少ないものの、添加剤処理による PSS の除去率と結晶性及び電気伝導度には明確な正の相関があり、PSS 除去率が大きくなるほど結晶性及び電気伝導度共に向上する。但し、PSS の除去の際に PEDOT の一部(低分子量、非晶性など²¹⁾ が溶解除去されている可能性も考慮する必要がある。

3. PEDOT:PSS 以外の PEDOT 系の高導電化

PEDOT:PSS 以外の PEDOT 系での高導電化は顕著であり、PEDOT:PSS の最高の電気伝導度の数倍も高い値を持つものが報告されている。ここでは、その代表的なものを化学酸化重合法及び o-CVD 法で得られた低分子ドーパントがドーピングした PEDOT 系について紹介する。

3.1 化学酸化重合法により得られる高導電性 Tos-PEDOT

ここでは、Gueye ら²²⁾ による硫酸処理に関する系統的な研究報告を紹介する。39.1 mol% という高いドーピング量や 5,400 S/cm という高導電性など興味ある結果が報告されている。

PEDOT は一般的な化学酸化重合あるいは電気化学重合とは異なり、どちらかと言うと気相重合に近い方法で合成

している。酸化剤として $\text{Fe(III)}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_3$ 、重合速度抑制剤として PEG-PPG-PEG の 3 元ブロック共重合体及びモノマー (EDOT) からなるエタノール溶液をスピコート方でガラス基板上に塗布し 70 °C で乾燥後エタノールで洗滌する。このようにして得られた PEDOT を “PEDOT:OTf”, 上記のエタノール溶液に N-メチルピロリドン (NMP) を添加した場合には “PEDOT:OTf-NMP” とそれぞれ略記する。PEDOT:OTf 及び PEDOT:OTf-NMP のフィルムを硫酸水溶液 (PH = 1) に 30 分浸漬し、その後 120 °C で乾燥したものをそれぞれ “PEDOT:Sulf” 及び “PEDOT:Sulf-NMP” と略記する。

上記の重合の特徴は、PEG-PPG-PEG の 3 元ブロック共重合体は重合速度抑制剤を作用すると記されているが、Fabretto ら²³⁾の気相重合法による PEDOT 合成の報告では、ブロック共重合体は酸化剤 (Fe(III)tosylate) の結晶化を防止し、重合系を液体状態に保持する役割があるとされている。いずれにしてもブロック共重合体は、重合速度の抑制剤及び酸化剤の結晶化防止剤の両方の役割をしていると考えられる。

< PEDOT:OTf-NMP の特徴：NMP の添加効果 >

EDOT:OTf-NMP の特徴、即ち NMP の添加効果であるが、列挙すると以下の通りである。

- ① NMP の添加により重合速度が低下することを確認している。同じく重合速度抑制剤としての PEG-PPG-PEG の添加とあいまってその効果が表れている。重合がゆっくりと進行することにより化学構造の規則性が上昇し、結晶性の向上に寄与している。
- ② NMP の添加により電気伝導度は未添加系の 1,100 S/cm から 3,600 S/cm と 3 倍以上向上する (図 7)。
- ③ XPS より得られたドーピング率は 25.6 mol% で、NMP 未添加系の 27.8 mol% と良く一致している。
- ④ GIWAXS (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 法により結晶子サイズは 5 nm で、未添加系の 4 nm より大きく、また、ラメラ構造のサイズも 9 nm で、未添加系の 7.5 nm より増加している。
- ⑤ HRTEM (High Resolution TEM) 写真より、結晶ドメインがアモルファス領域に包まれた Core-Shell 構造を形成していることが分かる (図 8)。結晶ドメインの一辺の長さは約 6 nm で、この値は GIWAXS で得られた結晶子サイズの 5 nm と比較的良い一致をしている。これを EDOT モノマーの大きさの 2.72 Å で割ると 23 となり、結晶ドメインの一辺は 23 個の EDOT モノマーに相当する。このことから、PEDOT の重合度は 23 前後と推定されるが、この値は従来 PEDOT:PSS などと推定されていた重合度の 10 ~ 15 よりやや大きい。

以上の結果から、NMP の添加により、EDOT の重合速度が低下し、生成する PEDOT の結晶性が向上し、高い電気伝導度が達成されることが考えられる。

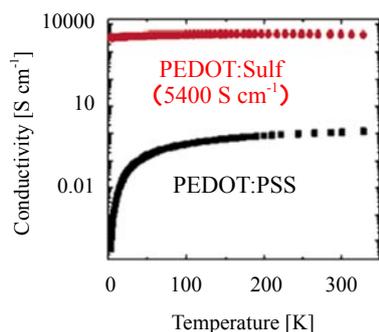


図 7 PEDOT:Sulf-NMP 及び PEDOT:PSS の電気伝導度の温度依存性

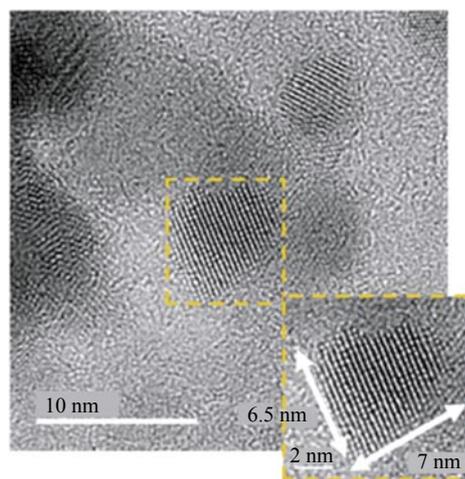


図 8 PEDOT:OTf-NMP の HR-TEM のイメージ。挿入図は拡大したもの。

< PEDOT:Sulf-NMP の特徴：硫酸処理の効果 >

PEDOT:Sulf-NMP の特徴、即ち PEDOT:OTf-NMP に対する硫酸処理の効果、は以下の通りである。

- ① 電気伝導度は処理前の 3,600 S/cm から 5,400 S/cm と大幅に向上する (図 7)。PEDOT:PSS を硫酸処理したものの最高の電気伝導度である 4,380 S/cm をも凌駕している。

- ② ドーピング率は処理前の 25.6 mol% より 39.1 mol% と大幅に高くなっている。この値は PEDOT 系で報告されている最も高いドーピング率である。
- ③ イオン中和剤である CF_3SO_3^- イオンの大部分が HSO^- に置き換わっている。同様の結果は PEDOT:PSS 系でも報告されている。
- ④ 結晶及びラメラのサイズそれぞれ 5.5 nm 及びラメラ 10 nm で、未処理品の 5 nm 及び 9 nm と大差なく、硫酸処理による結晶性の向上は限定的である (図 8)。
- ⑤ 電気伝導度の温度依存性は金属的で、 $T = 0 \text{ K}$ でもゼロとはならず高い電気伝導度を保持している (図 7)。導電機構として Sheng が提案している Fluctuation Induced Tunneling 機構が実験結果と良い一致をしているとし、その解析結果から PEDOT:Sulf-NMP の結晶領域での固有の電気伝導度は 88,000 S/cm 程度と推定している。PEDOT:PSS の電気伝導度は $T = 0 \text{ K}$ でゼロとなり、熱活性型の Variable-Range-Hopping 型の導電機構である。

< NMP 以外の高沸点有機溶剤の添加効果 >

NMP 以外の重合速度抑制剤として DMSO や DMF も有効である。これらの高沸点有機溶媒はいずれも PEDOT:PSS 系に添加して相分離を促進し、高導電化に有効なものでもある。

3.2 気相重合法による高導電化 CI-PEDOT

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 3,000 S/cm 以上の高導電性 PEDOT 膜が得られる¹⁵⁾。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ふ。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) の存在がマイ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。

Kim ら²⁴⁾ は FeCl_3 または Fe (III) tosylate を酸化剤とした気相重合法で、それぞれ 2,000 S/cm および 4,500 S/cm と高い電気伝導度を示す PEDOT を得ている。特に、 FeCl_3 を酸化剤として用いた系では針状結晶が生成している。さらに、Cho ら²⁵⁾ は Si 基板上にフォトリソグラフィ法で作成した 100 nm 幅の溝を鋳型とし、 FeCl_3 を酸化剤として気相重合することにより 8,700 S/cm という高い電気伝導度を持ったナノワイヤー状の単結晶 PEDOT を得ている。

気相重合法は酸化剤を基板に塗布し、そこにモノマー蒸気を導入することにより、基板上で酸化重合を行う方法である。水や有機溶媒を使用しない乾式法であるので、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の利点を有している。気相重合法で得られる PEDOT が高結晶性で高い電気伝導度を示す理由については不明である。しかし、化学酸化重合法に比較するといくつかの点で相異があり、重合は次の順に進行すると考えられる (図 9)。

- ① 酸化剤を基板に塗布後、乾燥する：酸化剤はモノマーに溶解して一定の流動性を保持している。また、上記の Cho らの方法ではキャピラリー効果により部分的な配向状態を持っていると考えられる。
- ② モノマー蒸気が固体の酸化剤と接触し重合が進行する：酸化剤濃度は重合進行中は常に一定でかつ低いので、重合反応が温和な条件で進行する。また、モノマー蒸気の下で重合が進行するので、モノマー蒸気によるアニーリング効果が考えられる。
- ③ 一定の流動性を持った酸化剤の一部が毛細管現象により生成した PEDOT の表面に移行して重合反応が継続する：生成した PEDOT の表面で重合が進行するので、生成 PEDOT を鋳型とする固相重合が起こっていると考えられる。

即ち、モノマー蒸気一定でさらに、モノマー蒸気によるアニーリングを受けながら固相重合反応が進行していると考えられる。これらの

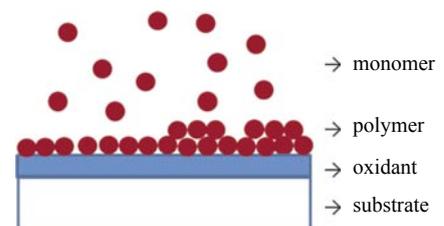


図 9 気相重合法の概念図

効果により生成 PEDOT は立体規則性が高く、高配向で高分子量であることより高い電気伝導度を示すと推定される。

おわりに

導電性高分子の移動度の向上及び PEDOT 系の高導電化について最近の開発動向を紹介した。読者として導電性高分子に関してはある程度の知識があることを前提に記述したので、略語等分かりづらい内容があったかも知れないが、ご容赦頂きたい。

PEDOT:PSS あるいは PEDOT:PSS 以外の高導電化に関する方法に関してはほぼ出尽くした感があるが、上記に述べたような他の導電性高分子あるいはカーボンナノチューブ (CNT)、グラファイトの様な π 共役系のソフトカーボンとの組み合わせが新規な開拓分野として残っているように思われる。例えば、Hu ら²⁶⁾ は、PEDOT:PSS/CNT ナノコンポジットで高導電化および耐熱性の向上を果たしている。

導電性高分子の高導電化と移動度の向上は一体のものであるが、なぜか本節で述べたような移動度の向上モデルが高導電化に繋がっていない。高導電化の結果、移動度の大幅な向上が達成されているが、移動度の向上モデルに基づいた高導電化の試みは報告がない。例えば、PEDOT:PSS に高分子量のポリアニリンを添加し、ポリアニリンを PEDOT リッチな金属的な電気伝導度を持った領域を繋ぐタイ分子として使うなどの考え方である。

文 献

- 1) F. Liu et al., *Adv. Mater.*, **33**, 2100830 (2021)
- 2) R. J. Kline et al., *Macromolecules*, **38**, 3312 (2005)
- 3) R. Noriega et al., *Nature Mater.*, **12**, 1038 (2013)
- 4) T. Takano et al., *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012)
- 5) I. Kang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14896 (2013)
- 6) K. Cu et al., *ACS Macro. Lett.*, **7**, 1333 (2018)
- 7) Y. Zhao et al., *Chem. Mater.*, **27**, 7164 (2015)
- 8) H. Shi et al., *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500017 (2015)
- 9) M. N. Gueye et al., *Prog. Mater. Sci.* **108**, 100616 (2020)
- 10) D. M. DeLongchamp et al., *Langmuir*, **21**, 11480 (2005)
- 11) S. Kim et al., *Adv. Mater.*, **28**, 10249 (2016)
- 12) S. Savagatrup et al., *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 427 (2015)
- 13) Y. Xia et al., *Adv. Mater.*, **24**, 2436 (2012)
- 14) N. Kim et al., *Adv. Mater.*, **26**, 2268 (2014)
- 15) C. Yeon et al., *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500121 (2015)
- 16) L. Ouyang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 19764 (2015)
- 17) M. Dobbelin et al., *Chem. Mater.*, **19**, 2147 (2007)
- 18) C. Badre et al., *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2723 (2012)
- 19) A. Izarra et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5375 (2018)
- 20) Y. Wang et al., *Sci. Adv.*, **3**, e1602076 (2017)
- 21) X. Fan et al., *Adv. Sci.*, **6**, 1900813 (2019)
- 22) M. N. Gueye et al., *Chem. Mater.*, **28**, 3462 (2016)
- 23) M. V. Fabretto et al., *Chem. Mater.*, **24**, 3998 (2012)
- 24) N. Kim et al., *Adv. Mater.*, **19**, 3501 (2007)
- 25) B. Cho et al., *Nano lett.*, **14**, 3321 (2014)
- 26) X. Hu et al., *Chem. Mater.*, **26**, 6293 (2014)