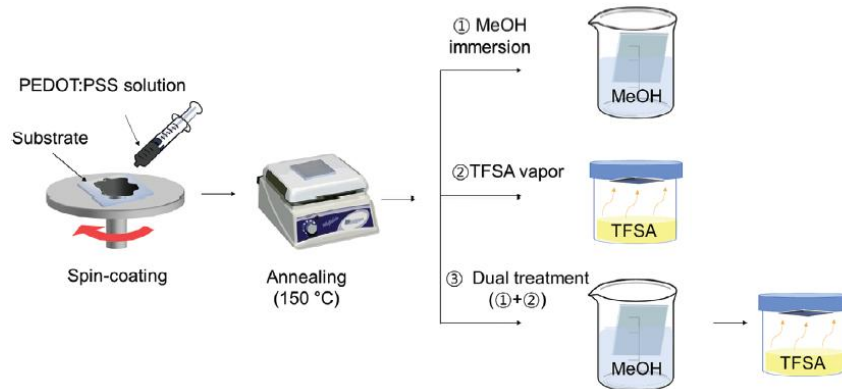


Park ら¹⁾の PEDOT:PSS の新規な高導電化手法について紹介する。PEDOT:PSS を MeOH 溶液処理した後にトリフルオロメタンスルホン酸(TFSA)で気相ドーピングすることにより 2053 S/cm という高い電気伝導度を得ている。今までにも第 3 成分の添加によりこれ以上の電気伝導度を示す系は知られているが、本研究の新規な点は、TFSA の気相ドーピングではアニオン交換ドーピング反応が起ること及び MeOH 処理品と TFSA 処理品とでは伝導機構に違いがあるとしている点である。

1. 実験方法

PEDOT:PSS の製膜後の後処理方法を Scheme1 の①～③に示した。



Scheme 1. Fabrication process for PEDOT:PSS films doped with MeOH, TFSA, and the MeOH-TFSA binary combination

2. 実験結果

(1) Scheme1 で示した①～③の後処理方法で得られた PEDOT:PSS フィルムの電気伝導度はそれぞれ 734 S/cm, 638 S/cm 及び 2053 S/cm で、いずれも未処理品の電気伝導度 1.93 S/cm より 2 桁～3 桁高い(Figure 1 a)。

(2) 電気伝導度の温度依存性からは MeOH 処理したフィルム①は 1 次元の variable range hopping (VRH) モデル(下式(a))に従うが、TFSA 気相ドーピングしたもの(②及び③)は fluctuation-induced tunneling (FIT) モデル(下式(b))に従う(Figure 1 b)。即ち、MeOH 処理品ではホッピング伝導が、TFSA 処理品ではトンネル伝導がメインである。

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}] \dots (a)$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-T_1/(T+T_0)] \dots (b)$$

(3) Figure.1 c に示すようにいずれのサンプルも反射スペクトルが明確なプラズマ周波数を示すので、下式(c)よりキャリア数(n)を求めさらに、下式(d)により移動度(μ)を求めた。結果を Figure 1 d に示した。

$$n = \omega_p^2 m^* \epsilon_0 / e^2 \dots (c)$$

$$\mu = \sigma/en \quad \dots (d)$$

TFSA 気相ドーピングは n に比較して μ への影響の方が大きい。TFSA 気相ドーピングでは μ は $2.31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と MeOH 処理品の $1.92 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きくまた、MeOH 処理-TFSA 気相ドーピング品の μ は $5.92 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と MeOH 処理品の約 3 倍に向上している。

(4) モルフォロジー変化にも違いが観測され、MeOH 処理品は PEDOT 鎖が僅かに延伸しているが、TFSA 気相ドーピング品はフィブリル構造をとる。さらに、MeOH-TFSA 気相ドーピング品もフィブリル構造をとるが、TFSA 気相ドーピング品に比較するとグレインサイズがより大きくなっている。

(5) TFSA 処理品は結晶相関長が大きく、規則性の乱れが小さく PEDOT 鎖はより広い範囲に延伸していることを示している。

(6) TFSA 気相ドーピングでは PSS と CF_3SO_3^- イオンとの交換が起こるが、 CF_3SO_3^- は $\pi-\pi$ スタック構造を乱すことなく存在している。

以上の結果より、電気伝導度の向上は、TFSA 蒸気によるイオン交換及びそれに続く PEDOT と PSS の相分離によると結論される。

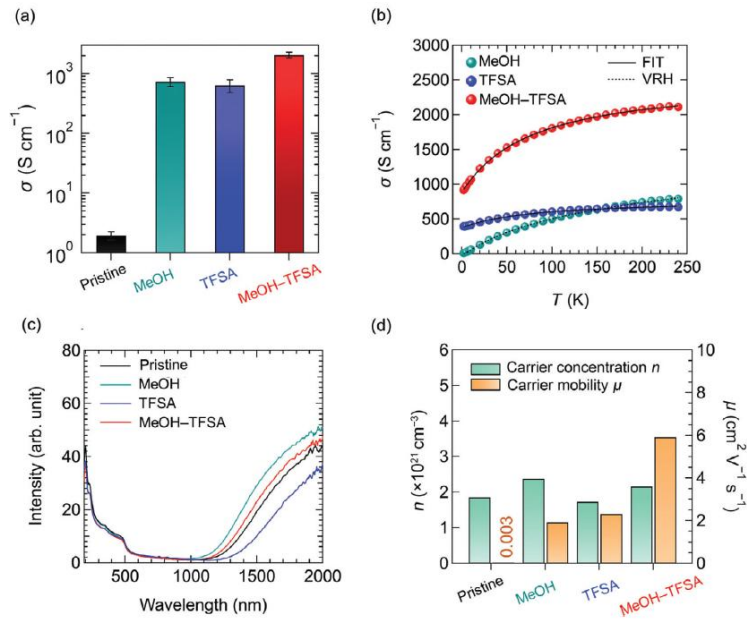


Figure 1. Electrical and charge transport properties of PEDOT:PSS films. a) Electrical conductivities of pristine, MeOH, TFSA, and MeOH-TFSA dualtreated PEDOT:PSS films. b) Temperature-dependent electrical conductivities of PEDOT:PSS films treated with MeOH, TFSA, and MeOH-TFSA. c) Reflectance spectra, and d) estimated carrier mobility and carrier concentration for PEDOT:PSS films doped by MeOH, TFSA, and MeOH-TFSA treatments.

3. 電気伝導度向上の機構

以上の議論を踏まえ、MeOH 処理及び TFSA 気相ドーピングによる PEDOT:PSS の電気伝導度の向上のメカニズムとして Figure 2 が模式的に提案されている。

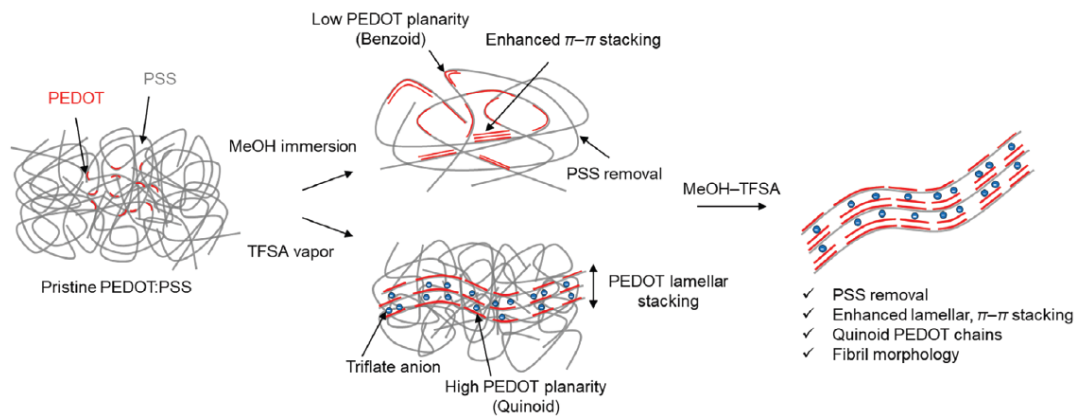


Figure 2. Contrasting effects of MeOH and TFSA on PEDOT:PSS. MeOH immersion and TFSA vapor treatment have contrasting effects on the morphology of PEDOT:PSS films, resulting in a combined effect when each treatment is applied sequentially.

文 献

- ¹⁾ J. Park et al., High Conductivity in PEDOT:PSS Thin-Films by Secondary Doping with Superacid Vapor: Mechanisms and Application to Thermoelectrics, *Adv. Physics Res.* 2024, 2400151

以上

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