

# 自己ドーピング型電導性高分子とシリカとの ハイブリッド導電膜の開発

## Development of Hybrid Conducting Film Composed of Self-Doped Polymer with Silica

久保雅敬<sup>1)</sup> 唐渡誠<sup>2)</sup> 宇野貴浩<sup>2)</sup> 伊藤敬人<sup>2)</sup>  
Masataka Kubo<sup>1)</sup> Makoto Towatari<sup>2)</sup> Takahiro Uno<sup>2)</sup> Takahito Itoh<sup>2)</sup>

### キーワード

自己ドーピング型ポリマー、透明導電膜、ゾルーゲル

#### 1. はじめに

透明導電膜は、液晶パネルをはじめ、有機EL表示素子、有機薄膜太陽電池、あるいは、有機薄膜トランジスタなどのような次世代エレクトロニクスデバイスにとっても必須の電子材料である。これまでのところ、透明導電膜は、酸化インジウムスズ (ITO) が使用されている。しかし、インジウムは希少金属 (レアメタル) であり、資源埋蔵量に限りがある。しかも、中国などの特定の国に偏在していることから、近年は価格の高騰化が進んでおり、将来の安定供給が保障されているものではない。このような背景から、各種電子部品からのインジウム回収技術が発展しているが、一方で、ITO 代替材料の探索が行われている。ITO の代替材料として注目されているのが酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンなどのような金属酸化物化合物であるが、導電性高分子に着目した研究も進められている。

ITO 代替材料としての導電性高分子で最も開発が進んでいるのが、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) である。PEDOT はポリス

チレンスルホン酸 (PSS) をドーパントとすることで、水分散性が向上し、1988年にドイツのBAYER社からBAYTRONの名称で市販されている (図1)。BAYTRONは、塗布性能に優れ、安定な電導性を示すものの、低い導電性や水溶性に起因する耐久性が課題となっている。

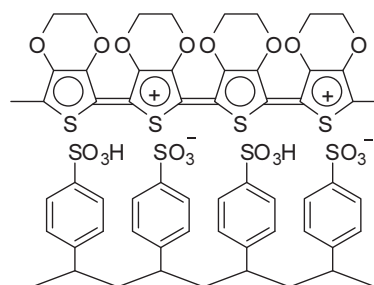


図1 BAYTRONの化学構造

我々は、これまでに、極性官能基を有するπ共役高分子がシリカと均一なハイブリッドを形成することを見出している<sup>1)</sup>。そこで本研究では、π共役構造を有する電導性高分子をシリカとハイブリッド化することで、高い電導性と高い耐久性を兼ねそなえた新しい電導膜を開発することにした。具体的には、外部ドーパン

1) 三重大学大学院地域イノベーション学研究所 Graduate School of Regional Innovation Studies, Mie University

2) 三重大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Mie University

トが存在しなくても電導性を有する自己ドーピング型高分子を調製し、シリカとハイブリッド化することを考えた。特に、チオフェン環がシクロペンタンに縮重した構造を有するポリシクロペンタジチオフェン (PCPDT) は、透明なドーピング状態と高い電気伝導性を兼ね備えており、近年注目されている電導性高分子である。本報では、PCPDT にスルホアルキル基を導入した水溶性 PCPDT 誘導体 **1** の合成とシリカとのハイブリッド化反応について述べる (図2)。ポリマー**1** には、ドーパント部位であるスルホン酸基が1分子中に二つ存在しており、高い電気伝導性の発現が期待される。しかも、スルホン酸基はシリカ中のシラノール官能基との間で静電的な相互作用が発現するので、シリカと均一なハイブリッドを形成することが期待される。

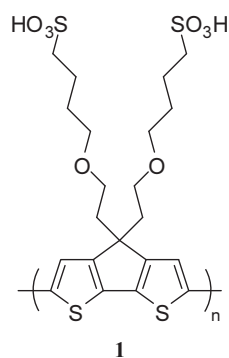


図2 PCPDT 誘導体 **1** の化学構造

## 2. 実験および結果

### 2. 1 ポリマー**1** の合成

ポリマー**1** の合成経路を図3に示す。文献<sup>2)</sup>記載の方法で調製した無置換のシクロペンタジチオフェン (CPDT) を出発物質とし、ヒドロキシ基が保護されたブromoエタノールとの縮合反応とそれに引き続く脱保護反応により、二つのヒドロキシエチル基をCPDTに導入した。さらに、水素化ナトリウム存在下で1,4-ブタンスルトンとの反応を行い、水溶性のCPDTスルホン酸ナトリウムモノマーを得た。このナトリウム塩を水に溶解させ、塩化鉄(III)を用いて化学酸化重合を行った。生成したポリマーはメ

タノール沈殿によって単離し、ヒドラジンで脱ドーピングを行った。さらに、ポリマーを蒸留水に溶解させ、透析を5日間行うことで低分子量成分を除去した。最後に、陽イオン交換樹脂 (Dowex HCR-W2) を用いて、スルホン酸ナトリウム塩部位をスルホン酸へと変換し、凍結乾燥することで、金属光沢を有する黒色固体として目的ポリマーである**1**を得た。

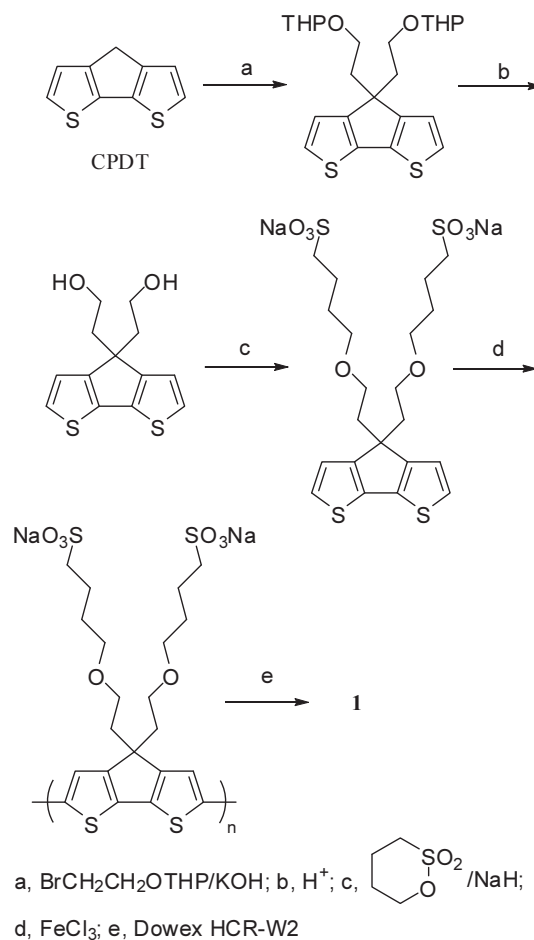


図3 PCPDT 誘導体 **1** の合成経路

### 2. 2 ポリマー**1** の溶解性

得られたポリマー**1**の種々の溶媒への溶解性を調べた。その結果、ポリマー**1**は、テトラヒドロフラン (THF)、アセトン、クロロホルムなどのような低極性溶媒には全く溶解しなかったが、ジメチルスルホキシド (DMSO) やメタノールなどの極性溶媒に溶解した。特に、水に対しては高い溶解性を示した。このことから、

PCPDT に導入した二つのスルホプトキシエチル基の存在によって、溶解性が向上したことがわかった。

## 2. 2 ポリマー1の光学的・電子的性質

一般に、自己ドープ型電導性ポリマーなどのπ共役高分子は、ドープ状態になると未ドープ状態と比較して、紫外・可視吸収スペクトルが大きく変化する。それは、ドーピングによって主鎖の電子構造が大きく変化するためであると説明されている。図4には、ポリマー1及びその未ドープ状態に相当するイオン交換前の前駆体ポリマーであるスルホン酸ナトリウム塩の紫外・可視吸収スペクトルを示す（溶媒：水）。未ドープ状態（ナトリウム塩）では、PCPDTに特有な585 nm付近に最大吸収波長を有するスペクトルを示しているのに対し、ドープ状態にあるポリマー1では、吸収が近赤外領域にシフトしている。このことから、側鎖のスルホン酸ナトリウム塩部位がスルホン酸に変換されることで、主鎖へのプロトン化（ドーピング）が起こり、主鎖の電子構造が大きく変化していることが確認できた。

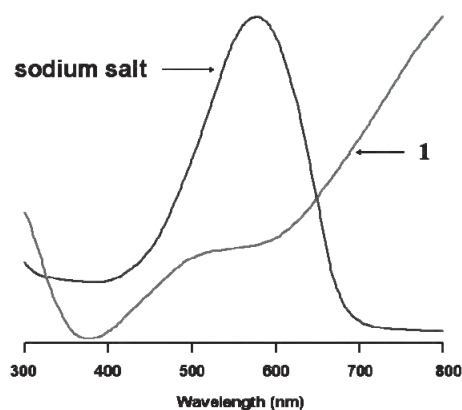


図4 UV-vis スペクトル (H<sub>2</sub>O)

さらに、ポリマー1の水溶液からキャスト法によって薄膜成型を行い、四端子法で電気伝導度を測定したところ、5 S/cmの値が得られた。図4のナトリウム塩の吸収スペクトルの吸収端から見積もられた光学的バンドギャップは1.7

eVであることからわかるように、従来報告されているポリチオフェン系あるいはポリパラフェニレン系自己ドープ型電導性高分子と比較して、今回新規に調製したPCPDT誘導体1が優れた電気伝導性を示すことがわかった。

## 2. 3 ポリマー1とシリカとのハイブリッド

上述したように、側鎖にスルホン酸基を導入したPCPDT誘導体1が高い電気伝導性を示すことがわかったので、ポリマー1とシリカとのハイブリッド化反応を検討した。まず、テトラエトキシシラン (TEOS) をシリカ前駆体とするゾルゲル法を行った。具体的には、ポリマー1 (1 mg)、TEOS (2.3 g)、水 (0.9 g) 及びエタノール (2.3 g) から成るプレゲル溶液を調製し、室温で3日間静置した。その結果、透明な黒灰色の固体としてハイブリッドを得ることができた。このことから、ポリマー1中に含まれるスルホン酸基が存在することで、外部から酸触媒を加えなくてもゾルゲル反応が進行することがわかった。図5には、得られたハイブリッドの紫外・可視吸収スペクトルを、ポリマー1の溶液スペクトルとともに示した。両スペクトルは非常に類似しており、ポリマー1がドープ状態を保持したまま、シリカとハイブリッドを形成していることがわかった。

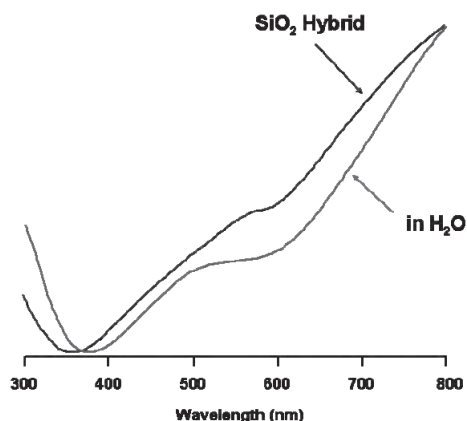


図5 UV-vis スペクトル

次に、より多くの電導性ポリマーを含有するハイブリッド薄膜を調製し、その電子物性を評

価することにした。プレゲル溶液としては、ガラス基板上への塗布性を付与するために、種々のプレゲル溶液の組成を検討した結果、1/TEOS/H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 系プレゲル溶液が有効であることがわかった。プレゲル溶液をディップコーターでガラス基板上に塗布を行い、その後、室温でゲル化反応を行った。得られた結果を表1にまとめる。シリカ中のポリマー含量が10wt%以下の場合、電気伝導性は見られなかったが、ポリマー含量が22wt%に増加すると0.3 S/cmの電導度を得ることができた。

表1 ポリマー1のゾルーゲル反応の結果

run	1, mg	polymer content, wt%	conductivity, S/cm
1	10	2	< 10 <sup>-5</sup>
2	30	5	< 10 <sup>-5</sup>
3	60	9	< 10 <sup>-5</sup>
4	170	22	0.3

Conditions: TEOS = 2.1 g; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH = 7.6 g; H<sub>2</sub>O = 0.9 g.

### 3. まとめ

PCPDT のアルキル側鎖にスルホン酸基を含有する PCPDT 誘導体を新規に調製した。得られた PCPDT 誘導体は、水に対する高い溶解性と5 S/cmの電導性を示した。さらに、TEOSをシリカ前駆体とするゾルーゲル法により、シリカと均一なハイブリッドを調製した。紫外・可視吸収スペクトル及び電導度測定結果から、PCPDT 誘導体は、ドーパ状態を保ったままシリカとハイブリッドを形成しており、新しい複合型電子材料として興味深いことがわかった。今後は、シリカ中に含まれる電導性ポリマーの含量を増加することで、透明導電膜としての機能発現を検証する予定である。

### 4. 文献

- 1) Kubo, M., Takimoto, C., Minami, Y., Uno, T., and Itoh, T.: Incorporation of  $\pi$ -Conjugated

Polymer into silica: Preparation of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]/Silica and Poly(3-hexylthiophene)/Silica Composites, *Macromolecules*, 38: 7314-7320 (2005).

- 2) Pal, B., Yen, W. C., Yang, J. S., Chao, C. Y., Hung, Y. C., Lin, S. T., Chuang, C. H., Chen, C. W., and Su, W. F.: Substituent Effect on the Optoelectronic Properties of Alternating Fluorene-Cyclopentadithiophene Copolymers, *Macromolecules*, 41: 6664-6671 (2008).