〔原 著 論 文〕

新規自己ドーブ型水溶性導電性高分子の合成と特性評価

箭野 裕一^{*1,*2}・西山 正一^{*2}・林 定快^{*2}
 工藤 一希^{*1}・奥崎 秀典^{*1}

(受付 2018 年 5 月 21 日・審査終了 2018 年 6 月 18 日)

(早期公開 2018 年 8 月 7 日・DOI:10.1295/koron.2018-0022)

要 旨 3,4-エチレンジオキシチオフエン (EDOT) の側鎖にアルキルスルホネート基を有するモノマーを新たに合成し、酸化重合することで新規自己ドーブ型水溶性導電性高分子 (S-PEDOT) を合成した。S-PEDOT は水に完全溶解し、重量平均分子量 (M_w) と分子量分布はそれぞれ 22,400 g/mol, 1.54 であった。また、S-PEDOT は結晶性を示し、結晶化度 (X_c) は 68.2%, 結晶子サイズ (D_{100}) は 7.1 nm であった。S-PEDOT 薄膜の膜厚 ($d=33\sim158$ nm) を変化させたときのシート抵抗 ($R_s=1670\sim201\ \Omega/\square$) と全光線透過率 ($TT=94.2\sim69.2\%$) の関係から、透明電極としての性能指数 (FOM) は 4.1 であった。さらに、S-PEDOT の電気伝導度は 315 S/cm に達することがわかった。

1 緒 言

ポリ (4-スチレンスルホン酸) をドーブしたポリ (3,4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT:PSS) は最も成功した導電性高分子の一つであり¹⁾, 固体電解コンデンサ²⁾や電場シールド³⁾, タッチパネル⁴⁾や液晶ディスプレイ⁵⁾の透明電極として期待されている。一方, PEDOT:PSS はコロイド分散型⁶⁾であるためコロイド粒径以下の薄膜化が困難であり⁷⁾, 長期保存により沈殿を生じるなどの課題がある。さらに, 電気伝導度は本来数 S/cm 程度と低く, 高導電化にはエチレングリコールやジメチルスルホキシドなどの二次ドーパント (溶媒効果) が不可欠であった^{8),9)}。これは, 水に不溶な PEDOT を分散させるために過剰な PSS を含んでいるためである。PSS は固体中で絶縁体であり, PEDOT 間のキャリアホッピングを妨げることがわかっている^{10),11)}。そこで, 外部ドーブ型の PEDOT:PSS の代わりに, 分子内に直接スルホン酸基を導入した自己ドーブ型 PEDOT に関する研究が注目されている^{12)~17)}。しかし, 電気伝導度は最高でも

約 30 S/cm と低く¹⁷⁾, 自己ドーブ型 PEDOT の高導電化は一般に困難であると考えられてきた。本研究では, EDOT のエチレンジオキシ環にアルキルスルホネート基を導入した EDOT 誘導体モノマーを新たに合成した。さらに, 得られたモノマーを酸化重合することで新規自己ドーブ型水溶性 PEDOT (S-PEDOT) を合成し, 電気光学特性ならびに高次構造について詳細に検討した。

2 実験方法

2.1 モノマー合成

S-EDOT モノマーの合成経路を Scheme 1 に示す。3,4-ジヒドロキシチオフエン-2,5-ジカルボン酸ジエチルエステル **1** (700 g, 2.69 mol, シグマアルドリッチ社製) と 2,3-ジブロモプロパン-1-オール (1174 g, 5.39 mol, 東ソー有機化学 (株) 製) を, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒 (DMF:DMSO=2.7:1.0) 6.0 L に溶解し, 炭酸カリウム (743 g, 5.38 mol) 存在下で 100°C, 12 時間反応させることにより, エチレンジオキシ環を有する中間体 **2** を合成し, 濃縮残渣をエタノール (EtOH) に溶解して中間体 **2** を含む EtOH 溶液 6.0 kg を得た。次に, 本溶液 3.0 kg に 4.8 wt% の NaOH 水溶液 5.3 L を加え, 2 時間還流によりエステルの加水分解を行い (2 回), 酸処理することで茶

^{*1} 山梨大学大学院総合研究部 (〒400-8510 甲府市武田4-4-37)

^{*2} 東ソー (株) 有機材料研究所 (〒746-8501 周南市開成町4560)

Scheme 1. Synthetic route of S-EDOT monomer.

Scheme 2. Synthetic route of S-PEDOT by oxidative polymerization of S-EDOT monomer.

褐色粉末の中間体 **3** を 559 g 得た (原料 **1** からの収率 80%). 中間体 **3** (824 g, 3.17 mol) を DMF (7.5 L) に溶解し, CuO (20 mol%) 存在下で 130°C, 4 時間反応後, シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより, 白色固体のヒドロキシメチル EDOT (HMEDOT) を 382 g 得た (収率 70%). さらに, 60 wt% の NaH (177 g) を含むテトラヒドロフラン (THF, 540 g) の懸濁液に, THF (2.6 kg) に溶解した HMEDOT (625 g, 3.63 mol) を滴下し, 1 時間還流した. その後, THF (2.6 kg) に溶解した 2,4-ブタンスルホン (544 g, 3.99 mol, 和光純薬工業 (株) 製) を滴下し, 2 時間熟成することで HMEDOT をスルホン化した. EtOH で反応をクエンチ後に THF を減圧蒸留し, アセトン (12 kg) を加えた. これをトルエン中で再結晶することにより, 淡黄色固体の S-EDOT モノマーを 907 g 得た (収率 75%, 総合収率 42%). 液体クロマトグラフィー分析による純度は 99.2% であった. また, NMR 測定における S-EDOT モノマーのおもな化学シフトは次のとおりである. ¹H NMR [D₂O, sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3-*d*₄, 500 MHz, ppm]: 6.54 (s, 2H, *Ar*), 4.46–4.47 [m, 1H, -CH₂-CH(CH₂)-O-], 4.31 [d, 1H, *J*=12.0 Hz, -O-CH₂-CH(CH₂)-O-], 4.13 [dd, 1H, *J*=12.0, 6.5 Hz, -O-CH₂-CH(CH₂)-O-], 3.72–3.81 (m, 4H, -CH-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 2.99–3.00 [m, 1H, -CH₂-CH(CH₃)-SO₃Na], 2.20–2.27 [m, 1H, -CH₂-CH₂-

CH(CH₃)-SO₃Na], 1.67–1.73 [m, 1H, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-SO₃Na], 1.30 (d, 3H, *J*=6.5 Hz, -CH₃). ¹³C NMR [D₂O, sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3-*d*₄, 125 MHz, ppm]: 143.48, 143.35, 103.10, 102.95 (*Ar*), 75.32 [-CH₂-CH(CH₂)-O-], 71.50 (-CH-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 68.35 [-O-CH₂-CH(CH₂)-O-], 55.32 [-CH₂-CH(CH₃)-SO₃-Na], 33.44 [-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-SO₃Na], 17.06 (-CH₃)

2.2 ポリマー合成

S-PEDOT は S-EDOT モノマーの酸化重合により合成した (Scheme 2). S-EDOT モノマー (25.3 g, 76.5 mmol) を純水 (382 g) に溶解し, モノマーに対して 0.6 倍等量の FeCl₃ (7.44 g, 45.9 mmol, 関東化学 (株) 製) を加えた. 一方, モノマーに対して 2 倍等量の過硫酸ナトリウム Na₂S₂O₈ (36.4 g, 153 mmol, キシダ化学 (株) 製) を 260 g の純水に溶解し, モノマー溶液に滴下することで S-EDOT モノマーを酸化重合した. このとき, 全重量に対する S-EDOT モノマー濃度は 3.6 wt% であった. 窒素雰囲気下で 20°C, 3 時間重合した後, カチオンおよびアニオン交換樹脂を用いて脱イオン精製することで S-PEDOT 水溶液を得た. 液体クロマトグラフィー分析によるモノマー転化率は 98.5% であった.

2.3 測定

S-PEDOT の分子量および分子量分布は, ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC, Prominence, (株) 島津製作所

製)により測定した。1 wt% の S-PEDOT 水溶液を *N,N*-ジイソプロピルアミン(純正化学(株)製)で中和し、濃縮乾固後に 5×10^{-3} wt% の DMSO 溶液を調製した。カラムは TSKgel α -M と guard column α (東ソー(株)製)、溶離液は臭化テトラブチルアンモニウム(100 mM, 東京化成工業(株)製)の DMSO 溶液、標準物質にはプルラン(昭和電気(株)製)を用いた。また、流量、検出器、温度、注入量はそれぞれ 0.3 mL/min, UV (355 nm), 50°C, 20 μ L であった。UV-vis-NIR 吸収スペクトルは紫外可視近赤外分光光度計(UV-3100, (株)島津製作所製)を用い、0.01 wt% の S-PEDOT 水溶液について 200~1300 nm の波長範囲で測定した。異なる濃度の S-PEDOT 水溶液(0.75~2 wt%)をガラス基板(3.6 $\times$ 2.6 cm)上に 2,000 rpm でスピコート(MS-A150, ミカサ(株)製)し、真空中 200°C で 30 分熱処理することで S-PEDOT 薄膜を作製した。シート抵抗(R_s)および膜厚(d)はそれぞれ、ロレスタ GP (MCP-T610, (株)三菱化学アナリティック製)および触針式段差計(D-100, KLA-Tencor 社製)を用いて測定し、電気伝導度(σ)は式(1)より算出した。

$$\sigma = 1/(R_s \times d) \quad (1)$$

全光線透過率(TT), 曇り度(ヘイズ)はヘイズメーター(NDH-7000, 日本電色工業(株)製)により測定した。結晶構造解析は、広角 X 線回折(XRD)装置(MiniFlex600, (株)リガク製)と統合粉末 X 線解析ソフトウェア(PDXL, (株)リガク製)を用いて行った。導電性原子間力顕微鏡(cAFM)測定は、導電性チップを装着した走査型プローブ顕微鏡(SPM-9600, (株)島津製作所製)を用い、S-PEDOT 薄膜の表面モルフォロジーおよび電流像をコンタクトモードで測定した。

3 結果および考察

3.1 分子量

PEDOT は一般に不溶不融であり、親水性高分子ドーパントである PSS と複合化することで、はじめて水分散可能となる¹⁾。しかし、PEDOT:PSS はコロイド粒子を形成することから、GPC による分子量測定は困難であった。これに対し、自己ドーブ型導電性高分子である S-PEDOT は溶媒に完全溶解することから、GPC による分子量測定が可能である。S-PEDOT の GPC 曲線を Figure 1 に示す。低分子量ならびに高分子量の両側にショルダーをもつ幅広い分子量分布を示し、重量平均分子量(M_w)と分子量分布(M_w/M_n)はそれぞれ 22,400 g/mol, 15.4 であった。多分散性の一因として、酸化剤滴下により重合溶液温度が急上昇することから、反応熱による重合温度の不均一化が考えられる。従来報告された自己ドーブ型 PEDOT の M_w は 5,500 g/mol であることから¹⁷⁾, S-PEDOT の M_w は約 4 倍高いことがわかった。

Figure 1. Differential molecular weight distribution curve of S-PEDOT.

これは、酸化重合条件の最適化や精製による純度向上¹⁸⁾に起因すると考えられる。興味深いことに、孔径 0.02 μ m のメンブレンフィルター(Optimizer V47, インテグリス社製)を用いた通液実験を行ったところ、0.5 wt% の S-PEDOT 水溶液は抵抗なく透過したのに対し、PEDOT:PSS 水分散液(Clevios P, ヘレウス社製)はほとんど通液せず、加圧により透明な水のみ透過した。このように、S-PEDOT は PEDOT:PSS とは異なり優れた水溶性を示すことが明らかになった。

3.2 電気特性および光学特性

異なる濃度(0.75~2 wt%)の S-PEDOT 水溶液をスピコートした薄膜のシート抵抗(R_s), 膜厚(d), 電気伝導度(σ)を Figure 2 に示す。S-PEDOT 濃度の上昇とともに R_s は急激に低下し、2 wt% で 201 $\Omega/\square$ であった。これは、S-PEDOT の膜厚が増加したためである。実際、S-PEDOT 水溶液濃度が 0.75 wt% から 2 wt% に上昇することで、 d は 33 nm から 158 nm に増加した。電気伝導度は S-PEDOT 濃度の上昇とともにわずかに増加し、2 wt% で最高 315 S/cm に達した。これは従来の自己ドーブ型 PEDOT ($\sigma=30$ S/cm)¹⁷⁾ に比べ 10 倍以上であり、S-PEDOT の高い M_w に起因すると考えられる。興味深いことに、エチレングリコール(EG)を 5 wt% 添加した PEDOT:PSS (Clevios P, ヘレウス社製)より高い σ (175 S/cm)¹¹⁾ にもかかわらず、溶媒効果は不要であることがわかった。

S-PEDOT の電子状態をより詳細に検討するため、UV-vis-NIR 吸収スペクトルを測定した(Figure 3)。PEDOT:PSS²⁾と同様に 800 nm (1.5 eV) 付近にバンドギャップがあり、近赤外領域にパイポーラロンに由来するフリーキャリアテイルを示すことから高ドーブ状態を表している¹⁹⁾。これに対し、400~800 nm の可視光領域の吸収が相対的に低いことから透明電極への応用が期待

Figure 2. Dependence of thickness (d), sheet resistance (R_s), and electrical conductivity (σ) of S-PEDOT films on S-PEDOT concentration.

Figure 3. UV-vis-NIR spectrum of S-PEDOT water solution (0.01 wt%).

できる。そこで、S-PEDOT 薄膜の可視光領域における全光線透過率(TT)と曇り度(ヘイズ)を Figure 4 に示す。S-PEDOT 濃度の増加とともに TT が低下するのは膜厚が増加するためであり、0.75~2 wt% の幅広い範囲で $TT > 69.2\%$ の高い光透過性を示した。実際、 TT は d の増加とともに直線的に低下することがわかった。一方、ヘイズは 0.5% 以下と低いことから、S-PEDOT 薄膜は曇りの少ない優れた光学特性を有することが明らかになった。

ここで、 R_s と TT の関係は透明導電膜の性能を表す (Figure 5)。薄膜の場合は高い TT を示すが、同時に R_s も

Figure 4. Dependence of total light transmittance (TT) and haze of S-PEDOT films on S-PEDOT concentration. Inset: Relation between TT and d of the S-PEDOT films.

Figure 5. Relation between TT and R_s of the S-PEDOT films fabricated with different S-PEDOT concentrations (filled circles) and fitted curve (solid line) with a figure-of-merit (FOM) of 4.1.

増加する。逆に厚膜の場合、 R_s は減少するが TT も低下してしまう。そこで、透明導電膜の性能を比較するため、直流電気伝導度(σ_{DC})と光学電気伝導度(σ_{OP})の比で表される性能指数 (figure-of-merit : FOM) が式 (2) で提案されている²⁰⁾。

$$TT = 100 \times [1 + (Z_0/2R_s) \times (\sigma_{OP}/\sigma_{DC})]^{-2} \quad (2)$$

ここで、 $FOM = \sigma_{DC}/\sigma_{OP}$ であり、 Z_0 は自由空間のインピーダンス (377Ω) を表す²⁰⁾。一般に、FOM が大きいほど低い R_s で高い TT を示すことから、優れた透明導電膜といえる。フィッティングの結果から、S-PEDOT の

FOM は 4.1 であり, EG 添加しない PEDOT:PSS 薄膜 ($\text{FOM}=0.16$)³⁾ より高いことがわかった. しかし, 透明電極として一般に用いられている酸化インジウムスズ (indium tin oxide: ITO) の FOM ($35\sim 260$)²⁰⁾ に比べて低いことから, 透明電極として使用するにはさらなる高導電化が不可欠である.

3.3 結晶構造とモルフォロジー

S-PEDOT の構造を詳細に検討するため, 広角 X 線構造解析を行った. 得られた XRD パターンを Figure 6 に示す. $2\theta=5.0^\circ$, 10.1° , 24.6° に回折ピークを示すことから S-PEDOT は結晶性であることがわかった. 結晶化度 (X_c) は 68.2% であり, PEDOT:PSS の 26% に比べると約 2.6 倍高い. これは, PEDOT:PSS 中の PEDOT 分率が約 29 wt%¹⁸⁾ しかないのに対し, S-PEDOT では 45 wt% と高く側鎖も含めて結晶化するためと考えられる. Aasmundtveit らは, トシレートイオン (TsO^-) をドーピングした PEDOT:TsO の XRD 測定から, PEDOT 結晶は格子定数が $a=10.4\text{ \AA}$, $b=6.8\text{ \AA}$, $c=7.8\text{ \AA}$ の斜方晶であることを示している²²⁾. PEDOT:PSS と PEDOT:TsO ではドー

パントが異なるが, b および c はそれぞれ PEDOT のスタックならびにモノマーの繰返しユニットに対応する格子定数であるため, ドーパントの種類によらず一定である²³⁾. ここで, S-PEDOT が PEDOT:TsO²²⁾ と類似の XRD パターンを示すことから, S-PEDOT の結晶系もまた斜方晶と考えられ, 格子定数は $a=18\text{ \AA}$, $b=7.2\text{ \AA}$ と算出された. PEDOT:TsO に比べ S-PEDOT 結晶の a が大きいのは側鎖により主鎖間の距離が広がったためと考えられる. 一方, b は PEDOT 分子間の π - π 相互作用に基づく積層化 (π スタック) に由来する (020) 面 ($d_{020}=3.4\text{ \AA}$) からの回折に帰属される²²⁾. S-PEDOT の d_{020} は $3.6\text{ \AA}$ と PEDOT:TsO ($3.4\text{ \AA}$) に比べわずかに広いことから, 側鎖の導入により主鎖間の π - π 相互作用が弱められたと考えられる. シュラーの式より算出した (100) 面および (020) 面に垂直方向の結晶子サイズはそれぞれ, $D_{100}=7.1\text{ nm}$ および $D_{020}=3.1\text{ nm}$ であった. これは, b 軸方向に約 9 個の S-PEDOT 分子が π スタックしたカラムが, a 軸方向に 4 段程度積層したナノ結晶構造であることを示す. 一般に, PEDOT ではモノマーユニット 3~4 個に 1 個の割合で電荷を有するため, ドーブ率は 25~33% と見積もられる¹⁾. S-PEDOT のドーブ率を同程度と考えると, 側鎖のスルホン酸基の解離度は 25~33% となり, 未解離のスルホン酸基 (67~75%) が分子間水素結合を形成することで結晶構造を安定化していると考えられる.

AFM により測定した表面モルフォロジーを Figure 7(a) に示す. S-PEDOT 薄膜の表面は比較的平滑で, 平均表面粗さ (R_a) は 0.49 nm と PEDOT:PSS ($R_a=1.3\text{ nm}$)¹¹⁾ に比べ非常に小さいことがわかった. これは, S-PEDOT がコロイド粒子ではなく均一溶液から成膜されたためである. さらに, 導電性 AFM により測定した電流像を Figure 7(b) に示す. AFM のカンチレバーに導電性チップを用い, 導電性シリコン基板とチップ間に -0.1 V のバイアス電圧を印加することで膜厚方向に流れる電流分布を可視化することができる. 電流が流れやすい領域を赤で, 流れにくい領域を青で示す. 一般に, 非晶 (アモルファス) 状態よりも結晶状態の電気伝導度が高いこと

Figure 6. XRD pattern of S-PEDOT film. Inset: Proposed structural model of S-PEDOT crystal.

Figure 7. (Color online) (a) AFM height and (b) cAFM current images of S-PEDOT measured in contact mode.

から¹¹⁾, 明るいスポットがS-PEDOTナノ結晶に相当すると考えられる. 実際, 導電粒子サイズ (D_{cp}) は4.8 nmであり, XRD解析で得られた結晶子サイズ ($D_{100}=7.1$ nm, $D_{020}=3.1$ nm)と同程度であった. また, 導電粒子数 (N_{cp}) および導電粒子間距離 (L_{cp}) は $3340 \mu\text{m}^{-2}$, 6.1 nmであった. ここで, バルクの電気伝導度を支配するのはナノ結晶間のキャリアホッピングであり¹⁸⁾, L_{cp} を短くできればさらなる高導電化が期待できる.

4 結 論

側鎖にアルキルスルホネート基を有するS-EDOTモノマーを酸化重合することで, 新規自己ドープ型水溶性S-PEDOTを合成した. S-PEDOTは水に完全溶解するため, 薄膜の R_s (0.49 nm)はPEDOT:PSS (1.3 nm)に比べ小さく, R_s と TT の関係から算出した透明電極としてのFOMは4.1であった. また, S-PEDOTの電気伝導度は最高315 S/cmに達し, 従来の自己ドープ型PEDOTに比べ10倍以上の高導電化に成功した. これは, S-PEDOTの高い M_w (22,400 g/mol)と X_c (68.2%)に起因すると考えられる. cAFM測定より, 結晶子サイズ ($D_{100}=7.1$ nm, $D_{020}=3.1$ nm)と同程度の導電粒子 ($D_{cp}=4.8$ nm)が多数 ($N_{cp}=3340 \mu\text{m}^{-2}$) 均一に分布することから, 導電粒子間のキャリアホッピングにより高い電気伝導度を発現したと考えられる. S-PEDOTの実用化には今後, 力学特性(ヤング率, 強度, 伸度など)や耐候性(耐熱性, 耐湿性, 耐光性など)の評価も不可欠である.

文 献

- 1) “PEDOTの材料物性とデバイス応用”, 奥崎秀典監修, サイエンス&テクノロジー, 東京 (2012).
- 2) T. Wakabayashi, M. Katsunuma, K. Kudo, and H. Okuzaki, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2157 (2018).
- 3) A. Noda, H. Kobayashi, and H. Okuzaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 572 (2017).

- 4) T. Mochizuki, Y. Takigami, T. Kondo, and H. Okuzaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45972 (2018).
- 5) D. Hohnholtz, H. Okuzaki, and A. G. MacDiarmid, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 51 (2005).
- 6) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
- 7) H. Yan, S. Arima, Y. Mori, T. Kagata, H. Sato, and H. Okuzaki, *Thin Solid Films*, **517**, 3299 (2009).
- 8) S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
- 9) H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *Eur. Polym. J.*, **45**, 256 (2009).
- 10) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 11) T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
- 12) X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545 (1996).
- 13) A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987).
- 14) Y. Ikenoue, Y. Saida, M. Kira, H. Tomozawa, H. Yashima, and M. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **23**, 1694 (1990).
- 15) K. Fäid and M. Leclerc, *Chem. Commun.*, **24**, 2761 (1996).
- 16) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, and L. B. Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1958 (2002).
- 17) K. M. Persson, R. Karlsson, K. Svennersten, S. Löffler, E. W. H. Jager, A. Richter-Dahlfors, P. Konradsson, and M. Berggren, *Adv. Mater.*, **23**, 4403 (2011).
- 18) T. Horii, H. Hikawa, M. Katsunuma, and H. Okuzaki, *Polymer*, **140**, 33 (2018).
- 19) H. W. Heuer, R. Wehrmann, and S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 89 (2002).
- 20) S. De and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **5**, 2713 (2010).
- 21) K. Ellmer, *Nat. Photonics*, **6**, 809 (2012).
- 22) K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and R. Feidenhans'l, *Synth. Met.*, **101**, 561 (1999).
- 23) H. Okuzaki and M. Ishihara, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 261 (2003).

[Original Papers]

Synthesis and Characterization of a Novel Self-Doped Water-Soluble Conducting Polymer

Hirokazu YANO^{*1,*2}, Masakazu NISHIYAMA^{*2}, Sadayoshi HAYASHI^{*2}, Kazuki KUDO^{*1}, and Hidenori OKUZAKI^{*1}

^{*1}Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi (4-4-37 Takeda, Kofu 400-8510, Japan)

^{*2}Organic Materials Research Lab., Tosoh Corporation (4560 Kaisei-cho, Shunan 746-8501, Japan)

A novel self-doped water-soluble conducting polymer (S-PEDOT) was synthesized by oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) having an alkylsulfonate side chain. The S-PEDOT was completely dissolved in water. The weight average molecular weight (M_w) and molecular weight distribution were 22,400 g/mol and 15.4, respectively. The S-PEDOT was the paracrystalline polymer with the degree of crystallinity (X_c) and crystallite size (D_{100}) of 68.2% and 7.1 nm, respectively. According to the values of sheet resistance ($R_s = 1670 \sim 201 \Omega/\square$) and total light transmittance ($TT = 94.2 \sim 69.2\%$) of the S-PEDOT films with different thicknesses ($d = 33 \sim 158$ nm), the figure-of-merit (FOM) as a transparent electrode was found to be 4.1. It was also found that the electrical conductivity of the S-PEDOT film attained values as high as 315 S/cm.

KEY WORDS Self-Doping / Water-Soluble / Conducting Polymer / S-PEDOT /

(Received May 21, 2018; Accepted June 18, 2018; Advance Publication August 7, 2018)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 607—612 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan