

R1553

poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)薄膜における電気伝導率向上のための電子状態の解明

Elucidation of electronic states for electrical conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) thin film

高倉 亮^a, 奥崎 秀典^b, 滝沢 優^cRyo Takakura^a, Hidenori Okuzaki^b, Masaru Takizawa^c

^a東京エレクトロン株式会社, ^b山梨大学大学院, ^c立命館大学
^aTokyo Electron Limited, ^bUniversity of Yamanashi, ^cRitsumeikan University

poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS)薄膜は、エチレングリコールの添加や硫酸処理により高い電気伝導度を示す。この電気伝導度と電子状態との関係を調べるため、PEDOT/PSS 薄膜の光電子分光測定を行った。この結果、硫酸浸漬により PEDOT の構造と PSS の構造が変化しており、構造変化に伴って電子状態が変化していることがわかった。

The poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) thin film shows a high electric conductivity by ethylene glycol addition and sulfuric acid treatment. To investigate the relationship between the electric conductivity and the electronic state, photoelectron spectroscopy measurements were performed. As a result, the structures of PEDOT and PSS changed by sulfuric acid treatment, and it was revealed that an electronic state changed with a structural change.

Keywords: Photoelectron spectroscopy, PEDOT/PSS, conductive polymer, crystallization, transparent electrode

背景と研究目的：

poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS)は高い導電性と透明性、安定性から ITO 代替材料としてフラットパネルディスプレイやタッチパネル用透明電極への応用が期待されている。

PEDOT/PSS は導電性の PEDOT と絶縁性の PSS から成っており、PSS はキャリアのドーパントとしての機能と分散剤としての機能を果たす。膜中では、PEDOT のナノクリスタル core を絶縁物である PSS の shell が取り囲む core-shell 構造をとっており、構造物が凝集することで膜を形成している。電気伝導度の向上を目指すためには、ナノクリスタルの結晶性を改善することと、絶縁物である PSS を除去することが必要となる。結晶性を上げる手法として、山梨大学奥崎教授のグループによりエチレングリコール(EG) などの高沸点溶媒を数%添加するだけで PEDOT の結晶性が上がり、電気伝導度が 2 桁以上向上することが報告されている[1]。

今回の実験では、絶縁物である PSS を濃硫酸に浸漬することで除去するとともに硫酸由来の SO_3^- をドーピングすることで、電気伝導度の向上を目指した[2]。その結果、電気伝導度は、Pristine では数 S/cm であったものが、EG を添加するとおよそ 1000S/cm、Pristine を濃硫酸に 30sec 浸漬させたものでは 1152S/cm、90sec 浸漬させたものでは 3286S/cm、30min 浸漬させたものでは 2550S/cm となった。電気伝導度が大きく向上しており、PSS の剥離と共に膜中の電子状態そのものが変化していると考えられるため、光電子分光測定を行った。

実験： PEDOT/PSSは山梨大学奥崎研で合成したものを使用した。

- (1) PEDOT/PSS溶液はPristineとEGを5.0wt.% 添加したものを作製。
- (2) Si基板上にスピコート法(2000rpm×60sec)にて成膜し、200°Cで5min乾燥。
- (3) Pristineを室温の濃硫酸に浸漬(浸漬時間は30sec~30min)。
- (4) 超純水で洗浄後、200°Cで5min乾燥。

(5) 電気伝導度測定。

光電子分光測定は、立命館大学SRセンターBL-7にて行った。放射光の光エネルギー40 eVを用いて価電子帯の電子状態を調べ、光エネルギー200 eVを用いてS 2p core-levelを調べた。電子エネルギー分析器は、SCIENTA SES2002を用いた。全エネルギー分解能は約150 meVに設定した。

結果、および、考察： Fig. 1、2 にフェルミ準位近傍領域測定の結果と S 2p の core-level の測定結果を示す。フェルミ準位近傍の Pristine、EG5.0、H₂SO₄ 90sec はほぼ同じ結果となった。濃硫酸に 30min 浸漬したものは金属的な振る舞いを見せている。これは、硫酸による PSS の剥離とともに硫酸由来の SO₃ が多量にドーピングされ、キャリアが増加した結果であると思われるが、硫酸に 90sec 浸漬したサンプルに発現した特異的な高移動度の理由は別の所にあると考えられる。

Fig.2 の結果では、PSS 由来の S 2p(168eV)、PEDOT 由来の S 2p_{3/2}(164eV) と S 2p_{1/2}(165.5eV)のピーク比から PSS が剥離されていることが分かる。

硫酸に浸漬することにより、PSS 由来の S 2p(168eV)、PEDOT 由来の S 2p_{3/2}(164eV)と S 2p_{1/2}(165.5eV)のピークがシフトしている。PEDOT 由来の S 2p ピークシフトは分子構造が、ベンゼノイド構造からキノイド構造へ変化したことによる。また、PSS 由来の S 2p のピークシフトは PSS 中の S の結合状態が変化していることを示唆している。PSS のアルキル鎖由来の荷電子バンドの変化は明確には確認できなかったが、PEDOT の構造変化と共に、PSS の構造変化に伴う電子状態変化が電気伝導度に影響を与えているものと思われる。

今後、硫酸に 90sec 浸漬したサンプルで発現した PSS の特異的シフトを詳細に分析し、PSS の構造変化・電子状態変化と電気伝導度の関係を詳らかにしたいと考える。

文 献

- [1] 奥崎秀典(監修) “PEDOT の材料物性とデバイス応用”, S&T 出版, 2013.
 [2] Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang *Adv.Mater.* 2012,24, 2436-2440.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 未定

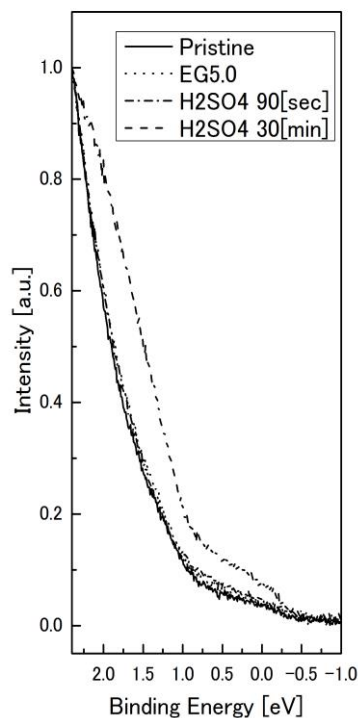


Fig. 1. Near Fermi-level spectra of PEDOT/PSS films

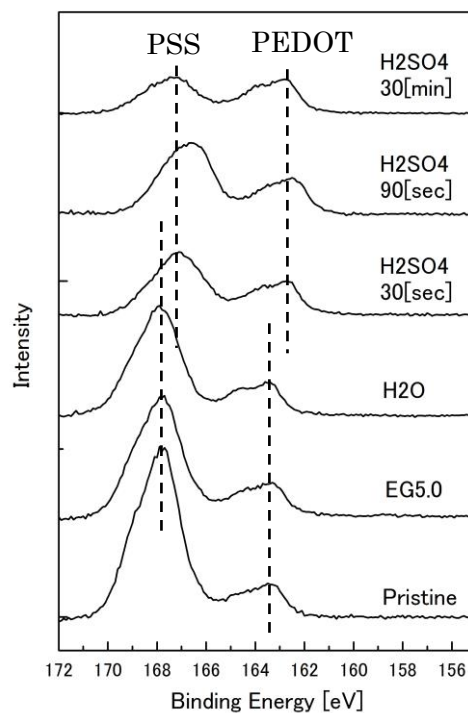


Fig. 2. S 2p spectra of PEDOT/PSS films