

導電性高分子 PEDOT/PSS の低温電気伝導測定 Low-Temperature Electrical Transport Measurements in Conductive Polymer PEDOT/PSS

本間優太, 西寄照和, M. A. Guziak, 佐々木孝彦
東北大・金研

Y. Honma, T. Nishizaki, M. A. Guziak, and T. Sasaki
Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸) (PEDOT/PSS) は, 高い導電性と光透過性, 大気中での安定性を有することから, 帯電防止コーティングや有機ELのホール注入層などに幅広く用いられている. さらに導電性の向上により, レアメタルを用いた透明電極材料であるITOの代替として, タッチパネルや有機太陽電池への応用が期待されている.

PEDOT/PSS は水分散液の状態ではエチレングリコール(EG)などの溶媒の少量添加や, 膜をEGに浸し加熱乾燥させる後処理(ポストトリートメント(PT))により, 導電性が100倍以上も向上する[1]. 最近のX線構造解析の研究では, この劇的な変化は溶媒処理により導電性を持つPEDOT分子が配向しやすくなり, PEDOT微結晶のサイズが増大したためであることが明らかになった[2]. しかし, 導電性向上のメカニズムに関してはその他の要因も指摘されており, 電気伝導機構の詳細は未だに解明されていない. 本研究では, 低温電気抵抗測定とホール係数測定を行うことにより, PEDOT/PSSの電気伝導機構を調べることを目的とした.

2. 実験方法

PEDOT/PSS水分散液はHeraeus社のCleviosPH1000を使用した. この水分散液に質量比3%のEGを添加した溶液(EG3%)を用意し, テフロンシャーレ(ϕ 50)上に13g取り, 80°Cで12時間, 160°Cで1時間加熱乾燥させた厚膜を作製した. 膜の厚さは約70 μ mで, 1 \times 4 mm²のサイズに切り出して電気抵抗測定用の試料とした. この厚膜試料に対しEGに10分間浸け, 80°Cで6時間加熱乾燥させるPTを繰り返し行った. PTによる電気伝導特性の変化を調べるため, 直流四端子法を用いて電気抵抗の温度依存性を測定した. また, 処理を3回繰り返した試料に対し, ホール抵抗の測定を行った.

3. 実験結果と考察

Fig.1にPTを n 回行ったPH1000-EG3%試料の電気抵抗率の温度依存性を示す. 図中の各試料は高抵抗試料から順に, $n = 0, 1, 3, 5$ となっており, 繰り返し処理を行うことにより電気抵抗率が減少していることが分かる. また, Fig.1の挿入図は低温部分の振る舞いを拡大したものであるが, 繰り返し処理を行うことで低温において電気抵抗率が飽和する傾向が見られた. Fig.2に5

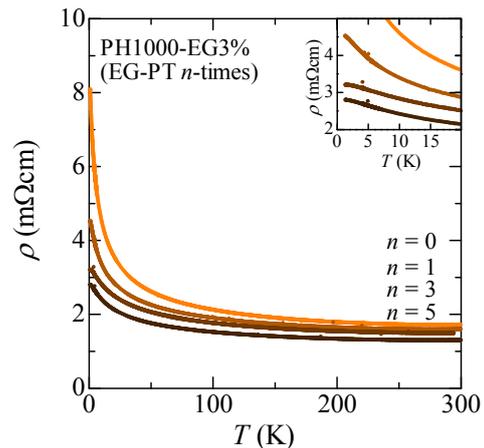


Fig.1 Temperature dependence of electrical resistivity in PH1000-EG3% films with and without EG-PT.

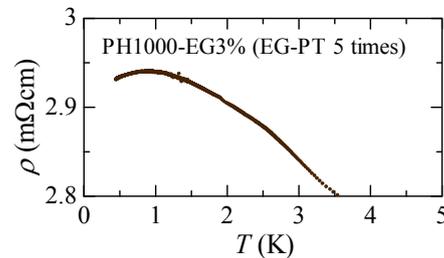


Fig.2 Low temperature electrical resistivity in PH1000-EG3% film with EG-PT 5 times.

回処理を繰り返した試料の低温における電気抵抗率の測定結果を示す. 適切な処理の繰り返しにより, PEDOT/PSSの電気抵抗率が温度とともに減少する振る舞いが初めて観測された. この結果は, 電気伝導の機構に金属的な寄与が含まれていることを意味しており, このことを踏まえて低温電気抵抗の解析を行った.

高抵抗 PEDOT/PSS においては, 電気抵抗は可変領域ホッピング(VRH)伝導で記述できる. しかし, 今回の場合, 低温において金属的な振る舞いが観測されたため, 電気伝導率を金属的成分とVRHの和($\sigma = \sigma_{\text{metal}} + \sigma_{\text{VRH}}$)で表わされると仮定し, 各成分をそれぞれ

$$\sigma_{\text{metal}} = 1/\rho_{\text{metal}} = 1/(\rho_{\text{m0}} + \alpha T),$$
$$\sigma_{\text{VRH}} = \sigma_{\text{v0}} \exp\{-T_0/T\}^{1/4}$$

としてフィッティングを行った(Fig.3). 図に示すように, 電

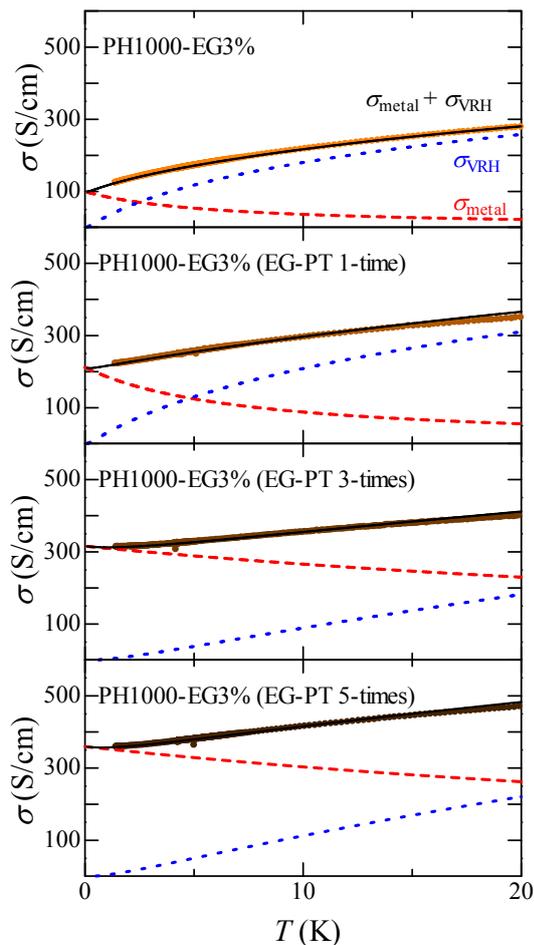


Fig.3 Low temperature electrical conductivity in PH1000-EG3% films analyzed by $\sigma = \sigma_{\text{metal}} + \sigma_{\text{VRH}}$.

気伝導率が増加するにつれ、 σ_{VRH} (点線) 成分が減少し、 σ_{metal} (破線) 成分が増加していることが分かる。これは、処理の繰り返しにより試料内の金属的な領域が増加していることによると考えられる。

次に、PT を 3 回行った試料に対し磁場を印加し、ホール抵抗の測定を行った結果を Fig.4 に示す。測定は、10 K、100 K、200 K の 3 点について行った。導電性が低くホッピング伝導が支配的な物質ではホール電圧が発生しづらく、過去に PEDOT/PSS のホール係数測定が報告された例は無かったが、今回はホール電圧を観測できるほど試料を高導電化することに成功した。Fig. 4 の測定結果は正のホール抵抗を示しており、キャリアはホールであることが分かる。得られた傾きからホール係数を求め、 $n_h = 1/(eR_h)$ からキャリア密度を計算すると、10 K、100 K、200 K の各温度でそれぞれ、 $2.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ となった。本研究における Hall 抵抗測定の結果ではキャリア密度が 10^{22} cm^{-3} となったが、PEDOT の重合や光学測定から見積もられたキャリア密度 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [3, 4] と比べると大きな値である。このことは、今回使用した低抵抗率を持つ試料

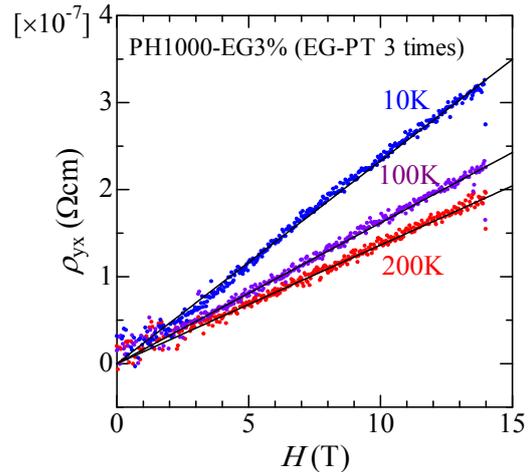


Fig.4 Hall resistivity in PH1000-EG3% with EG-PT 3 times at 10 K, 100 K and 200 K.

においても、キャリアのホッピングの影響を無視することができず、ホール電圧が十分に得られなかったため、この違いが生じたと考えられる。ホール係数測定からキャリア数を正確に見積もるためには、より高い導電性を持つ試料を作製する、あるいはより低温で測定を行う必要があると考えられる。

4. まとめ

溶媒添加と PT を行うことにより高導電化された PEDOT/PSS 厚膜を用いて低温電気抵抗を測定した。その結果、PT の繰り返しによって電気抵抗率が減少する振る舞いが観測された。また、PT を 5 回行った試料では、低温領域において金属的な振る舞いが観測された。低温領域における電気伝導特性を 2 成分の機構に分けて解析した結果、PT により金属的な領域が増加していることが分かった。

3 回 PT を行った試料に対して、ホール係数の測定を行いキャリア密度を計算した結果、 10^{22} cm^{-3} という非常に大きな値が得られた。この値は、他の実験方法による結果 [3, 4] と異なっており、その原因として輸送電気伝導特性ではキャリアのホッピングの影響を無視できないためであると考えられる。

参考文献

- [1] Y. H. Kim et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, (2011) 1076.
- [2] T. Takano et al., *Macromolecules*, **45** (2012) 3859.
- [3] A. Elschner et al., "PEDOT", CRCpress, Boca Raton (2010).
- [4] M. Yamashita et al., *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 143307.