

ホスホン酸を有する自己ドーブ型導電性高分子材料の開発

名古屋市立大学 大学院理学研究科 教授
雨夜 徹

1. テーマ設定の背景

電気が流れるプラスチック材料である導電性高分子は、有機エレクトロニクスを支える基盤材料であり、益々高性能な材料が求められている。さらに今後は、RF-IDタグや電気自動車の車載用コンデンサ用途のニーズが一層高まることが予想されている。

現在最も汎用されている導電性高分子は、PEDOT（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン））にポリスチレンスルホン酸をドーピングした材料であり、高導電性で耐熱性もあることが特徴である。しかしながら、水に完全に溶解せず、スルホン酸由来の酸により基板を腐食するという課題も有する。

このような背景のもと、水に完全に溶解し、腐食性が低く、導電性の高い導電性高分子材料を、アカデミック的視点から新規な分子設計に基づき開発することを目標とした。

2. 素形材分野との関連性

素形材分野との関連としては、導電性高分子材料の薄膜作成に関する分野と関連性が深い。有機ELや帯電防止フィルムなどでは、透明性の均一な薄膜が求められる。そのような薄膜作成にはスピンコート法が一般に用いられる。導電性高分子材料と形成させる表面との分子レベルの相互作用の理解が、合目的的に製膜するために重要であり、これに関連する研究は素形材分野の発展に役立ち、新たな展開を産み出すと考えられる。

3. 研究開発の成果

1. テーマ設定の背景で述べた「水溶性」と「酸による腐食性」の課題を克服するため、新たに主鎖に「ホスホン酸」を導入した導電性高分子材料

を設計した。ホスホン酸は、従来使われてきたスルホン酸に比べ、穏やかな酸である。また、スルホン酸とは異なり、二塩基酸であるため、ドーピングに用いる酸性基以外に、もう1つ酸性基を持つ。すなわち、このもう1つの酸性基を活用する導電性高分子材料の機能化も期待できる。このような背景のもと、ホスホン酸を有する自己ドーブ型ポリアニリンおよびPEDOTを設計・合成し、機能を調べた。

主鎖にホスホン酸が直接導入されたポリアニリンを合成した（図1左）^{1)・7)}。また、ピリジン塩を形成させることで高い水溶性を示した。0.20 S/cmの導電率を示し、電子線リソグラフィーにおける帯電防止性能が見られた³⁾。また、塩基性条件で、より電荷の非局在化する非常に珍しい現象も見出した⁴⁾。これは二塩基酸であるホスホン酸が塩基性条件下、負電荷を持つことにより反発し主鎖が伸長したため、と考えられる。さらに、ホスホン酸を有するPEDOTも合成し、その水溶性と高導電率（130 S/cm）を明らかにした（図1右）⁸⁾。

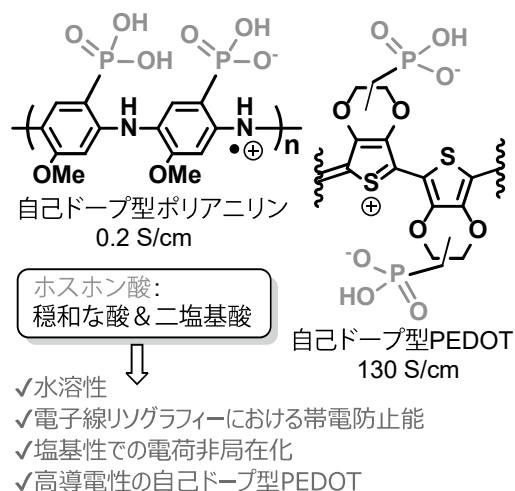


図1 ホスホン酸を有する自己ドーブ型ポリアニリンおよびPEDOT

4. 訴求点

【独創性】導電性高分子材料において「ドーピング」は極めて重要である。2000年にノーベル化学賞を受賞された白川英樹博士らは、ポリアセチレン半導体へのp型ドーピングによりその導電率が1000万倍上昇することを見出し、本分野を切り拓いた。その後、様々な π 共役系導電性高分子材料および「ドーパント」が検討された。現在では、ドーパントとしては、スルホン酸が最も良いと信じられている。一方筆者らは、これまで本分野でほとんど用いられてこなかった「ホスホン酸」をドーパントとして用いるアイデアを立案した。実際、ホスホン酸を分子内のドーパントとして有する自己ドーピング型導電性高分子材料を開発し、ホスホン酸がドーパントとして有用であることを明らかにした。本分野で、ホスホン酸の有用性に着眼した研究は、これまでほとんど無く、ホスホン酸を分子設計に組み込み、未開拓であったその領域の化学を拓いたことが、本研究の独創的な点である。

【学術分野での先進性・優位性】世界で初めて、ホスホン酸を主鎖に有する自己ドーピング型ポリアニリンおよびPEDOTを合成した^{1),8)}。以下に、現在最も使用されているスルホン酸ドーパントの導電性高分子材料に対する優位性を述べる。通常脱ドーピングが起こり性能が低下する塩基性条件で、むしろ電荷の非局在化が見られるという、ホスホン酸に特有の現象を見出した⁴⁾。したがって、本ホスホン酸含有自己ドーピング型導電性高分子材料は、現在腐食が問題になっている酸性ドーパントに対して、中性付近での使用可能性を示しており優位性が高い。また、ホスホン酸の二塩基酸である性質から様々な塩基や第4級アンモニウム塩を組み合わせる利用することが可能であり、この点はスルホン酸にはない優位性である^{3),5)}。さらに、二塩基酸であるため、ドーピングに使われていない酸性部位に共有結合で置換基を導入することもでき、これもスルホン酸にはない優位性である²⁾。

【社会への貢献度・実用性】電子線リソグラフィ用途の帯電防止剤としての実用化へ向け、研究を展開している(図2)³⁾。高精細な電子回路を作成するためには、高性能な帯電防止剤が求められる。電子線リソグラフィから来る「電子」をすばやく消散させる能力と疎水性のレジスト上に均一な膜を形成する性質を本高分子は兼ね備えている。また、太陽電池や有機ELのホール輸送層としての応用も展開している。

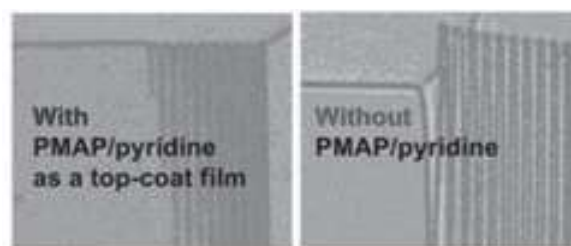


図2 自己ドーピング型ポリアニリンの電子線リソグラフィにおける帯電防止作用

【波及効果】導電性高分子材料の用途は、近年、益々拡大し続けている。エレクトロニクス材料だけでなく、例えばバイオセンサーや触媒としての用途が挙げられる。開発したホスホン酸を有する導電性高分子材料をそれら新用途に用いることで、拡大し続けている導電性高分子材料分野の用途に新しい視点を導入できるため、波及効果が期待できる。

参考文献

- 1) Synthesis of Self-Doped Conducting Polyaniline Bearing Phosphonic Acid, Toru Amaya, Yasushi Abe, Yuhi Inada, and Toshikazu Hirao, *Tetrahedron Lett.*, 55 (29), 3976-3968 (2014).
- 2) Characterization of Self-Doped Conducting Polyanilines Bearing Phosphonic Acid and Phosphonic Acid Monoester, Yasushi Abe, Toru Amaya, Yuhi Inada, and Toshikazu Hirao, *Synth. Met.*, 197, 240-245 (2014).
- 3) Conductivity of Poly (2-methoxyaniline-5-phosphonic acid) /amine Complex and Its Charge Dissipation Property in Electron

- Beam Lithography, Toru Amaya, Yasushi Abe, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, and Toshikazu Hirao, *Synth. Met.*, 198, 88-92 (2014).
- 4) Deprotonation-Induced Efficient Delocalization of Polaron in Self-Doped Poly (anilinephosphonic acid), Toru Amaya, Yasushi Abe, and Toshikazu Hirao, *Macromolecules*, 47 (22), 8115-8118 (2014).
- 5) Self-doped Polyaniline Derived from Poly (2-methoxyaniline-5-phosphonic acid) and Didodecyldimethylammonium Salt, Toru Amaya, Ryosuke Sugihara, Dai Hata, and Toshikazu Hirao, *RSC Adv.*, 6 (27), 22447-22452 (2016).
- 6) Synthesis of Phosphonic Acid Ring-substituted Polyanilines via Direct Phosphonation to Polymer Main Chains, Toru Amaya, Izumi Kurata, Yuhi Inada, and Toshikazu Hirao, *RSC Adv.*, 7 (62), 39306-39313 (2017).
- 7) Synthesis of Self-doped Polyaniline Bearing Phosphonic Acid Moiety via Pd-catalyzed Phosphonation of Poly (2-bromoaniline), Toru Amaya, Tomohiro Hatai, Izumi Kurata, and Toshikazu Hirao, *Tetrahedron Lett.*, 59 (18) 1715-1718 (2018).
- 8) Synthesis of Self-Doped Conductive Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Bearing Phosphonic Acid Moieties, Kahori Kiriya, Masato Daijo, Keiho Tsuchiya, Tomohiro Hatai, Toshikazu Hirao, and Toru Amaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 95 (8), 1228-1233 (2022).