

R1554

poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)薄膜における poly(3,4-ethylenedioxythiophene)ナノ結晶の配向性評価

Evaluation of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocrystal orientation in the 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, ^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。この電気伝導度と分子配向との関係調べるため、PEDOTのC K吸収端NEXAFS測定を行い、その配向評価を行った。この結果、硫酸浸漬前後で分子配向はあまり大きく変化しなかったが、エチレングリコールを添加した膜では分子配向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 molecular orientation, C K-edge NEXAFS measurements were performed. As a result, the molecular orientation does not change by sulfuric acid treatment, but it was revealed that molecular orientation changes by ethylene glycol addition.

Keywords: C K-edge NEXAFS, PEDOT/PSS, conductive polymer, crystallization, transparent electrode

背景と研究目的: 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し、電気伝導度の向上を目指した。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。

電気伝導度の向上と共にPEDOTナノクリスタルの配向が変化していると考えられるためC-K端のNEXAFS測定を行い、スペクトルの偏光依存性からPEDOTナノ結晶の配向を評価し、分子配向と電気伝導率との相関を明らかにすることを目的とした。

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(30sec~30min)。
- (4) 水洗後に200°Cで5min乾燥。
- (5) 電気伝導度測定。

C K吸収端NEXAFS測定は、立命館大学SRセンターBL-8で行った。直線偏光した放

射光を直入射(0 度)した時と斜入射(±60 度)した時の吸収スペクトルの強度変化から、分子配向を評価した。

結果、および、考察： Fig. 1~5 に C K 吸収端 NEXAFS 測定の結果を示す。PEDOT/PSS では、core を形成する PEDOT と shell を形作る PSS の双方に C が含まれているが、PSS の C は配向していないと考えられるため、PSS の C 由来の NEXAFS スペクトルに偏光依存性は現れない。従って今回のデータは PEDOT 由来の C-K 端を測定出来ていると考えられる。

Fig.1.の Pristine の結果をみると、基板に対して少し角度を持った配向となっていることがわかる。Fig.3.~5.の、硫酸に 30sec、90sec、30min 浸漬したサンプルも同程度の配向角をもっていることがわかる。

しかし、EG を 5.0wt.% 添加して成膜したサンプル（硫酸浸漬無し）では、基板に対して寝ている状態が実現されている。これは高沸点溶媒である EG を添加することにより PEDOT の結晶化を促していることに起因すると考えられる。

Pristine および硫酸に浸漬したサンプルの偏光依存性と電気伝導度の相関を考えると、配向変化による電気伝導度向上ではないことが伺える。

今後、Pristine と EG を添加した膜について結晶構造を詳細に調べることにより、構造の違いが発現する機構を明らかにしたい。

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.

論文・学会等発表 (予定)

[1] 未定

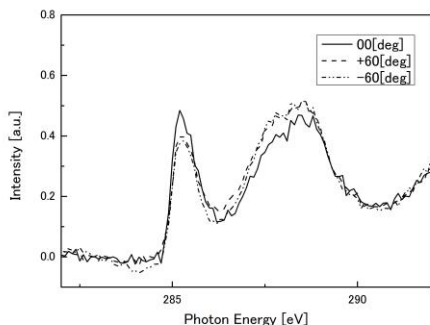


Fig.1. C K-edge NEXAFS spectra of pristine PEDOT/PSS

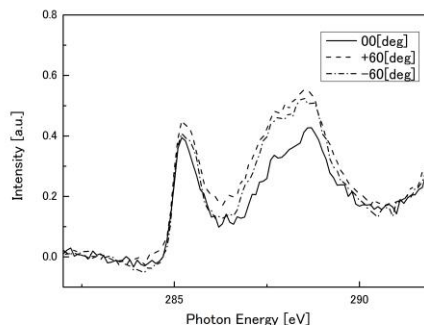


Fig.2. C K-edge NEXAFS spectra of PEDOT/PSS with EG5.0

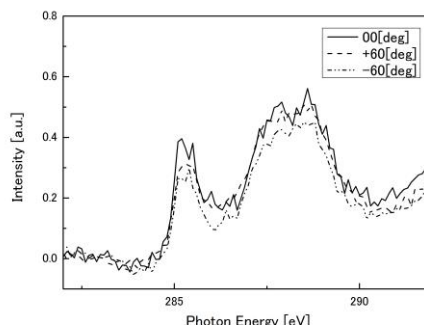


Fig.3. C K-edge NEXAFS spectra of PEDOT/PSS after H₂SO₄ treatment (30sec)

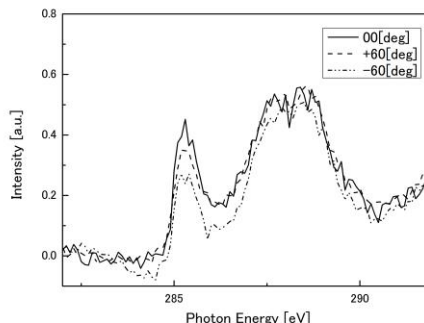


Fig.4. C K-edge NEXAFS spectra of PEDOT/PSS after H₂SO₄ treatment (90sec)

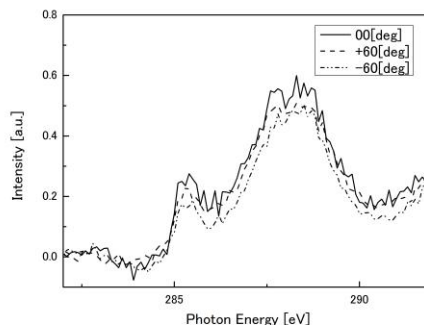


Fig.5. C K-edge NEXAFS spectra of PEDOT/PSS after H₂SO₄ treatment (30min)