

HeガスのDBDプラズマを用いた 気液界面プロセスによるEDOTの重合

白藤 立^{*,1}, 平野 舜太^{*}, 呉 準席^{*}

(2020年8月14日受付; 2020年9月3日受理)

Polymerization of EDOT by a Gas-Liquid Interfacial Process Using Dielectric-Barrier-Discharge Plasma of He Gas

Tatsuru SHIRAFUJI^{*,1}, Shunta HIRANO^{*} and Jun-Seok OH^{*}

(Received August 14, 2020; Accepted September 3, 2020)

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) liquid was irradiated with dielectric-barrier-discharge plasma of He for 10 min. This gas-liquid interfacial process converted the transparent EDOT to brown colored liquid. Results of infrared absorption spectroscopy on the product indicated that EDOT was partially converted to poly-3,4-ethylenedioxythiophene.

1. はじめに

導電性高分子薄膜として、ポリ 3,4- エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) をドーパントのポリスチレンスルホン酸 (PSS) と混合した PEDOT/PSS のスピン塗布膜が多用されている。PEDOT は非水溶性であるが、PEDOT/PSS にすることで、簡便なスピン塗布法を適用できる水溶液となる。しかし、PSS は、ドーパントであると同時に絶縁物であるため、過剰な混合は逆に導電性の低下をまねく¹⁾。そのため、原料の水溶性に依存しない成膜法として、モノマー (3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT)) からの直接的な成膜法が検討されている^{2,3)}。しかし、EDOT の気化や噴霧などの面倒な工程が必要となる。一方、原料液体がプラズマと接すると、液体表面に原料由来の薄膜が形成されるという報告がある⁴⁾。そこで、同様の手法により気化不要の PEDOT 成膜手法の可能性を検討した。現時点では、液面に浮遊する膜の実現には至っていないが、プラズマと EDOT が接した後の生成物を赤外吸収分光によって解析したところ、PEDOT の形成を示唆する結果が得られたので、本稿にて報告する。

2. 実験装置及び方法

本研究で使用したリアクターを図 1 に示す。シャーレに保持された EDOT 液体 (東京化成工業, 純度 98%) の

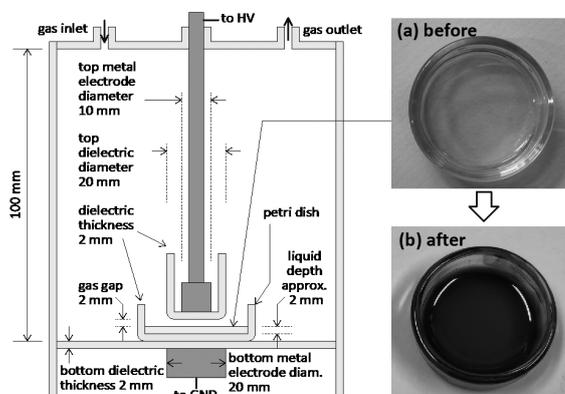


図 1 EDOT の He-DBD 処理用リアクターの概念図と、He-DBD 処理前(a)と後(b)の EDOT 液体の写真

Fig.1 A schematic drawing of the reactor used for the He-DBD treatment of EDOT, and photographs of (a) the EDOT before and (b) after the He-DBD treatment.

液面上に、誘電体バリア放電 (DBD) による大気圧プラズマが生成される。放電ガス (流量は 2.5 L/min) は He とした。液面と上部電極とのガスギャップは 2 mm とした。上部の電極には、バイポーラ高電圧パルス電源 (ハイデン研究所, SBP-5K-HF2) から、周波数 40 kHz, 振幅 4 kV, パルス幅 4 μ s の矩形波電圧を印加した。プラズマ処理の時間は 10 分とし、赤外透明な Si ウェハに滴下した処理前後の液体を赤外吸収分光器 (日本分光, FT/IR-6100) によって評価した。

3. 実験結果及び考察

図 1(a), (b) に示すように、EDOT はプラズマ処理によって薄黄色の透明液体から褐色液体に変化した。プラズマと接する液面直下だけでの重合進行による膜形成を期待したが、液体全体が褐色に変色した。以下では、この褐色物質の構造を赤外吸収スペクトルに基づいて考察する。

キーワード: プラズマ, 気液界面, 重合, PEDOT

* 大阪市立大学大学院工学研究科

(〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Department of Physical Electronics and Informatics, Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

¹ shirafuji@osaka-cu.ac.jp

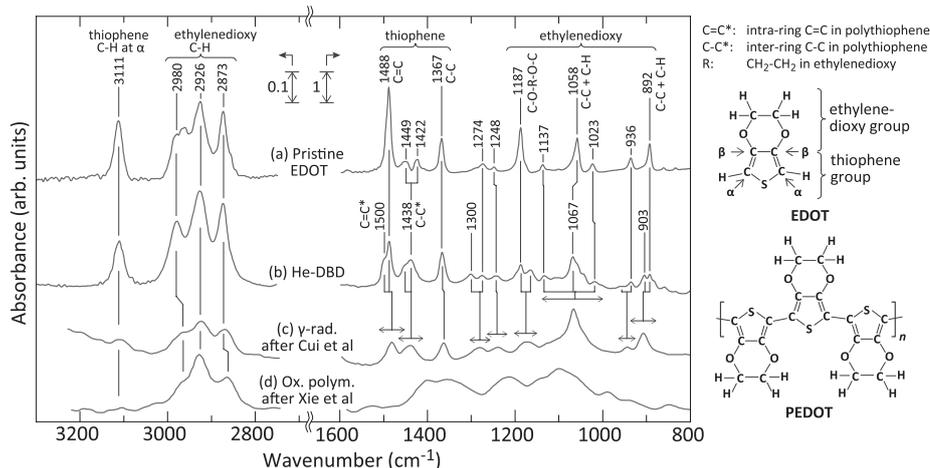


図2 (a)と(b)は、それぞれ未処理と He-DBD プラズマ処理後の EDOT の赤外吸収スペクトル。(c)と(d)は、それぞれ γ 線照射⁵⁾と酸化重合⁶⁾による PEDOT の赤外吸収スペクトル。挿図は EDOT と PEDOT の分子構造
 Fig.2 (a) and (b) are IR absorption spectra of pristine and He-DBD-treated EDOT, respectively. (c) and (d) are those of PEDOT prepared by γ -radiation⁵⁾ and oxidative polymerization,⁶⁾ respectively. The insets show molecular structures of EDOT and PEDOT.

図2(a), (b)は、プラズマ処理前後の EDOT の赤外吸収スペクトルである。比較のために、EDOT への γ 線照射 (N_2O が飽和した水溶液中で OH ラジカルによる酸化を促進。以下、単に γ 線照射) で得た Cui らの PEDOT のスペクトルと⁵⁾, FeCl_3 を用いた酸化重合による Xie らの PEDOT のスペクトルを⁶⁾, それぞれ図2(c), (d)に示した。図中のピークのアサインは文献に基づいて行った^{2,3,5-7)}。

まず、 $2800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の C-H 伸縮振動に起因する吸収について考察する。 3111 cm^{-1} の吸収は EDOT のチオフェン基の α 部にある C-H に起因し、EDOT から PEDOT が形成されると消滅する。それ以外は重合後も残るエチレンジオキシ基の C-H に起因する。プラズマ処理後のスペクトル(b)では、エチレンジオキシ基の C-H に対する α 部の C-H の相対ピーク強度が処理前よりも減少している。これは EDOT の α 部での重合進行を示唆している。しかし、その減少率は γ 線照射(c)や酸化重合(d)の場合ほど顕著ではない。これは、今回の実験条件では、未重合の EDOT が残留していることを意味する。

次に、 $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の領域のスペクトルについて考察する。プラズマ処理後のスペクトル(b)は、 γ 線照射で得られる PEDOT のスペクトル(c)に EDOT のスペクトル(a)が重畳したようなプロファイルを示している。この結果は、未重合の EDOT が残留するものの、今回のプラズマ処理が、OH ラジカルによる EDOT の酸化で重合が進行する γ 線照射と類似のプロセスであることを示唆している。なお、酸化重合(d)の場合には、他と大きく異なり、スペクトルが極めてブロードになっている。これは、PEDOT が数十 nm のナノ粒子にまで成長したためである⁶⁾。プラズマ処理や γ 線照射の場合には、ナノ粒子にまで至っていない分子量の重合体が液中に分散した状態にあると考えられる。

4. まとめ

EDOT 液体の表面上で He の DBD を生成したところ、液体が褐色に変化した。処理後の液体の赤外吸収分光による評価を行ったところ、未重合の EDOT が残留しているが、PEDOT と推測される重合物質の存在を示唆する結果を得た。本研究は科研費 (19H01888), 及び JST-OPERA (JPMJOP1843) の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) L.V. Kayser and D.J. Lipomi: Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Adv. Mater.*, **31** (2019) 1806133
- 2) C. Liu, M.J. Goeckner and A.V. Walker: Plasma polymerization of poly (3,4-ethylenedioxyethene) films: The influence of plasma gas phase chemistry. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35** (2017) 021302
- 3) K. Nitta, M. Tsumaki, T. Kawano, K. Terashima and T. Ito: Printing PEDOT from EDOT via plasma-assisted inkjet printing. *J. Phys. D*, **52** (2019) 315202
- 4) T. Shirafuji, Y. Nakamura, S. Azuma, N. Sotoda and T. Isshiki: Au-nanoparticle-embedded cross-linked gelatin films synthesized on aqueous solution in contact with dielectric barrier discharge. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (2018) 0102BE
- 5) Z. Cui, C. Coletta, R. Rebois, S. Baiz, M. Gervais, F. Goubard, P.-H. Aubert, A. Dazzi and S. Remita: Radiation-induced reduction-polymerization route for the synthesis of PEDOT conducting polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, **119** (2016) 157
- 6) Y. Xie, S.-H. Zhang, H.-Y. Jiang, H. Zeng, R.-M. Wu, H. Chen, Y.-F. Gao, Y.-Y. Huang and H.-L. Bai: Properties of carbon black-PEDOT composite prepared via in-situ chemical oxidative polymerization. *e-Polym.*, **19** (2019) 61
- 7) L. Farouil, F. Alary, E. Bedel-Pereira and J.-L. Heully: Revisiting the vibrational and optical properties of P3HT: a combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, **122** (2018) 6532