Column92

超高導電(σ>15,000 S/cm)PEDOT:PSS

20250522

はじめに

PEDOT:PSS の高導電化は着実に進み、Hinckley ら¹⁾はブレードコーティング法により延伸した後 アルコールで処理して電気伝導度が 8,500 S/cm という高導電 PEDOT:PSS を得ている。Qian ら²⁾ はブレードコーティング法の条件の最適化と CF₃SO₃H で処理することにより 15,000 S/cm という金 属に匹敵する高い電気伝導度を達成している。

結果と考察

1. PEDOT:PSS の塗工法と後処理法及びそれぞれのステップでのモルフォロジー変化を figure 1 に示した。ステップiii)で PSS⁻と CF₃SO₃⁻のアニオン交換反応が起こっていることに注意。



Figure 1. Schematic diagram of preparing a PEDOT:PSS film via blade-coating and CF₃SO₃H post treatment. (a) Procedure for PEDOT:PSS blade-coating and post-treatment. (b) Chemical structure of PEDOT:PSS and schematic diagram of the CF₃SO₃H treatment.

2. CF₃SO₃H 濃度及びブレードコーティング速度が PEDOT:PSS の表面抵抗に及ぼす影響を Figure 2.に示した。CF₃SO₃H 濃度が高いほど表面抵抗は低下する。ブレード速度は 20 mm/s 付 近で表面抵抗値は最小となり、それ以上では増加する。CF₃SO₃H 濃度と表面抵抗の関係は後述 する Kim らの結果と同様である。



Figure 2. Sheet resistance of the CF_3SO_3H treated PEDOT:PSS films prepared using different CF_3SO_3H solution concentration (**a**) and coating speed (s) (**b**).

3. ブレードと基材との間隔(h) と CF₃SO₃H 処理 PEDOT:PSS の電気伝導度、表面抵抗及びフィルムの膜厚の関係及び Pristine フィルムと CF₃SO₃H 処理 PEDOT:PSS のそれぞれの電気伝導度の温度依存性を Figure 1. に示した。ブレードと基材との間隔が CF₃SO₃H 処理 PEDOT:PSS の 電気伝導度に大きな影響を及ぼしていることが分かる。従来の報告になかった結果である。



Figure 3. Electrical performance of PEDOT:PSS films treated with CF_3SO_3H . (a) Conductivity, R sh, and thickness of the CF_3SO_3H -treated PEDOT:PSS films prepared under different h values. (b,c) Temperature-dependent changes in the resistance of PEDOT:PSS film: ln R plot versus 1/T with Arrhenius fitting.

4. CF₃SO₃H 処理 PEDOT:PSS のモルフォロジーを Pristine のものと比較すると、前者が明確なフィブリル構造を有していることが分かる(Figure 4.)。



Figure 4. AFM phase images and orientation structure of the CF_3SO_3H -treated PEDOT:PSS films with different h values.

5. ラマンスペクトルの結果は CF₃SO₃H 処理 PEDOT:PSS はベンゼノイド構造からキノイド構造に 変化し共役系が発達していることを示している(Figure 5. a)。GIWAXS の解析からはフィルムの膜 厚と共に face-on 及び edge-on のラメラ構造の発達が観測された(Figure 5. b)。

6. CF₃SO₃H 処理により上記以外の変化として、PSS/PEDOT 比の低下、π-π スタック間距離の 短縮及び結晶性の向上が観測されている。

7. CF₃SO₃H 処理品の空気中での安定性試験を figure 6. の(a)に、折り曲げ試験の結果を(b)に示した。いずれも良好な結果である。



Figure 5. Structure of the CF_3SO_3H -treated PEDOT:PSS films. (a) Raman spectra of pristine and CF_3SO_3H -treated PEDOT:PSS films prepared under different h values. (b) Schematic illustration of face-on and edge-on orientations for the PEDOT:PSS film.



Figure 6. Resistance changes of CF_3SO_3H treated PEDOT:PSS films over the time in the air (20°C and 30% humidity) (**a**) and during the bending test (**b**).

おわりに

本報告において筆者は次の2点に関してさらなる検討が必要と考える。

1. 本報告では CF₃SO₃H 処理後の PEDOT:PSS には F 原子が検出されなかったとしている。しかし、Figure 1 に示すように PSS⁻と CF₃SO₃H の CF₃SO₃-とのアニオン交換反応が起こっていると推測しており矛盾が生じる。一方、Kim ら³は PEDOT:PSS を 100% 硫酸で処理し、PSS が約 70%除去されて電気伝導度が 4,380 S/cm の高導電 PEDOT:PSS を得ている。また、この研究では 100% CF₃SO₃H で処理した PEDOT:PSS からは F 原子が検出されないことより、100% 硫酸は EG のような高沸点極性溶媒に特有なスクリーニング効果によると結論付けている。即ち、PSS⁻と SO₃H⁻とのアニオン交換反応は起っていないとしている。

2. 本報告では四探針法での表面抵抗値より電気伝導度を求めている。断面の SEM 写真より断 面が均一であることを確認しているものの、正確な電気伝導度になっているか若干の不安が残る。

Gueye ら⁴⁾は PEDOT:PSS を重合抑制剤の存在下で重合して得た PEDOT:PSS を硫酸などで処理し、その金属的領域の固有電気伝導度を 30,000~80,000 S/cm と推定していることから、 PEDOT:PSS が 15,000 S/cm 以上の電気伝導度を示す可能性に関しては疑問の余地は無いと考える。

¹⁾ A. C. Hinckley et al., Achieving High Thermoelectric Performance and Metallic Transport in Solvent-Sheared PEDOT:PSS, *Adv. Electron. Mater.* 2021, **7**, 2001190

²⁾ X. Qian et al., Metal-Like Conductivity in Acid-Treated PEDOT:PSS Films:Surpassing 15,000 S/cm, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, **17**, 17164

³⁾ N. Kim et al., Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofi brils Induced by Solution-Processed Crystallization, *Adv. Mater.* 2014, **26**, 2268

⁴⁾ M. N. Gueye et al., Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement, *Chem. Mater.* 2016, **28**, 3462

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