

気相重合法で得られた PEDOT の導電機構と空気中での安定性

気相重合法では 8,000 S/cm を越える高導電性 PEDOT¹⁾が得られることが報告されているが、生成した高導電 PEDOT の空気中での安定性についての報告はなかった。

Lee ら²⁾は、移動度とキャリア密度を個別に測定することにより、気相重合法 PEDOT の空気中でのアニーリングによる電気伝導度が低下する原因が、キャリア密度の減少によることを明らかにした。さらに、キャリア密度の減少には酸化剤として用いた FeCl_3 及びその反応物が大きく影響していること及び、アニーリングにより移動度が向上していることも報告している。アニーリングにより、キャリア密度が減少する一方、移動度が向上していることは、キャリア移動が格子（フォノン）散乱よりドーパントとのクーロン相互作用によるイオン化不純物散乱の影響を大きく受けていることを示唆している。実際、実験結果もイオン化不純物散乱によるとした移動度とキャリア密度の関係を表す BHD の理論式に良い一致をする。

図 1 にアニーリング時間とキャリア密度及び移動度の関係を示した。PEDOT は酸化剤

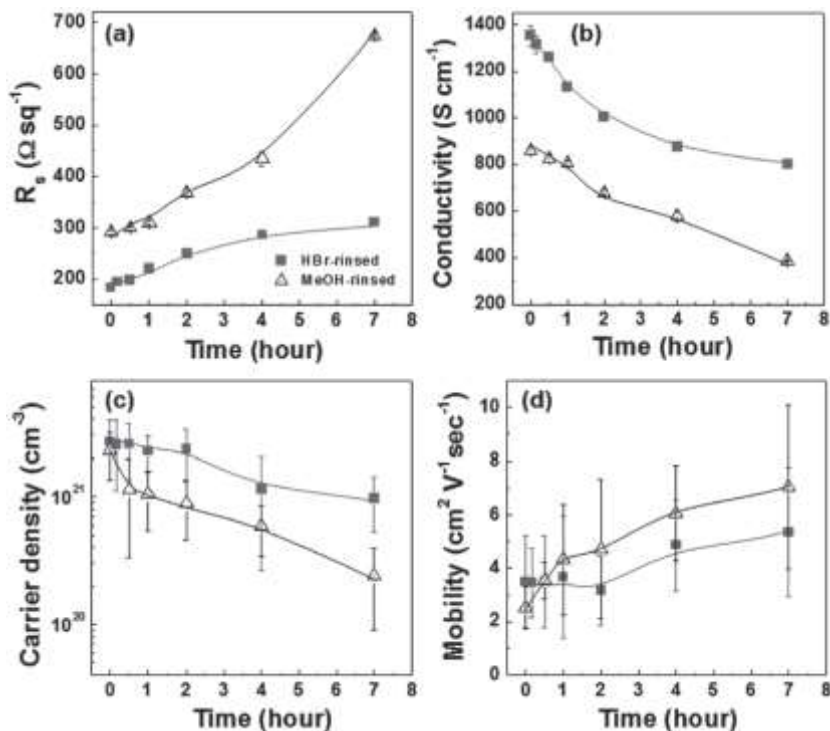


図 1 HBr あるいは MeOH で洗滌した PEDOT の空気中、70 °C でのアニーリング時間と表面抵抗、電気伝導度、キャリア密度及び移動度との関係。キャリア密度及び移動度は Van der Pauw 法により求めた。

として FeCl_3 を用い、気相重合法で得られたものを HBr 或いは MeOH で洗滌したものである。 HBr 及び MeOH で洗滌することにより、残存酸化剤及び未反応モノマーを除去することが出来る。アニーリングの時間と共に、 MeOH 洗滌 PEDOT 及び HBr 洗滌品の両者共に電気伝導度が低下がする ((a),(b))。 HBr 洗滌品の電気伝導度の初期値が高いのは、 Br^- のドーピング効果である。キャリア密度に関しては、初期値は HBr 品がやや MeOH 品を上回っており、やはり Br^- のドーピング効果と考えられる。アニーリング時間と共に両者とも低下するが、低下の割合は MeOH 洗滌品が大きい ((c))。移動度の初期値は HBr 洗滌品が高いのは、 HBr 洗滌によりポリマー鎖の配向が進むという AFM の結果と一致している。アニーリング時間と共に HBr および MeOH 洗滌品共に移動度が増加するが、約 30 分で MeOH 洗滌品が HBr 洗滌品を上回る ((d))。

以上の結果より、空気中でのアニーリングによる電気伝導度の低下は、主にキャリア密度の低下によると結論できる。このキャリア密度の低下に大きな影響を及ぼすのは、残存している酸化剤の FeCl_3 及びその反応物 (Fe(OH)_2 及び FeOOH) である。図 2 に HBr 洗滌及び MeOH 洗滌 PEDOT の X 線回折パターンを示した。 $\text{Fe(OH)}_2(100)$ のピークは HBr 及び MeOH 品のいずれもアニーリングにより増加するが、その割合は MeOH 品で顕著である。また、XPS 分析から FeCl_3 の除去には HBr 洗滌の方が優れていることを確認している。

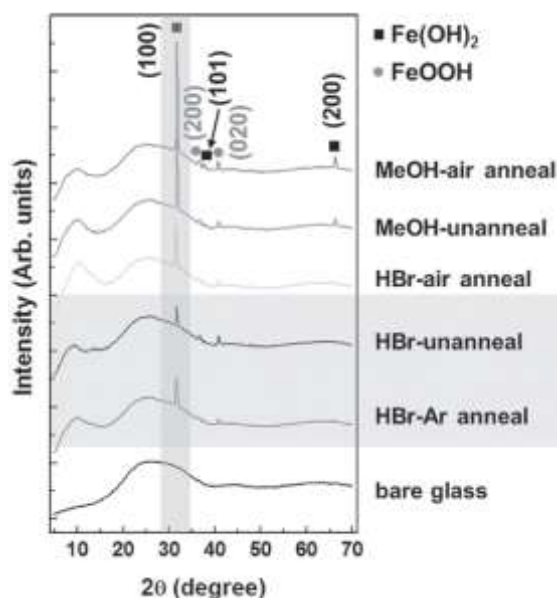


図 2 HBr 洗滌及び MeOH 洗滌 PEDOT の Bragg-Brentano X 線回折パターン

Fe(OH)_2 の生成反応は、 FeCl_4^- , FeCl_3 及び Cl^- のそれぞれが空気中の O_2 及び H_2O と反応する式(1),(2)及び(3)で表される。ドーパントである FeCl_4^- 及び Cl^- は式(1)及び(3)により脱ドーピングしてキャリア密度を低下させると同時に、生成する e^- もキャリアであるホールと結合しキャリア数を減少させる。

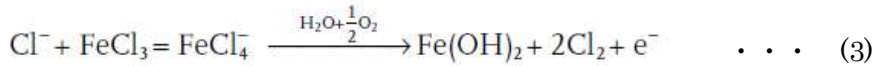
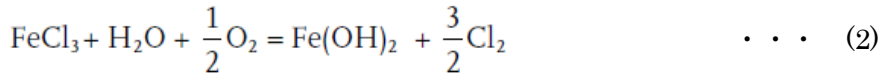
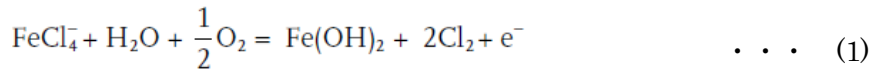


図3に HBr 洗浄及び MeOH 洗浄 PEDOT のキャリア密度と移動度の関係を示した。キャリア密度の増加と共に移動度が低下している。即ち、アニーリングによりキャリア密度が低下すると共に移動度は大きくなる。移動度の増大する要因として分子鎖の配向、フィルム表面の粗さ或いは表面散乱などが考えられるが、X線回折及び表面観察からは、これらの要因の可能性は無いと推定される。移動度に影響を与える他の要因として、ドーパント(FeCl₄⁻及び Cl⁻)とキャリアであるホールとのクーロン相互作用に基づく散乱(イオン化不純物散乱)が考えられる。イオン化不純物散乱に対しては式(4)の Brooks-Herring-Dingle (BHD)理論が適用される。

$$\mu_1 = \frac{24\pi^3(\epsilon_0\epsilon_r)^2\hbar^3 p}{e^3(m^*)^2 g(x)Z^2 n_1} \quad \dots (4)$$

ここで、 μ_1 ：移動度、 Z ：イオン散乱中心の荷電、 n_1 ：イオン散乱中心の密度、 $g(x)$ ：散乱関数である。：

式(4)の詳細は原報を参照して頂くこととして、図3の破線で示したものが式(4)に基づく理論線である。HBr 及び MeOH 洗浄 PEDOT のいずれの実験値もこの理論線に比較的良い一致をしていることから、キャリアの導電機構にはイオン化不純物(ドーパント)が大きく影響していると結論される。

図3に示すように、キャリア密度の最大値は $4.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、この値は EDOT モノマーの 90%に相当する。従来、PEDOT 系の最大ドーピング率は 30%程度と予測されており、この結果はそれよりもはるかに高い値である。最大ドーピング率が 30%前後と考えられていた理由は、ドーピング率と電気伝導度との関係において、ドーピング率が 30%付近で電気伝導度が飽和してくるため、ドーピング率の増加に従い移動度が低下する効果を考慮しなかったためである。

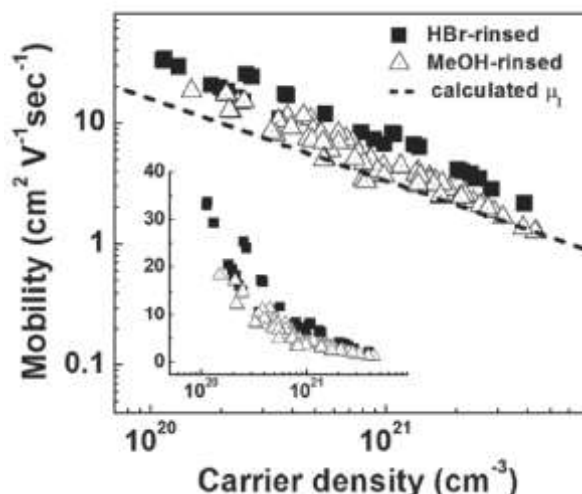


図3 HBr 洗浄及び MeOH 洗浄 PEDOT のキャリア密度と移動度の関係。破線は理論式 (4) をプロットしたものである。

これらの結果をまとめると次の結論が得られる。

- (1) 空気中でのアニーリングによる電気伝導度の低下は主にキャリア密度の減少である。キャリア密度の低下は、酸化剤である FeCl_3 及び CFeCl_4 と H_2O 及び O_2 との反応により生成する $\text{Fe}(\text{OH})_2$ による FeCl_4 の脱ドーピング反応が起こるためである。
- (2) アニーリングの影響が HBr 及び MeOH 洗浄 PEDOT で差があることから、上記 (1) 以外の原因を考える必要がある。MeOH 洗浄品により多くの FeCl_3 が残存していることより、 FeCl_3 による Cl の酸化による脱ドーピングの可能性も考えられる。
- (3) キャリアの導電機構の検討から、高ドーピング PEDOT のキャリア密度は $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。最大値は $\approx 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ で、これはモノマー当たりのドーピング率が約 90 mol% に相当する。条件の最適化による 100 mol% も可能と考えられる。

参考文献

- 1) B. Cho, K. S. Park, J. Baek, H. S. Oh, Y.-E. K. Lee, and M. M. Sung, *Nano Lett.* 2014, 14, 3321
- 2) S. Lee, D. C. Paine, and K. K. Gleason, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 7187