

PEDOT:PSS における PSS の役割については Column44 でも紹介したが、

- ① イオン中和剤として作用していないフリーの PSS 間の静電的な反発作用によって、スラリー状態の長期安定性の確保
- ② 親水性基板への密着性の改良
- ③ イオン伝導性を付加させることにより有機電気化学トランジスタ(OECTs)の作成が可能等の機能が付加される。

これらの機能は PSS が電氣的に絶縁体であるとの考えに基づいている。しかし、Keene ら(S. T. Keene et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 10368)は PEDOT:PSS における PSS の役割は積極的に電気伝導にアクティブに作用していることを示した。今までは PEDOT:PSS の導電機構として、PEDOT リッチな領域(高導電領域)が連結してキャリアであるホールの導電経路が出来るとするパーコレーション機構が考えられていた。しかし、Keene らは高導電領域間の PSS リッチな領域の存在する PEDOT とフリーの PSS のベンゼン環との相互作用を通してホールが移動するとする一種のトンネル伝導機構であるとし、フリーの PSS は PEDOT:PSS の高導電化に必須の構成要素であると主張している。本 Column では Keene らの報告の要旨を紹介する。なお、Keene らの実験は PEDOT:PSS を PSS で希釈し、重量比で 71 wt% (PEDOT:PSS = 1:2.5 に相当)から 97.4 wt% (PEDOT:PSS = 1:37.5 に相当)に変化させ各種の実験手法を用いて解析している。

1. 構造の変化

- ① PSS の重量比に拘わらずモルフォロジーに変化はなく、分散が均一である。
- ② PSS リッチ相と PEDOT リッチ相の PEDOT 含有量はそれぞれ 30~37 wt%と 40~45 wt%であり、希釈度が上がるに従って PEDOT 量は減少する。

2. 電気特性

- ① PSS 量の増加に伴い電気伝導度が低下するが、その主因は移動度の低下であり、キャリア数の減少ではない。
- ② ホール移動の活性化エネルギーは PSS 量が増えると増大するものの、その値は室温での熱エネルギー($k_B T = 25.7$ meV)と同程度か小さい。

3. 導電機構

- ① 広範囲ホッピング伝導(VRH)を適用すると、PSS 量の増加と共に移動度が低下するのは、エネルギー的不規則性のためではなくホッピング距離の増加によると考えられる。
- ② 直接トンネルモデル、Effective Media Model 及びパーコレーションモデルのいずれも適用不可

である。

③ PSS リッチ相でのキャリア移動の機構としてFig.1 に示す steady-state CT networks を考える。PEDOT リッチな領域間に存在する PSS リッチな領域 (PEDOT も存在する) において PEDOT 分子鎖中で局在化したホール(グリーンで着色した部分)はフリーの PSS の芳香環と相互作用しながら別の PEDOT 鎖にトランスファーする。即ち、PSS の芳香環がキャリア移動に必須であり、このことにより PEDOT:PSS の高導電化が可能となっている。

4. 上記モデルの他の導電性ポリマー系での実証

PEDOT:PSS を用いた OEECTs のトランスファー特性より、フィルムの導電機構と OEECTs の導電機構が同一であることを確認している。ここでは、Fig. 2(a)に示す分子式の共役系ポリマーを用い、Fig. 2(b)の構成の OEECTs を作成し、ゲル電解質のマトリックスとして芳香環を持った p(4MeOS)と芳香環を持たない PEG400 の電気特性の比較を行っている。その結果を Fig. 3 に示した。

- ① PEG400 及び p(4MeOS)のいずれの添加剤も添加量と共に移動度は低下するが、その程度は芳香環を持たない PEG400 の方がはるかに大きい。
- ② トンネル伝導機構で減衰係数を意味する β 値は p(4MeOS)系では 0.3 \AA^{-1} と PEDOT:PSS とほぼ同じであるが、PEG400 系では 1.0 \AA^{-1} と約 3 倍も大きい。

PEDOT:PSS の二次ドーピングによる高導電化では、フリーSSの除去率に比例して電気伝導度が上昇することが確認されている。従って、絶縁体である PSS 量を如何に減らすかが高導電化の鍵と考えられていたが、Keene らの報告からは異なった観点からの高導電化のアイデアが出てくるように思われる。

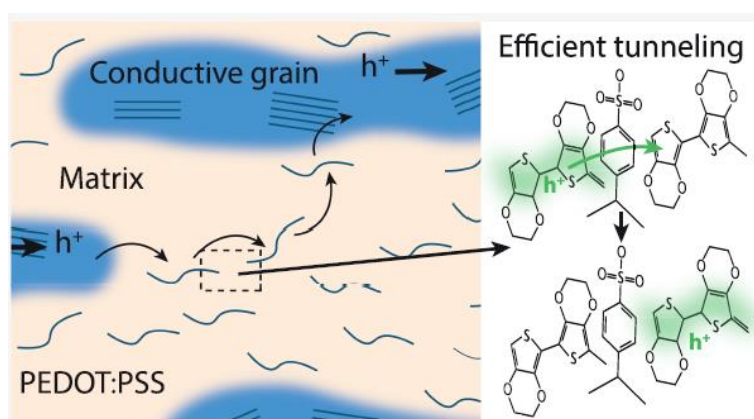


Fig.1 steady-state CT networks model

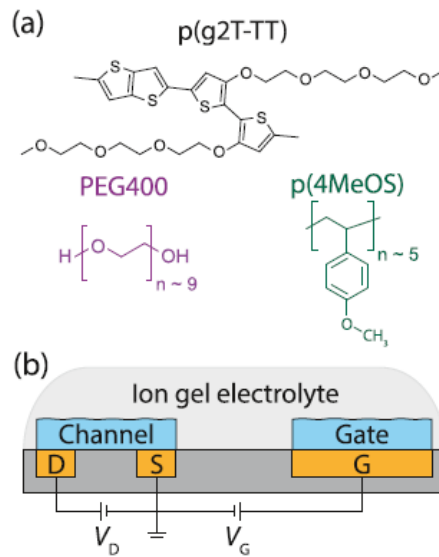


Fig. 2 (a) Chemical structures for the semiconducting polymer p(g2T-TT) and blending polymers PEG and p(4MeOS). (b) OECT device test structure using an ion gel electrolyte.

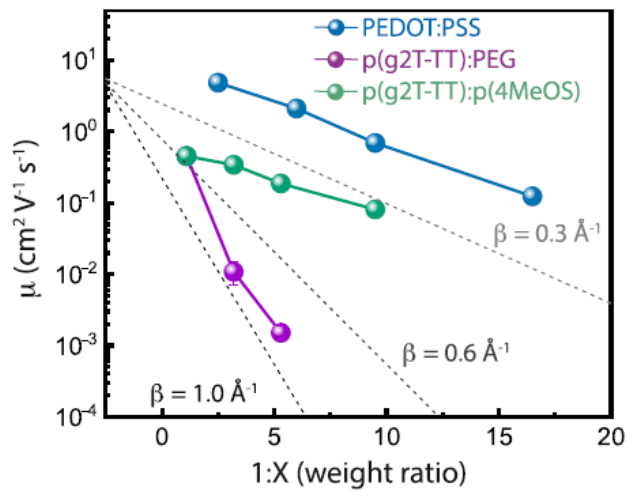


Fig. 3 Comparison of the mobility scaling PEDOT:PSS (blue), p(g2T-TT):PEG (purple), and p(g2T-TT):p(4MeOS)(green) diluted blends. For reference, the slopes corresponding to tunneling coefficients of $\beta = 0.3$, 0.6 , and 1.0 \AA^{-1} are plotted (gray dashed lines).

以上

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