

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18814

研究課題名（和文）ゴムの絶縁性を覆す伸縮性自己ドーブ型導電性高分子

研究課題名（英文）Stretchable Self-Doped Conductive Polymers that Defy the Insulating Nature of Rubber

研究代表者

松久 直司（Matsuhisa, Naoji）

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：90879876

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：200 S/cmを超える高い導電性と150%を超える高い伸長性を同時に実現する、ゴムの絶縁性の常識を覆す自己ドーブ型導電性高分子材料の実現に成功した。本研究ではホール輸送性の自己ドーブ型導電性高分子に加えて電子輸送性の自己ドーブ型導電性高分子についても高い伸長性を実現することに成功した。さらに開発した自己ドーブ型導電性高分子は、機械特性に優れた超分子ハイドロゲルの中に均一に分散することができ、85%が水でありながら5 S/cmもの高い導電性と1000%もの高い伸長性を実現することに成功した。様々な新しい材料やデバイスの開発を進めるきっかけとなる成果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単一高分子材料で高導電性と高伸長性を同時に達成する自己ドーブ型導電性高分子材料の開発に成功し、ゴムは電気を流さないという常識を打ち砕くことに成功した。さらに開発した材料は、質量比で80%以上が水のハイドロゲル材料中に均一分散することが可能で、ハイドロゲル材料でありながら5 S/cmもの高い電気導電性と1000%を超える高い伸長性を同時に実現する導電性ハイドロゲル材料を実現し、電気伝導性を得にくいというハイドロゲルの常識を打破することにも成功した。

研究成果の概要（英文）：We have successfully developed a self-doped conductive polymer material that defies the conventional insulating properties of rubber by simultaneously achieving high conductivity exceeding 200 S/cm and high stretchability exceeding 150%. In this study, we have not only achieved high stretchability in hole-transporting self-doped conductive polymers but also in electron-transporting self-doped conductive polymers. Moreover, the developed self-doped conductive polymers can be uniformly dispersed in a supramolecular hydrogel with excellent mechanical properties. Despite being 85% water, the hydrogel exhibits remarkable conductivity of 5 S/cm and an extraordinary stretchability of 1000%. These findings have paved the way for the development of various innovative materials and devices.

研究分野：伸縮性電子デバイス

キーワード：ストレッチャブルエレクトロニクス 導電性高分子 ハイドロゲル

### 1. 研究開始当初の背景

Covid-19 などの感染症や後期高齢化の進行によって、医療資源の枯渇が深刻化しており、医療従事者の負担を増やすことなく高度な予防医療や遠隔医療を可能にするパーソナルヘルスケアの実現が重要となっている。ウェアラブルデバイスは装着者に低負荷で長期的に生体情報をモニタリングできるため、病院に行けなくても”すべての人に健康と福祉を(SDGs3)” 供与することができる」と期待され、これまでに腕時計型や指輪型の物理的に小さく堅いデバイスが商用化されている。次世代のウェアラブルデバイスとして、皮膚と同じ機械特性を持つゴムシート状の伸縮性電子デバイスが、長時間違和感なく装着でき、より高精度で様々な生体情報を取得できると注目されている。これまでに高い電気特性を持つ伸縮性導体材料[*Nat. Mater.* 16, 834 (2017).]や伸縮性半導体材料[*Nature* 539, 411 (2016)., *Science* 355, 59 (2017).]などが開発された。これらを用い、柔軟な回路、センサ、ディスプレイ、太陽電池などが開発され、信号品質の向上や装着時の不快感の低減が実証されている。

伸縮性導体の中でも、導電性高分子を用いたものは、高い導電性・伸長性・生体適合性を示すため、柔軟いヘルスケアデバイスや半導体デバイスを構成する上で非常に重要である。これまでに、導電性高分子の中で最も高い導電性を示す PEDOT:PSS に可塑剤を加える手法が提案されてきた。しかしながら、伸縮性 PEDOT:PSS は安定性に大きな問題があった。これは、低分子量の可塑剤は汗などの体液で溶出してしまったり、可塑剤の吸湿性が高く、大気中の水分を吸ってしまったりすることが理由であった。近年、自己ドーピング型導電性高分子(S-PEDOT、図1)が開発され、単一分子構造の高分子でありながら、1000 S/cmを超える高い導電性を示すことが示された[*Science Advances* 5, eaav9492 (2019).]。申請者らは、元々伸縮性に乏しい高分子有機半導体に伸縮性を持たせる技術を様々に開発してきた。

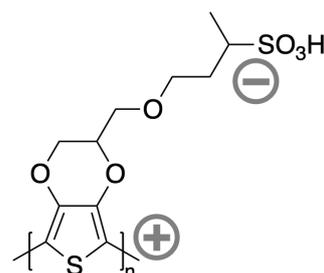


図1. S-PEDOT の構造。  
側鎖が負に帯電し、主鎖に正孔がドーピングされる。

### 2. 研究の目的

本研究では、高い伸縮性と安定性を示す自己ドーピング型導電性高分子を開発することを目的とした。開発の指針として、まず S-PEDOT のナノ構造制御により改質することなく本質的な伸長性が得られないか調査し、次に化学構造を系統的に変えて機械特性に与える影響について調査した。

### 3. 研究の方法

本研究は、研究代表者(松久)が材料のプロセスと評価を行い、分担者(芦沢)が様々な自己ドーピング型導電性高分子の有機合成を行う体制で進めた。

#### 1. S-PEDOT のナノ構造制御

研究の第一ステップとして、まず先行研究として報告されている S-PEDOT そのものの特性を把握し、プロセスによるナノ構造制御でどれだけ伸長性を向上できるか評価を行う。申請者らのこれまでの研究で、高分子にできるだけ規則的な結晶領域を作らせず、ナノスケールで高分子が束状に凝集したファイバー構造をとらせることが、電気特性を失わずに伸長性を向上させるために効果的であると結論づけている。よって、S-PEDOT の分子量や溶媒の極性や粘度を制御したり、溶液に第二の伸縮性高分子を追加して成膜後にちょうどよく相分離させたりすることでファイバー構造の実現を目指した。

#### 2. S-PEDOT の分子構造制御

研究の第一段階で S-PEDOT についてよく理解できたら、次に分子構造を制御することでどのプロセスを用いても高い伸長性・導電性を発現する自己ドーピング型導電性高分子の実現を目指す。大きなプロセスウィンドウにより応用範囲を拡張できるだけでなく、導電性をさらに向上できる可能性がある。申請者らは、これまでの伸縮性半導体材料開発の経験を活かした分子設計の方針として、以下の二つがある。

①伸縮性を持たせるために柔軟い側鎖を導入する

②キャリアの伝導に最も大きな影響のある主鎖は剛直で導電性の高い構造にする

柔軟い側鎖構造として、ポリテトラヒドロフラン(PTHF)やポリプロピレングリコール(PPG)などを導入する。導入する位置・長さ・分岐構造などを精密に変えながら、新しく導入した側鎖の伸長性・導電性への影響を調査する。申請者らは高分子半導体に関する過去の研究において、柔軟い側鎖構造を高分子全体でなく一部分だけ(例. 5-10 mol%)入れるだけでも劇的に膜の機械特性を変化させることを確かめており、導電性高分子についてもこの手法が有用であると考

えた。

伸長性向上のために絶縁性の側鎖を足すことになるので、導電性が低減されてしまう可能性がある。そのために S-PEDOT にチエノチオフェンなどの高分子主鎖内での導電性を向上させる剛直性が高いユニットを導入する。S-PEDOT の HOMO 準位を浅くする効果もあるため、より効率的な自己ドーピングが期待され、キャリア密度の観点からも導電性向上が見込める。

#### 4. 研究成果

本研究では、ホール輸送性・電子輸送性の両方の自己ドーブ型導電性高分子の系で高伸長性を達成することができた。さらに自己ドーブ型導電性高分子を用いて非常に導電性の高いハイドロゲル材料を実現することにも成功した。

##### ・S-PEDOT の合成手法検討による高伸長性の実現

研究開始当初、先行研究で報告されていたような高導電性(1,000 S/cm)が得られず、様々な合成手法を検討した。結果、合成の際の温度制御と高分子重合の際の酸化剤の滴下を制御することで、十分に高い導電性(200 S/cm)と200%を超える高い伸長性が得ることに成功した(図2a)。これは我々の研究室で以前開発した伸縮性導電性高分子(PEDOT:PSS:LiBETI)よりも高い結果となった。研究計画ではプロセス条件の検討によって伸長性を高めることを計画していたが、研究開始のかなり早い時点で高い伸長性を得ることに成功した。S-PEDOT 溶液に硫酸を微量添加すると導電性が500 S/cmまで向上することがわかったが、伸長性が大きく低下する結果となった。原子間力顕微鏡を用いてモフォロジーを観察したところ、硫酸なしでは平滑な薄膜が得られるが、硫酸ありではグレインのはっきりした結晶性の高い薄膜を得た(図2b, c)。高伸長性が得られたメカニズムを調査するため、側鎖長を変えた分子についても伸長性を調べたが、全ての系で高い伸長性を得ることができた。

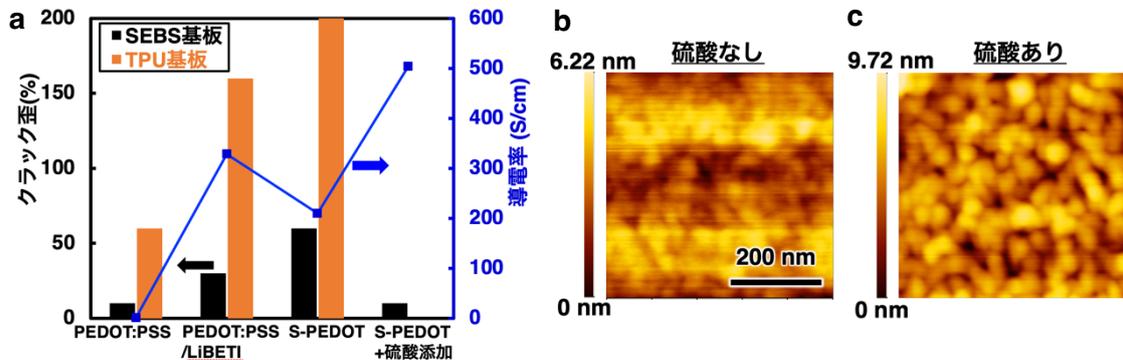


図2. S-PEDOT 単体の評価。

(a) 電気特性および機械特性。(b, c) それぞれ溶液への硫酸添加なしとありの S-PEDOT 薄膜。

##### ・n 型自己ドーブ導電性高分子での高伸長性の実現

ホール輸送性の導電性高分子である S-PEDOT で高い伸長性が得られたので、同様に電子輸送性の n 型導電性高分子でも高い伸長性が得られるのではないかと着想した。共同研究先のパージェュー大の Jianguo Mei 研究室から、高い導電性を示す n 型の自己ドーブ型導電性高分子 nPBDF (図3) の提供を受け、伸長性を評価した。結果、50%を超える高い伸長性を得ることに成功した。特質すべきは、70%もの高い伸長歪を加えても一切抵抗変化を示さなかった点である。さらに本導電性高分子は1000 S/cmを超える非常に高い導電性を示した。n 型と p 型の両方の自己ドーブ型導電性高分子で高伸長性を得ることができたので、これらを組み合わせて高コントラストの伸縮性エレクトロニックディスプレイを作製することにも成功した。

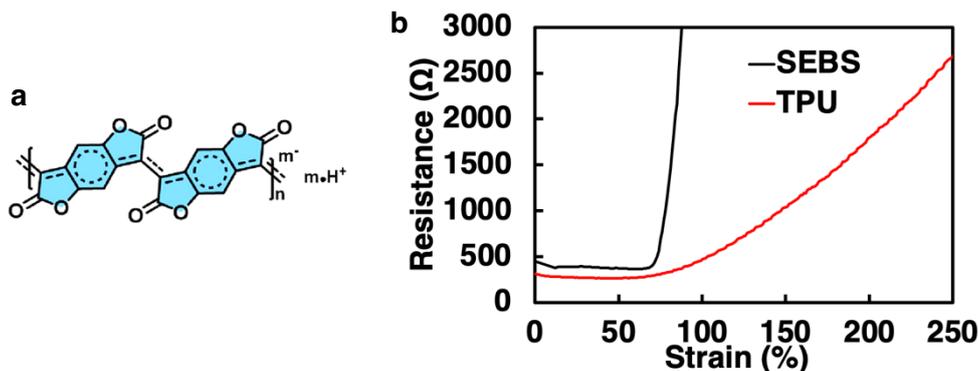


図3. S-PEDOT 単体の評価。

(a) 電気特性および機械特性。(b, c) それぞれ溶液への硫酸添加なしとありの S-PEDOT 薄膜。

・高導電性超分子水ドロゲルの実現

開発した伸縮性自己ドープ型導電性高分子について応用探索を進めた。導電性水ドロゲル材料はこれまで、PEDOT:PSSを主体に開発が進んできたが、疎水性の高いPEDOTによって機械特性に優れた親水性の高い超分子水ドロゲルの中では分散が妨げられ、得られる導電性に限界がある問題があった。今回S-PEDOTを用いることにより、超分子水ドロゲル(図4c)中でも非常に均一に導電性高分子を分散できることがわかった(図4a, b)。開発された導電性水ドロゲル材料はその組成の85%が水でありながら、従来のPEDOT:PSSを用いた場合と比べて十倍以上高い導電性である5 S/cmもの高い導電性を示し、1000%もの非常に高い伸長性を示した(図4f-h)。ヤング率は脳と同じくらいの柔らかさの10 kPaであった。イオンと電子の両方を均一に伝導できるため、生体電極として用いる場合の皮膚との接触インピーダンスも大幅に低減することができることがわかった。今後水ドロゲルの高分子の構造を変えることで、様々な機能を持った導電性水ドロゲルを実現できることが期待される。

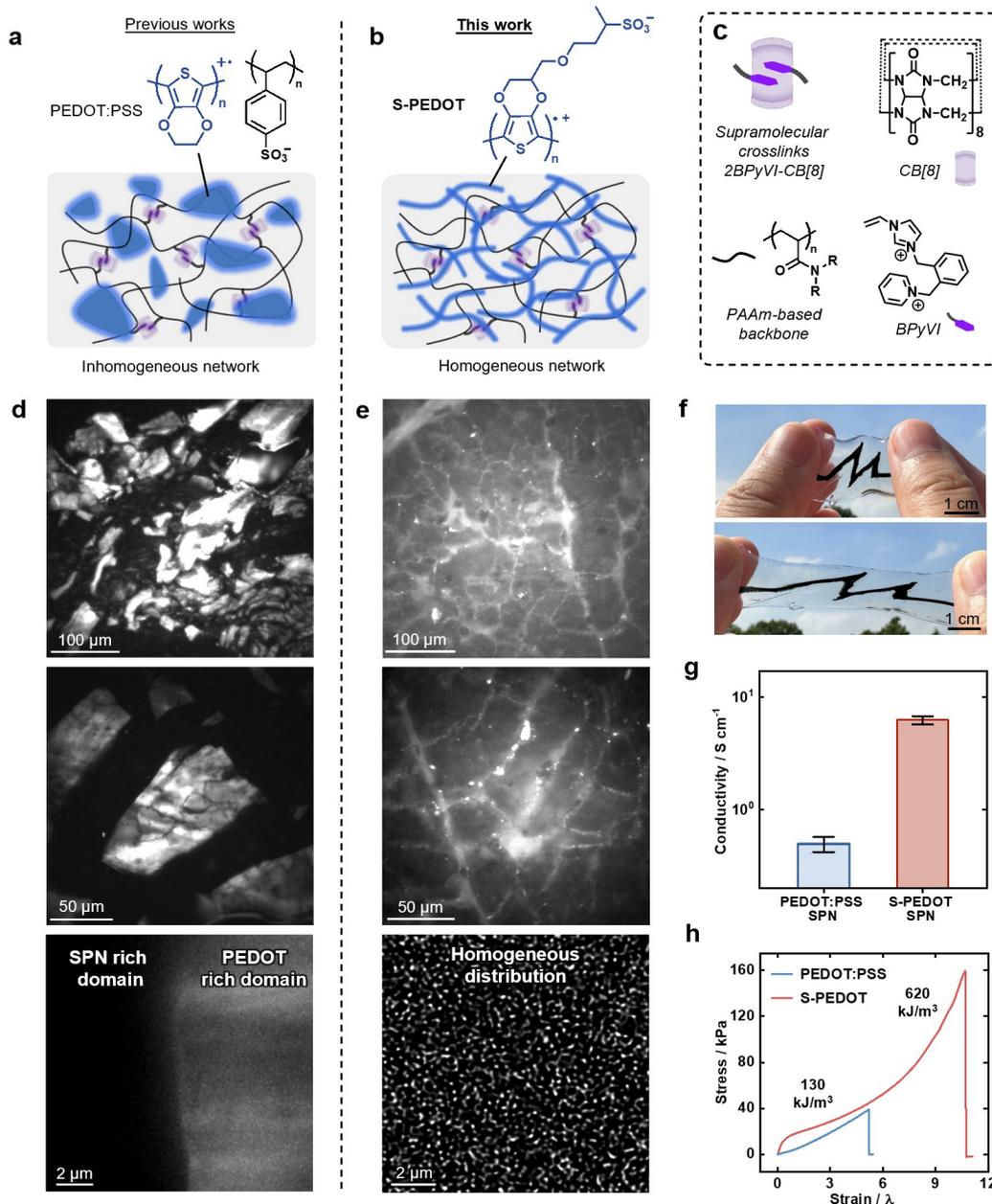


図4. S-PEDOTによる超分子導電性水ドロゲル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Tokihiko Shimura, Minoru Ashizawa, Stephen JK O' Neill, Taizo Tominaga, Naoji Matsuhisa
2. 発表標題 Intrinsically stretchable and highly conductive self-doped polymer thin films
3. 学会等名 2023 Materials Research Society Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoji Matsuhisa
2. 発表標題 Soft electronics for harmonized human-machine interactions
3. 学会等名 2023 Bao Group Reunion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Stephen J.K. O' Neill, Minoru Ashizawa, Tokihiko Shimura, Jade A. McCune, George G. Malliaras, Naoji Matsuhisa, Oren A. Scherman
2. 発表標題 Introducing homogeneity to conductive dynamic hydrogels using self-doped PEDOT
3. 学会等名 BioEL 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Naoji Matsuhisa
2. 発表標題 Soft Electronic Sensors and Displays by Stretchable Electronic Materials
3. 学会等名 IEEE NanoMED (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoji Matsuhisa
2. 発表標題 Skin-conformable sensors and displays by stretchable electronic materials
3. 学会等名 International Conference on Flexible and Printed Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	芦沢 実 (Ashizawa Minoru)  (80391845)	東京工業大学・物質理工学院・助教  (12608)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	シャーマン オレン (Scherman Oren)	ケンブリッジ大学	
研究協力者	メイ ジャングオ (Mei Jianguo)	ハーヴェー大学	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

英国	ケンブリッジ大学			
米国	パーデュ大学			