

PEDOT:PSS の高導電化に関しては多くの手法が開発されているが、ここではレーザー照射による高導電化について紹介する。2019 年に Yun ら<sup>1)</sup>は 1070nm のレーザーを照射することにより PEDOT:PSS (Clevios PH1000) の電気伝導度が 932 S/cm に向上することを報告している。結果の概略は以下の通りであるが、PEDOT:PSS の高導電化の一般的な手法である極性有機溶媒処理の結果と比較して異なる点が複数ある。

- (1) レーザー照射前後で PSS 量に変化はない。
- (2) レーザー照射前後で PEDOT 鎖のコンフォメーション変化はなく、キノイド構造の増加は認められない。
- (3) レーザー照射後でも PEDOT の結晶性は保持される。
- (4) レーザー照射前後ではモルフォロジーの変化が認められ、PEDOT 粒子の凝集が起こっている。照射レーザーの熱エネルギーが主に PEDOT に吸収され次いで、その熱エネルギーが PSS に移り PEDOT 粒子を被覆している PSS 同士の凝集を引き起こしていると説明されている (Fig.1)。PEDOT 粒子の凝集により、キャリアの移動路が新たに形成され、電気伝導度の上昇につながる。

上記の結果を極性有機溶媒処理のものと比較すると(3)及び(4)には大きな相違はないが、(1)及び(2)は全く逆の結果である。このレーザー照射による電気伝導度の上昇が 932 S/cm とそれほどの高導電化を達成できない要因の一つと考えられる。

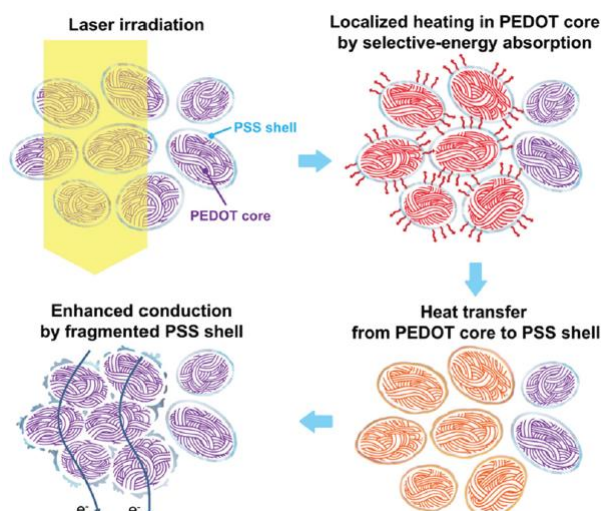


Fig.1 Schematic of the mechanism for conductivity-enhanced PEDOT:PSS by laser treatment. The laser irradiation results in the fragmentation of the PSS nano shells, resulting in a favorable contact between the PEDOT-rich cores with effectively formed conducting pathways.

上記の結果の(4)に関連して Kim ら<sup>2)</sup>は Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation Model を用いてレーザー照射による PEDOT 粒子の凝集とそれに伴う高導電化のメカニズムを詳細に検討して次の結果を得ている。

<実験から得られた結果>

レーザー光はまず PEDOT に選択的に吸収されるが、表面抵抗に及ぼす影響はレーザー出力によって3区分される(Fig.2 Left)。出力が 41.3 mW までは表面抵抗に変化は認められず、41.3 mW を超えるあたりから表面抵抗の減少が顕著で、64.3 から 100.8 mW の間で最も低い値を示す。表面抵抗の低下と PEDOT リッチ粒子の凝集の程度とは明確な相関が認められ(Fig.2 Right)、電気伝導度がモルフォロジーに大きく依存することが分かる。なお、出力が 110 mW 以上になると PEDOT 鎖の切断が起こりし炭化が始まる。

<MD から得られた結果>

(1) レーザー出力を上げてゆくと PEDOT 間の  $\pi-\pi$  相互作用(ファンデルワールス力)は急激に低下し、PEDOT<sup>+</sup>と PSS<sup>-</sup>間の静電的相互作用が系全体を支配する(Fig.3 Right)。ただし、PEDOT 層間の規則性は低下するものの一定程度の層間  $\pi-\pi$  相互作用は維持される。

(2) PEDOT<sup>+</sup>と PSS<sup>-</sup>間の静電的相互作用が支配的になると隣り合った PEDOT リッチ粒子間にも作用し、PEDOT 粒子の同士の凝集が進む(Fig.3 Left)。PEDOT はリジッドな棒状の形態を有しているので、凝集した PEDOT 粒子間に存在する PSS 相に容易に侵入し PEDOT の連結相が形成される。

以上の MD の結果は、レーザー照射による PEDOT:PSS の高導電化と形態変化及び PEDOT のコンフォメーション維持との関係を矛盾なく説明できる。レーザー照射による電気伝導度の向上の程度に物足りなさはあるが、微細配線の描画などのへの応用<sup>3)</sup>が期待される。

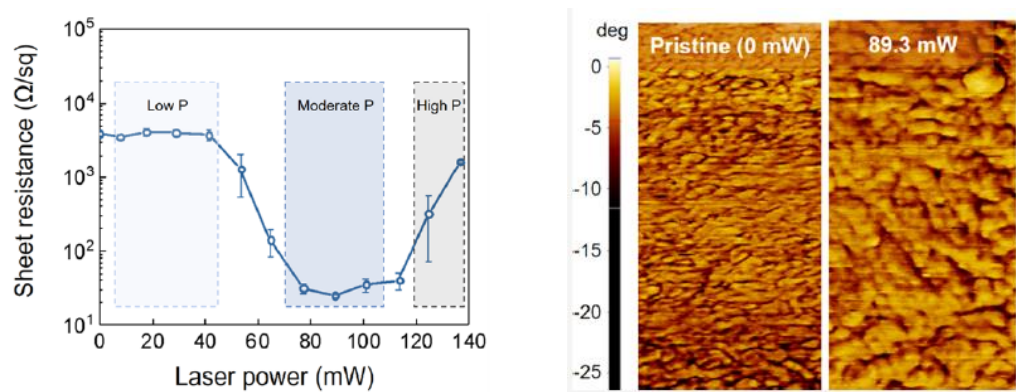


Fig.2. Laser-induced coalescence of conductive cores in PEDOT:PSS films. (Left) Changes in sheet resistance according to laser power. Each data plot represents the mean value and standard deviation for six samples. (Right) Atomic force microscopy (AFM) phase images of the PEDOT:PSS film with increasing laser power.

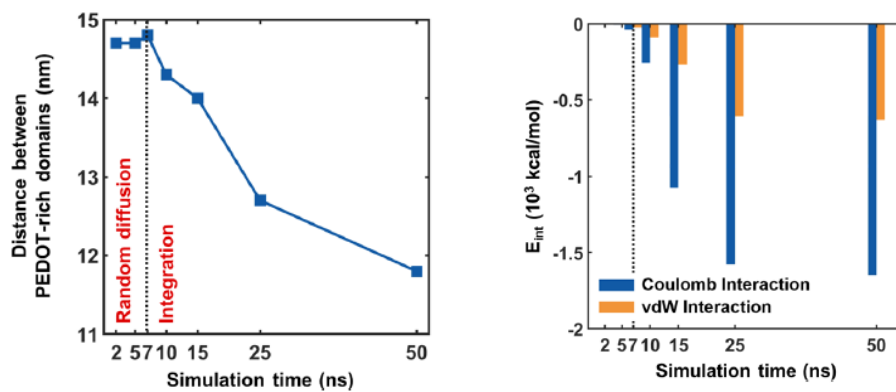


Fig.3 Molecular-scale analysis of coalescence mechanism of conductive cores under laser irradiation. (Left) Relative distance between the center of mass of the PEDOT-rich particles. (Right) Interaction energy between two PEDOT-rich particles over simulation time.

## 文献

- 1) C. Yun et al., Generating semi-metallic conductivity in polymers by laser-driven nano-structural reorganization, *Mater. Horiz.* 2019, **6**, 2143
- 2) H. Kim et al., Thermodynamic Mechanism Governing the Coalescence of Conductive Particles in PEDOT:PSS under Laser Irradiation, *Macromolecules* 2024, **57**, 2048
- 3) T. Pflug et al., Spatial Conductivity Distribution in Thin PEDOT:PSS Films after Laser Microannealing, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021, **3**, 2825

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