

PEDOT:PSS (Clevios PH1000) は極性有機溶媒の添加により大幅に電気伝導度が向上するが、この現象は二次ドーピングと呼ばれていることは既に良く知られていることである。極性有機溶媒の添加により PSS 量の減少、PEDOT のベンゾイド構造からキノイド構造への転換、コイル状からファイバー状への形態の変化などが確認されている。また、極性有機溶媒の作用機構として極性有機溶媒が PEDOT と PSS のイオン相互作用を弱める働きをする遮蔽効果が提案されている。また、二次ドーピングによる PEDOT:PSS の電気伝導度の向上は移動度の変化によるもので、キャリア数は変化しないとされている。即ち、ドーピング率は 33mol% で一定であるとされている。しかし、極性有機溶媒の添加によりキャリア数及び移動度のいずれも増大しているとする報告もある。まず、表を見て頂きたい。3 つの文献で報告されている極性有機溶媒処理の前後の電気伝導度、キャリア数及び移動度をまとめたものである。いずれの文献も試料として PEDOT:PSS のグレードは高導電グレードの Clevios PH1000 を用いている。極性溶媒として EG 及び DMSO を使用し、PEDOT:PSS の水分散液にこれらの溶媒を添加し、スピンコート法で薄膜を作製している。ただし、文献②の処理法に記載している“DMSO+EG 浸漬”とは、DMSO を添加してスピンコート法で作製したフィルムを EG 溶媒に浸漬したことを意味している。また、 σ_{dc} は直流四端子法で測定した電気伝導度である。①及び②では、 σ_{LD} 及び μ は反射スペクトルから Localization-Modified Drude (LMD) モデルに基づき、周波数 0 に外挿して求めた電気伝導度及び移動度の値である。また、キャリア数 n は $\sigma_{dc} = ne\mu$ から求めている。文献①と②において、 σ_{LD} の値が σ_{dc} のそれと比較的良好一致を示していることから、LMD モデルの適用が適切であることが分かる。一方、文献③では、 μ は FET から求め電界効果移動度で、 n は同じく $\sigma_{dc} = ne\mu$ より算出している。①～③の試料の処理条件は必ずしも同一なものではなくまたその膜厚も異なっているので、厳密は意味で比較することが出来ないが、傾向を把握するには十分であると考えている。

①～③の結果を順にみてゆく。まず、Pristine PEDOT:PSS (P-PEDOT:PSS) の σ_{dc} であるが、3 者に若干の違いがあるもののそう大きく異なっておらず、妥当な値であると思われる。P-PEDOT:PSS の n は 3 者とも同じような値を示している。P-PEDOT:PSS のドーピング率は多くの報告により 33mol% と見積もられており、その値から計算した n は $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ であるから、3 者の n 値とも比較的良好一致をしている。EG あるいは DMSO 処理された後のキャリア数の変化をみてみるといずれも増加しており、その増加割合は①、②及び③ではそれぞれ 1.37、1.20 及び 1.83 である。③の増加割合が 1.83 とかなり高いが、いずれにしても増加していることは間違いない。一方、移動度については、P-PEDOT:PSS の移動度が①の 0.15 が②の 0.015 及び③の 0.045 よりかなり高い値を示しているが、処理条件の違いに起因している可能性がある。一方、EG あるいは DMSO 処理後の移動度は 3 者とも同じ 1 桁のオーダーで比較的良好一致を示しており、この傾向と値は多くの他の報告とも大きな違いはない。

次に極性有機溶媒処理によるキャリア数の変化についてみる。前記したように、極

性溶媒処理による電気伝導度の上昇効果は移動度の向上のみで、キャリア数は変化していないとする報告も多いが一方、表に示すようにキャリア数が増加するとする報告もある。ただ、後者の場合、キャリア数の増加の要因についての説明がなされていない。キャリア数が増加するとしたらどのような要因が考えられるか考察してみる。

導電性高分子ではキャリアが生成するのは酸化剤による電子の引き抜きによると考えられ、その結果ポーラロン及びバイポーラロンが生成するとされている。しかし、PEDOT:PSS においては、PSS は PEDOT の酸化能力が無くイオン中和剤としてのみ作用していることから、キャリアは重合に用いる酸化剤によって生成していることになる。また、当然のことながら極性有機溶媒には PEDOT を酸化する能力は無く、添加によってキャリアが生成することはない。

P-PEDOT:PSS の極性有機溶媒処理によるキャリア数が増加する因子としては次の 2 つのケースが考えられる。

(1) P-PEDOT:PSS に生成したラジカルカチオンのうちの一部のみがポーラロン及びバイポーラロンとして電気伝導に関与しており、その他のラジカルカチオンは局在化している。極性有機溶媒処理により PEDOT 鎖が糸毬状から伸長したコイル状に変化することにより局在化していたラジカルカチオンが非局在化し、ポーラロンあるいはバイポーラロンとして電気伝導に関与するようになる。このように考えると P-PEDOT:PSS には電気伝導に関与しないかなりのラジカルカチオンが存在していなければならないことになる。ラジカルカチオンは不対電子を持つので ESR での測定が可能である。Bubnova ら (O. Bubnova et al., *Nature Mater.* 2014, 13, 190) は P-PEDOT:PSS の ESR 測定で、モノマー当たりのスピン数は 2.3mol% に該当するとしている。この値には電気伝導に関与しない局在化したカチオンラジカル (存在するとしてだが) とポーラロンの両者が含まれていることになるが、全てが局在化したカチオンラジカルで、極性有機溶媒添加によりこの局在化したカチオンラジカルのすべてがポーラロンあるいはバイポーラロンに変化したとしてもその変化の割合は高々7%であり、表の結果とは大きな差がある。

(2) 酸化剤による PEDOT からの電子引き抜きによるキャリア生成とはとは異なったスキームだが、プロトンドーピングによるキャリアの生成 (S. He et al., *Polymers* 2018, 10, 1065) の可能性はどうであろうか。P-PEDOT:PSS への硫酸添加による σ の大幅な増大と KOH 添加による σ の低下が可逆的に起こることより、プロトンの可逆的な付加反応を考えている。また、Density Functional Theory (DFT) 法を用いて EDOT の 8 量体についてプロトン付加の起こりやすい位置に関するエネルギー計算を行い、オリゴマー末端の α 位の炭素が最もプロトン付加を受けやすいという結果を得ている。では、このスキームが極性有機溶媒処理にも当てはまるであろうか。P-PEDOT:PSS においては、PSSH を用いているので当然プロトンは存在するしまた、EDOT の重合反応の中間段階でもプロトンが生成する。また、PEDOT は高々15 量体程度のオリゴマーであるので末端の α -位の炭素は多量に存在するので、プロトン付加により多数のキャリアが生成する可能性も考えられる。しかし、極性有機溶媒処理がプロトンドーピングにどのように関与するのか不明である。また、P-PEDOT:PSS の極性有機溶媒による電気伝導度の向上がプロトンドーピングと考えられる直接的な実験結果はまだないが、一つの可能性として考慮する価値があるものとする。なを、He らの報告は PEDOT:PSS の硫酸処理によって得られる高い電気伝導度において、は

キャリア数に変化が無いとすると移動度が $80\text{cm}^2/\text{Vs}$ と有機導電体の単結晶のそれを上回る
ることになり、無定形の PEDOT:PSS には余りにも高すぎるという理解から検討されている
ことを付け加えておく。

表 PEDOT:PSSの極性溶媒処理前後の電気物性の変化

	処理方法	$\sigma_{\text{dc}}(\text{S/cm})$	$\sigma_{\text{LD}}(\text{S/cm})$	$n(\text{X}10^{20})(/\text{cm}^3)$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
①	Pristine	7.6	14.5	5.9	0.15
	EG	463	473	8.1	3.6
②	Pristine	2.0	—	8.6	0.015
	DMSO	660	590	10.3	4.0
	DMSO + EG 浸漬	960	860	15.0	4.0
③	Pristine	12	—	(3.0)	0.045
	EG	830	—	(5.5)	1.7

出典 ① M. Yamashita et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99, 143307

② N. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109, 106405

③ Q. Wei et al., *Adv. Mater.*, 2013, 25, 2831

以上

HP のトップへ : <http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>