Column6

高沸点極性有機溶媒の PEDOT/PSS への添加効果

PEDOT/PSS の水分散系に DMSO や EG のような高沸点極性有機溶媒を添加することに より 1,000 S/cm の高い電気伝導度を有する膜が得られることは良く知られており、SEM、 AFM および XPS によりその機構に関する考察が行われてきた。それらの結果から、高沸 点極性溶媒の添加の効果は、膜表面の PSS 量が減少すると同時に、金属的な高い伝導度を 有する相(PEDOT リッチな領域)と絶縁相(PS のみの領域)の分離が促進され、その結 果高導電性の PEDOT リッチな相の連結が進んで導電パスがより効果的に生成するように なるためと説明されてきた¹⁾。一方、表面の PSS 量の減少は電気伝導度の向上に直接関係 していないという Yeo ら²⁾の報告もある。PEDOT/PSS 膜を DMSO で気相処理すると、膜 表面は PSS のみの相になるにも拘らず電気伝導度は通常の DMSO 添加系より高い値を示 す。

いずれにしてもこれらの結果は定性的なものであり、極性有機溶媒の添加効果に関して は結晶構造の変化など定量的な検討が必要とされていた。低分子量ドーパントである p-ト ルエンスルフォン酸(PTS)をドープした PEDOT/PTS では、通常の X 線回折でもその結晶 構造に関する知見を得ることが出来るものの、PEDOT/PSS の場合には結晶パターンを得 ることが出来ず、従来 PEDOT/PSS はアモルファスであると考えられ、導電性と結晶構造 との相関は不明であった。

しかし最近、Takano ら³⁾は大型放射光施設 Spring-8 の高輝度・高指向性放射線 X 線を用 いることにより、PEDOT/PSS の回折パターンを得ている。その結果、PEDOT 分子がナノ サイズの核(コア)になり、その周りを 3~5 nm サイズの PSS 分子が殻(シェル)として 囲んだ 10~15 nm のサイズのコアシェル構造をとっていることおよび、EG の添加により コアの PEDOT 分子の配列の規則性が向上することが明らかにした(図 1)。また、コアの PEDOT の結晶子サイズと電気伝導度との間に明確な相関が認められた。このコア・シェル 構造のモデルは以前に Nardes ら⁴が STM および AFM の観察結果より提案したモデル即 ち、PEDOT リッチな相(楕円形で長軸 d≈20·25 nm、短軸 h≈5·6 nm)を PSS のラメラ が取り囲んでいるモデルと比較的良い一致をしている(図 2)。

さらに Yamashita ら⁵は、テラヘルツ(TR2)帯光学伝導度及び IR/UV 反射スペクトルか ら、EG 添加系で得られる PEDOT/PSS 膜のキャリア移動度は EG を添加しない系に比較 して 25 倍も向上していることを明らかにした(表)。キャリア数も若干増加しているがこ れは EG 添加による嵩密度の増大のためでと考えられる。

1



図1 Takano らのモデル: PEDOT/PSS (左)、EG で処理した PEDOT/PSS (右)



図 2 Yeo らの PEDOT/PSS モデル

表 EG 処理前後の PEDOT/PSS のキャリア数と移動度

Sample	$N_{\rm c} (/{\rm cm}^3)$	μ (cm ² /Vs)
Without EG	$(5.9 \pm 0) \times 10^{20}$	0.15 ± 0.08
With EG	$(8.1 \pm 0) \times 10^{20}$	3.6 ± 0.0

<文献>

- ¹⁾ Y.-S. Hsiao et al., J. Mater. Chem. 2008, 18, 5948
- ²⁾ J.-S. Yeo et al., ACSAppl. Mater. Interfaces 2012, 4, 2552
- ³⁾ T. Takano et ai., *Macromolecules* 2012, *45*, 3859
- ⁴⁾ A. M. Nardes et al., Adv. Mater., 2007, 19, 1196
- ⁵⁾ M. Yamashita et al., *Appl. Phys. Lett.* 2011, *99*, 143307

以上

 $HP \mathcal{O} \vdash \mathcal{PT} \sim : \underline{http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/}$